

# **Einfluss algenbürtiger Stoffe auf Flockungs- und Adsorptionsprozesse in der Wasseraufbereitung**

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Mirko Mania

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften –  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
– Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:  
Vorsitzende: Frau Prof. Dr. rer. nat. A. Hartwig  
Gutachter: Herr Prof. Dr.-Ing. M. Jekel  
Gutachter: Herr Prof. Dr.-Ing. S.-U. Geißen

Tag der wissenschaftlichen Aussprache 19.12.2006

Berlin 2006

D83



---

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Wasserreinhaltung der Technischen Universität Berlin in den Jahren 2002 bis 2005. Das von mir bearbeitete Projekt "Neue Oxidations- und Sorptionsverfahren zur Entfernung von Partikeln und gelösten Störstoffen" wurde vom BMBF gefördert.

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Jekel für das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung bei der Arbeit. Die wertvollen fachlichen Diskussionen und Hinweise sowie die gewährte Freiheit bei der Tätigkeit trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei. Herrn Prof. Dr. Geißen danke ich für die Berichterstattung. Weiterhin gilt mein Dank Frau Prof. Dr. rer. nat. Hartwig für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ganz besonderer Dank gebührt meinen Kollegen des Fachgebietes Wasserreinhaltung. Die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre wird mir immer in Erinnerung bleiben. Namentlich zu nennen sind an dieser Stelle besonders Carsten Bahr, Dirk Bloem, Arne Genz, Steffen Grünheid, Jens Haberkamp, Alexandra Hütteroth, Achim Klöpfer, Alexander Ruhland, Sonja Schittko, Jochen Schumacher, Alexander Sperlich und Anja These. Anke Putschew danke ich für die Unterstützung bei analytischen Fragestellungen.

Für die Arbeiten im Labor danke ich als erstes Sylvia Bondzio, die mir in der letzten Projektphase eine sehr große Hilfe war. Karsten Schön danke ich für die Toxinanalytik und die Durchführung vieler Versuche. Angelika Kersten und Ulrike Förster gilt mein Dank für die LC-OCD- bzw. TOC-Analytik. Hella Schmeisser, Elke Profft, Gisela Sosna, Uta Stindt, Jutta Jakobs, Jutta Friedrich und Liane Kapitzki danke ich für die im Labor gewährte Hilfe und Unterstützung.

Ohne das Engagement und die fleißige Hilfe vieler an dem Projekt beteiligter Studenten wäre die Arbeit in diesem Umfang nicht möglich gewesen. Ich danke Elke Mania für die Durchführung von Ozonungs- und Adsorptionsversuchen, Mathias Mucha, Fabian Reichwald, Andreas Albers und Alexander Gora für die Unterstützung bei Bau und Betrieb der Pilotanlage. Carola Jacobs gebührt mein Dank für AAS-Messungen. Annekatrin Lehmann und Nils Meyer danke ich für die Durchführung von Laborversuchen zur Voroxidation.

Für schnelle und unkomplizierte Hilfe aus der Werkstatt danke ich Werner Däumler und Thomas Thele. Wolfgang Wichmann und Hans Rietdorf gilt mein Dank für die Unterstützung in EDV-Fragen. Dem Umweltbundesamt danke ich für Toxinmessungen und die Überlassung von Algenkulturen.



---

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss unterschiedlicher Fraktionen natürlicher organischer Stoffe (NOM) auf Oxidations-, Koagulations- und Adsorptionsprozesse bei der Trinkwasseraufbereitung aus Oberflächenwasser untersucht. Natürliche organische Stoffe sind oftmals die Ursache für eine Verschlechterung der Partikelentfernung in der Flockung und für die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten bei der Chlorung des Wassers. Bei den NOM handelt es sich um eine heterogene Stoffgruppe, deren Fraktionen die Verfahren der Wasseraufbereitung unterschiedlich stark beeinflussen. Besonderes Augenmerk bei den Untersuchungen gilt dem Verhalten der wichtigen Stoffgruppen Polysaccharide und Huminstoffe bei Oxidations-, Koagulations- und Adsorptionsprozessen. Es werden hierfür sowohl NOM aus Berliner Oberflächenwasser und dem Suwannee River (USA) als auch aus Algenkulturen verwendet.

Algenbürtige Polysaccharide im Rohwasser bewirken ab Konzentrationen von 0,25 mg/L eine massive Verschlechterung der Koagulation, bei Huminstoffen ist die Störung hingegen als moderat einzuschätzen. Wässer mit hohem Huminstoffanteil weisen eine deutlich höhere Ozonzehrung auf als Wässer, die durch algenbürtige Stoffe gekennzeichnet sind. Die Huminstoffe werden bei der Ozonung zu Bruchstücken kleinerer Molekülgröße, den Huminstoff-Hydrolysaten, oxidiert. Das Aufbrechen der glykosidischen Bindungen der Polysaccharide dauert im Vergleich dazu länger. Der koagulationsunterstützende Effekt der Vorozonung ist bei Polysacchariden trotz der niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit höher als bei Huminstoffen. Offensichtlich reicht eine leichte Verringerung der Dicke der organischen Coatingschicht an den Partikeln aus, um die Flockungseigenschaften zu verbessern. Langkettige Polysaccharide wirken im niedrigen Konzentrationsbereich als Flockungshilfsmittel. Eine Vorozonung führt hier zur Verkürzung der Kettenlänge, die einen Anstieg der Trübung nach der Flockungsfiltration zur Folge hat.

Eine günstige Alternative zur Vorozonung kann bei huminstoffhaltigen Wässern die Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Verbindung mit der Flockung mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Salzen darstellen. Die Dosierung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  erfolgt nach der  $\text{Fe}^{3+}$ -Einmischung, wobei  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse von 1 nicht überschritten werden sollten. Höhere Anteile an algenbürtigen NOM im DOC wirken sich negativ auf das Verfahren aus. Die Voroxidation mit Kaliumpermanganat oder Natriumperoxodisulfat bewirkt keine eindeutige bzw. nur eine geringe Koagulationsverbesserung. Eine Freisetzung von Algentoxinen wurde bei keinem Oxidationsmittel beobachtet.

Die Gleichgewichtsbeladung für NOM aus natürlichem Oberflächenwasser an Granuliertem Eisenhydroxid (GEH) liegt bei pH 8 im Bereich von 20 bis 30 mg DOC pro g GEH. Der nicht adsorbierbare Anteil beträgt etwa 35 % des DOC. Mit den Polysacchariden und den Huminstoffen werden bevorzugt die höhermolekularen Fraktionen des DOC adsorbiert. Bei der Regeneration des GEH mit NaOH oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  sind massive Verluste an Adsorptionskapazität zu verzeichnen, deren Ursache in der irreversiblen Adsorption der makromolekularen Polysaccharide zu finden ist. Für die adsorptive Entfernung von Microcystin ist GEH aufgrund zu geringer Gleichgewichtsbeladungen nicht geeignet.



---

## Abstract

In this study, the effect of different fractions of natural organic matter (NOM) on oxidation, coagulation and adsorption processes in drinking water treatment from surface water has been investigated. In the majority of cases, natural organic matter causes a less efficient particle removal by coagulation. Additionally, chlorination of waters high in NOM may cause the formation of disinfection by-products. NOM is comprised of a heterogeneous mixture of compounds with the various NOM fractions showing a different influence on water treatment processes. These investigations focus on the influence of polysaccharides and humic substances on oxidation, coagulation and adsorption processes. In laboratory- and pilot-scale experiments, different NOM containing waters were used: a typical eutrophic raw water from the inner city of Berlin (Landwehrkanal), model solutions of a humic standard (Suwannee River - NOM) and polysaccharidic NOM extracted from a culture of cyanobacteria.

Polysaccharides at concentrations above 0.25 mg/L cause a massive decrease of coagulation performance, compared to a moderate decrease caused by humic substances. The ozone demand of water with a high content of humic substances is significantly higher than of water rich in polysaccharidic NOM. As a result of ozonation, the humic substances are cracked into molecules of lower molecular weight, called building blocks. In comparison to that, the breakage rate of glycosidic bonds is lower. Despite of the lower ozone reaction rate of polysaccharides, the effect of enhanced particle separation due to ozonation is significantly higher than in humic waters. Apparently, only a slight reduction in the thickness of the particle coating layer increases the coagulation rate. At low concentrations, long chain polysaccharides act as a flocculant aid. A preozonation leads to shorter chain lengths and in consequence to a turbidity increase after flocculation.

A potential alternative to preozonation, especially for waters with a high content of humic substances, is oxidation by hydrogen peroxide in combination with coagulation using ferric salts. Regarding the order of dosage, ferric coagulants have to be added first, followed by hydrogen peroxide.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  ratios of 1 should not be exceeded. A higher content of algogenic organic matter impairs the performance of simultaneous oxidation by hydrogen peroxide. Preoxidation using potassium permanganate or sodium peroxodisulfate has no or only a slight effect on coagulation performance. A release of cyanobacterial toxins was not observed in any of the experiments.

At pH 8, equilibrium loadings of 20 to 30 mg DOC per g of granular ferric hydroxide (GFH) material were observed. The non-adsorbable fraction amounted to approximately 35 % of DOC. The high molecular fractions polysaccharides and humic substances are preferably adsorbed. During regeneration of GFH material using sodium hydroxide or hydrogen peroxide solution, a massive decrease in reloading capacity was observed, caused by irreversible adsorption of macromolecular polysaccharides. GFH proved to be unsuitable for the removal of microcystin due to low equilibrium loadings.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Hintergrund .....	1
1.2	Zielstellung .....	2
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b> .....	<b>3</b>
2.1	Natürliche organische Stoffe in Oberflächengewässern .....	3
2.2	Stabilität disperser Systeme.....	5
2.2.1	Oberflächenkräfte.....	5
2.2.2	Einfluss anorganischer Wasserinhaltsstoffe .....	9
2.2.3	Einfluss organischer Wasserinhaltsstoffe .....	9
2.3	Beeinflussung der Flockung durch NOM im Rohwasser.....	10
2.3.1	Mechanismen der Flockung .....	10
2.3.2	Flockungsstörungen durch NOM .....	11
2.4	Voroxidationsverfahren .....	12
2.4.1	Ozon.....	13
2.4.2	Wasserstoffperoxid .....	20
2.4.3	Kaliumpermanganat .....	23
2.4.4	Kaliumferrat.....	25
2.4.5	Natriumperoxodisulfat .....	26
2.5	Adsorptive Entfernung von NOM .....	26
2.5.1	Grundlagen der Adsorption .....	26
2.5.2	Adsorption organischer Stoffe an Granuliertem Eisenhydroxid .....	28
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>31</b>
3.1	Verwendete Rohwässer .....	31
3.1.1	Oberflächenwässer .....	31
3.1.2	Modellwässer .....	32
3.2	GEH als Adsorbens.....	36
3.3	Adsorptive .....	38
3.4	Experimentelles.....	38
3.4.1	Versuche zur Voroxidation .....	38
3.4.2	Flockungstests .....	39
3.4.3	Pilotanlagenversuche.....	41

---

3.4.4	Adsorptionsisothermen .....	42
3.4.5	Differenzialkreislaufreaktoren.....	43
3.4.6	Festbettadsorber .....	44
<b>4</b>	<b>Einfluss unterschiedlicher NOM auf Vorozonung und Flockung .....</b>	<b>45</b>
4.1	Oxidationsverhalten verschiedener NOM .....	45
4.1.1	Ozonzehrung.....	45
4.1.2	Molekülgrößenverteilung.....	48
4.1.3	Summenparameter .....	51
4.2	Wirkung einer Vorozonung auf die Partikelentfernung in einer nachgeschalteten Flockenfiltration.....	53
4.2.1	Landwehrkanal-Wasser .....	53
4.2.2	Modellwässer .....	56
<b>5</b>	<b>Alternative Oxidationsmittel .....</b>	<b>60</b>
5.1	Wasserstoffperoxid .....	60
5.1.1	Voruntersuchungen.....	61
5.1.2	Untersuchungen mit $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .....	63
5.1.3	Prozessparameter.....	68
5.1.4	Pilotanlagenversuche.....	71
5.2	Kaliumpermanganat.....	74
5.3	Peroxodisulfat .....	76
5.4	Vergleich der untersuchten Oxidationsmittel.....	77
5.4.1	Wirksamkeit.....	77
5.4.2	Kosten .....	78
5.4.3	Freisetzung von Algentoxinen.....	80
<b>6</b>	<b>Adsorption von NOM an GEH .....</b>	<b>82</b>
6.1	Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht .....	82
6.2	Verhalten in Festbettadsorbern.....	85
6.3	Regeneration des GEH.....	87
6.3.1	Regeneration in DKR .....	87
6.3.2	Regeneration im Festbett-Adsorber .....	91
6.3.3	Untersuchungen der Regenerate.....	92
6.4	Einzelstoffadsorption: Microcystin.....	93

---

<b>7</b>	<b>Diskussion und Bewertung</b> .....	<b>97</b>
7.1	Störungen der Flockung durch NOM .....	97
7.2	Schlussfolgerungen für die Praxis.....	98
7.3	NOM-Adsorption an GEH.....	99
7.4	Ausblick.....	100
<b>8</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>101</b>
<b>9</b>	<b>Abkürzungen und Symbole</b> .....	<b>110</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>113</b>
10.1	Analytik.....	113
10.1.1	DOC .....	113
10.1.2	Größenausschluss-Chromatographie (LC-OCD) .....	113
10.1.3	Spektraler Absorptionskoeffizient ( $SAK_{\lambda}$ ) .....	114
10.1.4	pH-Wert.....	114
10.1.5	Trübung.....	114
10.1.6	Wasserstoffperoxid (Permanganometrie, Photometrie) .....	114
10.1.7	Ozon.....	115
10.1.8	para-Chlorbenzoesäure (p-CBA) .....	115
10.1.9	Zeta-Potenzial .....	115
10.1.10	Partikelanzahl- und -größe .....	115
10.1.11	Algentoxine .....	116
10.2	Messwerte.....	117



# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund

Der Nährstoffeintrag aus anthropogenen und natürlichen Quellen hat die zunehmende Eutrophierung der Oberflächengewässer zur Folge. Verursacht durch die Einleitung von Klarwasser aus Abwasserbehandlungsanlagen einerseits, sowie durch die Abschwemmung von landwirtschaftlich intensiv genutzten Flächen andererseits kommt es in den Gewässern zu verstärktem Wachstum von Algen und Cyanobakterien. Die sowohl aktiv als auch passiv während des Stoffwechsels und beim Absterben freigesetzten Produkte dieser Organismen sind den natürlichen organischen Stoffen (NOM) zuzuordnen. Die Zusammensetzung der NOM ist äußerst heterogen und reicht von niedermolekularen flüchtigen Stoffen bis zu Molekülgrößen von mehreren Mio g/mol, wobei die genaue chemische Struktur der meisten Stoffe unbekannt ist.

Bei der Trinkwasseraufbereitung können durch die NOM unterschiedliche Probleme hervorgerufen werden. Huminstoffe, die Stoffwechselprodukte des bakteriellen Abbaus, bewirken eine Färbung des Wassers, die nach Trinkwasserverordnung über den SAK<sub>436</sub> begrenzt ist. Organoleptische Beeinträchtigungen entstehen durch die von einigen Algenarten abgegebenen Geruchs- und Geschmacksstoffe. Neben diesen ästhetischen Beeinflussungen kann es durch hauptsächlich von Cyanobakterien abgegebene Toxine zu unmittelbaren Gesundheitsgefährdungen für den Verbraucher kommen. In technischer Hinsicht bewirken hohe Algenkonzentrationen im Rohwasser unterschiedliche Probleme bei den Aufbereitungsverfahren. Kürzere Filterlaufzeiten, schlechte Sedimentationsraten aufgrund flotierender Algenzellen, Fouling von Membranen, Mehrverbrauch an Oxidationsmitteln und Koagulationsprobleme in der Flockungsstufe sind hier an erster Stelle zu nennen. Bei einer abschließenden Desinfektion mit Chlorspezies, um die man bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser in der Regel nicht umhin kommt, können durch erhöhte NOM-Konzentrationen kanzerogen wirkende Desinfektionsnebenprodukte entstehen.

Für eine sichere Trinkwasseraufbereitung sind bei erhöhten NOM-Konzentrationen daher geeignete Strategien zu entwickeln, die gesundheitliche, ästhetische und technische Aspekte berücksichtigen. Ansatzpunkte für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit waren einerseits die Entwicklung von geeigneten Voroxidationsverfahren zur Verringerung der Koagulationsprobleme in der Flockung und andererseits die Reduzierung der NOM durch Adsorptionsverfahren.

Koagulationsprobleme bei der Flockung resultieren oftmals aus der Stabilisierung von Partikeln durch die Adsorption gelöster organischer Stoffe. Die Folgen sind erhöhter Flockungsmittelbedarf zur Entstabilisierung und daraus resultierend höherer Schlammanfall. Im ungünstigsten Fall ist auch mit höheren Flockungsmitteldosierungen keine zufriedenstellende Partikelentfernung möglich.

Das Adsorbens Granuliertes Eisenhydroxid (GEH) wurde Anfang der 1990er Jahre am Fachgebiet Wasserreinigung der Technischen Universität Berlin zur Arsenentfernung entwickelt. Bei den damaligen Untersuchungen wurde frühzeitig eine Konkurrenz der Arsenadsorption mit gelösten organischen Stoffen festgestellt. Daraus entstand die Idee des praktischen Einsatzes des Adsorbens zur Organikaentfernung. Die Adsorptionskapazitäten sind hier zwar deutlich geringer als bei Aktivkohle, der Vorteil besteht jedoch in der potenziellen Möglichkeit einer in-situ-Regeneration des Adsorbens und einer Wiederbeladung. Die jetzigen Untersuchungen schließen sich an die Arbeit von Genz (2005) an, der sich mit der Adsorption von NOM aus Grundwasser beschäftigt hatte.

## 1.2 Zielstellung

Koagulationsprobleme treten vorrangig bei verstärktem Algenwachstum im Rohwasser auf. Abhilfe schafft in diesem Fall oftmals eine Voroxidation des Wassers. Speziell zur Vorozonung liegen umfangreiche Kenntnisse und Praxiserfahrungen vor. Während sich frühere Untersuchungen vorrangig mit der Aufklärung von Mechanismen der Wirkung von Ozon auf gelöste und partikuläre Wasserinhaltsstoffe beschäftigten, soll im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss der NOM-Arten auf das Vorozonungs- und Flockungsergebnis näher beleuchtet werden. Anhand natürlicher und synthetischer Wässer wird die Beeinflussung der Flockung durch die NOM-Fraktionen Polysaccharide und Huminstoffe untersucht. Unterschiede im Oxidationsverhalten der Organika und das Potenzial der Vorozonung bei unterschiedlicher NOM-Zusammensetzung sollen mit Ozonungsversuchen herausgearbeitet werden (Kapitel 4).

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist die Fragestellung, ob auch andere Oxidationsmittel eine wirkungsvolle Möglichkeit der Koagulationsunterstützung bei Oberflächenwässern darstellen können. In erster Linie ist hier an leicht verfügbare und dosierbare Stoffe wie Wasserstoffperoxid und Kaliumpermanganat gedacht. Bei Letzterem gibt es schon Berichte über eine positive Wirkung speziell auf die Entfernung schwer zu flockender Algen. Von Vorteil wäre der gegenüber der Vorozonung geringere technologische Aufwand. In Labor- und Pilotanlagenversuchen sollen die Verfahren erprobt und miteinander verglichen werden (Kapitel 5).

Zur Vermeidung der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten bei der Chlorung kommt neben der verfahrenstechnischen Optimierung auch eine vorherige Verringerung des DOC in Betracht. Es soll in diesem Zusammenhang untersucht werden, ob dafür die Adsorption der NOM an GEH ein geeignetes Verfahren ist. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Versuche zum Adsorptionsgleichgewicht und zum Regenerationsverhalten dargestellt und bewertet.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Natürliche organische Stoffe in Oberflächengewässern

Unter natürlichen organischen Stoffen (Natural Organic Matter; NOM) in Oberflächengewässern wird die Summe gelöster und partikulärer Stoffe verstanden, die ihren Ursprung in biologischen Stoffwechselreaktionen haben. Neben den direkt in den Gewässern gebildeten Stoffen (autochthone NOM) wie z.B. den Stoffwechselprodukten von Bakterien, Algen, höheren Pflanzen oder Tieren sind auch außerhalb des Gewässers entstandene (allochthone) und über unterschiedliche Wege eingetragene organische Stoffe diesem Summenparameter zuzuordnen. So kann es z.B. durch Abschwemmungen oder Bodenauslaugung, deren Intensität im Jahresverlauf üblicherweise großen Schwankungen unterworfen ist, zu sehr starken Einträgen von NOM ins Gewässer kommen. Nach neuerer Betrachtungsweise werden zusätzlich die in Abwasserbehandlungsanlagen in der biologischen Stufe gebildeten NOM als eigenständige Stoffklasse betrachtet (Drewes und Croué 2002).

Wie schon aus der Diversität der Herkunftsquellen vermutet werden kann, handelt es sich bei den NOM um ein äußerst heterogenes Stoffgemisch, das nicht erst in jüngster Zeit Gegenstand sehr vieler Untersuchungen ist. Einzelstoffbestimmungen und Strukturuntersuchungen sind aufgrund der Komplexität der Verbindungen sehr aufwändig und nur für eine vergleichbar geringe Zahl von Stoffen überhaupt möglich. Für die Praxis ist das Wissen um die genaue Struktur der Verbindungen i. d. R. auch nicht unbedingt notwendig. Zielführend ist meistens die Einteilung der NOM in Stoffklassen. Eine Unterteilung erfolgt z.B. nach Molekülgröße, chemischen Grundstrukturen und Eigenschaften der Stoffe. Immer breitere Anwendung findet in diesem Zusammenhang die LC-OCD-Analytik. Diese Größenausschluss-Chromatographie mit anschließender UV- und Kohlenstoffanalyse erlaubt die Aufteilung und Quantifizierung des DOC in die Fraktionen Polysaccharide, Huminstoffe, Huminstoff-Hydrolysate, niedermolekulare Säuren und amphiphile Stoffe (Huber und Frimmel 1996).

Die anteilmäßig größte Fraktion der NOM in natürlichen Oberflächengewässern ist die Stoffgruppe der Huminstoffe. Unter diesem Begriff werden unlösliche Humine mit einem Molgewicht von mehreren Mio. g/mol, Huminsäuren ( $M = 1000 - 10000 \text{ g/mol}$ ) und Fulvinsäuren ( $M = 600 - 1000 \text{ g/mol}$ ) verstanden. Die Unterscheidung erfolgt anhand der Löslichkeit: Huminsäuren sind die Stoffe, die oberhalb pH 2 - 3 löslich sind; die kleineren Fulvinsäuren sind bei jedem pH-Wert löslich. Fulvinsäuren haben deutlich mehr sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen als Huminsäuren, der Kondensationsgrad ist geringer. Hinsichtlich der Entstehung von Huminstoffen werden unterschiedliche Theorien diskutiert (Hatcher und Spiker 1988). Demnach werden Huminstoffe einerseits durch Polymerisation aus kleineren Molekülen wie z.B. Phenolen gebildet. Andererseits können pflanzliche Makromoleküle wie Lignin durch Hydrolyse- und Oxidationsreaktionen zu Huminstoffen umgebaut werden. Der

Anteil der Huminstoffe am DOC ist um so größer, je ausgezehrter ein Wasser ist: Kleinere NOM-Moleküle, die aus dem Stoffwechsel der Algen und Bakterien stammen, sind durch den Humifizierungsprozess dann schon zu makromolekularen Stoffen umgebaut worden. Der Huminstoffanteil am DOC kann bis zu 90 % betragen, in Berliner Oberflächengewässern findet man Anteile von 50 - 70 %.

Die Bausteine für die Humifizierung werden in den Oberflächengewässern mit hoher Trophiestufe überwiegend von den Mikroorganismen und Algen geliefert. Die algenbürtigen Stoffe werden auch als AOM (Algogenic Organic Matter) bezeichnet. Man unterscheidet zwischen extrazellulären (EOM: Extracellular Organic Matter) und intrazellulären organischen Substanzen (IOM: Intracellular Organic Matter). Die EOM sind niedrig- und hochmolekulare Stoffe, die von den Algenzellen vorwiegend während der Wachstumsphase freigesetzt werden. Dies können beispielsweise Nebenprodukte des Stoffwechsels sowie Hemm- oder Lockstoffe für andere Organismen sein. Als bekannteste Beispiele dafür sind die Geruchs- und Geschmacksstoffe sowie die Cyanotoxine, die von einigen Blaualgenarten abgegeben werden, zu nennen (Jüttner 1995; Sivonen und Jones 1999). Je nach Algenart und Wachstumsbedingungen werden 7 - 50 % des assimilierten Kohlenstoffs während des Lebenszyklus in Form von EOM wieder ins Wasser abgegeben (Fogg 1966).

Die Freisetzung kann sowohl durch aktive Exkretionsprozesse als auch passiv durch Diffusion erfolgen. Ein Beispiel für die aktive Ausscheidung ist die Abgabe eisenselektiver Chelatoren durch Blaualgen (Murphy et al. 1976). Weitere Mechanismen der Freisetzung sind die Zellzerstörung durch Zooplanktonfraß oder Lysis. Diese Mechanismen dominieren beim Zusammenbrechen großer Phytoplanktonpopulationen im Spätsommer und Herbst und setzen innerhalb kurzer Zeit große Mengen an IOM frei. Diese weisen im Vergleich zu den EOM deutlich höhere Molmassen auf. Weitere Freisetzungsmechanismen sind die Ablösung von Zellwandsubstanzen und metabolische Prozesse bei der Zellvermehrung (Lüsse 1993). Stressfaktoren wie z. B. Änderungen von Temperatur, pH-Wert oder Nährstoffangebot beeinflussen die Freisetzungsraten ebenso wie der physiologische Zustand der Alge (Putschew et al. 2003).

Hinsichtlich ihrer chemischen Struktur handelt es sich bei den AOM hauptsächlich um makromolekulare Kohlenhydrate (Polysaccharide), organische Säuren wie z.B. Uronsäure sowie Peptide. Die Molekülgröße der AOM kann mehrere 100000 g/mol erreichen. Untersuchungen von Hoyer et al. (1985) zeigten, dass die Zusammensetzung der abgegebenen Stoffe vom Wachstumsstadium der Algen abhängig ist. Durch Bakterien werden diese Stoffe im Wasser teilweise mineralisiert oder zu Huminstoffen umgebaut, so dass es zu keiner Anreicherung der AOM im Wasser kommt. Bodensäulenversuche mit einem Berliner Oberflächenwasser zeigten, dass nach Aufenthaltszeiten von wenigen Tagen die Fraktion der Polysaccharide im LC-OCD-Chromatogramm fast vollständig verschwindet (Jekel und Grünheid 2005). Versuche zum mikrobiellen Abbau des Algentoxins Microcystin im Sediment ergaben unter oxischen Bedingungen nach zwei Wochen eine Abnahme von 70 µg/L auf unter 20 µg/L. Unter anoxischen Bedingungen konnten noch deutlich höhere Abbauraten beobachtet werden (Holst et al. 2003).

Bei den Auswirkungen erhöhter NOM-Gehalte im aufzubereitenden Wasser ist zwischen gesundheitlicher und technischer Relevanz zu unterscheiden. Technische Probleme entstehen beispielsweise bei Membranverfahren durch die Adsorption an Membranoberflächen (Laabs 2004). Auf die Auswirkungen auf die Flockung wird im Abschnitt 2.3 näher eingegangen.

Aus gesundheitlicher Sicht sind Huminstoffe als unbedenklich einzustufen. Sie bewirken durch die Färbung allenfalls eine ästhetische Beeinträchtigung des Trinkwassers. In der TrinkwV ist daher für die Färbung, gemessen als  $SAK_{436}$ , ein Grenzwert von  $0,5 \text{ m}^{-1}$  festgeschrieben.

Einige algenbürtige Stoffe dagegen weisen zum Teil extreme Toxizitäten auf, so dass ein Nichtentfernen dieser Stoffe in der Trinkwasseraufbereitung mit einem erheblichen Gefährdungspotenzial für den Verbraucher verbunden ist. Aufgrund ihrer Wirkung werden Hepatotoxine (leberschädigend) und Neurotoxine (nervenschädigend) unterschieden. Für das Cyanotoxin Microcystin-LR, ein Hepatotoxin, wurde in Tierversuchen mit Mäusen ein  $LD_{50}$ -Wert von  $5 \mu\text{g} / 100 \text{ g}$  Körpergewicht ermittelt (Sivonen und Jones 1999). Die WHO empfiehlt daher für Trinkwasser einen Grenzwert von  $1 \mu\text{g/L}$  Microcystin-LR. Bei Untersuchungen zur Effizienz der Verfahren Flockung, A-Kohle-Adsorption, Ozonung und Chlorung hinsichtlich der Entfernung von Algentoxinen in der Trinkwasseraufbereitung konnte lediglich mit einer Ozonung die vollständige Eliminierung gewährleistet werden (Pietsch et al. 2001).

Neben dem direkten Gefährdungspotenzial, das einige Algenstoffwechselprodukte aufgrund ihrer Toxizität für den Verbraucher aufweisen, können erhöhte DOC-Konzentrationen im Rohwasser bei Oxidationsverfahren die Bildung von kanzerogen wirkenden Trihalomethanen (THM) zur Folge haben (Casey und Chua 1997; Boorman et al. 1999).

Organoleptische Beeinträchtigungen (Geruch und Geschmack) werden von einer Reihe von Algenstoffwechselprodukten hervorgerufen. Für die Trinkwasseraufbereitung von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, dass die Geruchsschwellenwerte (GSW) einiger dieser Substanzen im niedrigen  $\text{ng/L}$ -Bereich liegen. Für die Stoffe 2-Methylisoborneol (MIB) und Geosmin, die einen muffig modrigen Geruch des Wassers verursachen, wird z. B. ein GSW von  $4 \text{ ng/L}$  bzw.  $3 \text{ ng/L}$  angegeben (Pietsch et al. 2001).

## 2.2 Stabilität disperser Systeme

### 2.2.1 Oberflächenkräfte

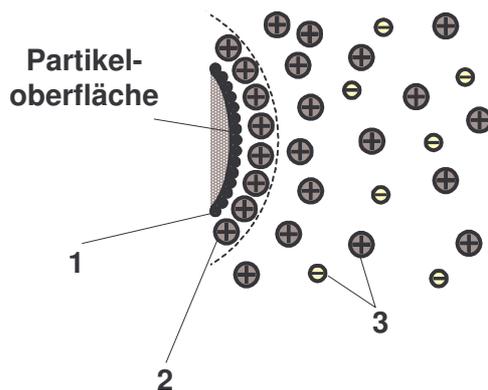
Kolloidale ( $d_p < 100$  bis  $1000 \text{ nm}$ ) und partikuläre Wasserinhaltsstoffe ( $d_p > 1000 \text{ nm}$ ) besitzen eine hohe spezifische Oberfläche und stellen damit einen bedeutenden Faktor für eine Vielzahl von Vorgängen dar (Adsorption, Desorption, Ionenaustausch, Komplexierung,

Fällungs- und Kristallisationsprozesse). Zwischen diesen partikulären Stoffen treten eine Reihe von Wechselwirkungen auf, die insbesondere im nm-Bereich der Partikeloberflächen zum Tragen kommen und für das Stabilitätsverhalten verantwortlich sind:

#### Elektrostatistische Wechselwirkungen:

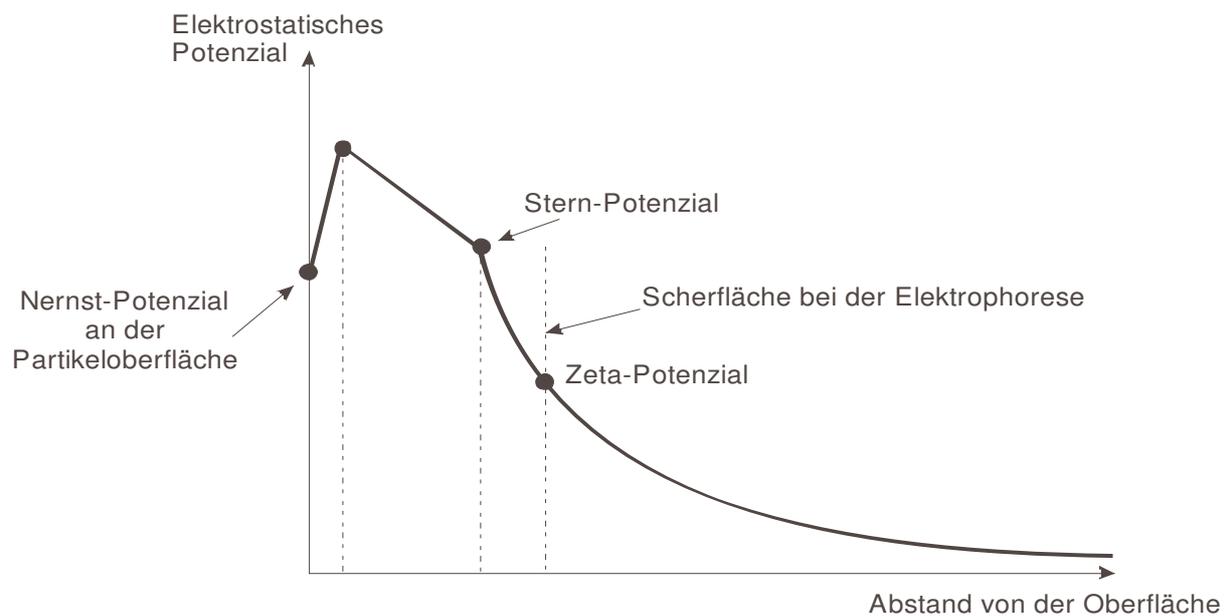
Oberflächenladungen an Partikeln sind auf Dissoziation/Protonierung an der Phasengrenzfläche, Ionenadsorption, Gitterimperfection bei Tonmineralien oder die Adsorption grenzflächenaktiver ionischer Stoffe zurückzuführen (Jekel 2004; Gimbel 1984). Kompensiert werden diese Ladungen von entgegengesetzt geladenen Ionen in der umgebenden Lösung, so dass es zur Ausbildung einer so genannten elektrischen Doppelschicht kommt.

Die innere Helmholtz-Schicht besteht aus direkt an der Partikeloberfläche adsorbierten Ionen (Bild 2.1). An diese Schicht lagern sich hydratisierte Ionen entgegengesetzter Ladung an (äußere Helmholtz-Schicht). Daran schließt sich der diffuse Bereich der elektrischen Doppelschicht an. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung bewegen sich die Gegenionen in dieser Schicht frei, halten sich aber statistisch gesehen bevorzugt in der Nähe des Kolloids auf. Innere und äußere Helmholtz-Schicht werden zusammenfassend auch als Sternschicht bezeichnet, die eine Dicke von etwa 0,5 nm aufweist. In diesem Bereich treten Wechselwirkungen in Form von Adhäsionskräften auf, die auf chemischen Bindungen, Wasserstoffbrückenbildung oder starken elektrischen Feldern (z.B. durch permanente Dipole, Ionen im Metallgitter,  $\text{Ca}^{2+}$ -Brücken zwischen negativ geladenen Oberflächengruppen) beruhen. In der Regel stehen diese Kontaktkräfte im Gleichgewicht mit den abstoßenden Born-Wechselkräften, die auf der Undurchdringlichkeit der Elektronenhüllen basieren und einen direkten Kontakt zweier Feststoffoberflächen verhindern.



**Bild 2.1:** Aufbau der elektrischen Doppelschicht: 1 = innere Helmholtz-Schicht; 2 = äußere Helmholtz-Schicht; 3 = diffuse Schicht frei beweglicher Ionen; aus Schick (2001)

Eine quantitative Beschreibung des Potenzialverlaufs ist basierend auf der Poisson-Boltzmann-Beziehung möglich (Elimelech et al. 1995; Gimbel 1984). Die einzige messtechnisch einfach zugängliche Größe ist das Zeta-Potenzial  $\xi$ . Dies ist das Potenzial an der Scherebene bei der Elektrophorese (Bild 2.2).



**Bild 2.2:** Potenzialverlauf an der Kolloidoberfläche

#### Van-der-Waals-Kräfte:

Die anziehende Van-der-Waals-Kraft wird auf die Bildung fluktuierender Dipole bei Partikelannäherung zurückgeführt. Sie ist im Vergleich zu den elektrostatischen Kräften sehr schwach; dominiert aber im Bereich kurzer Entfernungen (Jekel 1985a). Zur quantitativen Abschätzung dieser Kräfte kann das von Hamaker (1937) entwickelte Modell herangezogen werden. Es basiert auf der Annahme, dass die atomaren Wechselwirkungsenergien der Dipole aufsummierbar sind. Die Van-der-Waals-Kraft lässt sich damit als Produkt einer Materialkonstante (zusammengesetzte Hamaker-Konstante  $H_{132}$ ) und eines geometrischen Terms beschreiben (Schick 2001).

#### Hydratationsbedingte Wechselwirkungen:

Durch die strukturierte Anlagerung von Wassermolekülen an ionogene oder funktionelle Gruppen der Partikeloberfläche (primäre Hydratation der Oberflächengruppen) kann es zur "Ausrichtung" der Wassermoleküle über mehrere Molekülschichten kommen, wodurch eine Annäherung der Feststoffoberflächen behindert wird (Jekel 1985a; Gimbel 1984). Nur durch Dehydratisierung der Oberfläche (endothermer Vorgang) kann es zu einer stabilen Haftung kommen. Die Reichweite der Hydratationskräfte ist mit nur 1 - 4 nm gering, im Bereich von < 3 nm kann diese Wechselwirkung aber verglichen mit elektrostatischen oder Van-der-Waals-Kräften dominierend sein.

#### Hydrophobe Wechselwirkungen:

Besitzen die Oberflächen zweier partikulärer Wasserinhaltsstoffe hydrophobe Eigenschaften, so kann es aufgrund der Tendenz zur Verringerung der hydrophoben Phasengrenzfläche

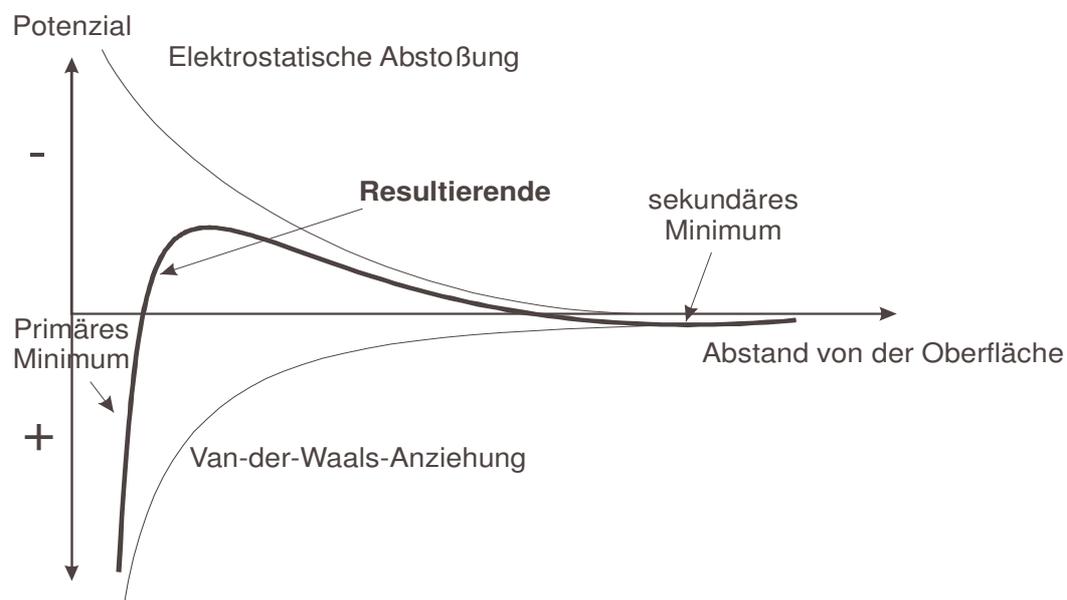
durch gegenseitige Anlagerung zu attraktiven Kräften kommen. Die Bedeutung dieser hydrophoben Wechselwirkung für die Flockung wurde aber bisher noch nicht ausreichend untersucht.

#### Sterische Wechselwirkungen:

Durch Adsorption höhermolekularer Stoffe an mineralische Kolloidoberflächen kann es zu einer sterischen Stabilisierung kommen. Man spricht in diesem Zusammenhang auch vom Schutzkolloideffekt. Vertiefend wird darauf im Abschnitt 2.3.2 eingegangen.

#### Überlagerung der einzelnen Wechselwirkungen / DLVO-Theorie:

Bei Vernachlässigung der sterischen, hydrationsbedingten und der in der Sternschicht wirksamen Wechselwirkungen konnten Deryaguin und Landau bzw. Verwey und Overbeek eine Theorie entwickeln, die näherungsweise eine quantifizierende Bestimmung der stabilisierenden Gesamtwechselwirkung durch eine lineare Überlagerung von Van-der-Waals-Kräften und elektrostatischen Kräften ermöglicht, die sog. DLVO-Theorie. Die resultierende Gesamtwechselwirkungsenergie kann in Abhängigkeit vom Abstand der Partikel und von der Elektrolytkonzentration/Ionenstärke berechnet werden. Es kann zur Ausbildung eines sekundären und eines primären Energieminimums kommen (Bild 2.3).



**Bild 2.3:** Qualitative Darstellung der Partikel-Oberflächenkräfte

Partikel im sekundären Minimum weisen lediglich schwache Bindungskräfte auf und können relativ leicht wieder getrennt werden. Eine weitergehende Annäherung der Oberflächen ist nur möglich, wenn die abstoßende Energiebarriere überwunden und der Bereich des primären Minimums erreicht wird, in dem die Van-der-Waals-Kräfte die elektrostatischen Kräften dominieren und dadurch eine stabile Haftung erfolgen kann. Für Oberflächenabstände  $> 3$  nm konnte die DLVO-Theorie experimentell bestätigt werden; bei geringeren

Abständen traten hingegen z. T. erhebliche Abweichungen aufgrund der vernachlässigten Hydratationseffekte und der Kontaktkräfte sowie aufgrund sterischer Effekte und des Einflusses von  $\text{Ca}^{2+}$  als Brückenglied auf (Gimbel 1984).

### 2.2.2 Einfluss anorganischer Wasserinhaltsstoffe

Nach der DLVO-Theorie ist die Energiebarriere abhängig von der Ionenstärke der Lösung, d.h., mit zunehmender Konzentration an Gegenionen wird die diffuse Doppelschicht dünner. Die Energiebarriere kann sogar ganz verschwinden, so dass nur noch die Van-der-Waals-Kräfte zum Tragen kommen. Die Effizienz dieser Gegenionen steigt mit zunehmender Ladungszahl. Allerdings treten bei den meisten mehrwertigen Kationen darüber hinaus spezifische Adsorptionseffekte auf, die zusammen mit den in der DLVO-Theorie nicht berücksichtigten Wechselwirkungen das Stabilitätsverhalten des dispersen Systems in vielen Fällen nicht vorhersagbar machen. (Gimbel 1984; Schulz 1995).

Durch die chemische Adsorption von Ionen kann es je nach Ionenart (kationisch oder anionisch) und der Ladung der Partikel zu stabilisierenden oder destabilisierenden Effekten kommen. Die Bildung koordinativer Bindungen von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  mit  $\text{OH}^-$  bzw. Carboxylgruppen von adsorbierten organischen Stoffen kann die negativen Partikelladungen und damit die Abstoßungskräfte verringern (Stumm und Morgan 1981). Winzenbacher (2001) gibt eine Übersicht über weitere Arbeiten, die sich mit der Adsorption positiv geladener Ionen an Feststoffoberflächen beschäftigen und zu ähnlichen Ergebnissen der Stabilitätsbeeinflussung kommen. Die Neutralisierung elektrisch negativer Partikeloberflächen ist zentraler Mechanismus der Flockung und wird in der Praxis durch Dosierung dreiwertiger Eisen- bzw. Aluminiumspezies erreicht.

### 2.2.3 Einfluss organischer Wasserinhaltsstoffe

In natürlichen Wässern finden an partikulären Wasserinhaltsstoffen zahlreiche Adsorptionsvorgänge statt. Neben den Huminstoffen spielen hier vor allem die Polysaccharide eine wichtige Rolle. Die organischen Makromoleküle können sowohl durch unspezifische zwischenmolekulare Kräfte als auch durch spezifische Kräfte an die mineralischen Feststoffoberflächen gebunden werden. Neben einem niedrigen pH-Wert (Wasserstoffbrücken, Ligandenaustausch) begünstigt vor allem die Anwesenheit von mehrwertigen Kationen (insbesondere  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen) die Oberflächenbeladung. Dies ist auf die Ausbildung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Brücken zwischen der negativ geladenen Feststoffoberfläche und den dissoziierten funktionellen Gruppen der organischen Makromoleküle bzw. auf die Abschwächung der Oberflächenladung durch Komplexbildung oder Ionenpaarbildung zurückzuführen (Jekel 1985a). Bereits geringste Mengen organischer Substanz scheinen für eine vollständige Bedeckung der Partikeloberflächen auszureichen (Jekel 1983). Von der chemischen Beschaffenheit des Wassers und den Eigenschaften der adsorbierten Stoffe hängt ab, ob die

Partikel stabilisiert oder destabilisiert werden. In der Regel wird die Oberflächenladung durch die Adsorption von natürlicher Organika negativer (Beckett und Le 1990). Die Anlagerung der hochmolekularen Substanzen erfolgt sehr unterschiedlich; es kann zur Ausbildung einer Schutzschicht (Coating) kommen, die mit einer Dicke von 5 - 10 nm bereits einen sterischen Stabilisierungseffekt hervorrufen kann. Bei Untersuchungen von Jekel (1986) zur Stabilisierung von Kaolinit- und Quarzpartikeln durch NOM zeigte sich, dass die untersuchten Fulvinsäuren eine ähnliche Wirkung wie technische Dispergiermittel hatten. Es wurde angenommen, dass die Partikel durch die dicke Schicht adsorbierter Organika sich nicht mehr so weit annähern konnten, dass die Van-der-Waals-Kräfte wirksam werden konnten. Adsorbierte Makromoleküle können aber auch destabilisierend wirken. Dieser Effekt tritt vorzugsweise dann auf, wenn die Partikel nur teilweise mit organischem Material bedeckt sind und die Makromoleküle in Form von Schlaufen und Knäueln in die Lösung hineinragen. Die Struktur der NOM scheint in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle zu spielen: Insbesondere langkettige Makromoleküle auf der Basis von Polysacchariden können den Bereich der elektrostatischen Abstoßung "überbrücken" (Schulze 1996). Die organischen Makromoleküle können mit ihren Enden an zwei Partikeln gleichzeitig adsorbieren. In der Flockung nutzt man diesen Effekt bei der Zudosierung von Flockungshilfsmitteln, um die Ausbildung gut abtrennbarer und scherfester Makroflocken zu unterstützen. Dabei handelt es sich um geradkettige, wasserlösliche Polymere mit  $M = 10^4$  bis  $10^7$  g/mol. Die wichtigsten Flockungshilfsmittel sind die neutralen und anionischen Polyacrylamide (Jekel 2004).

## 2.3 Beeinflussung der Flockung durch NOM im Rohwasser

### 2.3.1 Mechanismen der Flockung

Die Flockung ist das klassische Verfahren zur Partikelabtrennung in der Wasseraufbereitung. Kolloidale und andere in stabiler Suspension befindliche anorganische und/oder organische partikuläre Wasserinhaltsstoffe werden durch die Dosierung eines Flockungsmittels zu größeren Aggregaten zusammengelagert und somit in eine abscheidbare Form überführt. Es lassen sich vier Wirkmechanismen unterscheiden, die teilweise in den Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3 schon angerissen wurden:

- Entstabilisierung durch Gegenionen  
Die diffuse Doppelschicht ist bei höherer Konzentration an Gegenionen dünner.
- Adsorption-Ladungsneutralisation  
Durch die Adsorption positiver Ionen (Hydroxokomplexe der mehrwertigen Fe- bzw. Al-Ionen) an negative Feststoffoberflächen wird die Oberflächenladung verändert. Es existiert ein Optimum, da es bei Überdosierung zur Umladung der Oberfläche und somit zur Restabilisierung kommt.

- **Adsorption-Brückenbildung**  
Langkettige Polymere können an mehreren Partikeln gleichzeitig adsorbieren und sie dadurch zu größeren Agglomeraten verbinden. Diesen Mechanismus macht man sich durch die Dosierung von Flockungshilfsmitteln zu Nutze.
- **Einschlussflockung**  
Die zur Koagulation verwendeten Flockungsmittel ( $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen) bilden in Lösung je nach pH-Wert unterschiedliche Hydrolyseprodukte. Bei mittleren pH-Werten fallen Eisen- und Aluminiumhydroxid aus, die andere suspendierte Feststoffe in die entstehenden Flocken einschließen und durch Bewegung und Sedimentation weitere Partikel ein- und anlagern.

Es wird deutlich, dass Adsorptionsprozesse bei der Flockung eine entscheidende Rolle spielen. Dies ist auch der Grund, warum in der Flockungsstufe nicht nur partikuläre sondern auch gelöste Stoffe abtrennbar sind. Insbesondere der Entfernung gelöster organischer Stoffe huminsäureartiger Natur kommt in der Trinkwasseraufbereitung große Bedeutung zu. Bei niedrigen pH-Werten treten nach dem Prinzip der Adsorption-Ladungsneutralisation Fällungen durch die Reaktionen der teildissoziierten Huminstoffe mit den positiv geladenen Metall-Hydroxo-Komplexen auf. Daneben werden gelöste organische Stoffe auch durch Adsorption an gefällten Metall-Hydroxiden entfernt (Mitfällung bzw. Sweep Coagulation), wobei bei mittleren pH-Werten die Huminstoffe mit den Metall-Hydroxo-Komplexen lösliche Organo-Metallkomplexe bilden, die nur bei erhöhten Flockungsmitteldosen durch Mitfällung entfernt werden (Jekel 1983 und 1985a).

### 2.3.2 Flockungsstörungen durch NOM

Die in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Prozesse sind hauptverantwortlich für saisonal auftretende Koagulationsprobleme. Erhöhte NOM-Gehalte beeinflussen neben der Koagulation auch die Flockenstruktur. Jarvis et al. (2005) konnten in Versuchen mit einem NOM-reichen Oberflächenwasser zeigen, dass die Flockendichte mit zunehmendem Gehalt an organischen Stoffen abnimmt, was wiederum die Absetz- und Filtrationseigenschaften stark beeinflusst. Bei Versuchen von Gibbs (1983) wurden bei der Flockung von Partikeln aus dem Yukon, bei denen durch Oxidation die organische Coatingschicht entfernt wurde, deutlich höhere Koagulationsraten beobachtet als bei den ursprünglichen Partikeln mit adsorbierter Organika.

Die Huminstoff-Konzentration in Oberflächenwässern ist im Jahresverlauf kaum größeren Schwankungen unterworfen. Dagegen ist der Gehalt an EOM im Wasser an die Stoffwechselaktivität der Algen gekoppelt, so dass es zu saisonalen Veränderungen in der DOC-Zusammensetzung kommen kann. Aufgrund der Molekülgröße und Struktur der EOM scheinen diese Stoffe besonders geeignet zu sein, durch Adsorption an Partikeln eine sterische Behinderung der Partikelannäherung zu verursachen.

Bernhardt und Willhelms (1972) stellten eine Verschlechterung der Flockung schon bei 0,1 mg/L EOM (gemessen als Kohlenstoff) fest. Über den DOC sind Veränderungen dieser Größenordnung nicht erkennbar, so dass nach Meinung der Autoren im Wasserwerk andere Überwachungsparameter (Chlorophyll a, Restgehalt an Flockungsmittel im Wasser, Trübung) heranzuziehen sind. Mehrjährige Daten zur Flockung an der Wahnbachtalsperre zeigten einen proportionalen Zusammenhang zwischen organischen Substanzen im Wasser und erforderlicher Flockungsmittelzugabe (Bernhardt et al. 1989). Kurzzeitige Algenmassenentwicklungen Ende Oktober hatten hier jedoch so massive Störungen zur Folge, dass eine Trübungszunahme im Ablauf der Flockungsstufe auch durch Erhöhung der Flockungsmitteldosis nicht ausgeglichen werden konnte. In Laboruntersuchungen konnte festgestellt werden, dass die hochmolekularen Anteile der EOM einen stärkeren Einfluss als die niedermolekularen hatten. Mit zunehmendem Alter der Algenkultur verstärkte sich dieser Effekt. Auch wenn die niedermolekulare Fraktion der EOM die Koagulation nicht wesentlich beeinflusst, so werden diese Stoffe selbst in der Flockung kaum entfernt und können Probleme bei einer abschließenden Chlorung (THM-Bildung) hervorrufen (Cheng und Chi 2003).

Jedoch nicht nur die gelösten NOM wirken sich negativ auf die Flockung aus. Die Algenzellen selbst sind aufgrund ihrer Morphologie und der an den Zellaußenwänden adsorbierten Stoffe je nach Algenart und –alter mitunter sehr schlecht "flockbar". Bei Untersuchungen von Lüsse (1993) zeigte sich bei Flockungsversuchen mit verschiedenen Blau- und Grünalgen eine deutliche Verschlechterung der Resttrübung mit zunehmendem Kulturalter. Weiterhin unterscheiden sich Algenzellen von anorganischen Partikeln durch eine z. T. fadenförmige Morphologie, Fortsätze an der Zellwand (Spikes) sowie Gaseinschlüsse (Pieterse und Clout 1997). Probleme werden dadurch nicht nur in der Flockung sondern auch bei nachgeschalteten Sedimentations- oder Filtrationsstufen hervorgerufen.

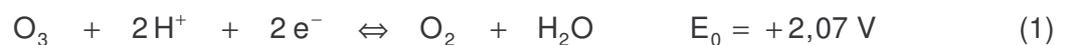
## 2.4 Voroxidationsverfahren

Koagulationsprobleme in der Flockungsstufe können vielfältige Ursachen haben. In erster Linie ist darauf zu achten, die Chemie und Verfahrenstechnik der Flockung optimal der Rohwasserbeschaffenheit anzupassen. Fehler, die dabei begangen werden können, und deren Behebung sind nicht Gegenstand dieser Arbeit; es sei dazu auf die Literatur verwiesen (Jekel 2004). Treten die oben genannten Probleme mit Organika in der Flockung auf, besteht eine praktikable Lösung oft in einer Vorbehandlung des Wassers durch Oxidations- oder Adsorptionsverfahren. Zur Voroxidation liegen reichliche Erfahrungen vor, die im folgenden Abschnitt zusammenfassend dargelegt werden. Eine Oxidationsstufe als Vorbehandlung des Wassers vor der Flockung hat eine Verringerung der Stabilität der Partikel im Wasser zum Ziel. Auf die unterschiedlichen Wirkmechanismen, die dabei zum Tragen kommen, wird in diesem Abschnitt näher eingegangen.

Das mit Abstand am häufigsten eingesetzte und auch wirksamste Verfahren ist die Vorozonung. Auch der Einsatz von Kaliumpermanganat führt gelegentlich zu einer deutlichen Verbesserung des Flockungsergebnisses. Chlor und Chlordioxid zeigen ähnliche Wirkungen wie die Vorozonung (Plummer und Edzwald 2002); zum Zwecke der Oxidation dürfen diese Stoffe jedoch nach TrinkwV in Deutschland nicht mehr eingesetzt werden. Welches Oxidationsmittel zum Einsatz kommt, ist unter anderem auch davon abhängig, ob die Koagulationsprobleme nur ein jahreszeitliches oder permanentes Phänomen sind.

### 2.4.1 Ozon

Der Einsatz von Ozon in der Wasseraufbereitung ist seit etwa einem Jahrhundert dokumentiert. Sowohl für die Behandlung von Grund- und Oberflächenwasser in der Trink- und Brauchwasseraufbereitung als auch zur Abwasserreinigung erfährt Ozon eine immer breitere Anwendung. Neben den Zielen der Desinfektion und der Oxidation organischer und anorganischer Stoffe wird seit etwa 30 Jahren Ozon auch zur Verbesserung der Partikelabscheidung in der Flockungsstufe eingesetzt (Jekel 2000). Ozon ist das stärkste für die Trinkwasseraufbereitung zugelassene Oxidationsmittel (wenn man OH-Radikale als Oxidationsmittel in diesem Zusammenhang außer Betracht lässt):

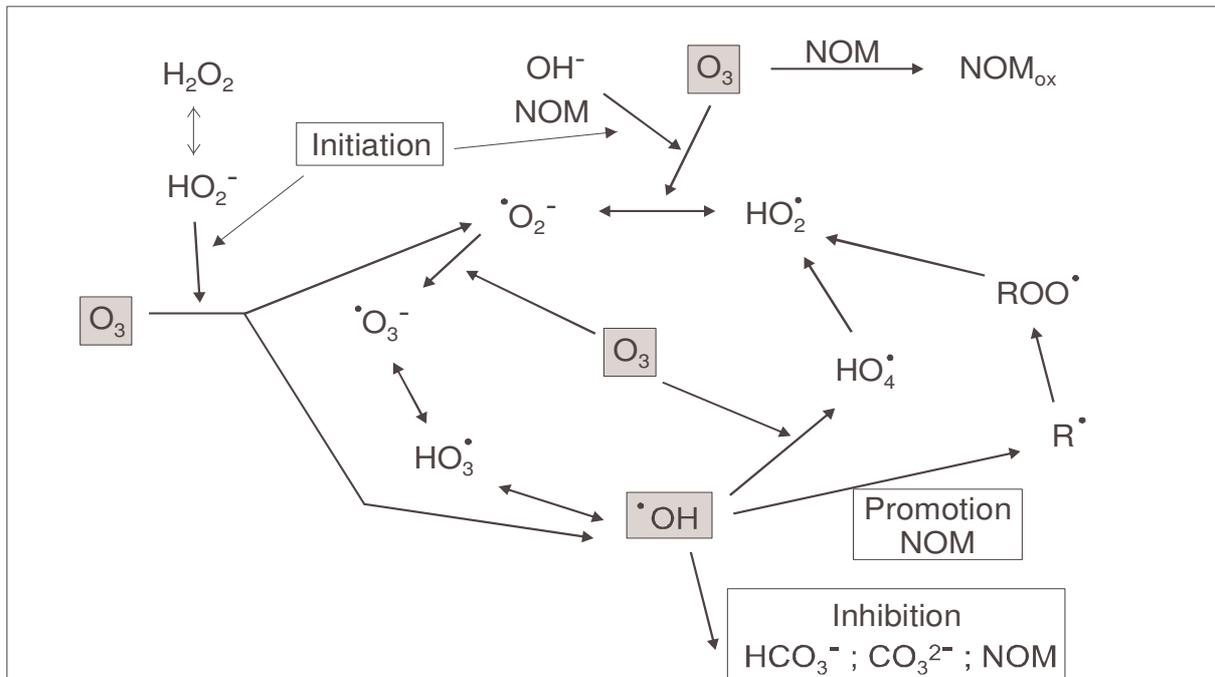


Es wird vor Ort in Ozongeneratoren durch stille elektrische Entladung aus Luft oder Sauerstoff erzeugt. Aufgrund der Giftigkeit von Ozon hat der Gesetzgeber Regeln für den Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung erlassen (Umweltbundesamt 2005). Die maximal zulässige Ozondosis beträgt 10 mg/L, nach der Aufbereitung darf ein Ozon-Wert von 0,05 mg/L im Wasser nicht überschritten werden.

#### Grundlagen der Ozonung

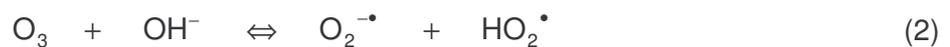
Die Reaktionen von Ozon mit Wasserinhaltsstoffen lassen sich unterteilen in direkte selektive Molekularreaktionen und unselektive radikalische Kettenreaktionen. Welcher Reaktionsweg dominiert, hängt von den Wasserinhaltsstoffen und deren Reaktionsgeschwindigkeit mit Ozon ab: Ist die Geschwindigkeit der direkten Reaktion des Ozonmoleküls mit Wasserinhaltsstoffen höher als dessen Zerfall zu Radikalen, so wird der ionische Mechanismus dominieren. Andererseits bedeutet eine hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der OH-Radikale mit organischen Verbindungen nicht unbedingt eine Dominanz der Radikalreaktion: Hohe Konzentrationen an Scavengern, z.B. Phosphat-, Carbonat- oder Hydrogencarbonat-Ionen (Gleichungen 11 und 12) können die Radikale wegfangen, so dass auch hier die Oxidation hauptsächlich durch den direkten Ozonangriff abläuft (Gilbert 2004).

**Indirekte Reaktion (radikalischer Mechanismus):** Initiatoren bewirken den Zerfall von Ozon zu sekundären Oxidationsmitteln wie OH-Radikalen ( $\text{OH}^\bullet$ ), die wiederum schnell und unselektiv mit Wasserinhaltsstoffen reagieren. Dieser radikalische Reaktionsmechanismus ist komplex und wird von vielen Stoffen beeinflusst. Vereinfacht lassen sich die Teilreaktionen wie folgt darstellen (Hoigné 1982):



**Bild 2.4:** Schematische Darstellung der Ozonreaktionen

Initiation: Initiatoren wie Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ), Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) u. a. bewirken den Zerfall von Ozon zu Superoxid-Radikalen ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) und Hydroperoxyl-Radikalen ( $\text{HO}_2^\bullet$ ):



Kettenreaktion: Ozon und Superoxid-Radikale reagieren zu Ozonid-Radikalen ( $\text{O}_3^{\bullet-}$ ):



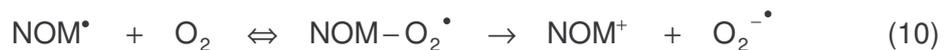
$\text{HO}_3^\bullet$  zerfällt zu Hydroxyl-Radikalen ( $\text{OH}^\bullet$ ) und Sauerstoff:



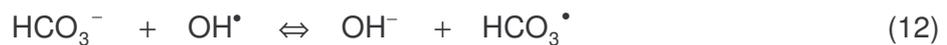
Die Kettenfortpflanzung erfolgt durch sog. Promoter, die erneut zur Bildung von  $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$  führen, z.B.  $\text{O}_3$ :



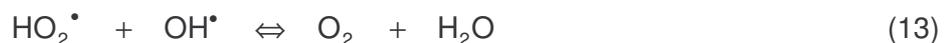
Auch NOM können Promoter sein, wenn sie funktionelle Gruppen besitzen, die mit  $\text{OH}^\bullet$  reagieren und organische Radikale ( $\text{R}^\bullet$ ) bilden:



Kettenabbruch: Einige organische und anorganische Stoffe bewirken die Bildung von sekundären Radikalen, die nicht zur Bildung von  $\text{O}_2^{-\bullet}/\text{HO}_2^\bullet$  und damit zum Kettenabbruch führen:



Auch die Reaktion von zwei Radikalen miteinander kann zum Kettenabbruch führen:

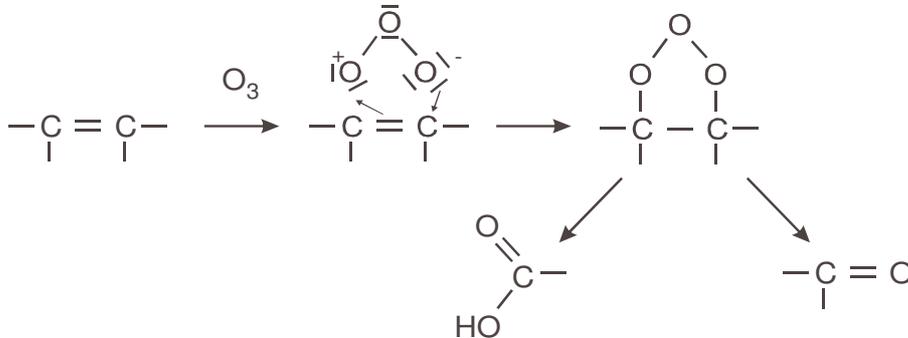


In Wässern mit hohem Carbonat- bzw. Hydrogencarbonat-Gehalten werden aufgrund der Gleichungen 11 und 12 die direkten Ozonreaktionen dominieren.

**Direkte Ozonreaktion (ionischer Mechanismus):** Anorganische Substanzen können durch Ozon leicht oxidiert werden. Zweiwertige Eisen- und Manganverbindungen werden bspw. zu höherwertigen unlöslichen Spezies oxidiert, reduzierte Stickstoff- und Schwefelverbindungen zu Nitrat bzw. Sulfat. Ammonium- und Chloridionen reagieren nicht mit Ozon. Bromid hingegen wird sehr leicht oxidiert. Bei höheren pH-Werten und ausreichend vorhandenem Ozon entsteht über das Zwischenprodukt Hypobromit das kanzerogen wirkende Bromat. Abhilfe schafft bei Rohwässern mit kritischem Bromidgehalten eine Absenkung des pH-Wertes bzw. die Zugabe von Stoffen, die das intermediäre Hypobromit "wegfangen", wie z.B. Wasserstoffperoxid oder Ammonium (Von Gunten 2003; Gilbert 2004).

Der Ablauf der direkten Reaktion von Ozon mit Organika ist von der Grundstruktur des jeweiligen Stoffes abhängig. Bevorzugt reagiert Ozon durch Angriff der Mehrfachbindung, die wegen ihrer dipolaren Struktur aufgebrochen wird. Die Oxidation von Olefinen durch Ozonolyse verläuft über mehrere Zwischenschritte unter Bildung eines Aldehyds und eines Ketons (Bild 2.5). Die Ringspaltung bei aromatischen und ungesättigten Heterocyclen führt zu Aliphaten. Halogen-, Stickstoff- und Schwefelsubstituenten werden durch Ozon abgespaltet, selbst C-H-Bindungen können aufgebrochen werden. Verglichen mit der radikalischen Reaktion sind die direkten Oxidationsreaktionen von Ozon selektiv und

langsam. Im Allgemeinen reagieren die ionisierten oder dissoziierten Formen der organischen Stoffe schneller (Gottschalk et al. 2000).



**Bild 2.5:** Direkte Reaktion von Ozon mit Doppelbindungen (Criegee 1975)

Direkte Molekularreaktionen von Ozon spielen eine wesentliche Rolle, wenn die Wässer entweder keine Initiatoren oder aber zu viele Scavenger enthalten und damit die indirekten radikalischen Reaktionen behindert werden. Allgemein dominieren bei  $\text{pH} < 4$  die direkten Reaktionen, während bei  $\text{pH} > 10$  die indirekten Reaktionen vorherrschen. Eine Mineralisation der organischen Stoffe findet bei den in der Wasseraufbereitung üblichen Ozondosen nur in sehr geringem Maße statt. Die organischen Substanzen werden in ihrer Struktur und ihren Eigenschaften jedoch so verändert, dass sie polarer und sauerstoffreicher werden, geringere Molekulargewichte aufweisen, weniger chromophore Gruppen enthalten und ihr Säurecharakter zunimmt. Die Folgeprodukte sind in der Regel weniger geruchsintensiv, die Gelbfärbung des Wassers nimmt ab und die oxidierte Organika ist biologisch besser abbaubar (Maier 1979). Für die Desinfektionswirkung von Ozon ist nur die direkte Ozonreaktion verantwortlich. Bei der Oxidation schwer abbaubarer Stoffe versucht man dagegen durch Einsatz kombinierter Verfahren (Advanced Oxidation Processes - AOP), die radikalische Reaktion zu fördern. Hinsichtlich der koagulationsverbessernden Wirkung wird von einigen Autoren der direkten Ozonreaktion höhere Bedeutung beigemessen (Currie et al. 2003). Andererseits zeigte sich bei Versuchen zur Voroxidation mit dem Perozon-Verfahren, bei dem durch die zusätzliche Dosierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Bildung von OH-Radikalen forciert wird, eine signifikant bessere Koagulation als bei gleichen Versuchen mit alleiniger Ozondosierung (Paode et al. 1995).

### Mikroflockung durch Ozon

Von einer "Mikroflockung" durch Ozon spricht man, wenn kolloidale und suspendierte Stoffe durch eine Ozonung erzeugt oder in ihren Eigenschaften verändert werden und/oder nachgeschaltete Verfahrensstufen der Partikelabtrennung durch die Ozonung beeinflusst werden (Maier 1979; Jekel 1985a). Schon sehr früh erkannte man, dass organische Wasserinhaltsstoffe in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle spielen, da diese Effekte nur in Wässern mit höheren Gehalten an gelösten organischen Stoffen ( $\text{DOC} > 1 \text{ mg/L}$ ) zu

beobachten sind. Die komplexen Mechanismen der Beeinflussung der Koagulationseigenschaften von Partikeln werden unter dem Begriff "Ozone induced particle destabilization - OIPD" zusammengefasst. Es ist davon auszugehen, dass unter realen Verhältnissen immer mehrere dieser Mechanismen für die beobachtete Wirkung verantwortlich sind. Die in der Literatur diskutierten Erklärungsvorschläge und Modelle für die Ozonwirkung (Jekel 1998; Schick 2001) werden im Folgenden kurz dargestellt:

**Beeinflussung der sterischen Stabilisierung:** Durch die Adsorption hochmolekularer organischer Stoffe an Partikeloberflächen kommt es zur Ausbildung einer Coatingschicht, die eine sterische Stabilisierung bewirkt. Durch die Ozonung kann es zu chemischen Veränderungen der adsorbierten Stoffe und daraus resultierenden Desorptionserscheinungen kommen. Die Schichtdicke wird dadurch verringert, so dass die Partikel sich wieder soweit annähern können, dass sie in den Bereich der Van-der-Waals-Anziehung gelangen können (Jekel 1983).

**Veränderung der Elektrostatik der Partikel:** Durch die Oxidationsreaktionen bei der Ozonung nimmt die Polarität organischer Stoffe durch den Einbau sauerstoffreicher funktioneller Gruppen zu. Die Oberflächenladung der Partikel wird aufgrund der adsorbierten Stoffe negativer (Edwards und Benjamin 1992). Frei im Wasser befindliche NOM haben aufgrund gesteigerter Elektrophobie eine geringere Neigung zur Adsorption an diesen Partikeln. Möglicherweise wird die Stabilität von in der Flockung gebildeten Metallhydroxid-Partikeln dahingehend vergrößert, dass bei der Schnellfiltration weniger Flocken aufgrund von Scherkräften im Filter zerstört werden und den Filter passieren können (Jekel 1986).

**Reaktionen von Ozon und Organika in Anwesenheit von Erdalkali-Ionen:** Als Folge der Oxidation können in der freien Lösung als auch in der Sorbatschicht Carboxylgruppen entstehen, die die elektrostatische Abstoßung verstärken. Erdalkali-Ionen sind zur Bildung koordinativer Bindungen an diese funktionellen Gruppen der Huminstoffmoleküle fähig, was einerseits zur Kompensation der ozonungsbedingten negativen Oberflächenladung sowie andererseits zur direkten Ausfällung von organischem Material (Calciumhumate) und zur Partikeldestabilisierung durch Brückenbildung führen kann (Chandrakanth et al. 1996).

**Polymerisationseffekte:** Die Bildung metastabiler organischer Verbindungen (z.B. phenolischer Radikale) in der radikalischen Reaktion kann zu Polymerisationsvorgängen und somit zur Ausbildung von hochmolekularen Folgeprodukten führen, die wie klassische Flockungshilfsmittel die Aggregation von Partikeln nach dem Prinzip der Adsorptions-Brückenbildung ermöglichen.

**Wechselwirkungen von Ozon mit metallorganischen Verbindungen:** In Wässern mit hohem Gehalt an organischen Stoffen und Metall-Ionen kann Ozon metallorganische Verbindungen oxidieren und Metall-Ionen frei setzen, die zur Entstabilisierung durch Adsorption-Ladungsneutralisation und zu Mitfällungserscheinungen führen können (Felix-Filho 1985).

**Wechselwirkungen von Ozon mit Algen:** Die Oxidation von Algen-Zellwänden kann einerseits zu besser koagulierbaren Zellen führen und andererseits EOM frei setzen (Plummer und Edzwald 1998; Wricke et al. 2000). Je nach Ozondosis und Algengehalt kommt es zur Immobilisierung als auch zum Teil zur Zerstörung der Algenzellen (Sukenik et al. 1987; Plummer und Edzwald 2002). Die Art und Struktur der freigesetzten Stoffe sind von Algenspezies und Wachstumsstadium abhängig. Langkettige organische Biopolymere können als Flockungsmittel wirken. Räumlich strukturierte organische Stoffe behindern hingegen durch Adsorption an Feststoffoberflächen die Partikelannäherung. Die teilweise komplexbildenden Eigenschaften der EOM können in der nachgeschalteten Flockung eine "Maskierung" des Flockungsmittels bewirken.

**Ausgasungs- und pH-Wert-Effekte:** Der Eintrag von Ozon kann zur Ausgasung von Kohlendioxid und damit zu einer Calciumcarbonat-Ausfällung des Wassers führen (Edwards und Benjamin 1991).

#### Untersuchungen zu Einfluss- und Prozessparametern

Die stabilitätsändernde Wirkung von Ozon hängt von vielen Einflussfaktoren ab, so dass je nach Zusammensetzung des Wassers unterschiedliche Wirkungsmechanismen zum Tragen kommen. Bei der Vorozonung wird üblicherweise mit niedrigen Ozondosen gearbeitet. Im Allgemeinen gilt die Faustregel, dass die auf den DOC des Rohwassers bezogene Ozonzehrung  $Z_{\text{spez}}$  den Wert 1 nicht überschreiten sollte. Einige Autoren berichten von Untersuchungen, wonach bei höheren Ozondosen wieder eine Restabilisierung der Partikel einsetzt (Farvardin und Collins 1989; Jekel 2000).

Der Einfluss der Freisetzung von Phytoplankton-Stoffwechselprodukten in der Vorozonung auf das Flockungsergebnis spiegelt sich in vielen Arbeiten wider. Bei Untersuchungen zum Mikroflockungseffekt mit Bodensee-Wasser wurden z. B. sowohl Trübungserhöhungen als auch –verringierungen beobachtet (Maier 1979). So konnte mit einer Ozondosis von 1,5 mg/L die Trübung eines planktonarmen, aber an mineralischen Trübstoffen reichen Wassers von 0,5 auf 0,4 NTU verringert werden. In den Sommermonaten wurde jedoch bei der Oxidation von filtriertem Bodensee-Wasser mit 1 mg/L Ozon eine Trübungserhöhung von 0,07 auf 0,3 NTU beobachtet, die auf die Freisetzung von AOM in der Vorozonung zurückgeführt wurde. Umfangreiche systematische Untersuchungen zur Vorozonung eines mit Cyanobakterien belasteten Trinkwassers wurden am Wasserwerk Dörtendorf (Talsperre Weida) durchgeführt. Aufgrund zunehmender Eutrophierung des Rohwassers war mit der herkömmlichen Aufbereitung, bestehend aus Mikrosiebung, Flockungsfiltration und Chlorung, eine ausreichende Phytoplanktonentfernung nicht mehr gewährleistet (Siegel 1998; Rieck 2001). Durch eine Vorozonung mit niedriger Ozondosis konnte die Abtrennung fädiger Cyanobakterien (*Planktotrix rubescens*) verbessert und der Microcystin-Gehalt im Klarwasser verringert werden.

Pilotversuche zur Ruhrwasseraufbereitung bei den Stadtwerken Essen zeigten, dass durch eine Vorozonung insbesondere die Abscheidung von Teilchen  $> 4 \mu\text{m}$  verbessert wird (Jekel 1985b). Die relative Koagulationsrate  $\alpha_{\text{rel}}$ , definiert als dimensionsloses Verhältnis von Aggregation zu Kollision, von mit Quarzmehl angereichertem Ruhr- und Rhein-Wasser erhöhte sich bei Zugabe von 1 mg/L Ozon auf 1 gegenüber Werten von 0,3 bis 0,5 ohne Vorozonung. Der  $\text{SAK}_{254}$  verringerte sich mit steigender Ozondosis. Insgesamt reichten schon geringe  $Z_{\text{spez}}$  von 0,2 - 0,4 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$  aus, um die Entstabilisierung der Suspension zu erreichen.

Der Einfluss der Calcium-Konzentration auf die Partikeldestabilisierung wurde von Chandrakanth und Amy (1996) untersucht. Sie führten die destabilisierenden Effekte der Vorozonung ursächlich auf Reaktionen von Calcium mit den gelösten und adsorbierten NOM zurück. Demzufolge werden die durch die Ozonung entstehenden anionischen NOM-Spezies durch Calcium-Ionen einerseits an der Adsorption an Partikeloberflächen gehindert und andererseits negative Partikeloberflächen durch die verstärkte Calciumbindung neutralisiert. Bei Wässern mit niedrigen Calcium-Konzentrationen hat die Vorozonung demnach keinen destabilisierenden Effekt.

Nach Untersuchungen von Tobiasson et al. (1995) sinkt durch eine Vorozonung der Bedarf an Flockungshilfsmittel deutlich. Allerdings ist zu beachten, dass gleichzeitig die DOC-Entfernung in der Flockung abnimmt. Die Autoren führten dies auf die verschlechterte Adsorption der bei der Vorozonung gebildeten kleineren hydrophilen Moleküle zurück.

### Ausgewählte Praxiserfahrungen

In der Literatur finden sich sehr viele Berichte, nach denen durch eine Vorozonung die Partikelabtrennung signifikant verbessert werden konnte. An dieser Stelle soll nur auf einige wenige Beispiele eingegangen werden:

Schon in den 1970er Jahren wurden in Deutschland verschiedene Verfahren der Vorozonung entwickelt, obwohl zum damaligen Zeitpunkt das Wissen über die Wirkmechanismen noch gering war. Bekannt sind in diesem Zusammenhang das "Mülheimer Verfahren" (Sontheimer et al. 1978) und das "Essener Verfahren" (Jekel 1983). Im Wasserwerk Essen konnten beispielsweise die Resttrübung und Partikelzahl bei Flockung mit Polyaluminiumchlorid bei Ozondosen von 1,6 mg/L signifikant verringert und die Filterlaufzeiten verlängert werden.

Aufgrund zunehmender Belastung des Rohwassers (Bodensee) mit organischen Stoffen nahmen die Stadtwerke Friedrichshafen 1972 eine neue Seewasser-Aufbereitungsanlage in Betrieb (Wagner und Keller 1977). Durch die Kombination der Ozonung mit der Flockung konnte eine konstante und sichere Entfernung der Trübstoffe gewährleistet werden.

Das Wasserwerk Mont-Valérien im Westen von Paris wurde 1985 aufgrund zunehmender Belastung des Rohwassers (Seine) mit einer Vorozonungsstufe zur Flockungsverbesserung ausgerüstet (Richard und Dalga 1993). In Versuchen zur Optimierung der Ozondosis zeigte sich, dass die beste Algenabtrennung bei Dosierung von 1,6 mg/L (bei einem TOC von 3,5 mg/L) erreicht wird. Auch bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich bei höheren Dosiermengen die Trübstoffentfernung wieder verschlechtert. Im Wasserwerk Choisy-le-Roi (Seine) konnte ebenfalls durch eine Vorozonung die Resttrübung signifikant verbessert werden (Saunier et al. 1983). Nach den Ergebnissen der dort durchgeführten Versuche steigt der Effekt der Koagulationsunterstützung mit zunehmendem pH-Wert (im Bereich von 6,5 bis 7,8) und zunehmender Rohwassertrübung.

### 2.4.2 Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) findet in der Industrie vielfach als Bleich-Chemikalie und als Oxidationsmittel bei chemischen Synthesen Einsatz. In der Wasseraufbereitung wird es ebenfalls zum Zwecke der Oxidation verwendet:

- AOP-Verfahren: Perozon-Verfahren ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) und UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Forcierung der OH-Radikalbildung (Leitzke et al. 1996)
- Fentons Reagenz ( $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ): radikalische Oxidation; Einsatz vor allem in der industriellen Abwasserreinigung, z.B. Textilabwässer (Kang et al. 2002), und der in-situ-Oxidation von anthropogenen Schadstoffen im Grundwasser
- Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  bei der Flockung/Fällung, hauptsächlich in der Abwasserreinigung
- Konditionierung von Überschussschlamm; Verbesserung der Entwässerbarkeit
- Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) bei höheren pH-Werten

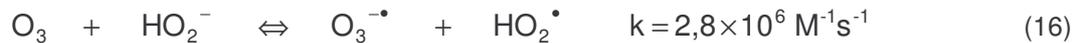
Die Reaktivität von  $\text{H}_2\text{O}_2$  liegt in der Peroxo-Gruppe -O-O- begründet. Wasserstoffperoxid wird auch als „Aktiv-Sauerstoff-Verbindung“ bezeichnet, da ein Sauerstoffmolekül der Peroxo-Gruppe relativ leicht auf andere Moleküle übertragbar ist (Schwarzer 1988). Allgemein lässt sich sagen, dass die Oxidationskraft von neutralem  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufgrund von Gleichung 14 (theoretische Oxidations-Teilreaktion) mit zunehmendem pH-Wert abnimmt.



Die Reaktion wird durch den Bruch der Peroxoverbindung initiiert, wobei intermediär zwei OH-Radikale entstehen. Im alkalischen Milieu werden Perhydroxo-Anionen ( $\text{H-O-O}^-$ ) gebildet, die wesentlich reaktiver sind als das neutrale  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

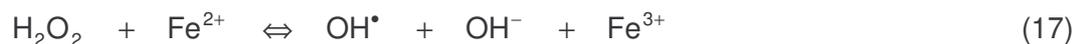


Die direkte Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder auch  $\text{HO}_2^-$  mit natürlichen organischen Stoffen verläuft langsam und konkurriert mit dem Zerfall zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  (Gleichung 23). Eine Kombination der Oxidationsmittel  $\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bewirkt eine verstärkte Bildung von OH-Radikalen. Das Hydroxyperoxid-Ion ( $\text{HO}_2^-$ ) als dissoziierte Form des  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagiert äußerst schnell mit Ozon unter Bildung von Hydroperoxyl-Radikalen.



Vergleicht man die Reaktionskonstante von Gleichung 16 mit der von Ozon mit dem Hydroxid-Ion ( $k = 70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ; Gleichung 2), wird die starke Aktivierung des Ozonzerfalls durch die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zugabe deutlich.

Ein radikalischer Mechanismus lässt sich bei niedrigen pH-Werten auch durch die Zugabe von  $\text{Fe}^{2+}$  initiieren. Diese Reaktion wurde erstmals 1894 von H.J.H. Fenton beobachtet, der entsprechende Mechanismus jedoch erst 40 Jahre später aufgeklärt (Fenton 1894; Haber und Weiss 1934; Walling 1975). Hierbei kommt es in einer Primärreaktion (Gleichung 17) zur Bildung von Hydroxyl-Radikalen ( $\text{OH}^{\cdot}$ ). Diese Reaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion.



Die Oxidation organischer Moleküle erfolgt ausgehend mit den aus Gleichung 17 hervorgehenden Hydroxyl-Radikalen. Dabei lagern sich die OH-Radikale entweder an eine C=C-Doppelbindung an, oder sie abstrahieren ein H-Atom aus der Verbindung. In Anwesenheit von Sauerstoff bilden sich organische Peroxy-Radikale.  $\text{Fe}^{3+}$  kann ebenfalls die Radikalreaktion auslösen (vereinfacht dargestellt in Gleichung 18). Die Geschwindigkeit der Startreaktion ist jedoch bedeutend langsamer als die Initiierung mit  $\text{Fe}^{2+}$  (De Laat und Gallard 1999; Gallard und De Laat 2000).

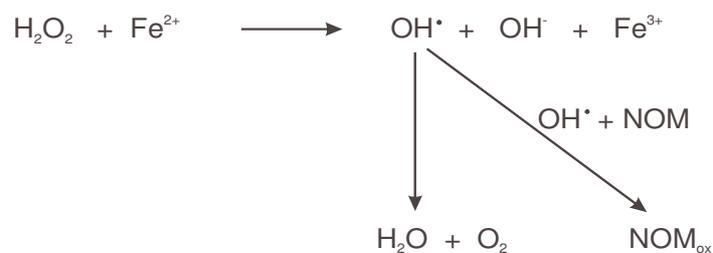


Die Oxidation der NOM erfolgt nach Gleichung 20 unter "Regeneration" des Eisens. Abbruchreaktionen der Radikalkette sind die Reaktion zweier NOM-Radikale miteinander, die Reduktion von NOM durch  $\text{Fe}^{2+}$  (Gleichung 21) sowie die Reaktion der OH-Radikale mit  $\text{Fe}^{2+}$  nach Gleichung 22.

Eine Konkurrenz zur radikalischen Reaktion stellt die Umsetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  dar. Über den Ablauf der auch als "katalytischer Zerfall" bezeichneten Reaktion gibt es unterschiedliche Auffassungen: Einige Autoren gehen von einem radikalischen Mechanismus aus, wobei es zur Rekombination intermediär gebildeter Radikale kommt (Haber und Weiss 1934). Andere wiederum beschreiben die Reaktion als Umsetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach Anlagerung an  $\text{Fe}^{3+}$  (Walling 1975). Makroskopisch ist die Reaktion an der Bildung von Gasbläschen erkennbar.



Die beim Fenton-Prozess ablaufenden Reaktionen, insbesondere die der OH- und Eisenspezies miteinander, wurden hier der Übersichtlichkeit halber vereinfacht dargestellt. Aus Bild 2.6 erkennt man, dass die Oxidation mit dem Zerfall des  $\text{H}_2\text{O}_2$  konkurriert. Für die praktische Anwendung ist es daher wichtig, die Reaktionsbedingungen (pH) so einzustellen, dass bevorzugt die Oxidation abläuft.



**Bild 2.6:** Vereinfachte Darstellung der Reaktionen bei der Oxidation mit Fentons Reagenz

Die Beachtung folgender Parameter hat sich als wichtig für eine optimale Oxidation herausgestellt:

- pH-Wert im Bereich 3 bis 5: Löslichkeit der Eisensalze steigt; Carbonatkonzentration (Scavenger für OH-Radikale) sinkt
- Erhöhung des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ -Massenverhältnisses auf maximal 10/1

Wasserstoffperoxid und das Perhydroxo-Ion wirken nicht nur als OH-Radikal-Quelle, sondern auch als Scavenger (Gleichungen 24 und 25). Aus diesem Grund existiert, abhängig vom Rohwasser, eine optimale  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosis, bei deren Überschreitung die OH-Radikal-Konzentration wieder abnimmt.



Der Einsatz von Fentons Reagenz zum Zwecke der Oxidation in der Trinkwasseraufbereitung, speziell zur Unterstützung der Flockung, ist in der Literatur nicht dokumentiert.

Problematisch sind sicherlich der erforderliche niedrige pH-Wert und die damit verbundenen hohen Kosten einer Absenkung und anschließenden Anhebung. Weiterhin gelingt beim Fenton-Prozess kaum eine vollständige Oxidation des zugesetzten Fe(II) zu Fe(III), was eine Abtrennung des Eisens erschwert. In der jüngeren Vergangenheit gelangte die Fenton-Reaktion wieder mehr in den Fokus. Einige Forschungsarbeiten beschäftigten sich mit möglichen Applikationen dieses Verfahrens im Trinkwasserbereich: Murray und Parsons (2004) untersuchten, inwieweit das THM-Bildungspotenzial bei der Chlorung von Wässern mit erhöhtem Huminstoffgehalt durch eine Fenton-Voroxidation verringert werden kann. Bei pH-Werten zwischen 4 und 6 und Fe<sup>2+</sup>-Dosierungen von 0,1 mmol/L erreichten sie eine Verringerung des DOC um etwa 90 % (DOC<sub>0</sub> = 7,5 mg/L). Bei Untersuchungen zum Einsatz von Fentons Reagenz zur Oxidation von Atrazin im Grundwasser konnten Ijpelaar et al. (2000) bei pH 5,5 Reduktionsraten von etwa 80 % beobachten. Die Bromatbildung war bei diesem Verfahren gegenüber der Oxidation mit O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deutlich geringer. Heinle und Gilbert (2004) beschäftigten sich mit der Oxidation von Einzelstoffen in Wässern mit erhöhtem DOC bei anschließender Flockung mit Hilfe des gebildeten Fe(III). Sie erreichten durch die Fenton-Reaktion eine deutliche Verringerung der Konzentration an 2,6-Difluorbenzoesäure. Allerdings waren hier die verwendeten Fe- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen sehr hoch (> 30 mg/L). Bei Untersuchungen zur Oxidation eines belasteten Grundwassers mit Fentons Reagenz (Bahr et al. 2004) konnten bei nachfolgenden Flockungsversuchen erhöhte DOC-Entfernungsraten beobachtet werden, die auf die verbesserte Mitfällung aufgrund von oxidativ gebildeten Carboxylgruppen zurückgeführt wurden.

### 2.4.3 Kaliumpermanganat

Kaliumpermanganat (KMnO<sub>4</sub>) wird in der Wasseraufbereitung vor allem bei der Aufbereitung reduzierter Rohwässer eingesetzt. Die folgenden Anwendungsfälle lassen sich anführen:

- Enteisenung und Entmanganung, wenn die Oxidation der zweiwertigen Metallionen mit Luft nicht ausreichend ist
- Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Sulfat
- Elimination von geruchs- und geschmacksverursachenden Substanzen
- Entfärbung huminstoffreicher Wässer
- Verringerung der Beweglichkeit fadenförmiger Algen, dadurch bessere Abtrennung in der Filtrationsstufe möglich

Durch die Reduktion des Permanganats entsteht unlösliches MnO<sub>2</sub> (Braunstein):



Überdosierungen an  $\text{KMnO}_4$  können sich negativ auf nachfolgende Aufbereitungsstufen auswirken. Eine Braunsteinbildung nach der Partikelabscheidung hat erhöhte Trübungswerte, die Bildung von Ablagerungen in Behältern und Rohren sowie Probleme bei der Einhaltung des Mangangrenzwertes der TrinkwV zur Folge. In Deutschland ist nach der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der TrinkwV eine maximale Dosiermenge von 10 mg/L erlaubt (Umweltbundesamt 2005).

Ebenso wie beim Ozon werden auch bei der Oxidation mit Kaliumpermanganat die organischen Stoffe nur in sehr geringem Maße mineralisiert. Der oxidative Angriff durch  $\text{KMnO}_4$  erfolgt analog der Ozonung bevorzugt an Mehrfachbindungen (Reidies und Mack 1963). Als Ergebnis ist oftmals eine Entfärbung des Wassers verbunden mit einer Feisetzung und Oxidation komplex gebundener Fe- und Mn-Ionen zu beobachten (Gilbert 2004). Ein zusätzlicher Effekt der  $\text{KMnO}_4$ -Dosierung ist die Adsorption organischer Stoffe am entstehenden Mangandioxidhydrat.

Kaliumpermanganat wird im Wasserwerk meist im Zusammenhang mit problematischen, saisonal auftretenden Algenmassenentwicklungen eingesetzt. Die bakterizide und algizide Wirkung von  $\text{KMnO}_4$  hat eine Herabsetzung der Beweglichkeit der Algen und somit eine Verbesserung der Abscheidung im Sandfilter zur Folge. Petrusevski et al. (1996) beobachteten beispielsweise bei Dosierung von 0,1 bis 1,5 mg/L  $\text{KMnO}_4$  und anschließender Flockung mit Fe(III)-Salzen deutlich längere Filterlaufzeiten an einer Pilotanlage in Biesbosch (Niederlande). Ma et al. (1997) beobachteten in Jar-Tests mit Oberflächenwasser bei Dosierung von 0,5 mg/L  $\text{KMnO}_4$  eine Verbesserung der Koagulation. Bei Einsatz von 1 bis 2 mg/L in einem chinesischen Wasserwerk erzielten Ma und Li (1993) Trübungsreduktionen in der Flockungsstufe um 4 bis 11 NTU. Die Auswirkungen einer Voroxidation mit  $\text{KMnO}_4$  auf das Sedimentationsverhalten einer Algenkultur *Chodatella sp.* wurde von Chen und Yeh (2005) untersucht. Die Wirksamkeit des Oxidationsmittels stieg mit zunehmender Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ , was auf Ladungsneutralisation und/oder Brückenbildung zwischen den Algenzellen zurückgeführt wurde. Inwieweit es bei einer  $\text{KMnO}_4$ -Dosierung auch zu den bei der Vorozonung auftretenden oxidativ verursachten Veränderungen der Partikelstabilität kommt oder ob die beobachteten Effekte einzig auf die Inaktivierung der Algen zurückzuführen sind, ist allerdings noch unklar. Es wurde ebenfalls festgestellt, dass Kaliumpermanganat zur Entfernung von einigen Geruchs- und Geschmacksstoffen geeignet ist (Ficek und Vella 1998). Besonders bei Stoffen, die einen fischigen, grasigen oder medizinischen Geruch des Wassers verursachen, kann  $\text{KMnO}_4$  ein wirksames Gegenmittel sein, wobei die Entfernung dieser Stoffe eher auf die Adsorption am gebildeten  $\text{MnO}_2$  als auf eine Oxidation zurückzuführen ist (Bruchet und Duguet 2004). Während eine Ozonung auch Geosmin und Methylisoborneol effektiv oxidieren kann (Nerenberg et al. 2000; Ho et al. 2004), werden diese Stoffe durch  $\text{KMnO}_4$  dagegen nur um etwa 10 % reduziert.

#### 2.4.4 Kaliumferrat

Eisen(VI)-Verbindungen sind sehr unbeständig, deshalb ist Ferrat als Chemikalie nicht käuflich zu erwerben und muss vor Ort aus einer Eisen(III)-Spezies (Eisen(III)-Chlorid bzw. -Nitrat) unter Verwendung von Chlor bzw. Hypochlorit als Oxidationsmittel hergestellt werden (Thompson et al. 1951).

Das sechswertige Eisen im Kaliumferrat ( $K_2FeO_4$ ) hat verglichen mit anderen Oxidationsmitteln ein sehr hohes Standardpotenzial. Die Oxidation wird durch niedrige pH-Werte begünstigt:



Bei der Oxidation entsteht  $Fe^{3+}$ , welches potenziell in einer anschließenden Flockung als Flockungsmittel wirken kann. Die Oxidation schwefel- bzw. stickstoffhaltiger Stoffe (Schwefelwasserstoff, Thioharnstoff, Thioacetamin und Thiocyanat) bei pH 9 verläuft im Bereich von wenigen Sekunden bis Minuten. Die Kinetik der Reaktion lässt sich mit Ansätzen erster Ordnung beschreiben (Sharma 2004).

In der Wasseraufbereitung werden Ferrate bisher kaum verwendet. In jüngerer Zeit finden sich jedoch in der Fachliteratur vermehrt Arbeiten, die sich mit potenziellen Anwendungsmöglichkeiten dieses Oxidationsmittels, insbesondere für die Oxidation von Einzelstoffen, beschäftigen. Bei Untersuchungen von Yuan et al. (2006) zum photokatalytischen Abbau von Microcystin-LR ließ sich die Abbaurate durch Dosierung von Ferrat deutlich erhöhen, zur Oxidation von Methylisoborneol erwies sich Ferrat als ungeeignet (Liang et al. 2006). Lee et al. (2005) bestimmten die Reaktionskonstanten für die Oxidation endokriner phenolischer Stoffe durch Ferrat und kamen zu dem Schluss, dass Ferrat verglichen mit Ozon zwar ein mildes Oxidationsmittel für substituierte Phenole, aber durchaus geeignet ist, die Stoffe in der Wasseraufbereitung effizient zu entfernen. Die Koagulation von Algenzellen ließ sich in Versuchen von Ma und Liu (2002) durch die Dosierung von Kaliumferrat deutlich verbessern. Mikroskopische Untersuchungen der verwendeten Scenedesmus- und Chlorococoum-Algen zeigten, dass es zur vollständigen Zerstörung der Zellen mit einer damit verbundenen Abgabe intrazellulärer organischer Stoffe ins Wasser kam. Die verbesserte Koagulation führten die Autoren auf die Wirkung dieser IOM als Flockungshilfsmittel zurück. Welchen Anteil das zusätzliche  $Fe^{3+}$ , das durch die Reduktion des Ferrates entsteht, an der Verbesserung des Flockungsergebnisses hatte, blieb unberücksichtigt. Die vollständige Lysis der Algenzellen durch eine Voroxidation ist durchaus kritisch zu sehen, da hierbei potenziell toxische Stoffe (Microcystine) ins Wasser abgegeben werden.

Ferrate sind in Deutschland laut der Liste des Umweltbundesamtes gemäß § 11 TrinkwV für die Trinkwasseraufbereitung nicht zugelassen. Problematisch ist im Zusammenhang mit der Herstellung der Ferrate sicherlich das Erreichen entsprechender Reinheiten und eventuelle Restgehalte an Chlor, das für die Oxidation von Wasserinhaltsstoffen nicht zugelassen ist.

### 2.4.5 Natriumperoxodisulfat

Natriumperoxodisulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), ein Salz der Perschwefelsäure, ist ein starkes Oxidationsmittel. Es wird vor allem in der Industrie als Bleichmittel und zur Oberflächenbehandlung von Metallen eingesetzt. Weitere Anwendungen für  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  sind die Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe in der TOC-Analytik und die Herstellung von Chlordioxid aus Natriumchlorit bei der Desinfektion von Schwimmbeckenwasser (Küke 2005). In der Humanmedizin haben Untersuchungen zur Strahlentherapie bestimmter Tumore gezeigt, dass Natriumperoxodisulfat durch eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes im Gewebe das Tumorwachstum effektiv hemmen kann (Bache et al. 2004).

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation durch Peroxodisulfat ist das Aufbrechen der Peroxobindung. Es entstehen zwei  $\text{SO}_4^-$ -Radikale, die durch Elektronenaufnahme zu zwei Sulfat-Ionen reduziert werden:



Obwohl Peroxodisulfat zu den stärksten Oxidationsmitteln überhaupt zählt (das Standardpotenzial für die Reduktion von  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  in Gleichung 28 beträgt +2,18 V), ist es bei Raumtemperatur sehr stabil. Erst bei Temperaturen über 50 °C setzt eine merkliche Oxidationswirkung ein. Peroxodisulfat ist laut der Liste nach § 11 TrinkwV (Umweltbundesamt 2005) für die Trinkwasseraufbereitung zugelassen. Die maximale Zugabemenge beträgt 20 mg/L, im behandelten Wasser dürfen maximal 0,1 mg/L nachweisbar sein.

Die Verwendung von Peroxodisulfat in der Trinkwasseraufbereitung ist, mit Ausnahme der Herstellung von Chlordioxid, in der Literatur nicht dokumentiert. Im Abwasserbereich wurde der AOX-Abbau mit Peroxodisulfat untersucht (Liebau et al. 1994). Bei Raumtemperatur konnte der photochemische Abbau von p-Chlorphenol in alkalischer Lösung durch Zugabe von Peroxodisulfat leicht beschleunigt werden. Bei hoher Temperatur (90 °C) wurde in einem industriellen Abwasser bei Dosierung von 100 mmol/L Peroxodisulfat eine Reduktion des AOX von 108 mg/L auf 42 mg/L beobachtet.

## 2.5 Adsorptive Entfernung von NOM

### 2.5.1 Grundlagen der Adsorption

Unter Adsorption (lat.: *adsorbere* = ansaugen) versteht man allgemein die Anlagerung von Molekülen aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an eine andere, feste oder flüssige, Phase. Ursache für den phasenüberschreitenden Stofftransport sind Konzentrationsgradienten. Als Mechanismen für die Anreicherung an der Zielphase sind analog zu den Mechanismen der Koagulation Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Wechselwirkungen anzuführen. Bei ersterem Vorgang spricht man auch von Physisorption. Die Bindungsenergie hierbei ist mit < 50 KJ/mol schwach im Vergleich zur Chemisorption (60 bis

450 KJ/mol), bei der die Adsorption auf einer chemische Bindung mit Elektronentransfer oder Elektronenpaarbindung beruht (Sontheimer et al. 1985).

Für die Charakterisierung von Adsorptionsprozessen sind einerseits die Lage des Gleichgewichtes und weiterhin die Kinetik der Adsorption wichtig. Zur mathematischen Beschreibung des Gleichgewichtes hat sich für die meisten praktischen Anwendungsfälle der empirische Ansatz von Freundlich (1906) bewährt (Gleichung 29):

$$q = K_F \cdot c^n \quad (29)$$

Die Beladung  $q$  eines Sorptivs ist danach abhängig von der Konzentration  $c$  in der Flüssigphase. Der Freundlich-Exponent  $n$  kann als Maß für die Heterogenität der Adsorbensoberfläche angesehen werden, während der Freundlich-Koeffizient  $K_F$  die Adsorbierbarkeit des Sorptivs beschreibt. Bei der Adsorption von Mehrstoffgemischen erfolgt eine Aufteilung in mehrere (möglichst wenige) Fraktionen, denen jeweils ein  $K_F$ - und  $n$ -Wert zugewiesen wird. Durch Anpassung der Parameter  $K_F$  und  $n$  lassen sich experimentell ermittelte Daten damit gut beschreiben, wobei zu beachten ist, dass der Freundlich-Ansatz aufgrund der Potenzfunktion bei Erreichen der maximalen Beladungskapazität des Adsorbens fehlerhaft ist. Bei weitergehenden Modellen zur Beschreibung des Gleichgewichtes werden spezielle Adsorptionsmechanismen zu Grunde gelegt. Die Oberflächenkomplexmodelle gehen von Komplexbildungsreaktionen von Oberflächengruppen des Adsorbens mit dem Sorptiv aus und gestatten eine, verglichen mit dem Freundlich-Ansatz, detaillierte und weniger eingeschränkte Beschreibung des Gleichgewichtes (Evanko und Dzombrak 1999).

Für die technische Auslegung von Adsorbern ist neben dem Adsorptionsgleichgewicht die Kinetik des Vorganges von großer Bedeutung. Die Geschwindigkeit des Stoffübergangs ist von vielen Einflussgrößen abhängig. Randbedingungen wie pH-Wert, Korngröße des Adsorbens, Molekülgröße des Sorptivs und Temperatur können sich sehr stark auf die Kinetik auswirken. Der Transport ans Adsorbenskorn heran und in die Mikroporen hinein sind Diffusionsprozesse. Es lassen sich äußerer (Filmdiffusion) und innerer Stofftransport (Korndiffusion) unterscheiden. Die tatsächliche Haftung des Sorptivs an der Adsorbensoberfläche verläuft im Vergleich zu den Transportvorgängen sehr schnell (Sontheimer et al. 1985). Unter der Annahme eines quasistationären Vorganges lässt sich der Stoffstrom  $\dot{n}_L$  der Filmdiffusion nach dem ersten Fick'schen Gesetz beschreiben:

$$\dot{n}_L = D_L \cdot \frac{dc}{d\delta} \quad (30)$$

Für das Konzentrationsgefälle in der Grenzschicht nimmt man vereinfachend einen linearen Verlauf an. Mit

$$\beta_L = \frac{D_L}{\delta} \quad (31)$$

kann Gleichung 30 dann wie folgt verändert werden:

$$\dot{n}_L = \beta_L \cdot (c(t) - c^*(t)) \quad (32)$$

Setzt man Gleichung 32 in die differenzielle Massenbilanz (Gleichung 33) für das geschlossene System ein, erhält man einen Ausdruck, der den zeitlichen Konzentrationsverlauf in der Lösung beschreibt (Gleichung 34).

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{m}{L} \cdot \frac{dq(t)}{dt} \quad (33)$$

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{m}{L} \cdot a_s \cdot \beta_L \cdot (c(t) - c^*(t)) \quad (34)$$

mit:  $a_s$  als massenbezogene äußere Oberfläche [ $m^2/g$ ]

$\beta_L$  kann experimentell über die Konzentrationsabnahme zu Beginn eines Batchversuches bestimmt werden (Sontheimer et al. 1985).

Für den Weitertransport der Sorptivmoleküle in die Mikroporen des Adsorbens existieren die Modellvorstellungen der Porendiffusion (Diffusion im Porenwasser) und der Oberflächendiffusion (Wanderung der Moleküle im adsorbierten Zustand entlang der Porenoberfläche). Das Oberflächendiffusionsmodell lässt sich mit einem linearisierten Ansatz vereinfachen (LDF- linear driving force), indem man eine sehr dünnen Film am Kornrand annimmt, in dem die Randbeladung  $q^*$  linear auf die Durchschnittsbeladung  $\bar{q}$  absinkt.

$$\dot{n}_k = \rho_p \cdot \beta_k \cdot (q^* - \bar{q}) \quad (35)$$

Dadurch lässt sich eine vereinfachte Differenzialgleichung für den Transport aufstellen, deren Lösung numerisch ermittelt werden kann:

$$\frac{d\bar{q}(t)}{dt} = -\rho_p \cdot a_s \cdot \beta_k \cdot (q^*(t) - \bar{q}(t)) \quad (36)$$

## 2.5.2 Adsorption organischer Stoffe an Granuliertem Eisenhydroxid

Granuliertes Eisenhydroxid (GEH) wurde Anfang der 1990er Jahre an der Technischen Universität Berlin für die Arsenentfernung entwickelt und findet dafür inzwischen weltweit Anwendung. Schon bei den ersten Untersuchungen stellte sich heraus, dass gelöste organische Stoffe konkurrierend adsorbieren (Driehaus 1994). Daraus entstand die Idee, GEH auch zur Entfernung bzw. Verringerung des DOC in der Trinkwasseraufbereitung einzusetzen. Die Gleichgewichtsbeladungen von organischen Stoffen an GEH sind verglichen mit Aktivkohle zwar geringer, eine mögliche mehrmalige in-situ-Regeneration des

Adsorbens könnte diesen Nachteil jedoch aufwiegen. Im Folgenden werden die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen zur Adsorption organischer Stoffe an GEH kurz dargestellt:

Teermann (2000) untersuchte das Adsorptionsverhalten niedermolekularer Carbonsäuren und Fulvinsäuren an den Eisenoxidmodifikationen Akaganeit (GEH) und Goethit. Die erreichbaren Adsorptionskapazitäten waren beim GEH deutlich höher. Erste Versuche zum Regenerationsverhalten des Adsorbens waren vielversprechend. Die Desorption von Fulvinsäuren (aus Huminsäure-Natriumsalzen der Firma Roth und Sigma Aldrich gewonnen) gelang durch pH-Wert-Anhebung nahezu vollständig. Eine oxidative Regeneration mit  $H_2O_2$  war ebenfalls möglich; die Regenerationswirkung von Ozon war, wahrscheinlich wegen des langsamen Stoffübergangs und der damit verbundenen eingeschränkten Fähigkeit, in die Mikroporen des Adsorbens zu gelangen, vergleichsweise gering.

Kornmüller et al. (2002) untersuchten die Adsorption von Reaktivfarbstoffen aus Textilabwässern an GEH. Es zeigten sich Unterschiede im Adsorptionsverhalten der einzelnen Farbstoffe, die auf die Struktur der Stoffe (funktionelle Gruppen als potenzielle Sorptionsstellen) zurückgeführt werden konnten. Eine Regeneration des Adsorbens mit  $H_2O_2$  war prinzipiell erfolgreich; höhere Temperaturen beschleunigten den Prozess erheblich. Bei realen Färbereiabwässern mit hohen Gehalten an Tensiden und Salzen waren jedoch deutliche Kapazitätsverluste in den Wiederbeladungszyklen festzustellen (Beier 2004).

Aufbauend auf den Untersuchungen von Teermann beschäftigte sich Genz (2005) mit der Adsorption von natürlichen organischen Stoffen an GEH. Er stellte fest, dass niedermolekulare Neutralstoffe und unpolare Moleküle nicht adsorbierbar sind. Die untersuchten NOM aus Grundwasser verhielten sich hinsichtlich Gleichgewichtslage und Kinetik sehr heterogen. Natürliche Huminstoffe (Suwannee-River-NOM; SR-NOM) wiesen eine extrem langsame Adsorptionskinetik auf. Zurückgeführt wurde dies auf sterische Probleme beim Transport der Stoffe in die Mikroporen. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, dass die Molekülgröße des Sorptivs für eine wirtschaftliche Kinetik deutlich kleiner als die GEH-Poren (97 % < 4,5 nm) sein sollte.

Im Gegensatz zur Aktivkohle, bei der eine Wiedergewinnung von Adsorptionskapazität nur durch thermische Regeneration außerhalb des Filterbettes erfolgen kann, sind die adsorbierten organischen Stoffe durch Dosierung von Chemikalien wieder vom GEH ablösbar. Eine Möglichkeit dafür stellt die Anhebung des pH-Wertes mit NaOH dar. Dadurch wird die Oberflächenladung des Eisens so weit erniedrigt, dass es zur Ablösung der Organika kommt. Andererseits kann oxidativ durch  $H_2O_2$  eine gezielte Oxidation der organischen Stoffe an der Eisenoberfläche erfolgen. Je nach pH-Wert kommt es hier zur Bildung von Radikalen analog der Oxidation nach Fenton. Die technische Umsetzung kann in zyklischer Fahrweise erfolgen: Mehrere GEH-Adsorber werden parallel betrieben. Bei Erreichen entsprechender Durchbruchkonzentrationen wird auf einen Paralleladsorber umgeschaltet und der beladene Adsorber regeneriert. Bei den Regenerationsversuchen von Genz (2005) wurden je nach verwendeten NOM unterschiedlich hohe Kapazitätsverluste verzeichnet. Diese lagen bei SR-NOM bei etwa 10 % nach der 7. Beladung, wohingegen bei

Berliner Grundwasser schon nach 4. Beladung nur noch 70 % der ursprünglichen Beladungskapazität zur Verfügung standen (Regeneration mit  $H_2O_2$ ). Die Ursachen für die Unterschiede zwischen diesen - prinzipiell ähnlichen - Adsorptiven konnten nicht aufgeklärt werden.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Verwendete Rohwässer

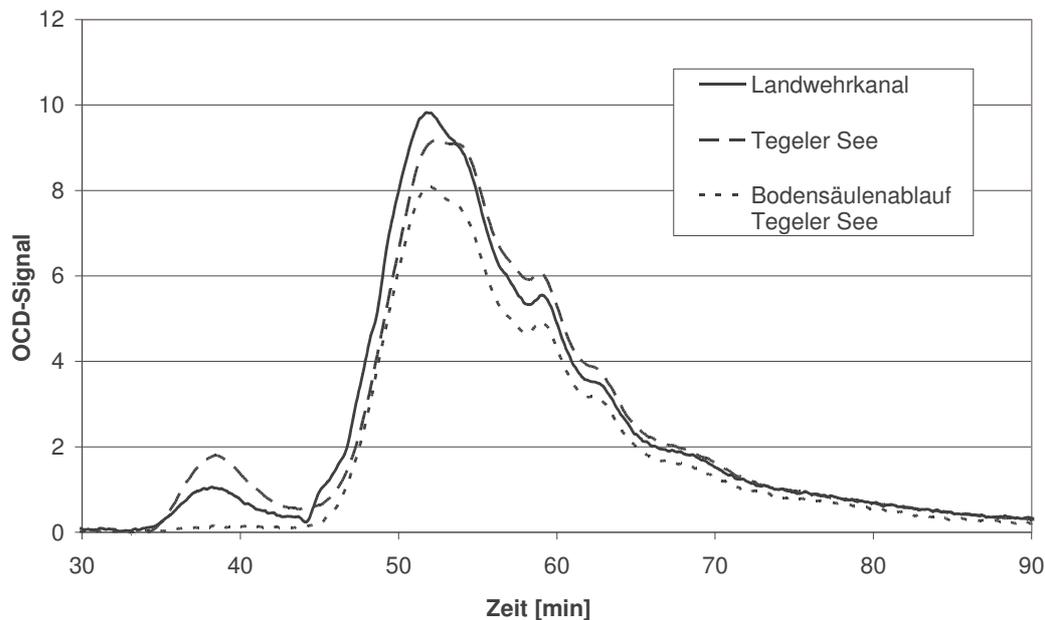
#### 3.1.1 Oberflächenwässer

An das für die Versuche zu verwendende Rohwasser stellten sich spezifische Anforderungen. Unter Beachtung der Zielstellung sollte es sich in erster Linie um ein eutrophes Wasser mit entsprechend hoher Partikelzahl (erfasst als Trübung) handeln. Weiterhin sollte der Gehalt an gelösten organischen Stoffen "erhöht" sein. Hiermit sind DOC-Konzentrationen größer 5 mg/L gemeint. Weiterhin war wichtig, eine für eutrophe Wässer charakteristische DOC-Zusammensetzung vorliegen zu haben. Der DOC sollte erhöhte Gehalte an Polysacchariden aufweisen, die als Stoffwechselprodukte von den Algen an das Wasser abgegeben werden. Weiterhin sollte das Wasser möglichst keinen oder nur einen geringen Klarwasseranteil (gereinigtes Abwasser – Kläranlagenablauf) aufweisen, da die darin enthaltenen organischen Stoffe sich bei der Flockung deutlich anders verhalten (Narkis und Rebhun 1997). Die Partikel in solchen Wässern sind in der Regel schlechter "flockbar".

Um ein geeignetes Rohwasser sowohl für die Flockungs- als auch die Adsorptionsversuche zu finden, wurden in der Anfangsphase des Projektes verschiedene Oberflächengewässer im Berliner Raum beprobt und Daten vom Senat für Stadtentwicklung und Umweltschutz Berlin ausgewertet. Im Ergebnis dieser Auswertung wurde entschieden, für die Flockungsversuche Wasser vom Landwehrkanal (LWK) zu nutzen, einem nahe der TU Berlin gelegenen eutrophen Gewässer. Der Anteil von anthropogenem DOC in Form von Klarlauf (gereinigtem Abwasser) ist beim Landwehrkanalwasser verglichen mit anderen Oberflächenwässern in Berlin gering. Die DOC-Konzentrationen dieses Wassers liegen im Jahresverlauf zwischen 6 und 8 mg/L, die Trübung als Maß für die Partikelzahl zwischen 5 und 10 NTU. Im Jahresverlauf sind im Frühjahr (April bis Mai) und im Spätsommer (Ende August bis September) Algenmassenentwicklungen zu beobachten (Chlorophyll a – Konzentrationen bis 100 µg/L). Weitere Rohwasserdaten sind im Anhang 10.2 dargestellt.

Für die Adsorptionsversuche wurde neben LWK-Wasser zusätzlich Wasser vom Tegeler See verwendet, da sich damit die Möglichkeit bot, den Einfluss der Polysaccharid-Fraktion auf das Adsorptionsverhalten genauer zu untersuchen. Es wurde zum einen unbehandeltes Tegeler See - Wasser verwendet. Der DOC-Gehalt war vergleichbar mit dem des Landwehrkanal-Wassers, der Polysaccharid-Anteil am DOC war jedoch etwas höher (Bild 3.1). Zum anderen konnte vorbehandeltes Tegeler See - Wasser genutzt werden. Durch eine Bodenpassage in Bodensäulen mit einer Verweilzeit von 5 Tagen fanden sich im Ablauf der Säulen aufgrund biologischer Aktivität fast keine Polysaccharide mehr. Die anderen DOC-Fractionen wurden hingegen nur geringfügig reduziert. Der pH-Wert beider Oberflächenwässer lag zwischen 7,8 und 8,2.

Um grobe Partikel und größere Zellverbände abzutrennen, wurden alle Oberflächenwässer für die Versuche zur Voroxidation mikrosiebt ( $30\ \mu\text{m}$ ). Für die Versuche zur Adsorption wurden die Wässer zusätzlich filtriert ( $0,45\ \mu\text{m}$  Membranfilter).



**Bild 3.1:** LC-OCD-Chromatogramm vom Landwehrkanalwasser, Tegeler See und Bodensäulenablauf

Die grundsätzliche Problematik bei Versuchen mit Oberflächenwässern besteht in der Veränderung der Zusammensetzung dieser Wässer im jahreszeitlichen Verlauf. In der Sommerperiode kommt es in den Gewässern durch Temperaturanstieg und erhöhten Lichtdargebot zu verstärktem Algenwachstum. Partikelanzahl und Trübung nehmen stark zu. Der DOC erhöht sich in den Sommermonaten um etwa  $0,5\ \text{mg/L}$ , eine Veränderung der DOC-Zusammensetzung im LC-OCD-Chromatogramm ist allerdings nur in geringem Maße zu beobachten: Der Polysaccharid-Peak steigt minimal an, die anderen Fraktionen bleiben nahezu unverändert. Die Flockungseigenschaften des Wassers verschlechtern sich bei Algenwachstum jedoch gravierend.

Aus diesem Grund wurde bei den Versuchen zusätzlich zum Oberflächenwasser mit Modellwasser gearbeitet. Anhand dieses Wassers war es möglich, den Einfluss der unterschiedlichen NOM-Fraktionen auf Koagulation und Adsorption systematisch und reproduzierbar zu untersuchen.

### 3.1.2 Modellwässer

Für die Voroxidations- und Flockungsversuche wurden Huminstoff- und Polysaccharid-Modellwässer folgender Zusammensetzung hergestellt:

- Kaolin (Sigma-Aldrich) als Modellpartikel, 10-15 mg/L – ergab eine Rohwassertrübung von 10-15 NTU
- Suwannee-River-NOM bzw. Algen-NOM
- $\text{CaCl}_2$ , 2 mmol/L
- Boratpuffer (Boraxlösung: 12,37 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 4 g/L NaOH); mit NaOH und HCl auf pH 8 eingestellt
- v. e. Wasser

Um eine sehr feine Verteilung der Kaolin-Partikel im Wasser zu gewährleisten und eine "Verklumpung" zu verhindern, wurde das Kaolin im Ultraschall-Bad suspendiert. Eine Calcium-Konzentration von 2 mmol/L hatte sich in eigenen Vorversuchen als ausreichend für die Ozonung herausgestellt (siehe auch Dowbiggin und Singer (1989)). Für die Adsorptionsversuche wurden keine Kaolin-Partikel und kein  $\text{CaCl}_2$  zugegeben. Abweichend erfolgte bei diesem Wasser die pH-Wert-Einstellung über einen Hydrogencarbonat-Puffer. Die Leitfähigkeit dieser Wässer wurde mit NaCl auf 700  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eingestellt.

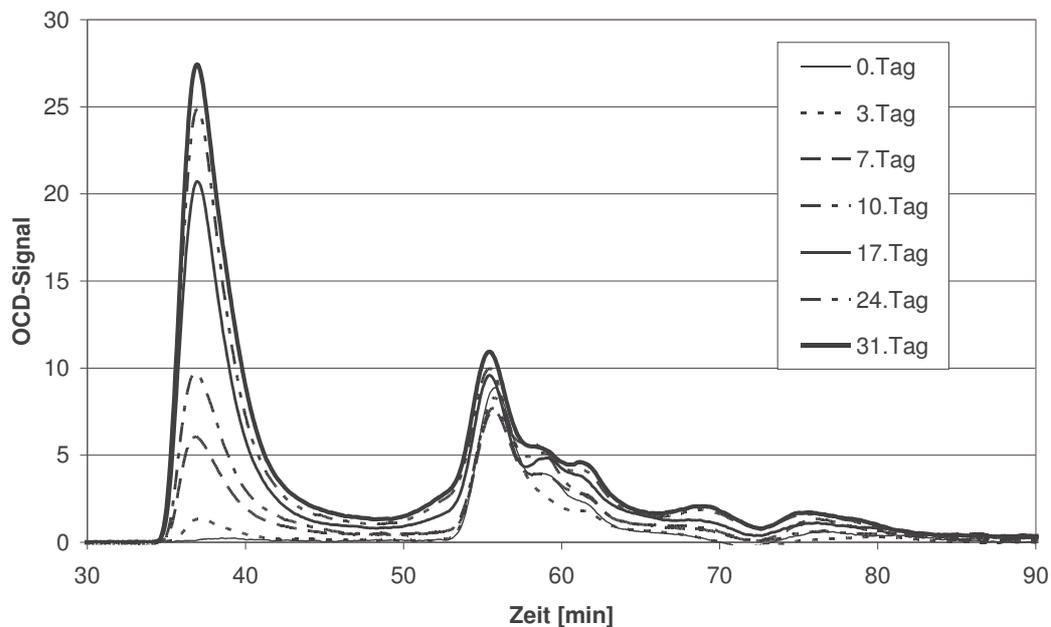
Suwannee-River-NOM (SR-NOM) wird als Standard für Huminstoffe bei sehr vielen Untersuchungen verwendet. Es wird durch Umkehrosiose am Suwannee-River (Georgia; USA) gewonnen, der weitgehend frei von anthropogenen Beeinflussungen ist. Der DOC des Flusses liegt zwischen 25 und 75 mg/L und setzt sich hauptsächlich aus Fulvin- und Huminsäuren zusammen. SR-NOM sind hinsichtlich Molekülgröße, Molekulargewichtsverteilung und Gehalt an funktionellen Gruppen charakteristisch für die Zusammensetzung der NOM der meisten Flüsse der USA (Malcolm et al. 1994). Für das Erreichen eines DOC von 5 mg/L wurden 14 mg/L SR-NOM eingewogen.

Die algenbürtigen NOM für das Polysaccharid-Modellwasser wurden aus Algenkulturen gewonnen. Hierzu wurden Vorversuche mit der Grünalge *Desmodesmus subspicatus* und der Blaualge *Microcystis aeruginosa* durchgeführt, um herauszufinden, welche Alge besonders viele extrazelluläre Stoffe produziert. Die verwendete Grünalge setzte im Gegensatz zur *Microcystis*-Kultur nur sehr geringe Mengen an extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) frei, so dass die Versuche damit nicht weitergeführt wurden. Die Kultivierung von *Microcystis aeruginosa* erfolgte in 20-Liter-Batchansätzen mit entsprechendem Nährmedium (Zehnder und Gorham 1960). Die Ansätze wurden im Hell/Dunkel-Rhythmus (16h/8h) mit 6 Leuchtstofflampen (Osram Biolux, 18 W) bei ständiger Belüftung und konstanter Temperatur von 20 °C kultiviert (Bild 3.2). In regelmäßigen Abständen wurden Algenzellzahl und DOC-Zusammensetzung (LC-OCD) bestimmt. Die Entwicklung der DOC-Zusammensetzung der *Microcystis*-Kultur mit zunehmendem Kulturalter ist in Bild 3.3 dargestellt. Man erkennt, dass durch die Algen über die gesamte Wachstumsphase und speziell kurz vor dem Absterben der Batch-Kultur durch Lysis erhebliche Mengen an EPS freigesetzt werden. Hier wurde im Algenansatz ein DOC von 15 mg/L erreicht. Im LC-OCD-Chromatogramm wird deutlich, dass es sich ausschließlich um hochmolekulare Stoffe handelt. Der komplette Ansatz wurde anschließend filtriert (Druckfiltration mit Membranfilter; 0,45  $\mu\text{m}$ ) und das Filtratwasser für die Herstellung der

Modellwasser verwendet. Durch Verdünnung konnte die gewünschte DOC-Konzentration eingestellt werden.

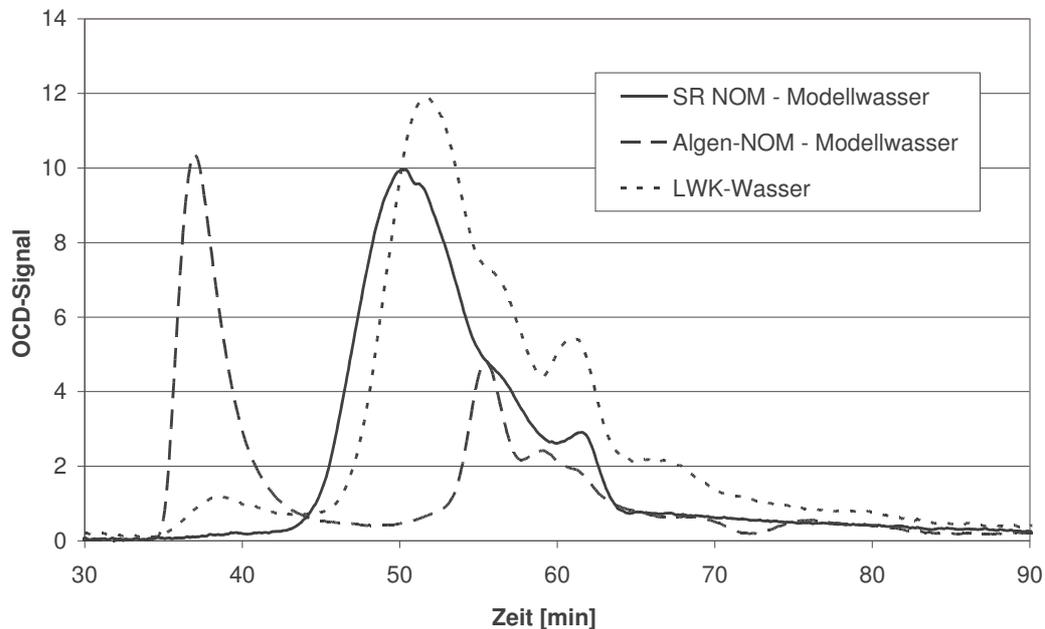


**Bild 3.2:** Algenkultivierung unter klimatisierten Bedingungen; Links: neu beimpfter Ansatz; Rechts: Ansatz am Ende der stationären Phase der Wachstumskurve der Algen (30 Tage) kurz vor der Filtration



**Bild 3.3:** Veränderung der DOC-Zusammensetzung einer Kultur von *Microcystis aeruginosa* mit zunehmendem Kulturalter

Bild 3.4 zeigt exemplarisch die Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung des DOC bei den verwendeten Rohwässern.



**Bild 3.4:** LC-OCD-Chromatogramme der verwendeten Rohwässer

Im Gegensatz zu den Algen-NOM enthält SR-NOM keine Polysaccharide, da aufgrund der langen Aufenthaltszeit des Wassers im Suwannee-River der Humifizierungsprozess der Organika weitgehend fortgeschritten ist (siehe Tabelle 3.1). Mit den beiden unterschiedlichen Modell-NOM sind damit Untersuchungen zum Einfluss der beiden wichtigen DOC-Fractionen Polysaccharide sowie Huminstoffe möglich.

**Tab. 3.1:** Quantitative Zusammensetzung des DOC der untersuchten Wässer (Anteile angegeben in Prozent des chromatographierbaren DOC)

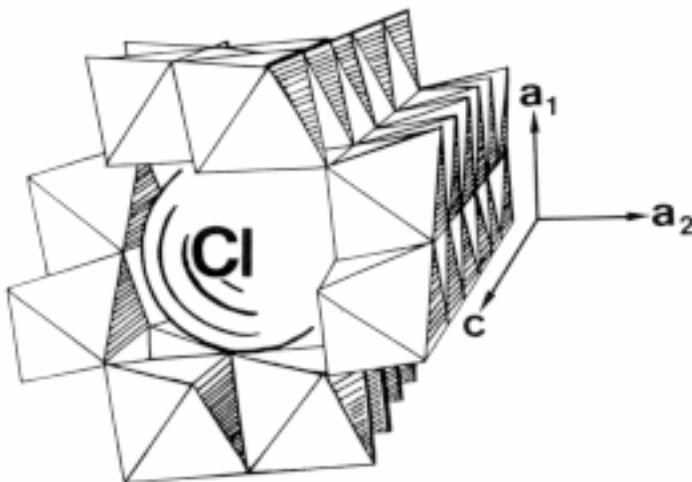
DOC-Fraktion	SR-NOM	Algen-NOM	Landwehrkanal	Tegeler See	Bodensäulenfiltrat Tegeler See
Polysaccharide	0	50	4	8	1
Huminstoffe	65	33*	50	43	51
Huminstoff-Hydrolysate	21		19	23	22
niedermolekulare Säuren	2	0	2	1	2
amphiphile Stoffe	12	16	24	24	25

\*) hier wurde aufgrund der "untypischen" Zusammensetzung dieses Wassers (kein typischer Huminstoffpeak) nicht zwischen Huminstoffen und Huminstoff-Hydrolysaten differenziert

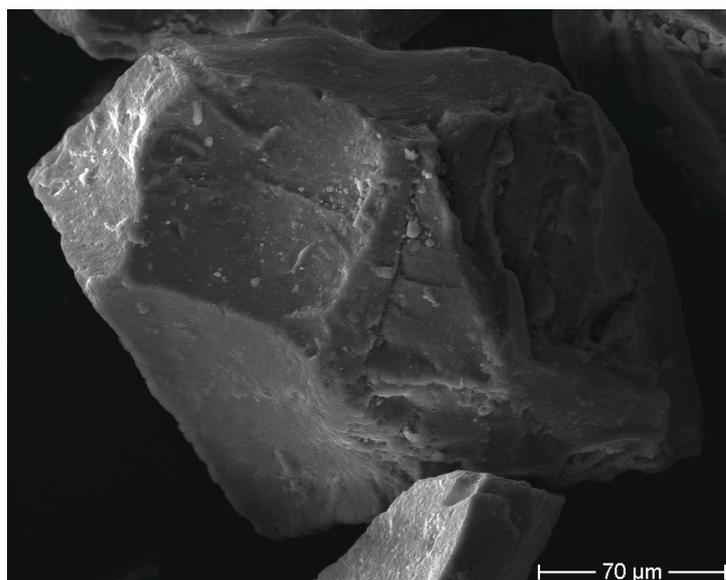
### 3.2 GEH als Adsorbens

Beim GEH handelt es sich um die synthetisch hergestellte Eisenmodifikation Akaganeit, die auch als  $\beta$ -FeOOH bezeichnet wird. In der Natur kommt diese Spezies selten vor; erstmals wurde sie in der japanischen Mine Akaganè gefunden (Mackay 1962), woher auch ihr Name stammt. Weitere bekannte Eisenoxidmodifikationen sind Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Goethit ( $\alpha$ -FeOOH). Beide Formen sind in der Natur ungleich häufiger anzutreffen als Akaganeit.

Die Gitterstruktur des Akaganeits ist in Bild 3.5 schematisch dargestellt. 8 Doppelketten aus Fe(OOH)<sub>6</sub>-Oktaedern bilden eine röhrenartige Struktur, die in ihrem Innern durch Chloridionen stabilisiert wird. Die Querschnittsfläche dieses Tunnels beträgt 0,25 nm<sup>2</sup>. Insbesondere die im Vergleich zu den anderen Eisenmodifikationen hohe Oberfläche (siehe Tab. 3.2) macht das Akaganeit als Adsorbens interessant. Der Prozess der Adsorption an GEH ist stark pH-abhängig. Mit steigendem pH-Wert wird die Adsorbensoberfläche zunehmend negativer. Die Adsorptionskapazität für negativ geladene Adsorbentia, wie etwa die in natürlichen Wässern vorkommenden natürlichen organischen Stoffe, nimmt ab. Der Ladungsnullpunkt befindet sich bei ca. pH 8. Dem Einsatz des Adsorbens bei sehr niedrigen pH-Werten sind Grenzen gesetzt: Bei pH < 3 beginnt die Auflösung des Materials. Bild 3.6 zeigt die REM-Aufnahme eines GEH-Kornes.



**Bild 3.5:** Gitterstruktur von Akaganeit; aus Cornell und Schwertmann (1996)



**Bild 3.6:** REM-Aufnahme eines GEH-Korns (Quelle: Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der TU Berlin)

**Tab. 3.2:** Eigenschaften von GEH

Korngröße	0,32 bis 2 mm
BET Oberfläche	280 m <sup>2</sup> /g (Driehaus 1994) 179 m <sup>2</sup> /g gemahlen (Teermann 2000)
Porosität der Granulatkörner	0,72 bis 0,77
Schüttdichte (feucht)	1,25 kg/L
Wassergehalt	50 - 60 %
Ladungsnulldpunkt (pH <sub>PZC</sub> )	pH 7,5 (Driehaus 1994) pH 8,2 (Teermann 2000)
Fe-Gehalt	0,62 bis 0,64 g/g TS (Herstellerangabe)
Porengröße	< 10 nm (Teermann 2000) < 4,5 nm (Steiner 2004)

### 3.3 Adsorptive

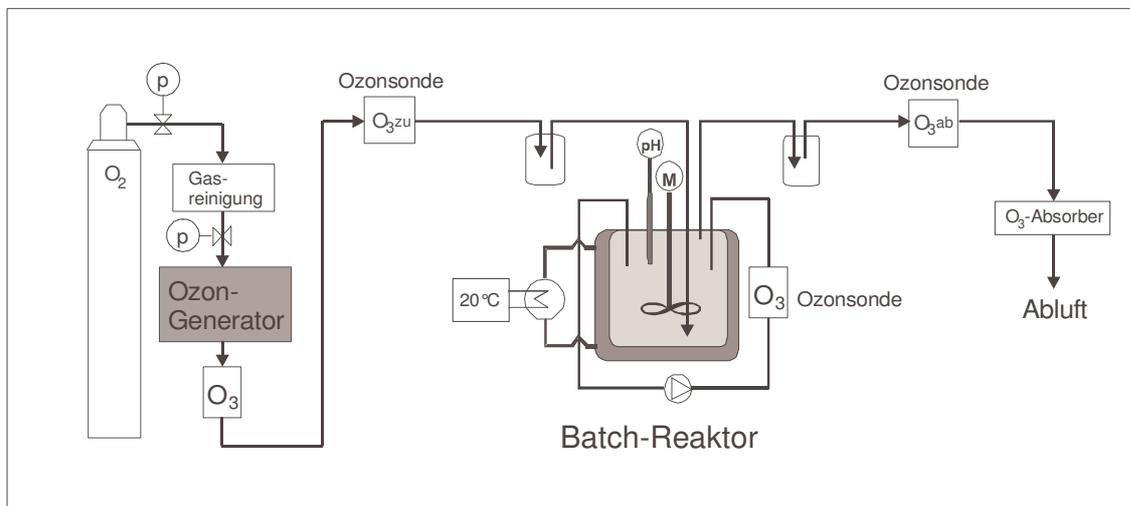
Neben den in den Oberflächenwässern vorhandenen und den in den Algenansätzen produzierten organischen Stoffen wurde als Adsorptiv SR-NOM (siehe Abschnitt 3.1.2) verwendet. Bezogen wurde es über die "International Humic Substances Society" (IHSS) aus Minnesota (USA).

### 3.4 Experimentelles

#### 3.4.1 Versuche zur Voroxidation

##### Vorozonung

Die Vorozonung erfolgte im so genannten Semi-Batch-Reaktor. Dabei handelte es sich hinsichtlich der Flüssigphase (Rohwasser) um einen Batch-Reaktor, hinsichtlich der Gasphase (Ozon im Sauerstoffstrom) um einen Durchlaufreaktor. In den Experimenten wurden Wasservolumina zwischen 1 und 2 L über die Versuchsdauer von einem konstanten Strom Ozongas durchströmt. Der Aufbau des verwendeten Ozonierungsreaktors ist dem Bild 3.7 zu entnehmen.



**Bild 3.7:** Semi-Batch-Reaktor für die Vorozonungsversuche

Das Ozon wurde mit einem Ozon-Generator der Firma Sorbios (Typ GSG 001.2) aus Sauerstoff erzeugt und mit einem Volumenstrom von 35 L/h durch eine gelochte Dosierschleife in den auf 20 °C thermostatisierten 2 Liter-Reaktor geleitet. Zur Dispergierung der Ozongasblasen war der Reaktor mit drei Statoren und einem Blattrührer versehen. Die Rührergeschwindigkeit während der Versuche betrug  $1200 \text{ min}^{-1}$ . Die Konzentration des gasförmigen Ozons wurde sowohl im Zugas- als auch im Abgasstrom photometrisch bestimmt (BMT 964 Ozone Analyzer). Die Messung des in der Flüssigphase vorliegenden

Ozons erfolgte in einem separaten Kreislauf elektrochemisch durch eine Ozonsonde (Fa. Orbisphere). Alle Daten (Ozonwerte, pH-Wert) wurden durch eine Computersoftware im Abstand von 10 Sekunden aufgezeichnet. Damit war eine Bestimmung der Ozonzehrung über die Versuchsdauer möglich. Das Rest-Ozon im Abgasstrom wurde im O<sub>3</sub>-Absorber katalytisch an Metalloxiden zersetzt. Für die sich anschließenden Flockungsversuche wurde der Reaktorinhalt ins Flockungsbehältnis (siehe Abschnitt 3.4.2) überführt.

#### Andere Oxidationsmittel

Von den weiteren Oxidationsmitteln H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fa. Roth, 30%ig, p.A.), KMnO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (beides Fa. Merck, p.A.) wurden für die Versuche Stammlösungen hergestellt. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde dafür im Verhältnis 1:50 verdünnt, beim KMnO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> betrug die Konzentration dieser Lösung jeweils 1 g/L. Die Voroxidation erfolgte direkt im Flockungsbehältnis (siehe Abschnitt 3.4.2). Nach Dosierung des Oxidationsmittels zum Rohwasser wurde bei Rührerdrehzahlen zwischen 50 und 200 min<sup>-1</sup> für 5 bis 30 min oxidiert. Anschließend erfolgte die Flockung mit FeCl<sub>3</sub>.

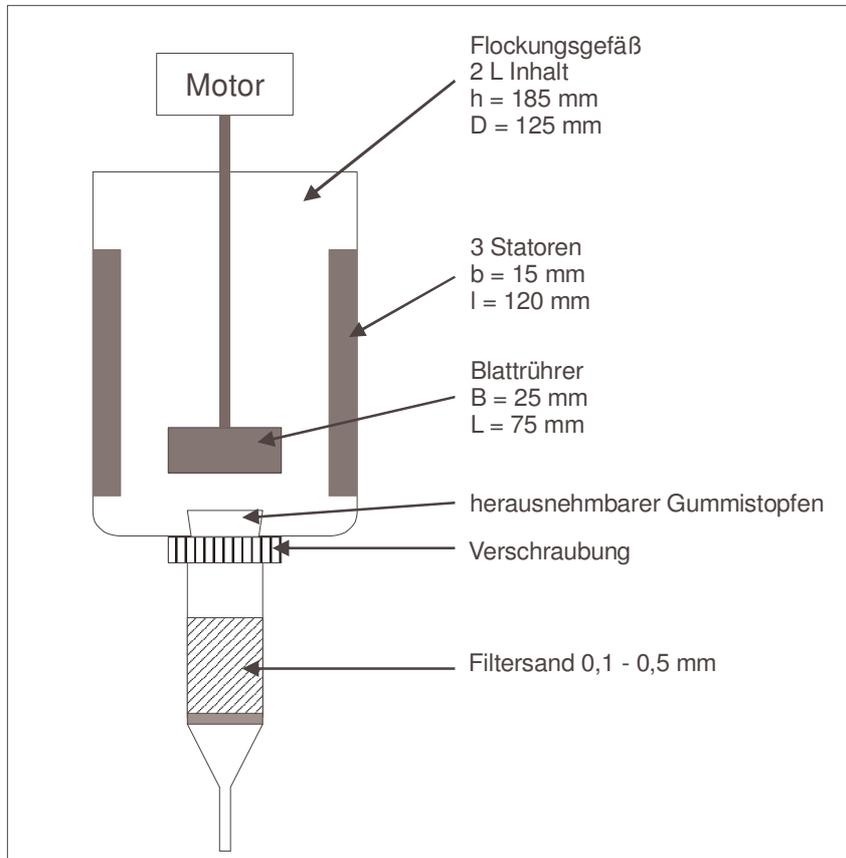
### **3.4.2 Flockungstests**

Die Versuche zur Flockung in Kombination mit der Flockenabtrennung durch Sandfiltration wurden in Anlehnung an das DVGW-Arbeitsblatt W 218 durchgeführt (DVGW 1998). Der Versuchsaufbau ist in Bild 3.8 dargestellt. Die Flockenfiltrationsapparatur bestand aus einem 2 Liter-Becherglas, in dem sich zwecks Turbulenzerhöhung drei Statoren befanden. Das Becherglas war mit einem Bodenablauf versehen, der während des Flockungsversuches mit einem Gummistopfen verschlossen war. Durch eine Verschraubung war am Bodenablauf ein KleinfILTER ( $d_{\text{innen}} = 35 \text{ mm}$ ,  $h = 10 \text{ cm}$ ) angebracht. Für die Versuche wurden jeweils 50 g Filtersand der Korngröße 0,1 - 0,5 mm (entspricht einer Betthöhe von circa 4 cm) verwendet. Über dem Becherglas befand sich ein Rührwerk (Heidolph RZR 2021), das einen Blattrührer (25 x 75 mm) antrieb.

Die Flockungstests wurden wie folgt durchgeführt:

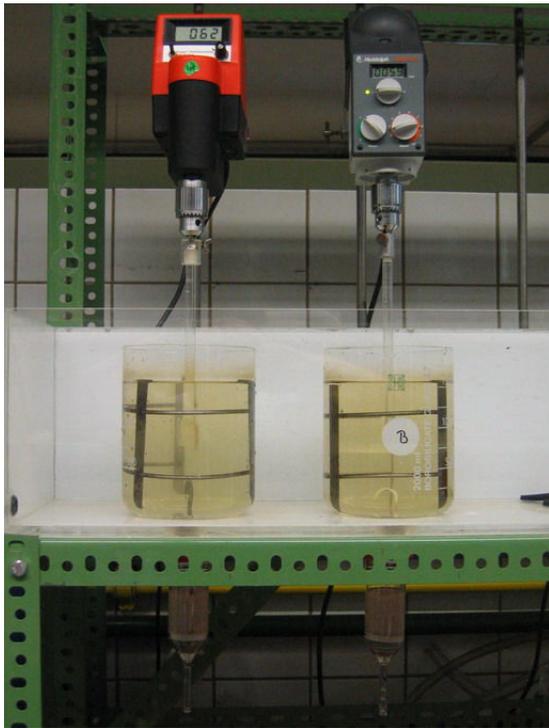
Nach dem Einfüllen von 1,5 L Rohwasser erfolgte die Einstellung der Rührerdrehzahl auf 400 min<sup>-1</sup>. Bei dieser Drehzahl wurde das Flockungsmittel FeCl<sub>3</sub> (Stammlösung 0,1 M) dosiert. Nach einer Einmischzeit von 30 s wurde die Rührerdrehzahl auf 250 min<sup>-1</sup> reduziert und -optional- das Flockungshilfsmittel Polyacrylamid (Sedipur TF2-TR von BASF; Stammlösung 0,1 g/L) zugegeben. Nach weiteren 15 s wurde die Rührerdrehzahl auf 60 min<sup>-1</sup> reduziert. Zur Makroflockenausbildung wurde 10 min (bzw. bei einigen Versuchen 15 min) langsam gerührt. Im Anschluss wurde der Rührer abgeschaltet und vorsichtig der Gummistopfen entfernt. Das Wasser floss durch den Bodenablauf ab und passierte den Sandfilter. Die ersten 500 mL des Filtrats wurden verworfen (Erstfiltrat), die folgenden 250 mL wurden aufgefangen und für die nachfolgenden Analysen verwendet. Die überwiegende Zahl der Flockungsversuche fand bei Raumtemperatur (20 °C) statt, lediglich

für die Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf Voroxidation und Flockung wurden die Temperaturen 5 °C, 35 °C und 40 °C eingestellt. Alle Flockungstests wurden doppelt durchgeführt. Für die Auswertung wurden die Mittelwerte der Trübung herangezogen.



**Bild 3.8:** Schema des Versuchsaufbaus bei der Flockenfiltration

Der Vorteil des standardisierten Flockenfiltrationstests gegenüber dem klassischen Jar-Test besteht in der praxisnahen Untersuchung der Verfahrenskombination Flockung/Schnellfiltration. Da in der Praxis die Abtrennung der Flocken in der überwiegenden Anzahl der Anlagen durch Sandschnellfilter erfolgt, ist es wichtig, das Flockungsergebnis dahingehend beurteilen zu können, wie gut sich die Flocken auch tatsächlich im Sandfilter abscheiden lassen. Beim Jar-Test ist eine solche Aussage nur bedingt zu treffen, hier werden eher die Absetzeigenschaften der Flocken beobachtet, so dass dieser Test für die Verfahrenskombination Flockung/Sedimentation vorzuziehen ist.

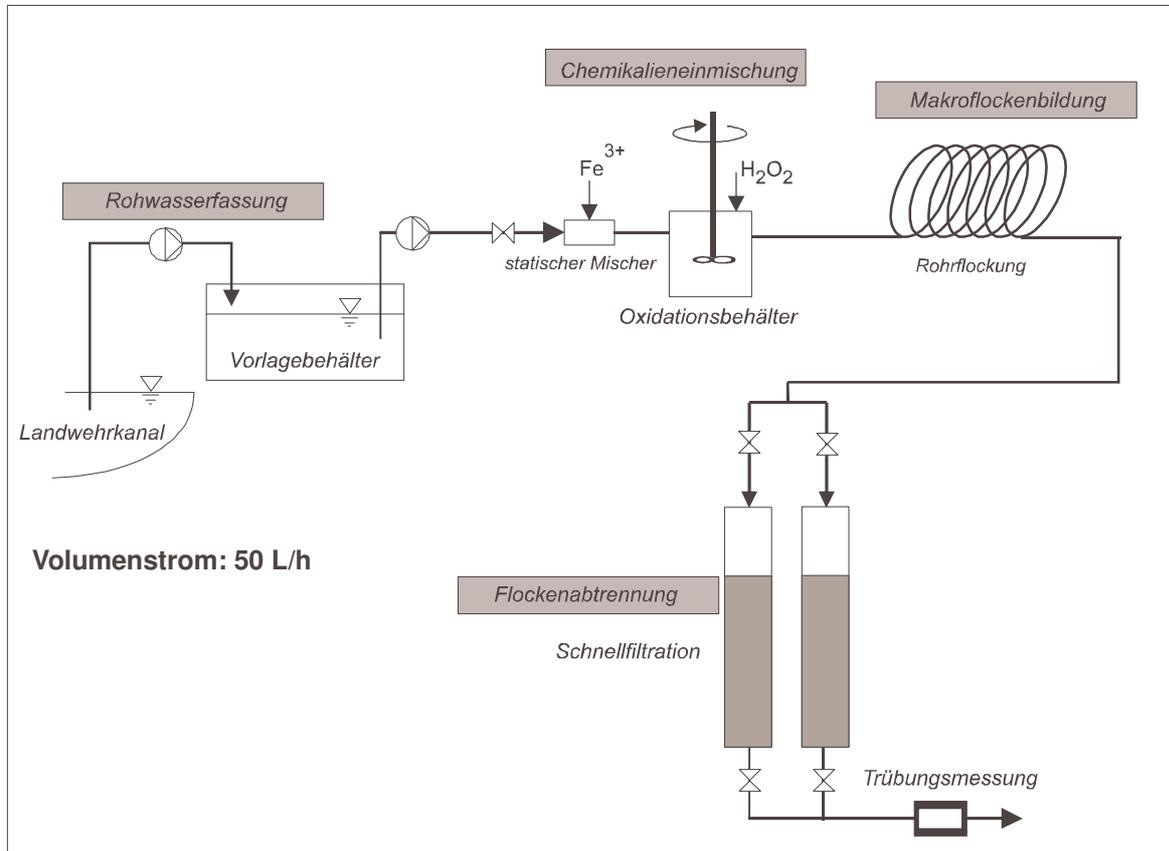


**Bild 3.9:** Flockungstestapparatur

### 3.4.3 Pilotanlagenversuche

Für die Versuche zur Voroxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einer kontinuierlich betriebenen Anlage wurde am Berliner Landwehrkanal (Schleuseninsel; Gelände der Versuchsanstalt für Wasser- und Schiffbau) eine Pilotanlage in Containerbauweise errichtet. Dieser Standort wurde gewählt, um für die Versuche das gleiche Rohwasser wie bei den Laborversuchen verwenden zu können. Aus verfahrenstechnischer Sicht handelte es sich bei der Anlage um eine Rohrflockungsanlage mit Abtrennung der gebildeten Flocken in einem Sandschnellfilter. Das Rohwasser wurde mittels einer Gartenwasserpumpe aus dem Landwehrkanal in einen füllstandsgeregelten Vorlagebehälter (100 Liter Fass) gefördert. Dort erfolgte durch Sedimentation die Abtrennung grober Partikel. Eine zweite Pumpe (Grundfos Hochdruck-Kreiselpumpe Typ CRE1s-8) förderte das Wasser aus dem Vorlagebehälter in die Anlage. Die Dosierung des Flockungsmittels  $\text{FeCl}_3$  erfolgte mittels einer Schlauchpumpe aus der Stammlösung (0,1 M) über einen statischen Mischer in die Rohrleitung. Daran anschließend befand sich ein Oxidationsbehälter ( $V = 6 \text{ L}$ ;  $t_v = 8,3 \text{ min}$  bei  $50 \text{ L/h}$ ), in den das Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  mittels einer Schlauchpumpe dosiert wurde. Durch Variation der Füllhöhe des Oxidationsbehälters konnten unterschiedliche Oxidationszeiten eingestellt werden. Ein Blattrührer, angetrieben von einem Rührwerk (Heidolph RZR 2102), sowie Statoren sorgten für die zum Einmischen des  $\text{H}_2\text{O}_2$  erforderliche Turbulenz im Oxidationsbehälter. Die Ausbildung der Makroflocken erfolgte in einem Schlauch (Länge  $18 \text{ m}$ ;  $d_{\text{innen}} = 25 \text{ mm}$ ;  $t_v = 10,6 \text{ min}$  bei  $50 \text{ L/h}$ ). Die Flocken wurden anschließend in einem Sandfilter (Körnung:  $0,71 - 1,25 \text{ mm}$ , Filtergeschwindigkeit:  $6,5 \text{ m/h}$  bei  $50 \text{ L/h}$ ) abgetrennt. In einem

Teilstrom des Klarwassers wurde mit einem Trübungsphotometer, Typ 2100 AN/IS der Fa. Hach/Lange, die Resttrübung bestimmt (Durchflussmessung). Die Anlage wurde mit Volumenströmen von 50 bis 100 L/h betrieben.



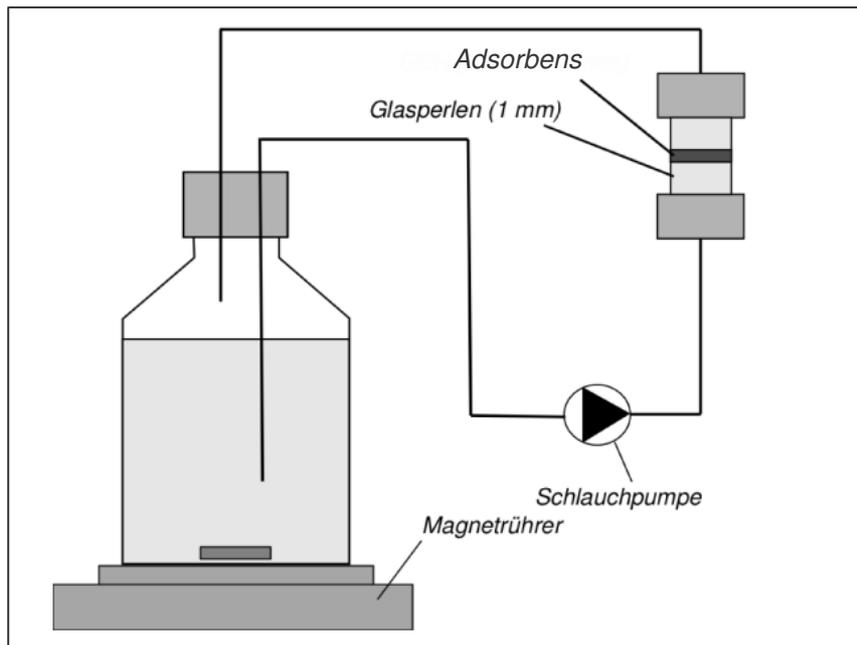
**Bild 3.10:** Prinzipschema der Flockungs-Pilotanlage

### 3.4.4 Adsorptionsisothermen

Die Isothermenversuche mit GEH (Korngröße  $< 63 \mu\text{m}$ ) und Pulveraktivkohle (SA Super, Fa. Norit; mittlere Korngröße =  $10 \mu\text{m}$ ) wurden mit variablem m/L-Verhältnis durchgeführt. Hierzu wurden für die einzelnen Experimente zu Ansätzen mit gleichem Rohwasser unterschiedliche Adsorbensmengen (0,016 bis 0,5 g als TS) zugegeben. Die Ansätze wurden bei Raumtemperatur ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für 72 h gerührt (Magnetrührer) bzw. geschüttelt. Für die Analytik (DOC, LC-OCD, Microcystin-LR) wurden die Ansätze anschließend filtriert (Membranfilter  $0,45 \mu\text{m}$ ).

### 3.4.5 Differenzialkreislaufreaktoren

Die Versuche mit Differenzialkreislaufreaktoren (DKR) wurden durchgeführt, um das Beladungs- und Regenerationsverhalten von GEH zu untersuchen. Ursprünglich wurde dieser Versuchsaufbau von Sontheimer et al. (1985) für kinetische Untersuchungen zur Adsorption beschrieben. Den Aufbau eines klassischen DKR zeigt Bild 3.11. Der Vorteil dieses Versuchsaufbaus besteht in der Fixierung des Adsorbens in einer Glassäule und der damit verbundenen Möglichkeit von Regenerations- und Wiederbeladungsversuchen.



**Bild 3.11:** Schematischer Aufbau eines Differenzialkreislaufreaktors

In einer kurzen Glassäule ist eine differenziell dünne Schicht des Adsorbens zwischen Glasperlen fixiert. Dadurch werden Konzentrations- bzw. Beladungsgradienten innerhalb des Adsorbens vermieden. Eine Pumpe fördert die Adsorptivlösung, die sich in einem homogenisierten Vorratsgefäß befindet, durch die Säule. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wird die Differenz zwischen Anfangs- und Endkonzentration, bzw. bei Aufschluss des Adsorbens die Differenz zwischen Anfangs- und Endbeladung bestimmt.

Für die hier durchgeführten DKR wurde abweichend zum klassischen Versuchsaufbau aufgrund der geringeren Adsorptionskapazität von GEH die Adsorbensmenge erhöht. Der durch die DOC-Messung bedingte Fehler wurde dadurch verringert. Die DKR (Säuleninnendurchmesser 25 mm) waren in den Versuchen mit 0,5 bis 2 g GEH (als TS) mit einer Körnung von 0,56 - 1 mm gefüllt, die fixierenden Glasperlen hatten einen Durchmesser von 1 mm. Um kleinere GEH-Partikel auszuwaschen und die durch den Herstellungsprozess des GEH verbliebene Salzsäure zu entfernen bzw. zu neutralisieren, wurden die DKR vor Beginn der Beladungsversuche nach folgendem Prinzip vorbehandelt:

- Spülung mit 10 Liter v. e. Wasser
- Konditionierung mit Pufferlösung (2 Liter; 300 mg/L NaHCO<sub>3</sub>)

Anschließend wurden die DKR leer gepumpt, die Adsorptivlösung angeschlossen und mit den Versuchen begonnen. Die Dauer der Beladung variierte zwischen 48 und 96 h (Dauer bis zur Gleichgewichtseinstellung). Die Regeneration des GEH erfolgte mit 0,5 Liter 0,5 molarer NaOH 2 Stunden im Kreislauf. Danach wurde wieder gespült und konditioniert und anschließend mit der nächsten Beladung begonnen. Es wurden Experimente mit bis zu 7 Wiederbeladungen durchgeführt. Der Volumenstrom während der Versuche betrug 25 mL/min.

### 3.4.6 Festbettadsorber

Für die Festbettversuche wurden Glassäulen mit Innendurchmesser 10 bzw. 25 mm verwendet. Die Säulen wurden mit GEH (4 bis 40 g als TS, Körnung 0,56 – 1 mm) auf einer Stüttschicht Glasperlen (1 mm Durchmesser) befüllt. Die Filtergeschwindigkeit wurde so gewählt, dass eine Lehrbettverweilzeit (EBCT, empty bed contact time) von mehr als 5 min eingehalten wurde, was sich in früheren Versuchen als Minimum für die Adsorption von Organika an GEH herausgestellt hatte (Genz et al. 2003). Die Beladungsversuche wurden bis zum 80%igen Durchbruch des DOC gefahren. Dies entsprach in den Versuchen einem Durchsatz von 2500 bis 4500 Bettvolumina.

## 4 Einfluss unterschiedlicher NOM auf Vorozonung und Flockung

Die Vorozonung ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Verbesserung der Partikelabscheidung in nachgeschalteten Flockungsstufen. Gegenstand der in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen ist der Einfluss verschiedener natürlicher Organika auf das Koagulationsverhalten. Dazu wurde zuerst das Oxidationsverhalten der NOM in der Ozonung untersucht. Die anschließenden Flockungsversuche sollten Aufschluss über die Wirksamkeit der Vorozonung bei verschiedenen NOM-Arten geben. Neben natürlichem Oberflächenwasser wurden die in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Modellwässer verwendet. Parameter zur Beurteilung der Wirkung der Vorozonung war die Resttrübung nach der Flockenfiltration.

### 4.1 Oxidationsverhalten verschiedener NOM

Als erstes wurde der Frage nachgegangen, wie sich die unterschiedlichen Arten von NOM bei der Ozonung verhalten. Hierfür wurde einerseits die Oxidierbarkeit in Form der zeitlichen Abhängigkeit der Ozonzehrung ermittelt, andererseits wurde mittels LC-OCD untersucht, welche Auswirkungen eine Ozonung auf die Zusammensetzung des DOC hat, d.h. welche Fraktionen der NOM durch Ozon bevorzugt angegriffen werden. Neben der Aussage über das Oxidationsverhalten unterschiedlicher NOM konnten zusätzlich Informationen für die Durchführung der späteren Vorozonungsversuche zur Flockung gewonnen werden (notwendige Ozonungsdauer zum Erreichen einer gewünschten spezifischen Ozonzehrung).

#### 4.1.1 Ozonzehrung

Die spezifische Ozonzehrung  $Z_{\text{spez}}$  als die auf den DOC im Rohwasser bezogene verbrauchte Ozonmenge ist ein charakteristischer Wert, der in erster Linie von der Oxidierbarkeit der Wasserinhaltsstoffe abhängt. Um die für die späteren Experimente wichtige Korrelation zwischen Ozonungsdauer und Ozonzehrung zu bestimmen, wurden mehrere Vorversuche mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen Rohwässern durchgeführt. Dazu wurden die Wässer unterschiedlich lange oxidiert und anschließend durch Massenbilanzierung aus dem Ozonverbrauch im System  $Z_{\text{spez}}$  ermittelt (Gleichung 37).

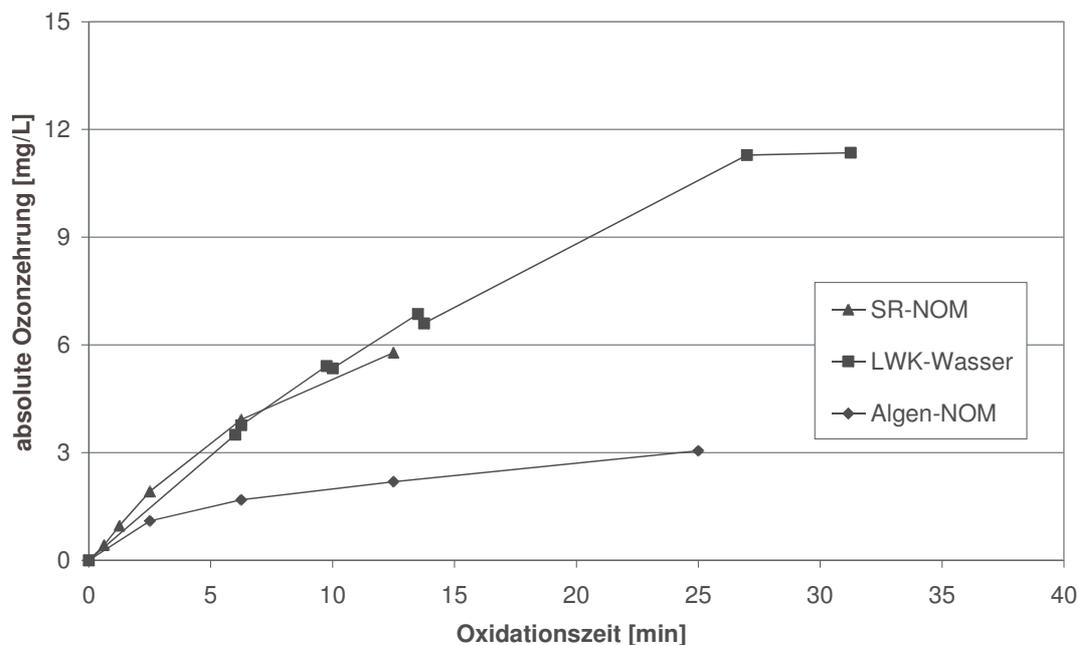
$$m_{\text{zu}} = m_{\text{ab}} + m_{\text{fl}} + m_{\text{verbr}} \quad (37)$$

Mit den Ozonkonzentrationen im Zugas, im Abgas und in der Flüssigphase sowie dem Gasvolumenstrom kann durch Aufsummierung der in den Zeitdifferenzen  $\Delta t$  verbrauchten

Ozonmengen die absolute Ozonzehung  $Z_{\text{abs}}$  bestimmt werden. Bezieht man  $Z_{\text{abs}}$  auf den DOC im Rohwasser erhält man die spezifische Ozonzehung  $Z_{\text{spez}}$ .

$$Z_{\text{abs}} = \sum_{t=0}^{t_{\text{end}}} \left[ (c_{\text{zu},t} - c_{\text{ab},t}) \cdot \dot{V} \cdot \Delta t \right] - V_{\text{Reaktor}} \cdot c_{\text{fl, end}} \quad (38)$$

Generell lässt sich feststellen, dass in der Anfangsphase der Ozonung der Stoffübergang von Ozon in die Flüssigphase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist. Sämtliches gelöstes Ozon reagiert unmittelbar mit den Wasserinhaltsstoffen, so dass es zu keiner Anreicherung von Ozon im Wasser kommt. Im weiteren Verlauf, nachdem die leicht zu oxidierenden Verbindungen aufgebraucht sind, wird die eigentliche Reaktion des Ozons geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozess. Es kommt zum Anstieg der Ozonkonzentration in der Flüssigphase, die Zehrkurve flacht ab und geht bei sehr langem Verlauf, d.h. nach einer totalen Oxidation der Wasserinhaltsstoffe, in eine Waagerechte über (für die Praxis nicht relevanter Bereich). In Bild 4.1 ist die Ozonzehung über die Oxidationszeit der unterschiedlichen Wässer dargestellt.

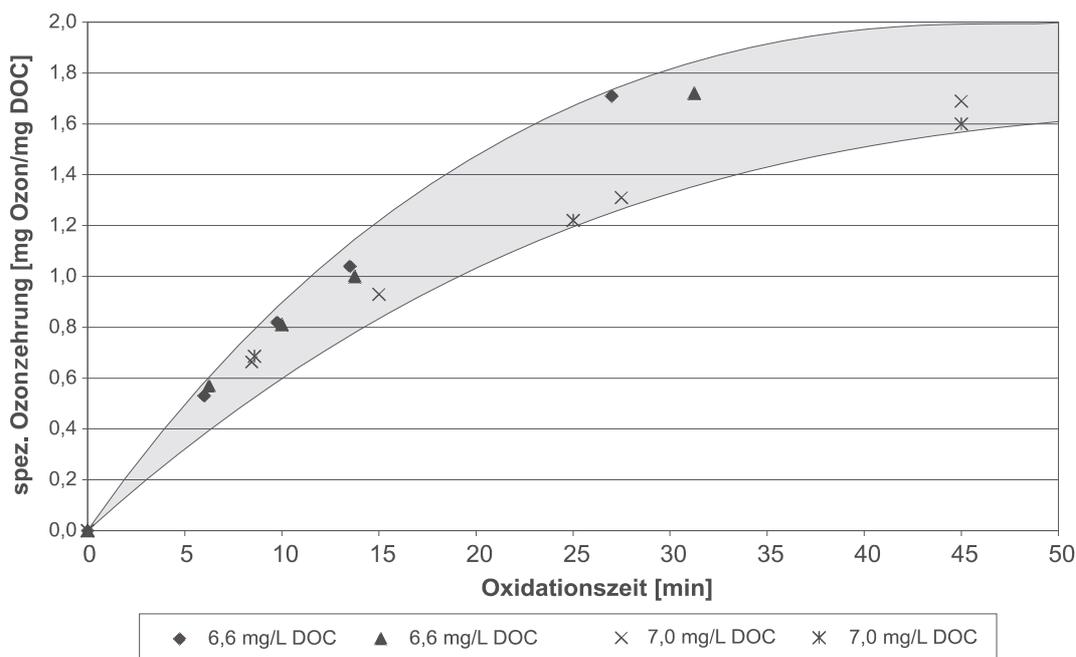


**Bild 4.1** Absolute Ozonzehung in den untersuchten Wässern ( $\text{O}_3$ -Zugaz: 2 mg/L bei 35 L/h Gasstrom;  $V_{\text{Reaktor}} = 2$  L;  $\text{DOC}_0 = 5$  mg/L; pH 8,0;  $T = 21$  °C)

Im Bereich kurzer Ozonungszeiten (unter 2 Minuten) kommt es bei allen Wässern zu einem nahezu linearen Anstieg von  $Z$  mit der Zeit. Bei längerer Ozonung werden die Unterschiede der Wässer offenbar: Während die Ozonzehungen beim Landwehrkanal-Wasser und Modellwasser mit SR-NOM sehr ähnlich verlaufen, knickt sie beim Wasser mit Algen-NOM frühzeitig ab und erreicht am Ende des Versuches deutlich niedrigere Werte. Die NOM im LWK- und SR-NOM-Wasser sind durch einen hohen Huminstoffanteil gekennzeichnet (Bild 3.4). Diese Fraktion fehlt beim Algen-NOM-Wasser. Die hier in hohen Konzentrationen vorliegenden hochmolekularen Stoffwechselprodukte der Algen enthalten vergleichsweise weniger Doppelbindungen und sind damit einer direkten Ozonung schwerer zugänglich. Der

Verbrauch an Ozon ist bei diesem Wasser geringer und schlägt sich in einem früheren Anstieg der Ozonkonzentration in der Flüssigphase nieder. Untersuchungen anderer Autoren haben gezeigt, dass sich das Zehrungsverhalten verschiedener Polysaccharide nicht unterscheidet: Hoyer et al. (1987) hatten bei Versuchen zur Ozonung von EOM aus drei unterschiedlichen Algenkulturen keine signifikanten Unterschiede im Zehrungsverhalten feststellen können. Trotz der Unterschiede in der chemischen Struktur der EOM und der damit verbundenen unterschiedlichen Beeinflussung der Koagulation verhielten sie sich hinsichtlich der Ozonzehrung sehr ähnlich.

Weiterhin wurde untersucht, ob es beim LWK-Wasser aufgrund von zeitlichen Schwankungen der Wasserzusammensetzung zu unterschiedlichem Zehrungsverhalten des Wassers kommt. Diese Erkenntnis war für spätere Vorozonungsversuche wichtig, um zu wissen, inwieweit sich zeitlich nicht unmittelbar aufeinander folgende Versuche miteinander vergleichen lassen. Die Ergebnisse zweier Rohwässer, die im Abstand von zwei Tagen entnommen und untersucht wurden, zeigt Bild 4.2. Es wurden mit beiden Wässern jeweils zwei Versuchsreihen aufgenommen.



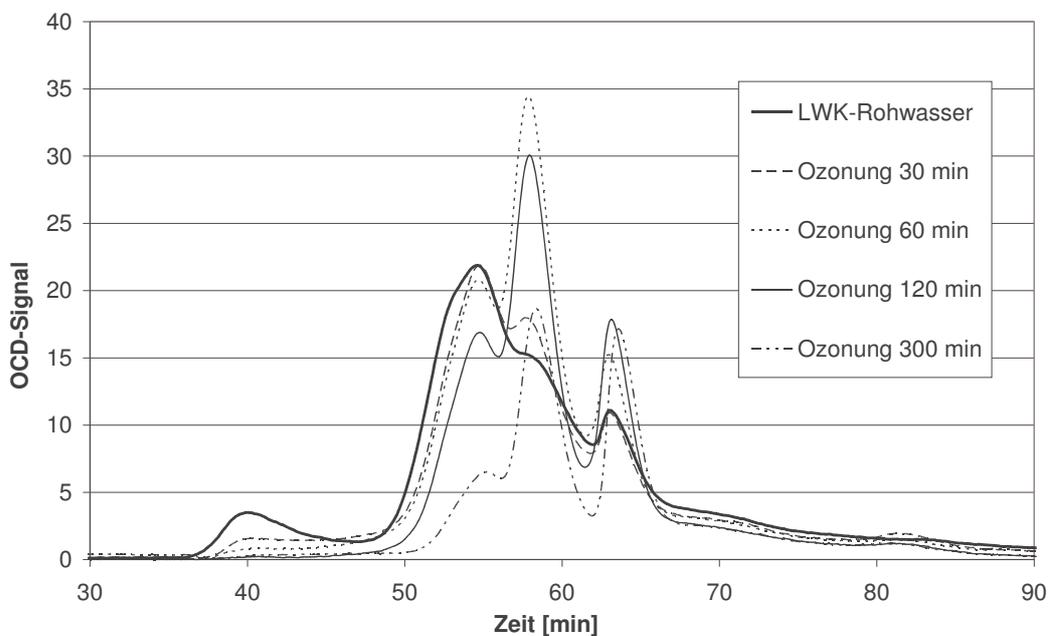
**Bild 4.2:** Spezifische Ozonzehrung von Landwehrkanal-Wasser; Einfluss schwankender Rohwasserzusammensetzungen ( $O_3$ -Zugastrom: 2 mg/L Ozon bei 35 L/h Zugastrom;  $DOC_0 = 6,6$  mg/L (25.02.2003) bzw. 7,0 mg/L (27.02.2003))

Obwohl sich die  $DOC$ -Konzentrationen der beiden Wässer nur geringfügig unterscheiden und im LC-OCD-Chromatogramm (nicht gezeigt) keine signifikanten Unterschiede auszumachen sind, differiert der Verlauf der Ozonzehrung. Insbesondere bei längeren Oxidationszeiten weichen die Werte voneinander ab. Beim Wasser mit  $DOC_0 = 7$  mg/L ist der Anteil der leichter zu oxidierenden Inhaltsstoffe offensichtlich geringer, so dass es zum früheren Abknicken der Zehrungskurve kommt.

Ein für die Praxis wichtiger Parameter neben der Ozonzehrung eines Wassers ist die Ozonexposition (Produkt aus Ozonkonzentration im Zugastrom und Zeit). Bedingt durch Veränderungen der DOC-Menge und -Zusammensetzung des Rohwassers ist die Ozonzehrung zeitlichen Schwankungen unterworfen. Aus wirtschaftlicher Sicht ist die Ozonexposition ein aussagekräftigerer Parameter, da hiermit die für die Voroxidation zu erzeugende Ozonmenge ausgedrückt wird.

#### 4.1.2 Molekülgrößenverteilung

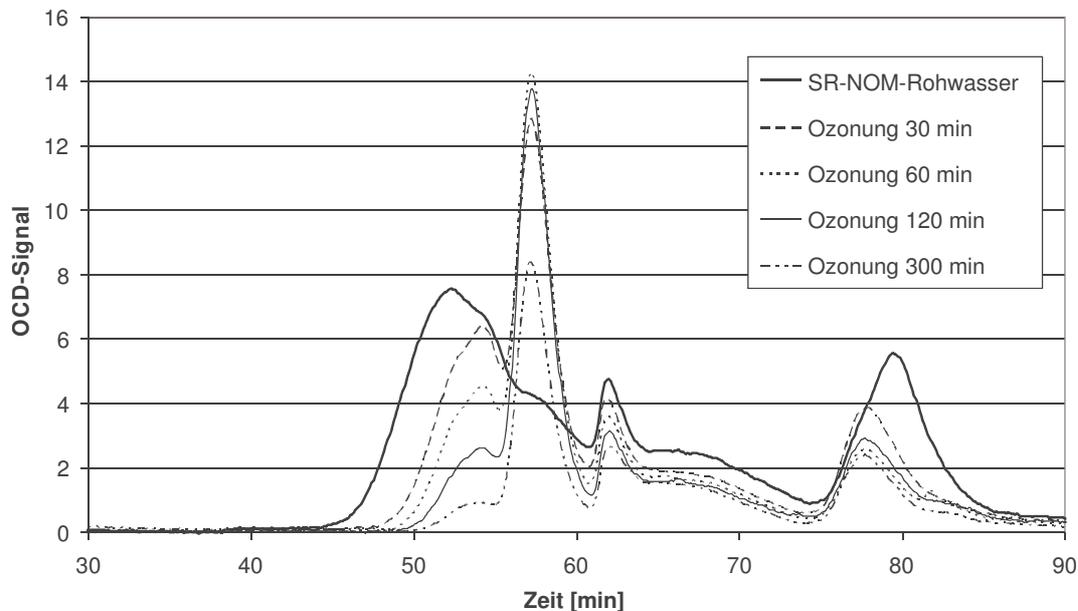
Um Aussagen über das Oxidationsverhalten der unterschiedlichen NOM-Fractionen zu erhalten, wurden Versuche mit sehr langen Ozonungszeiten durchgeführt. Die qualitative Veränderung der Zusammensetzung der NOM bei den untersuchten Wässern ist in den Bildern 4.3 bis 4.5 dargestellt. Erwartungsgemäß ist bei allen Wässern mit zunehmender Dauer der Ozonung eine Veränderung hin zu kleineren Molekülgrößen erkennbar.



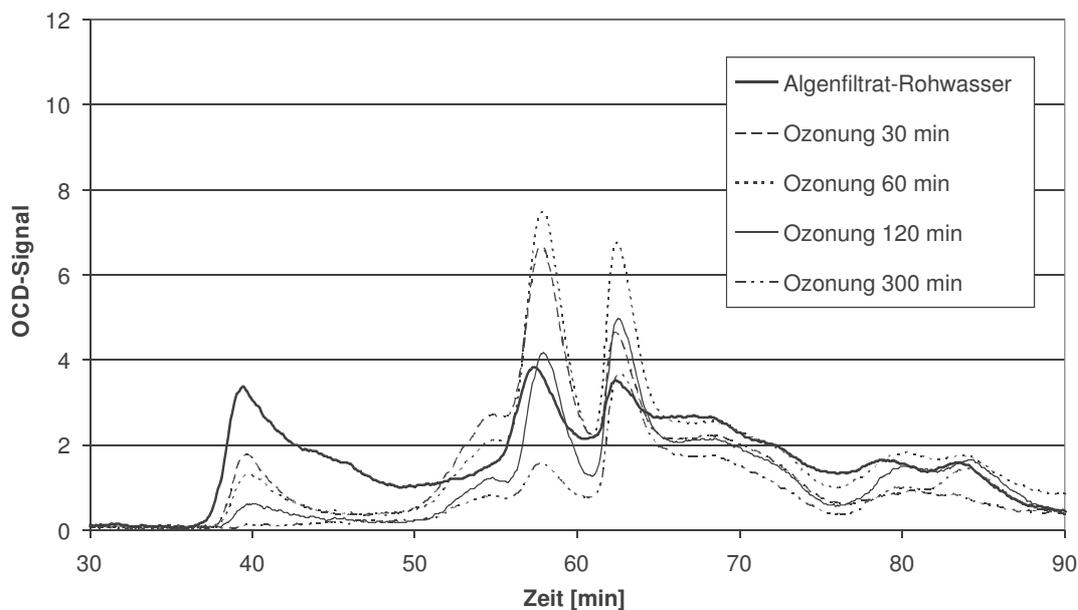
**Bild 4.3:** Veränderung der DOC-Zusammensetzung bei der Langzeit-Ozonung von LWK-Wasser ( $O_3$ -Zugas: 5 mg/L bei 35 L/h Zugastrom;  $DOC_0 = 6,0$  mg/L)

Beim Landwehrkanal-Wasser ist nach 30 Minuten (entspricht  $Z_{spez} = 2,3$ ) schon eine deutliche Abnahme des Anteils der Polysaccharide und Huminstoffe zu beobachten. Gleichzeitig nehmen die Huminstoff-Hydrolysate und die niedermolekularen Säuren zu. Bei sehr langer Ozonung ist der Polysaccharid-Peak nahezu komplett verschwunden. Aufgrund verstärkter Mineralisation nehmen die zwischenzeitlich gebildeten Huminstoff-Hydrolysate wieder ab. Bei den amphiphilen Stoffen sind kaum quantitative Veränderungen festzustellen.

Beim SR-NOM ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Hier kommt es jedoch nicht zur Bildung niedermolekularer Säuren. Vielmehr ist hier über das gesamte Molekülspektrum eine mehr oder weniger starke Verminderung erkennbar. Auch bei den algenbürtigen NOM werden die Polysaccharide zu Fraktionen aufgebrochen, die überwiegend zum Elutionszeitpunkt der Huminstoff-Hydrolysate zu beobachten sind. Die Bildung niedermolekularer Säuren ist ausgeprägter als beim SR-NOM-Wasser.



**Bild 4.4:** Veränderung der DOC-Zusammensetzung bei der Langzeit-Ozonung von SR-NOM ( $O_3$ -Zugas: 5 mg/L Ozon bei 35 L/h Zugasstrom;  $DOC_0 = 5,0$  mg/L)



**Bild 4.5:** Veränderung der DOC-Zusammensetzung bei der Langzeit-Ozonung von algenbürtigen NOM ( $O_3$ -Zugas: 5 mg/L Ozon bei 35 L/h Zugasstrom;  $DOC_0 = 5,0$  mg/L)

Selbst nach 120 min ist der Polysaccharid-Peak jedoch noch nicht komplett entfernt. Dies bestätigt die in den Zehrungsversuchen festgestellte schlechtere Oxidierbarkeit der Algen-NOM, die sich auch in einer im Vergleich zu Huminstoffen (SR-NOM) geringeren Mineralisation niederschlägt (Tab. 4.1). Nach Paralkar und Edzwald (1996) lässt sich die Oxidation von EOM durch Ozon als zweistufiger Prozess beschreiben: In einem ersten Schritt werden die langkettigen Polysaccharide durch Angriff der glykosidischen Bindungen zu kleineren Ketten und auch zu Monomeren aufgebrochen. In Bild 4.5 wird dies durch den Anstieg der Peaks bei Retentionszeiten von 58 Minuten deutlich. Die weitere Oxidation der gebildeten Monomere erfolgt als Angriff des Ozons auf die alkoholischen Gruppen der Monosaccharide. Hierbei entstehen aliphatische Säuren und Aldehyde. Dieser zweite Reaktionsschritt läuft erst bei sehr hohen Ozonexpositionen ab: Bei den bei der Vorozonung üblichen niedrigen Ozondosen wird das Ozon im ersten Reaktionsschritt nahezu vollständig verbraucht, so dass es nicht mehr zur Umsetzung der OH-Gruppen zu Carboxylgruppen kommt. In Bild 4.5 ist ein Rückgang des Peaks der kleineren Zuckermoleküle erst nach zwei Stunden Oxidationszeit zu beobachten. In einer nachfolgenden Flockung bewirken die dabei gebildeten aliphatischen Säuren und Aldehyde eine massive Verschlechterung der Koagulation (Hoyer et al. 1987).

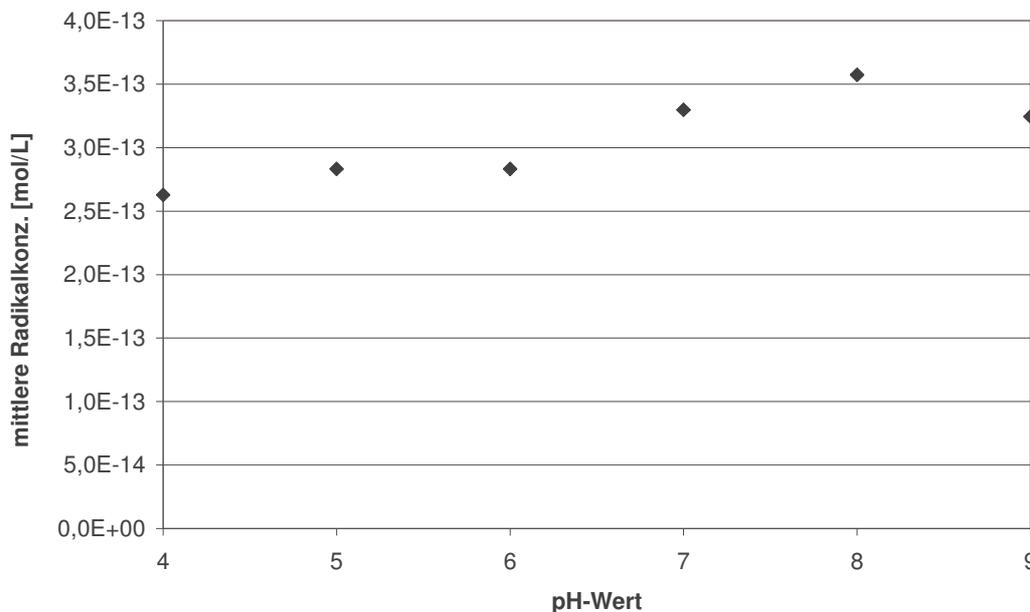
Die einzelnen NOM-Fractionen bei den in den Bildern 4.3 bis 4.5 dargestellten Versuchen sind bei der Ozonung unterschiedlich starken Veränderungen unterworfen, d.h. nicht alle Fractionen werden in gleichem Maße verringert. Daraus lässt sich hinsichtlich des Reaktionsmechanismus des Ozons mit den organischen Molekülen schlussfolgern, dass die direkte Ozonreaktion gegenüber der Radikalreaktion eine wichtigere Rolle spielt. Die Quantifizierung beider Reaktionen ist schwierig. Theoretisch lässt sich durch Zugabe von Scavengern ( $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{CO}_2^{2-}$ ) die radikalische Reaktion unterdrücken. Da aber davon auszugehen ist, dass durch den radikalischen Angriff auf NOM auch Intermediate gebildet werden, die dann auf direktem Weg mit dem Ozon weiterreagieren können, wird auf diese Art der Anteil der direkten Reaktion unterschätzt. Generell lässt sich feststellen, dass im mittleren pH-Bereich (um  $\text{pH} = 7$ ) beide Reaktionswege von Bedeutung sind (Staelin und Hoigné 1983). Mit zunehmendem pH-Wert nimmt der Anteil der radikalischen Teilreaktion zu. Die OH-Radikalkonzentration kann nicht direkt gemessen werden. Die Bestimmung erfolgt indirekt durch Zugabe einer Substanz, die nur auf radikalischem Reaktionsweg abgebaut werden kann. Verwendet wird dafür para-Chlorbenzoesäure (p-CBA), da dieser Stoff mit OH-Radikalen eine bekannte Reaktion zweiter Ordnung aufweist und mittels HPLC-UV in sehr niedrigen Konzentrationen bestimmbar ist (Bestimmungsgrenze  $4 \mu\text{g/L}$ ; Elovitz und von Gunten (1999)). Die Konzentration an p-CBA ist dabei so zu wählen, dass die Radikalreaktion mit den organischen Stoffen nicht beeinflusst wird. Bei zu hoher Dosierung wird die zur Verfügung stehende Radikalmenge signifikant reduziert, bei zu niedriger p-CBA-Konzentration ist die so bestimmte Radikalexposition zu niedrig.

Aus dem "Verbrauch" an p-CBA in den Versuchen kann mit Gleichung 39 auf die Radikalbildung geschlossen werden (Elovitz und von Gunten 1999):

$$\frac{d \text{p-CBA}}{dt} = k_{\text{OH/pCBA}} \cdot [\text{p-CBA}] \cdot [\text{OH}^\bullet] \quad (39)$$

mit  $k_{\text{OH/p-CBA}} = 5,2 \times 10^9 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Neta und Dorfman 1968)

Durch Integration über die Zeitdauer  $t$  kann die mittlere Radikalkonzentration im Versuch errechnet werden. Bild 4.6 zeigt die mittlere OH-Radikalkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert.



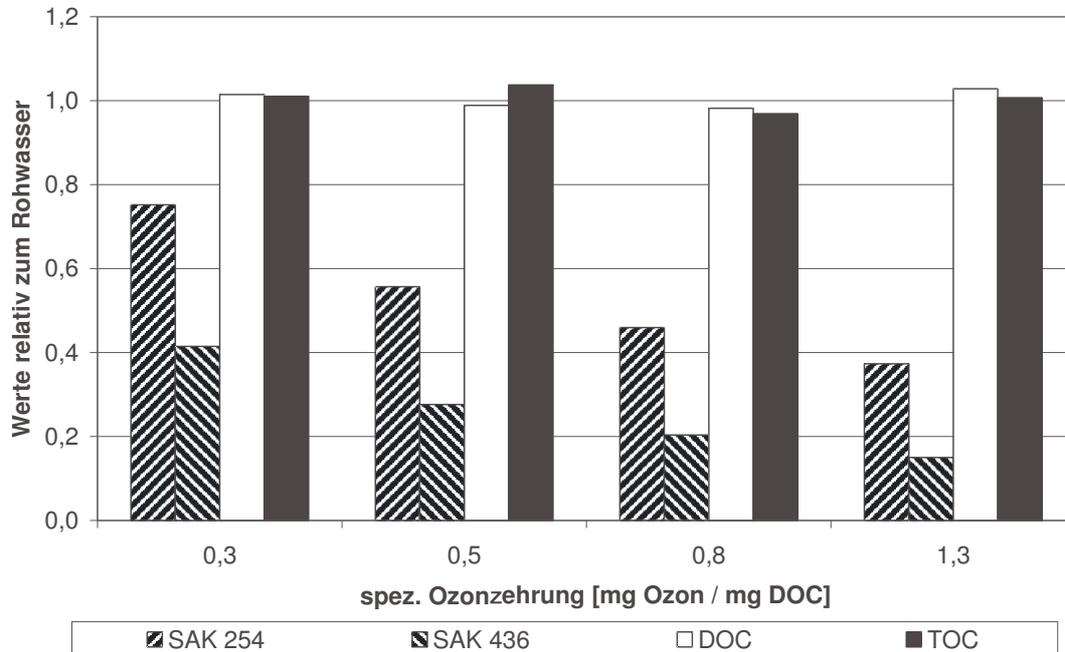
**Bild 4.6** Mittlere Radikalkonzentration als Funktion des pH-Wertes ( $\text{O}_3$ -Zugas: 5 mg/L Ozon bei 35 L/h Zugasstrom; 10 min Oxidationszeit;  $c(\text{p-CBA})_0 = 250 \mu\text{g/L}$ ;  $\text{DOC}_0 = 7,2 \text{ mg/L}$ )

Mit 0,00026 nM bei pH 4 bis 0,00036 nM bei pH 8 liegen die so bestimmten Radikalkonzentrationen im Rahmen der Erwartungen. In der Literatur finden sich für natürliche Wässer auch höhere Angaben (Acero und Von Gunten (2001): 0,0012 nM), dies ist jedoch mit abweichenden Versuchsbedingungen zu erklären (Perozon-Verfahren mit kürzeren Versuchszeiten). Deutlich erkennbar ist die Zunahme der Radikalkonzentration mit steigendem pH-Wert. Mit zunehmendem pH-Wert wird die radikalische Reaktion begünstigt, weil die OH-Konzentration höher ist und so die Initiierung des Ozonzerfalls begünstigt wird (siehe Gleichung 2).

#### 4.1.3 Summenparameter

Hinsichtlich der Summenparameter DOC und TOC ist bei den in der Vorozonung üblichen spezifischen Ozonzehrungen von kleiner 1 mit keinen signifikanten Veränderungen zu rechnen (Bild 4.7). Hoyer et al. (1987) konnten erst bei  $Z_{\text{spez}} > 1,5$  signifikante Verringerungen des DOC nachweisen. Galapate et al. (2001) stellten fest, dass bei geringen Ozoneinträgen nur ein kleiner Teil des DOC mineralisiert wird, der Großteil der Verände-

rungen ist struktureller Natur. Höhere Mineralisationsraten sind nur mit entsprechend hohen, für eine Voroxidation zum Zweck der Koagulationsunterstützung jedoch unwirtschaftlichen und kontraproduktiven Ozonexpositionen zu erreichen (Tab. 4.1).



**Bild 4.7:** Veränderung organischer Summenparameter bei einer Vorozonung von LWK-Wasser ( $O_3$ -Zugass: 2 mg/L bei 35 L/h Zugassstrom; Rohw.-Trübung = 2 NTU, DOC = 6,4 mg/L, TOC = 6,7 mg/L,  $SAK_{254} = 14,8 \text{ m}^{-1}$ ,  $SAK_{436} = 0,5 \text{ m}^{-1}$ )

**Tab. 4.1:** Mineralisation des DOC bei Versuchen zur Langzeitzonung ( $O_3$  im Zugass: 2 mg/L bei 35 L/h Zugassstrom)

	LWK-NOM			SR-NOM			Algen-NOM		
	$Z_{\text{spez}}$	DOC		$Z_{\text{spez}}$	DOC		$Z_{\text{spez}}$	DOC	
	[mg/mg]	[mg/L]	[%]	[mg/mg]	[mg/L]	[%]	[mg/mg]	[mg/L]	[%]
$t_0$	-	6,04	100	-	5,02	100	-	5,01	100
30 min	2,3	5,58	92,4	3,4	3,86	76,9	1,5	4,84	96,6
60 min	4,4	3,71	61,4	5,6	3,24	64,5	2,2	4,61	92,0
120 min	6,2	3,19	52,8	7,7	3,00	59,8	2,9	4,20	83,8
300 min	8,2	2,42	40,1	10,4	2,03	40,4	4,2	3,63	72,4

SAK<sub>254</sub> sowie SAK<sub>436</sub> nehmen hingegen auch schon bei niedrigen  $Z_{\text{spez}}$  deutlich ab. Diese Verminderung ist ursächlich auf das Aufbrechen von Mehrfachbindungen in Huminstoffen zurückzuführen. Die Abnahme des SAK<sub>436</sub> war in den Versuchen in der Verringerung der Gelbfärbung des Wassers auch makroskopisch erkennbar.

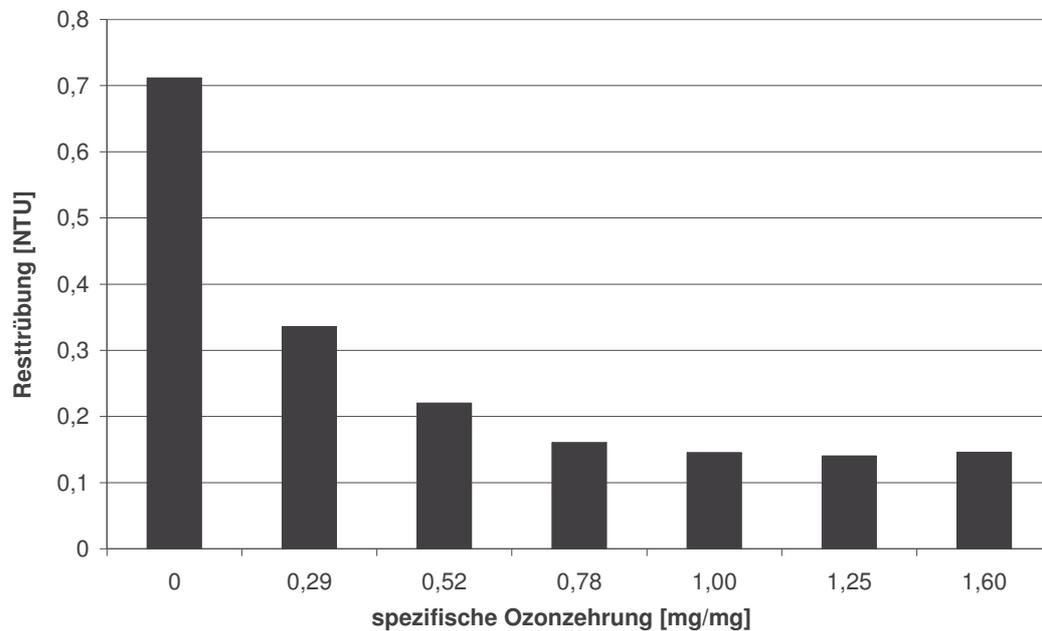
Mit den Veränderungen in der Molekülstruktur der NOM geht eine Verschlechterung der Adsorptionseigenschaften dieser Stoffe einher. Durch die Ozonung nimmt der Anteil sauerstoffhaltiger Gruppen in den Molekülen zu, so dass die Anlagerung an negative Partikeloberflächen benachteiligt wird. Schumacher (2006) stellte bei der Ozonung von Kläranlagenabläufen mit zunehmendem Z-Wert eine deutliche Verschiebung der Adsorptionsisothermen fest. Der an Aktivkohle nicht adsorbierbare Anteil nahm bei  $Z_{\text{spez}} = 1,2$  in seinen Versuchen von etwa 0,5 mg/L auf 2 mg/L zu, die erreichbare Maximalbeladung ging von 90 mg/g auf 70 mg/g zurück. Für Aufbereitungsverfahren, die eine Adsorptionsstufe beinhalten, sind daher bei der Optimierung der Ozondosis die Veränderungen des Adsorptionsverhaltens der organischen Stoffe zu berücksichtigen.

## 4.2 Wirkung einer Vorozonung auf die Partikelentfernung in einer nachgeschalteten Flockenfiltration

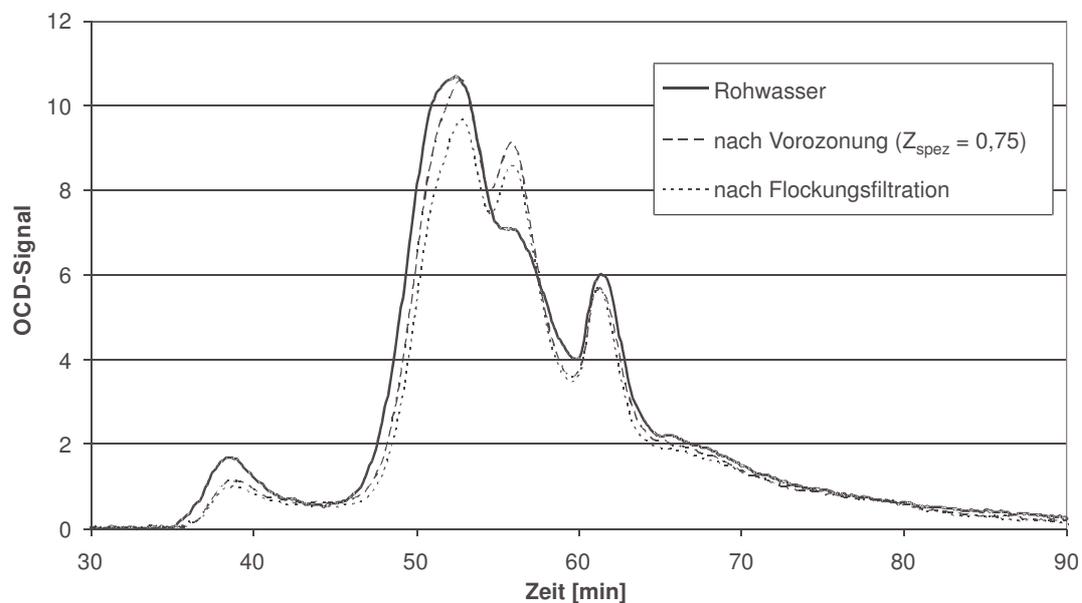
### 4.2.1 Landwehrkanal-Wasser

Alle Flockungsversuche im Labormaßstab wurden mit der im Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Beim Landwehrkanal-Wasser führte eine Vorozonung in nahezu allen Fällen zu einer deutlichen Verbesserung der Ablauftrübung nach der Flockenfiltration (Bild 4.8). Bis zu  $Z_{\text{spez}}$ -Werten von etwa 1 war eine kontinuierliche Abnahme der Resttrübung zu beobachten. Eine weitere Erhöhung der spezifischen Ozonzehrung verbesserte das Flockungsergebnis nicht weiter. Die Wiederholung der Versuche zu verschiedenen Jahreszeiten zeigte einen deutlichen Trend auf: In der Sommerperiode (April bis Oktober) war der Effekt der ozonungsbedingten Koagulationsverbesserung geringer als in der restlichen Zeit des Jahres. Lagen die maximalen Trübungsreduktionen in der Winterzeit bei durchschnittlich 80 %, konnten in der Sommerzeit je nach Phytoplanktongehalt höchstens 40 bis 50%ige Verringerungen festgestellt werden. Weiterhin war bei einigen Versuchen im Sommer zu beobachten, dass es bei spezifischen Ozonzehrungen  $> 1$  wieder zu einem Anstieg der Resttrübung nach der Flockenfiltration kam. Diese Restabilisierung bei hohen Ozonexpositionen wurde bei typischem "Winterwasser" nicht beobachtet. Die Ursachen für dieses jahreszeitliche Phänomen konnten nicht abschließend aufgeklärt werden. Er wird jedoch vermutet, dass bei hohen Ozondosen die im Sommer im Rohwasser vorhandenen Algenzellen teilweise lysieren und/oder durch den ozonbedingten physiologischen Stress vermehrt makromolekulare organische Stoffe freigesetzt werden, die wiederum an Partikeln adsorbieren und zu einer sterisch bedingten Verschlechterung der Koagulation führen. Ähnliche saisonale Effekte bei der Ozonung wurden von Maier (1979) bei Untersuchungen mit Bodensee-Wasser beobachtet. Die Auswirkungen einer Vorozonung mit entsprechend

niedrigen Z-Werten ( $Z < 1$ ) auf die DOC-Zusammensetzung selbst sind verglichen mit Versuchen bei langer Ozonexposition gering (Bilder 4.3 bis 4.5 versus Bild 4.9).



**Bild 4.8:** Flockenfiltration mit Vorozonung von Landwehrkanal-Wasser ( $O_3$ -Zugas: 5 mg/L Ozon bei 35 L/h Zugasstrom; Rohwasser-Trübung = 5,8 NTU;  $DOC_0 = 6,1$  mg/L;  $FM = 30 \mu\text{mol/L Fe}^{3+}$ )



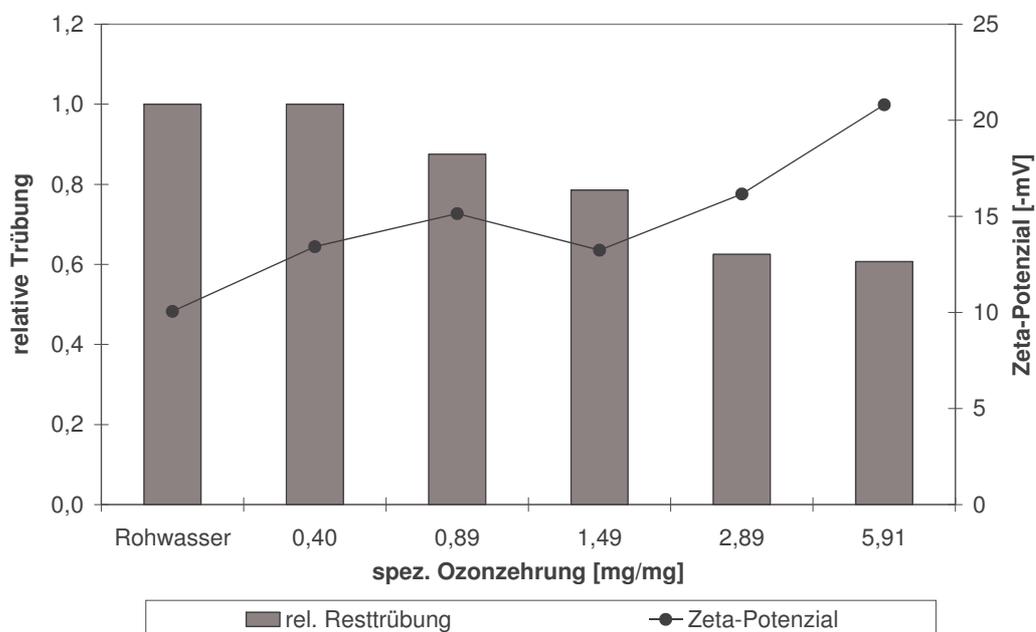
**Bild 4.9:** Veränderung der DOC-Zusammensetzung von LWK-Wasser bei Vorozonung und Flockung (Rohwasser-Trübung = 4,2 NTU;  $DOC_0 = 8,44$  mg/L;  $FM = 30 \mu\text{mol/L Fe}^{3+}$ ;  $FHM = 0,05$  mg/L PAA)

Durch die Vorozonung mit  $Z_{\text{spez}} = 0,75 \text{ mg/mg}$  wurde der DOC um 2 % verringert, weitere 7 % wurden durch die anschließende Flockung entfernt. Die Polysaccharide nahmen in der Ozonung um 32 % ab, die Verringerung in der Flockung war mit 1 % sehr gering. Das Aufbrechen größerer Huminstoffmoleküle kommt in einer Verringerung der Huminstoff-Fraktion um 12 % und der gleichzeitigen Zunahme der Huminstoff-Hydrolysate nach der Vorozonung um 10 % zum Ausdruck. Durch Flockung wurden die Huminstoffe um weitere 18 % reduziert (bezogen auf das Rohwasser). Die Auswirkungen der Flockung auf die Reduktion der Huminstoff-Hydrolysate sind ebenso wie bei den niedermolekularen Säuren und amphiphilen Stoffen als marginal einzuschätzen.

Es lässt sich feststellen, dass die durch eine Vorozonung bewirkte verbesserte Flockung nur in der Reduktion der Polysaccharid- und /oder Huminstoff-Fraktion ihre Ursache haben kann.

#### Auswirkungen der Vorozonung auf die Oberflächenladung

Zeta-Potenzialmessungen nach der Ozonung bestätigten, dass bedingt durch die Oxidationsreaktionen die Partikeloberflächen negativer wurden (Bild 4.10). Gleichzeitig nahm die Trübung während der Ozonung ab. Dass die Trübungsreduktion ursächlich auf die Ozonung und nicht auf den Energieeintrag durch den Rührer zurückzuführen ist, konnte in Referenz-Rührversuchen ohne Ozoneintrag (nicht gezeigt) bestätigt werden. Hier war die Trübungsabnahme deutlich geringer.

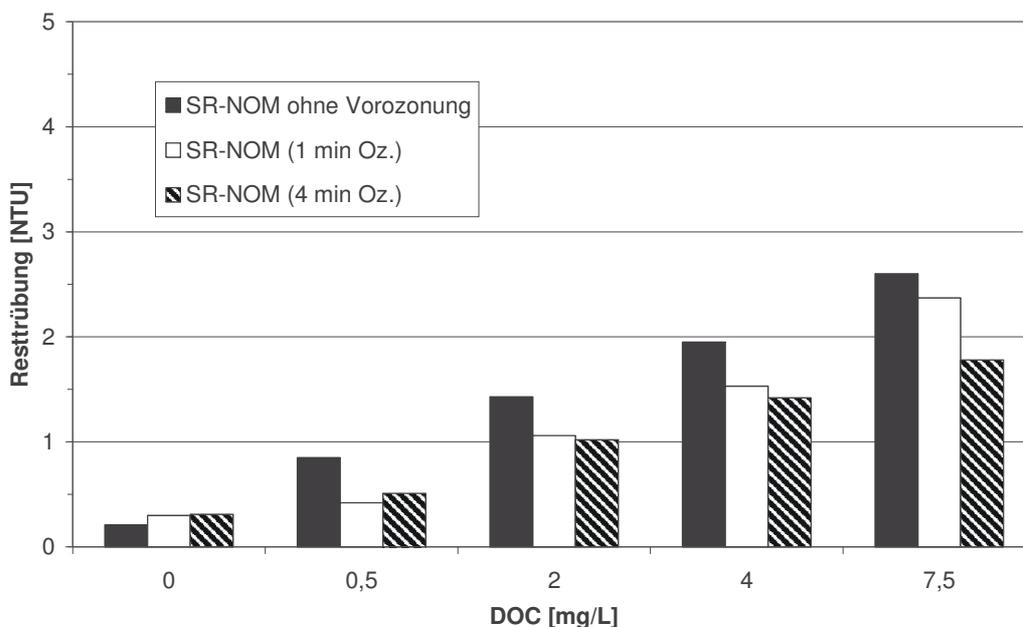


**Bild 4.10:** Veränderung von Trübung und Zeta-Potenzial während der Vorozonung ( $\text{O}_3$ -Zugass: 2 mg/L Ozon bei 35 L/h Zugassstrom; Rohwasser-Trübung = 5,6 NTU;  $\text{DOC}_0 = 6,96 \text{ mg/L}$ )

Bild 4.10 verdeutlicht, dass die elektrostatischen Eigenschaften der Partikel nicht der entscheidende Faktor für das Koagulationsverhalten sind. Dieses Ergebnis bestätigt im Grundsatz frühere Arbeiten anderer Autoren (Jekel 1985a; Schick 2001). Danach kommt es bei der Vorozonung anfangs vor allem zu einer schnellen Oxidation der in der äußeren Coatingschicht befindlichen organischen Moleküle und damit verbunden teilweise zu einer Ablösung äußerer sorbierter Moleküle. Erst später, bei sehr hohen Ozonexpositionen, werden auch die inneren Schichten der Sorbathülle unter Bildung von polaren, sauerstoffreichen NOM-Intermediaten angegriffen. Dieser Prozess wird durch die partielle Desorption der Oxidationsprodukte überlagert. Mit abnehmender Dicke der Coatingschicht erlangt die Elektrostatik verstärkte Bedeutung für das Koagulationsverhalten, so dass es bei weiterer Oxidation zu einer Restabilisierung kommen kann. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde dieser bei sehr hohen Ozonexpositionen auftretende Effekt nicht beobachtet. Für die praktische Anwendung ist nur der Bereich  $Z_{\text{spez}} < 1$  und damit die Oxidation der äußeren Sorbatschicht relevant. Um die Unterschiede in der Wirkung der verschiedenen NOM-Fractionen auf das Flockungsergebnis zu untersuchen, wurde für die weiteren Versuche mit Modellwässern (siehe Abschnitt 3.1.2) gearbeitet.

#### 4.2.2 Modellwässer

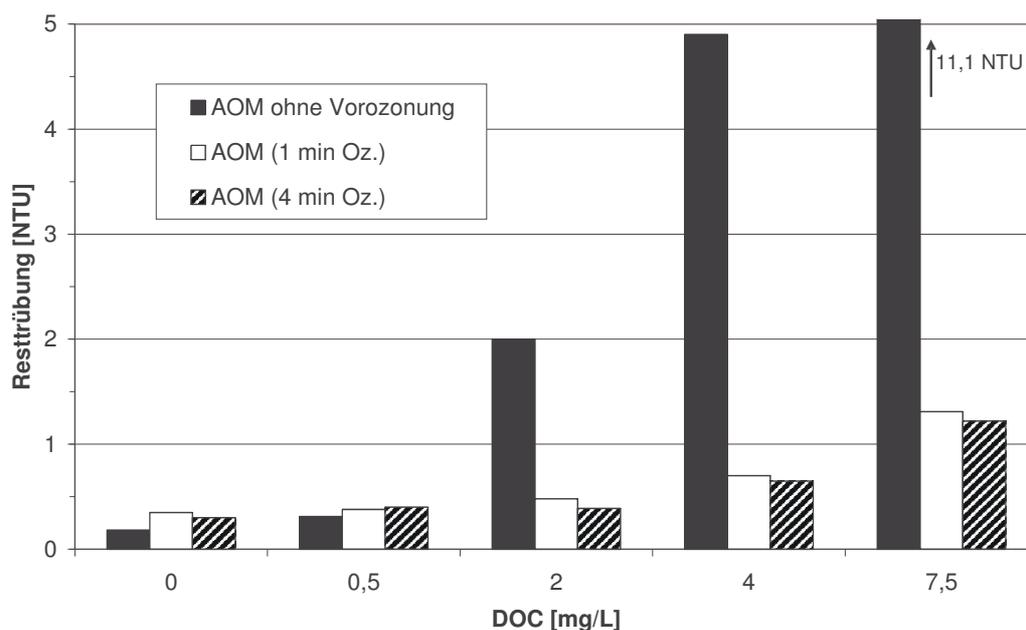
Beim Huminstoff-Modellwasser bewirkte eine Erhöhung der SR-NOM-Konzentration im Rohwasser in den Versuchen ohne Vorozonung einen kontinuierlichen Anstieg der Resttrübung nach Flockenfiltration von 0,2 NTU (DOC = 0 mg/L) auf 2,6 NTU bei einem DOC von 7,5 mg/L (Bild 4.11).



**Bild 4.11:** Resttrübung bei verschiedenen SR-NOM-Konzentrationen (dargestellt als DOC) im Rohwasser ( $O_3$ -Zugastrom: 5 mg/L Ozon bei 35 L/h im Zugastrom; Rohwasser-Trübung = 13,5 NTU; Flockung mit 25  $\mu\text{mol/L Fe}^{3+}$ )

Die Flockengröße nahm bei den Ansätzen mit höherem DOC deutlich ab. Trotz der vergleichsweise geringen Flockungsmittelmengen kam es jedoch nicht zum Zusammenbruch der Flockung. Eine Vorozonung bei einer Ozonexposition von 5 min\*mg/L (1 min bei 5 mg/L im Zugastrom) verringerte die Resttrübung schon merklich. Durch eine Erhöhung der Ozonexposition auf 20 min\*mg/L konnte insbesondere bei hohen DOC-Werten eine weitere Trübungsverringering erreicht werden.

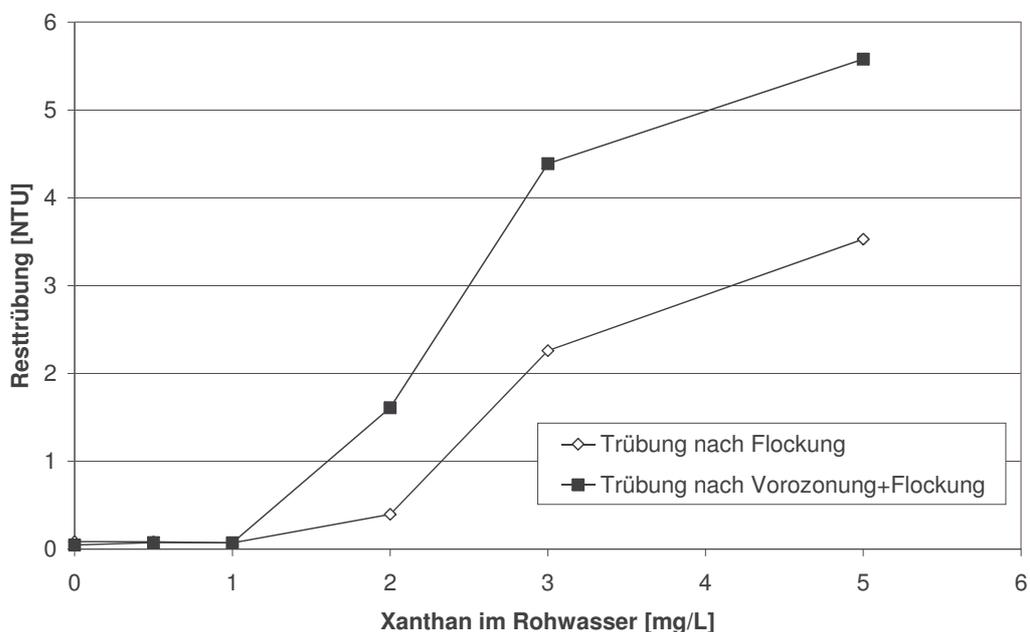
Im Vergleich dazu war die Beeinträchtigung der Flockung durch algenbürtigen DOC ungleich stärker (Bild 4.12). Schon ab 2 mg/L DOC kam es zu einer massiven Beeinflussung der Flockung. Bei 4 mg/L waren mit bloßem Auge keine Flocken mehr erkennbar, bei 7,5 mg/L kam es zu keiner signifikanten Koagulation mehr, die Ablauftrübung war im Vergleich zur Rohwasser-Trübung nur geringfügig niedriger (Filtrationseffekt). Dieses Ergebnis stimmt gut mit Versuchen von Bernhardt und Willhelms (1972) überein, die an der Wahnbachtalsperre Flockungsstörungen schon ab 0,1 mg DOC/L beobachteten. Die Vorozonung des AOM-Wassers führte zu einer sehr deutlichen Verringerung der Resttrübung (Bild 4.12). Schon eine geringe Ozonexposition von 5 min\*mg/L war hier zielführend. Eine Erhöhung auf 20 min\*mg/L zeigte, im Gegensatz zum Huminstoff-Wasser, keine weitere Verbesserung.



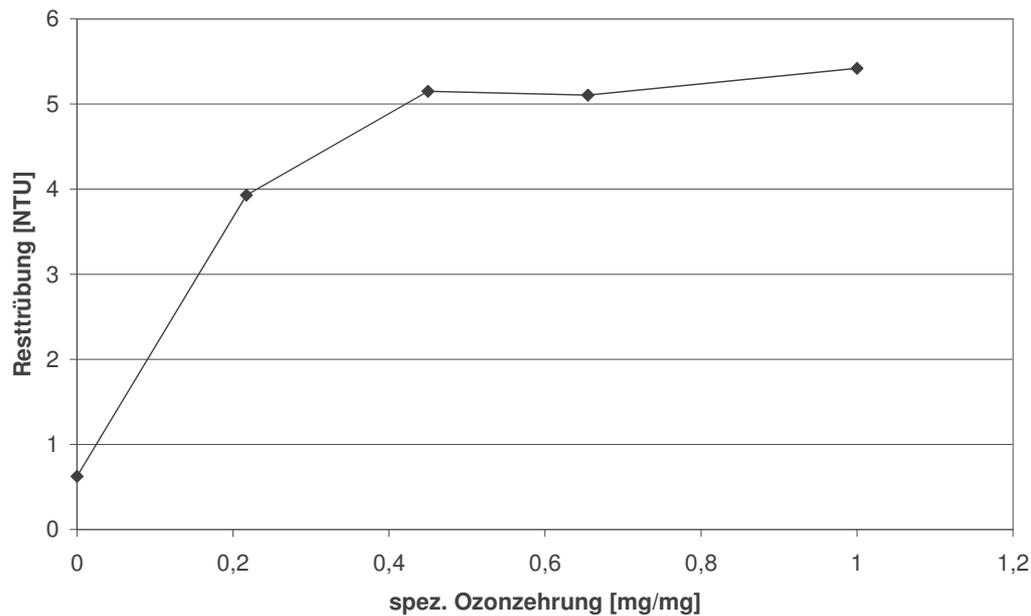
**Bild 4.12:** Resttrübung nach Flockenfiltration bei verschiedenen Algen-NOM-Konzentrationen (dargestellt als DOC) im Rohwasser ( $O_3$ -Zugas: 5 mg/L Ozon bei 35 L/h im Zugastrom; Rohwasser-Trübung = 13,7 NTU (bei 4 mg/L und 7,5 mg/L DOC leicht erhöhte Rohwasser-Trübung von 14,1 bzw. 14,3 NTU); Flockung mit 25  $\mu\text{mol/L Fe}^{3+}$ )

Vergleichend lässt sich feststellen, dass die verwendeten algenbürtigen Stoffe aufgrund der höheren Molekülgröße die Koagulation in sehr viel stärkerem Maße verschlechtern als Huminstoffe. Dagegen ist eine Vorozonung bei den untersuchten AOM deutlich wirkungsvoller als bei Huminstoffen. Die durch die Oxidation der AOM gebildeten Bruchstücke (siehe Bild 4.5) stabilisieren die Partikel weit weniger als die Ausgangsprodukte. Aufgrund der im Vergleich zu Huminstoffen geringeren Ozonzehrung kann bei Wässern mit algenbürtigen NOM mit geringeren Ozonexpositionen gearbeitet werden.

Um den Einfluss der Struktur der NOM zu untersuchen, wurden zusätzlich zu den Versuchen mit den AOM der Blaualgenkultur *Microcystis aeruginosa* Einzelstoffuntersuchungen mit dem Polysaccharid Xanthan durchgeführt. Bei Xanthan handelt es sich um ein vom Bakterium *Xanthomonas Campestris* produziertes langkettiges Biopolymer aus den Bausteinen D-Glukose, D-Mannose und D-Glukuronsäure im Verhältnis ca. 3:3:2, teilweise mit Essig- und Brenztraubensäure verestert (Sutherland 1999). Aufgrund der kettenartigen Struktur kann Xanthan als natürliches Flockungshilfsmittel angesehen werden. In Flockungsversuchen mit Modellwasser, welches Xanthan als DOC enthielt, war entsprechend bei Konzentrationen bis 1 mg/L eine sehr gute Flockenausbildung zu beobachten (Bild 4.13). Die entstehenden Flocken waren hier größer als beim Referenzansatz ohne Xanthan. Ab 2 mg/L Xanthan nahm die Flockengröße merklich ab, und die Resttrübung nach der Flockung stieg deutlich an. Eine Vorozonung des Wassers führte zu einer Verschlechterung des Flockungsergebnisses (Bild 4.13).



**Bild 4.13:** Resttrübung nach Flockenfiltration bei verschiedenen Xanthan-Konzentrationen im Rohwasser (Vorozonung mit  $Z_{\text{abs}} = 0,93$  mg; Flockung mit  $23 \mu\text{mol/L Fe}^{3+}$ )



**Bild 4.14:** Resttrübung nach Flockenfiltration in Abhängigkeit von  $Z_{\text{spez}}$  bei der Flockung von Xanthan-Modellwasser ( $\text{DOC}_0 = 1,5 \text{ mg/L}$ ; Flockung mit  $27 \mu\text{mol/L Fe}^{3+}$ )

Durch die Oxidation der langkettigen Xanthan-Moleküle zu kürzeren Bruchstücken wurden die brückenbildenden Eigenschaften aufgehoben. Die niedermolekularen Zuckermoleküle behinderten durch ihre Adsorption an Partikel die Koagulation. Eine Erhöhung der Ozonexposition hatte ein weitergehendes Aufbrechen der Kettenstrukturen zur Folge und ließ die Resttrübung noch weiter ansteigen (Bild 4.14).

Die letzteren Versuche verdeutlichen, dass eine Verallgemeinerung der Ergebnisse schwierig ist. Insbesondere beim Auftreten von Algenblüten, die durch die Massentwicklung einer oder weniger Algenarten geprägt sind, wird das Flockungsergebnis durch die spezifisch von diesen Algen abgegebenen Stoffe bestimmt.

## 5 Alternative Oxidationsmittel

Im vorangegangenen Kapitel stand der Einfluss der unterschiedlichen NOM-Arten auf eine Vorozonung mit anschließender Flockung im Fokus der Untersuchungen. In diesem Abschnitt werden nun die Ergebnisse der Versuche mit anderen Oxidationsmitteln dargestellt, wobei hier die Wirksamkeit der verschiedenen Stoffe untersucht und verglichen wurde. Wichtige Kriterien bei der Auswahl der Oxidationsmittel waren, angelehnt an die Ziele des Forschungsprojektes, in dessen Rahmen diese Untersuchungen durchgeführt wurden, die leichte Verfügbarkeit und die Möglichkeit einer technisch einfachen Dosierung der Stoffe. Neben Wasserstoffperoxid kamen daher die für die Trinkwasseraufbereitung zugelassenen Oxidationsmittel Kaliumpermanganat und Natriumperoxodisulfat in Frage. Die im vorangegangenen Kapitel dargestellten Ergebnisse der Vorozonung mit Landwehrkanal-Wasser sind hierfür als Referenz anzusehen. Die Voroxidation fand in fast allen Fällen zeitlich vor der Flockung statt, lediglich bei den Versuchen mit Wasserstoffperoxid wurde zusätzlich eine direkte Kombination der Verfahren im Sinne einer Simultan-Oxidation bei der Flockung untersucht.

### 5.1 Wasserstoffperoxid

Eine Voroxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Koagulationsverbesserung ist bei der Flockung mit Eisensalzen aufgrund einer denkbaren radikalischen Oxidation interessant. Möglicherweise kommt es auch bei höheren pH-Werten zur Bildung von OH-Radikalen (Fentons Reagenz), die eine Oxidation von organischen Stoffen ermöglicht, welche auf direktem Weg nicht angegriffen werden können. In diesem Zusammenhang wäre auch der Einsatz von  $\text{Fe}^{2+}$  als "Flockungsmittel" denkbar. Einerseits weist  $\text{Fe}^{2+}$  gegenüber  $\text{Fe}^{3+}$  eine bessere Reaktionskinetik mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf, andererseits kann es in der nachfolgenden Flockung als Flockungsmittel wirken, wenn es bei der Oxidation in ausreichendem Maße oxidiert wird. Weiterhin sollte untersucht werden, ob sich der pH-Bereich der Flockung nach unten "aufweiten" lässt: Eine Oxidation der organischen Stoffe verbessert eventuell das Koagulationsverhalten soweit, dass auch bei niedrigeren pH-Werten eine ausreichende Flockung ermöglicht wird.

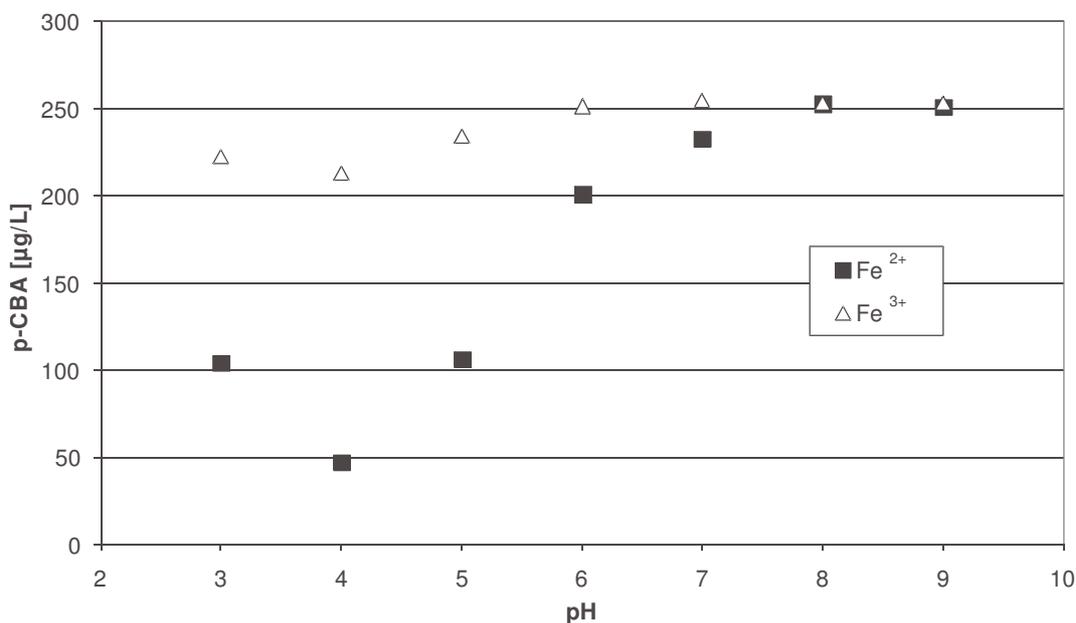
Hinsichtlich der Verfahrenstechnik bieten sich beim  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Verbindung mit einer Eisen-Flockung mehrere Möglichkeiten: Der Oxidationsschritt kann einerseits im Sinne einer klassischen Voroxidation räumlich und zeitlich der Flockungsstufe vorangestellt sein. Es besteht aber auch die Option, beide Verfahren direkt zu verbinden und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in das Flockungsbecken zu dosieren (im weiteren Verlauf als Simultan-Oxidation bezeichnet). Der Vorteil der letzteren Variante besteht im geringeren baulichen Aufwand, da kein zusätzliches Oxidationsbecken oder -behältnis erforderlich ist.

### 5.1.1 Voruntersuchungen

#### Radikalbildung

Die Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Wasserinhaltsstoffen und auch der einfache Zerfall zu Wasser und Sauerstoff verlaufen in Anwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$  nach Ansicht der meisten Autoren über intermediär gebildete OH-Radikale (Barb et al. 1951). Die Radikalbildung beim Fenton-Prozess ist stark pH-abhängig. Das Optimum liegt im niedrigen pH-Bereich bei etwa 3 (Waite 2002). Das zu flockende Wasser bei der Aufbereitung aus Oberflächenwasser wird hingegen eher pH-Werte von 7 bis 8,5 aufweisen. In Vorversuchen wurde untersucht, inwieweit auch bei höheren pH-Werten eine verstärkte Bildung von Radikalen beobachtet werden kann.

Die Versuche wurden sowohl mit  $\text{Fe}^{2+}$  als auch mit  $\text{Fe}^{3+}$  durchgeführt. Der Ablauf entsprach den Versuchen zur Bestimmung der Radikalkonzentration bei der Ozonung (Zugabe von p-CBA, welches nur radikalisch angegriffen werden kann). Zum Landwehrkanal-Wasser wurden analog den Versuchen bei der Ozonung 250  $\mu\text{g/L}$  p-CBA zugegeben. Nach Eisen- (2 mg/L; Einrührzeit; 1 min) und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosierung (4 mg/L) wurde 15 Minuten oxidiert, anschließend die radikalische Oxidation mit dem Radikalfänger tert-Butanol abgebrochen. Während der Versuche wurde der pH-Wert durch Zugabe von HCl bzw. NaOH konstant gehalten. Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Stammlösung wurde unmittelbar vor dem Versuch angesetzt (Vermeidung der Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ ). Die Ergebnisse sind in Bild 5.1 dargestellt.



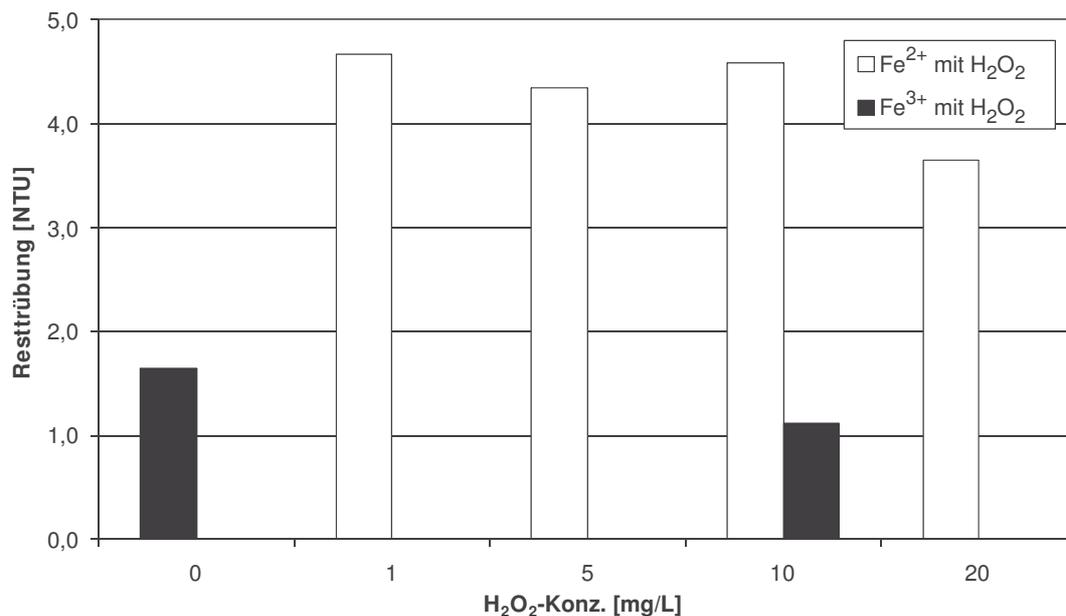
**Bild 5.1:** p-CBA-Abnahme in Rührversuchen mit  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Dosierung; Einfluss des pH-Wertes auf die Radikalbildung

Man erkennt, dass die Konzentration an p-CBA nur bei pH-Werten kleiner 7 signifikant abnahm. Die Abnahme war bei zweiwertigem Eisen deutlich höher als bei dreiwertigem. Im ursprünglichen pH-Bereich des Landwehrkanal-Wassers (pH 8) konnte weder bei  $\text{Fe}^{2+}$  noch bei  $\text{Fe}^{3+}$  eine Radikalbildung nachgewiesen werden. Das Optimum lag für beide Spezies bei

pH 4. Hier ergibt sich nach Gleichung 39 für  $\text{Fe}^{2+}$  eine vorliegende mittlere Radikalkonzentration im Versuch von 0,00036 nM, für  $\text{Fe}^{3+}$  entsprechend 0,000037 nM. Bei  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosierung und pH 4 ist die Radikalbildung damit mit der bei der Ozonung bei pH 8 vergleichbar. Allerdings ist eine Flockung bei solch niedrigen pH-Werten nicht möglich. Die Messung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration nach Versuchsende (15 min) bei pH 8 zeigte, dass vom zugegebenen  $\text{H}_2\text{O}_2$  während des Versuchs nur 10 % verbraucht worden waren. Zu ähnlichen Ergebnissen, allerdings bei deutlich höheren  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationen, kamen Gilbert und Heinle (2005). Bei 56 mg/L Fe und einem  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis von 1 fanden die Autoren bei pH 8 nach einer Stunde eine Verminderung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration um 14 % (bei Verwendung von  $\text{Fe}^{3+}$ ) bzw. 60 % (bei  $\text{Fe}^{2+}$ ). Letzteres Ergebnis mit  $\text{Fe}^{2+}$  deutet darauf hin, dass eine Oxidation bei höheren pH-Werten durchaus möglich ist, es für nennenswerte Umsatzraten jedoch höherer Konzentrationen an  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bedarf.

### Verwendung von $\text{Fe}^{2+}$ -Salzen

Die Flockungsversuche bei pH 8 mit zuvor dosiertem  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Fe}^{2+}$  bestätigten das Ergebnis der Untersuchungen zur Radikalbildung (Bild 5.2).



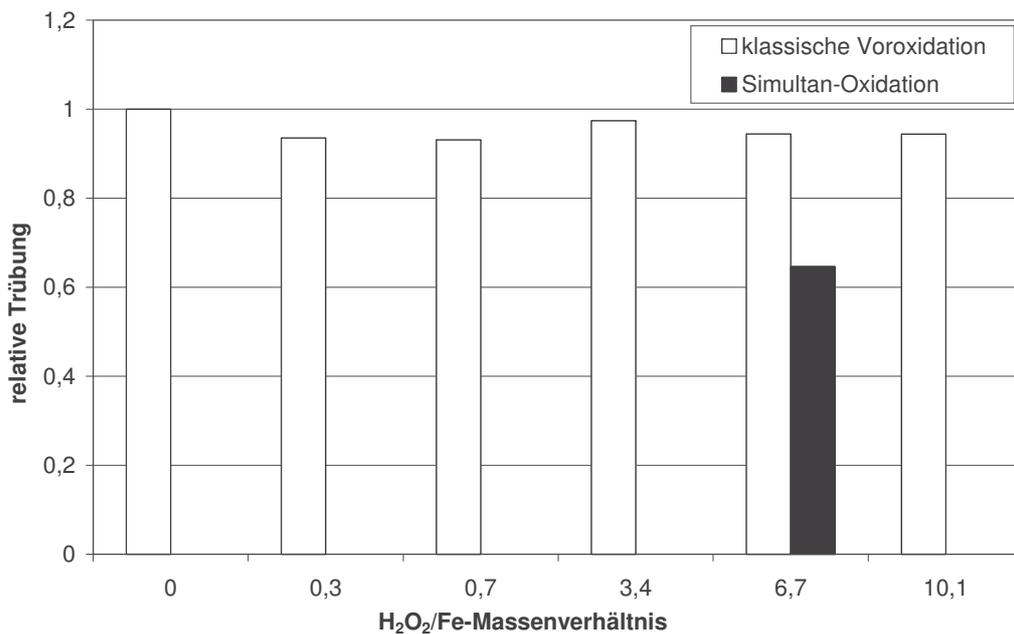
**Bild 5.2:** Resttrübung von LWK-Wasser nach Voroxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  und anschließender Flockung mit der oxidierten Eisenspezies (Rohwasser-Trübung = 24 NTU;  $\text{DOC}_0 = 7,5$  mg/L; pH = 8,0;  $c(\text{Fe}^{2+}) = 27$   $\mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{FHM}) = 17$   $\mu\text{g/L}$ ; Dosierreihenfolge: Fe (1 min Einmischzeit),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 min Oxidationszeit), anschließend 15 min langsames Rühren zur Flockenausbildung)

Verglichen mit einer Referenzflockung mit  $\text{Fe}^{3+}$  ( $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0$ , gleicher zeitlicher Ablauf des Versuchs) lagen die Resttrübungen bei  $\text{Fe}^{2+}$  deutlich höher. Im Gegensatz zum  $\text{Fe}^{3+}$  war visuell keine Flockenbildung zu beobachten. Die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  verläuft sehr langsam

und unvollständig, so dass es zu keiner ausreichenden Flockenbildung vor der Filtration kommt. Mit steigender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosierung ist ein leichter Trend zu abnehmenden Resttrübungen erkennbar. Eisenmessungen im Filtrat zeigten, dass ein großer Anteil des dosierten  $\text{Fe}^{2+}$  die Flockungs- und Filtrationsstufe passiert. Ein zusätzlicher Test mit 1,5 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$  und 10 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  (siehe Bild 5.2) hingegen ergab gegenüber der Referenzflockung eine um etwa 30 % niedrigere Resttrübung. Als Schlussfolgerung aus diesem Versuch wurde die Verfahrensvariante  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  nicht weiter verfolgt. Die anschließenden Untersuchungen konzentrierten sich auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -unterstützte Flockung mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Salzen.

### 5.1.2 Untersuchungen mit $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Zuerst wurde die Wirkung einer klassischen Voroxidation mit Wasserstoffperoxid untersucht. Die Oxidationszeit betrug 5 Minuten, anschließend wurde mit  $\text{Fe}^{3+}$  geflockt (Einmischung bei hoher Rührerdrehzahl; daraufhin 15 Minuten langsames Rühren zur Makroflockenbildung). Wie man in Bild 5.3 erkennt, waren die auf die Voroxidation zurückzuführenden Trübungsreduktionen mit 5 -10 % gegenüber einer Flockung ohne Voroxidation (Referenzflockung) relativ gering.



**Bild 5.3:** Relative Resttrübung (auf Referenzflockung ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zugabe bezogen) von LWK-Wasser nach Voroxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Flockung mit  $\text{Fe}^{3+}$  (Rohwasser-Trübung = 21 NTU;  $\text{DOC}_0 = 7,5$  mg/L;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 27$   $\mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{FHM}) = 17$   $\mu\text{g/L}$ )

Eine Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosis konnte nicht ermittelt werden, schon bei  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnissen von kleiner 1 trat der Effekt auf, eine Erhöhung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosis führte zu keiner vermehrten Reduktion der Resttrübung nach der Flockung. Dass die Reihenfolge der Chemikaliendosierung einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Flockungsergebnis zu

haben scheint, zeigte ein zusätzlicher Test bei  $H_2O_2/Fe^{3+} = 25$ . Hier wurde die Dosierung umgekehrt, d.h. es wurde zuerst das Flockungsmittel und anschließend das  $H_2O_2$  zugegeben. Das Ergebnis dieses Tests überraschte: Die Resttrübung war hier gegenüber der Referenzflockung um 35 % verringert und damit deutlich niedriger als bei umgekehrter Dosierung. Eine mehrmalige Wiederholung des Versuches, wobei stets darauf geachtet wurde, dass die Rührzeiten und Rührerdrehzahlen ab der Fe-Dosierung bei Vor- und Simultan-Oxidation gleich waren, manifestierte dieses Ergebnis. Ein weiterer Versuch, bei dem zusätzlich die gleichzeitige Dosierung von Fe und  $H_2O_2$  betrachtet wurde, zeigte, dass die Dosierreihenfolge bei der  $H_2O_2$ -Oxidation sehr entscheidend für das Flockungsergebnis ist (Tabelle 5.1).

**Tab. 5.1:** Einfluss der Reihenfolge der Chemikaliendosierung bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid auf die Flockung von LWK-Wasser (Rohwasser-Trübung = 4,69 NTU;  $DOC_0 = 6,8$  mg/L;  $c(Fe^{3+}) = 17$   $\mu$ mol/L; FHM = 3,3  $\mu$ g/L)

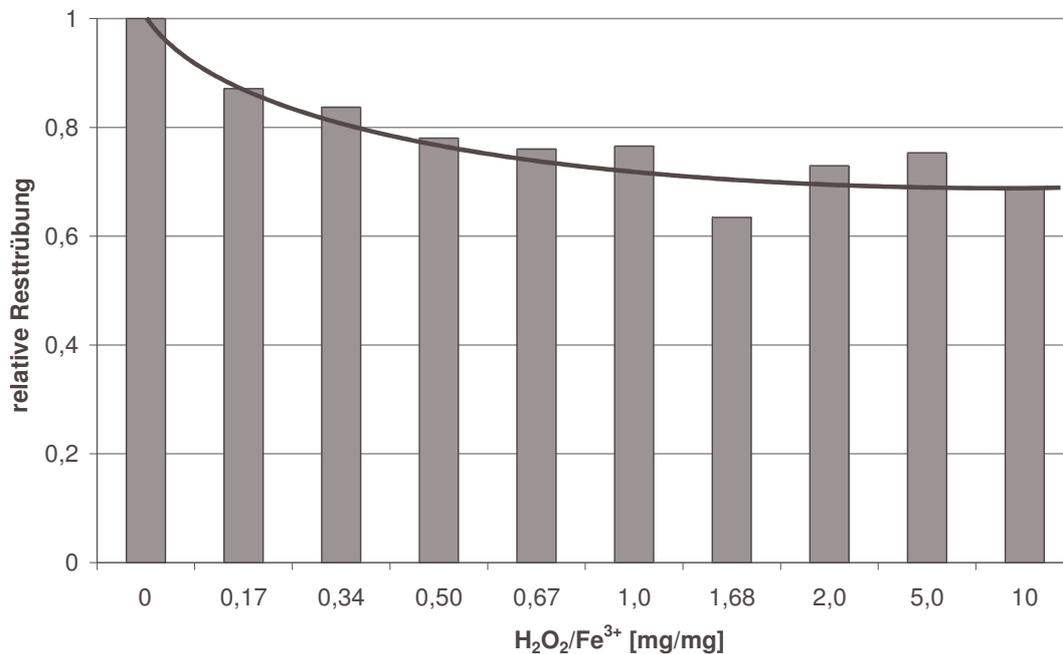
Zeitpunkt t=	Rührerdrehzahl [min <sup>-1</sup> ]	Referenzflockung	klassische Voroxidation	gleichzeitige Dosierung	Simultan-Oxidation
0	60	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Dosierung	-	-
5 min	400	Fe <sup>3+</sup> -Dosierung	Fe <sup>3+</sup> -Dosierung	Fe <sup>3+</sup> - und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Dosierung	Fe <sup>3+</sup> -Dosierung
6 min	250	-	-	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Dosierung
6:15 min	60	FHM*-Dosierung	FHM-Dosierung	FHM-Dosierung	FHM-Dosierung
16 min	0	Sandfiltration	Sandfiltration	Sandfiltration	Sandfiltration
Resttrübung		2,06	1,99	1,85	1,50

\*) Polyacrylamid

Für die weiteren Versuche zur Untersuchung des Phänomens der verminderten Resttrübung bei der Simultan-Oxidation wurde folgender verfahrenstechnischer Versuchsablauf entwickelt:

1. Dosierung der Flockungsmittels bei einer Rührerdrehzahl von 400 min<sup>-1</sup>, zur vollständigen Einmischung des Eisens eine Minute bei 400 min<sup>-1</sup> weiterrühren
2. Dosierung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 250 min<sup>-1</sup>
3. 5 Minuten Oxidationszeit; Rührerdrehzahl 250 min<sup>-1</sup>
4. Zugabe von Flockungshilfsmittel (Sedipur TF2-TR, BASF), anschließend 10 Minuten Flockenausbildung bei 60 min<sup>-1</sup>
5. Sandfiltration des Versuchsansatzes, Probenahme aus dem Filtrat

Die Abhängigkeit der Resttrübung bei der Simultan-Oxidation vom Verhältnis  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  zeigt Bild 5.4.



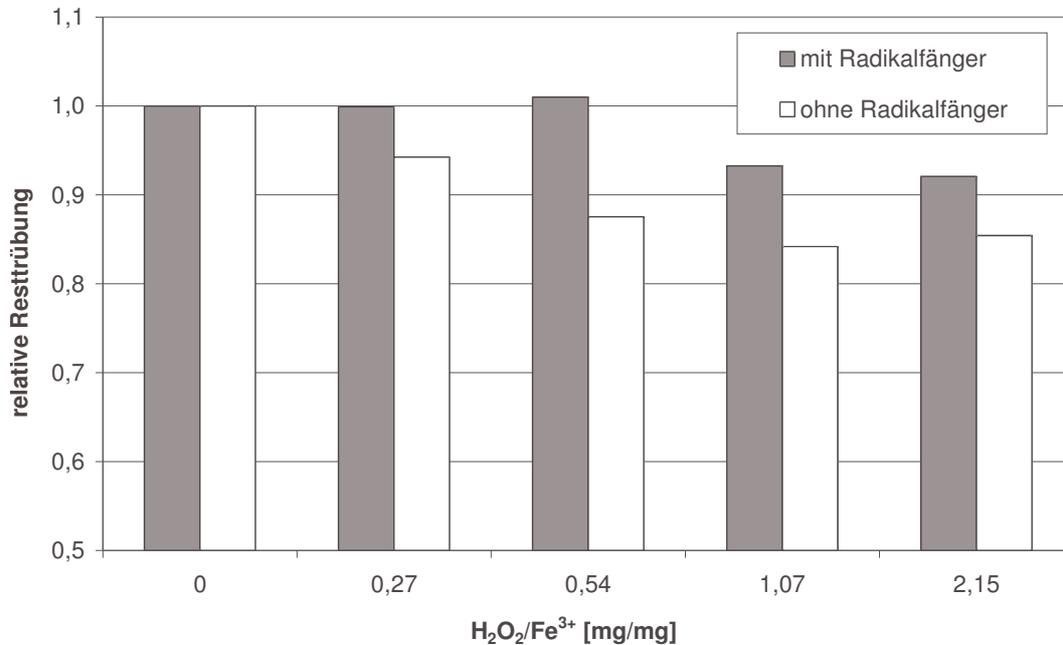
**Bild 5.4:** Simultan-Oxidation mit anschließender Flockung (Rohwasser: LWK-Wasser;  $\text{DOC}_0 = 7,0$  mg/L; Trübung 23,6 NTU (durch Kaolinzugabe erhöht); pH = 8,1;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 27$   $\mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{FHM}) = 17$   $\mu\text{g/L}$ )

Schon  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse von weniger als 0,5 führten zu einer signifikanten Verringerung der Resttrübung. Eine Erhöhung dieses Verhältnisses auf deutlich über 1 verbesserte das Flockungsergebnis nicht weiter. Der Verbrauch an  $\text{H}_2\text{O}_2$  war sehr gering und lag in den Versuchen bei 6 bis 7 %, wovon 3 % auf den einfachen Zerfall zurückzuführen waren (Blindmessung ohne Eisendosierung). Hinsichtlich des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbrauchs konnte keine Abhängigkeit von der Dosierreihenfolge der Chemikalien festgestellt werden.

Die Mechanismen der weitergehenden Partikelentfernung bei einer Simultan-Oxidation konnten nicht abschließend geklärt werden. Bei den Vorversuchen zur Radikalbildung konnte bei pH 8 über den p-CBA-Verbrauch zwar keine Radikalbildung nachgewiesen werden (Bild 5.1), wahrscheinlich katalysiert das dosierte  $\text{Fe}^{3+}$  aber auch bei diesen hohen pH-Werten in sehr geringem Maße einen zusätzlichen Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu OH-Radikalen, die dann für Reaktionen mit organischen Wasserinhaltsstoffen zur Verfügung stehen und eine Koagulationsverbesserung bewirken. Indizien für diese Theorie liefern Versuche zur Simultan-Oxidation, bei denen zum Rohwasser ein Scavenger (tert-Butanol) dosiert wurde, um gebildete Radikale wegzufangen (Bild 5.5). Die Resttrübungen bei den Teilversuchen mit Scavenger lagen gegenüber denen ohne tert-Butanol leicht höher. Das "Wegfangen" der Radikale bewirkte eine Verschlechterung des Flockungsergebnisses.

Die Tatsache, dass die Dosierreihenfolge von Eisen und Wasserstoffperoxid einen Einfluss auf das Flockungsergebnis hat, deutet darauf hin, dass die Oxidation der Organika an den

schon gebildeten Mikroflocken stattfindet, die sich dadurch besser zu Makroflocken zusammenlagern können. Die bei umgekehrter Dosierreihenfolge stattfindende Oxidation organischer Stoffe vor der Koagulation bewirkt gegenüber der Simultan-Oxidation eine schlechtere Flockenbildung. Auf welchen Mechanismen diese beruht (Elektrostatik?), konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden.

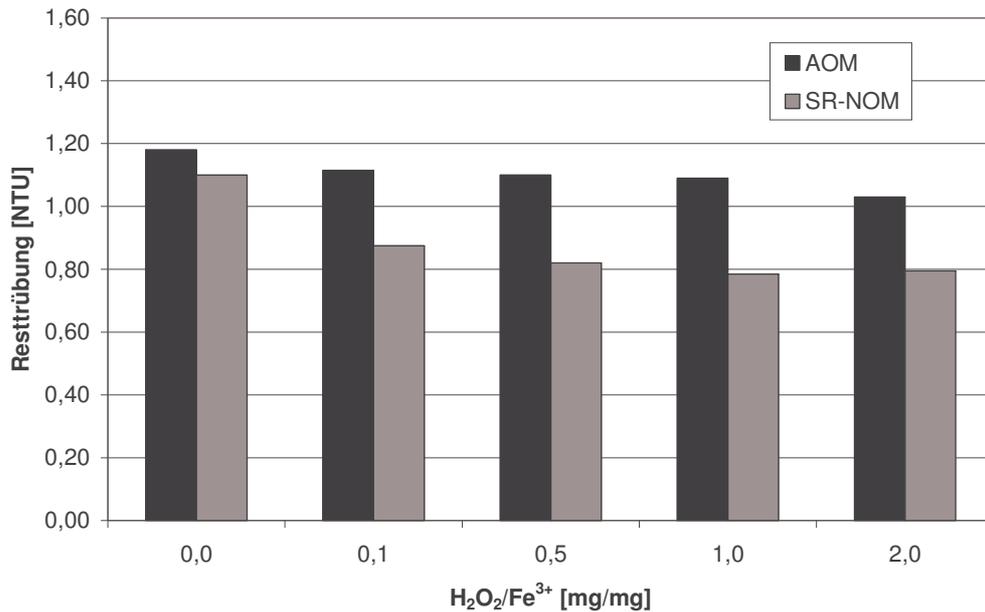


**Bild 5.5:** Simultan-Oxidation und Flockung von LWK-Wasser mit Unterdrückung einer möglichen radikalischen Oxidation mit tert-Butanol (Rohwasser-Trübung = 5,38 NTU; DOC<sub>0</sub> = 6,8 mg/L; pH = 8,1; c(Fe<sup>3+</sup>) = 33 µmol/L; c(FHM) = 27 µg/L)

Bei den Versuchen zur Simultan-Oxidation zeigte sich eine deutliche jahreszeitliche Abhängigkeit des Flockungsergebnisses: Während bei Versuchen im Zeitraum November bis März die durch eine Simultan-Oxidation erreichbare Trübungsreduktion im Bereich von 25 bis 40 % gegenüber einer Referenzflockung lag, konnten in der Sommerzeit maximal 10%ige Verminderungen beobachtet werden. Als Erklärung kommen zwei Aspekte in Betracht:

#### 1. Höhere Gehalte an polysaccharidischen Makromolekülen

Die im Vergleich zur Ozonung schwache Oxidation der Organika durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bewirkt bei den von den Algen abgegebenen EOM keine signifikante Änderung in der Struktur der Makromoleküle und hat deshalb nur eine geringe Verbesserung der Koagulationseigenschaften der Partikel zur Folge. Versuche mit AOM- und SR-NOM-Modellwasser bestätigten die schwächere Oxidationswirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf polysaccharidische Makromoleküle (Bild 5.6). Die Beobachtung eines jahreszeitlichen Trends führte zu der Schlussfolgerung, dass der Effekt der Koagulationsverbesserung durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit steigendem Gehalt an AOM abnimmt.



**Bild 5.6:** Vergleich der Wirkung einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Simultan-Oxidation auf das Flockungsergebnis bei unterschiedlichen NOM-Arten (Rohwasser-Trübung = 12,7 NTU; DOC<sub>0</sub> = 2 mg/L; pH = 8,0; c(Fe<sup>3+</sup>) = 33 μmol/L; FHM = 17 μg/L)

## 2. Höhere natürliche H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Sommer

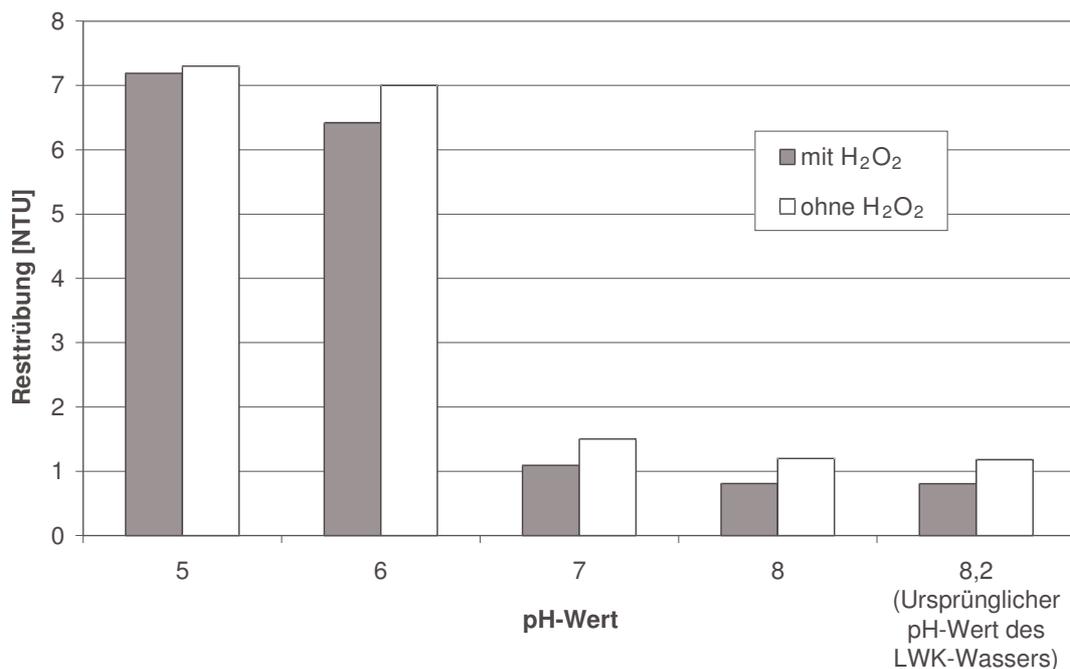
Durch verstärkte Sonneneinstrahlung in den Sommermonaten kommt es in Oberflächengewässern zur photochemischen Bildung von Wasserstoffperoxid (Cooper et al. 1988) (Sturzenegger 1989). Bei dem für die Flockungsversuche verwendeten Landwehrkanal-Wasser wurden im August 2003 Konzentrationen von bis zu 0,02 mg/L gemessen, im Winter lag der Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze. Bei einer Flockungsmittelkonzentration von 1,5 mg/L Fe<sup>3+</sup> ergibt sich damit im Sommer ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>-Massenverhältnis von 0,013. Solch niedrige Massenverhältnisse wurden in den Versuchen mit Modellwässern zwar nicht untersucht, es ist aber durchaus denkbar, dass durch den "natürlichen" H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gehalt die Resttrübung der Referenzflockung schon leicht reduziert war, so dass durch eine zusätzliche H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dosierung die erreichbare Trübungsreduktion geringer ausfiel.

Es ist wahrscheinlich, dass beide Aspekte für den verringerten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Effekt in der Sommerzeit verantwortlich sind. Da im Frühherbst (September) beim Auftreten von Algenmassenentwicklungen und geringeren natürlichen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen ebenfalls verminderte Wirkungen einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Simultan-Oxidation beobachtet wurden, sollte der Polysaccharid-Konzentration jedoch eine größere Bedeutung zukommen.

### 5.1.3 Prozessparameter

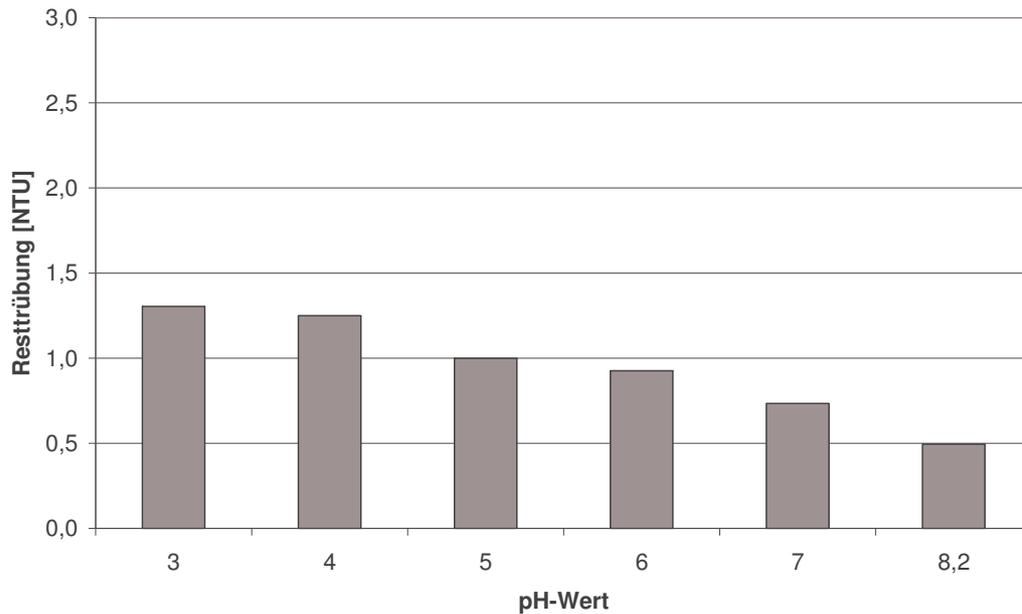
#### pH-Wert

Hinsichtlich des pH-Optimums differieren die Verfahren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation und Flockung mit  $\text{Fe}^{3+}$  deutlich. Während für die Bildung von OH-Radikalen niedrige pH-Werte von 3 bis 5 förderlich sind, sollte nach dem Stabilitätsdiagramm für Eisen bei der  $\text{Fe}^{3+}$ -Flockung ein pH-Bereich von etwa 6,5 bis 9 für eine weitgehende Abtrennung des Eisens eingehalten werden. Für eine Kombination beider Verfahren ist es wichtig zu wissen, ob sich durch eine verbesserte Oxidation der an den Partikeln adsorbierten organischen Stoffe der pH-Bereich der Flockung, in dem eine zufriedenstellende Feststoffabtrennung erreicht wird, nach unten etwas aufweiten lässt. Wie die Versuche jedoch zeigten, wiegt die Steigerung der Radikalbildung bei  $\text{pH} < 7$  die Zunahme der Löslichkeit des Eisenhydroxids nicht auf (Bild 5.7). Unter  $\text{pH} 7$  ist ein starker Anstieg der Resttrübung zu verzeichnen, da das dosierte  $\text{Fe}^{3+}$  nicht mehr in ausreichendem Maße als Hydroxid ausfällt. Die auf den Oxidationseffekt zurückzuführende Verringerung der Resttrübung (Differenz zwischen Ansätzen mit bzw. ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation) war im betrachteten Bereich relativ unabhängig vom pH-Wert, eine Steigerung mit abnehmendem pH-Wert konnte nicht beobachtet werden.



**Bild 5.7:** pH-Abhängigkeit bei Flockung von LWK-Wasser mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Simultan-Oxidation (Rohwasser-Trübung = 26 NTU;  $\text{DOC}_0 = 7,2 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 8,2$ ;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 27 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+} = 10 \text{ mg/mg}$ ;  $\text{FHM} = 17 \text{ } \mu\text{g/L}$ )

In einem weiteren Versuch wurde untersucht, ob eine pH-Wert-Absenkung allein für die Oxidation und eine anschließende Anhebung auf den Ursprungs-pH eine verminderte Resttrübung nach der Flockung bewirkt. Die Ergebnisse sind in Bild 5.8 dargestellt.



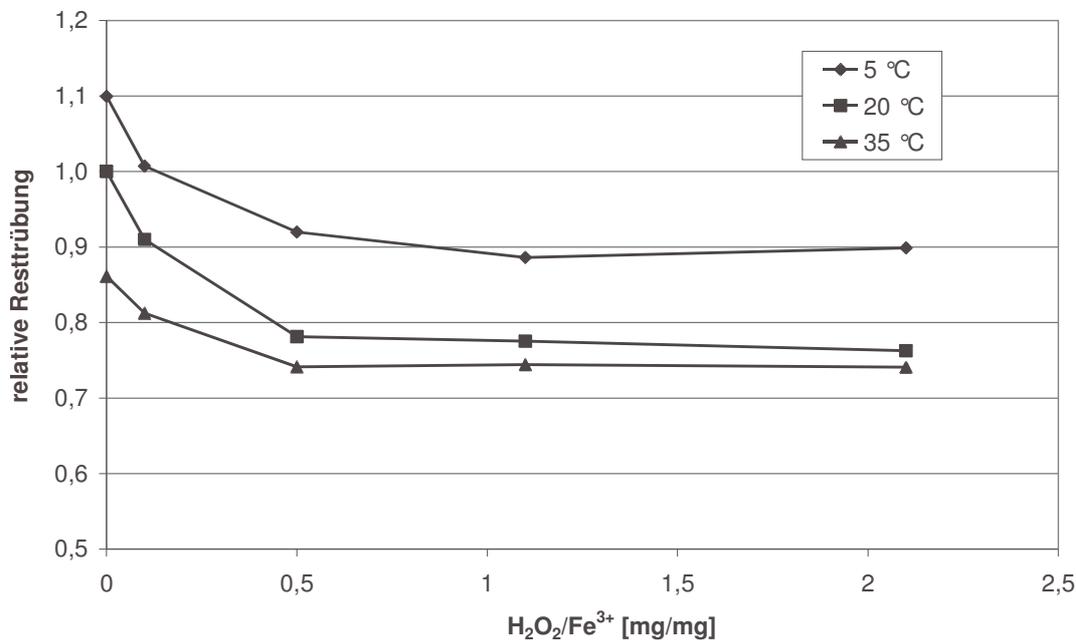
**Bild 5.8:** Resttrübung nach Simultan-Oxidation von LWK-Wasser bei verschiedenen pH-Werten mit anschließender Flockung (Dosierung von FHM und Langsamrührphase) bei ursprünglichem pH-Wert (8,2) (Rohwasser-Trübung = 14,3 NTU;  $\text{DOC}_0 = 6,8 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 7,8$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+} = 5,8 \text{ mg/mg}$ ;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 23 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ,  $\text{FHM} = 7 \text{ } \mu\text{g/L}$ )

Die durch die pH-Wert-Absenkung bedingte verbesserte Radikalbildung (vgl. Bild 5.1) bewirkte keine Verringerung der Resttrübung nach der Flockenfiltration. Vielmehr liegt die Resttrübung der bei niedrigeren pH-Werten oxidierten Ansätze sogar über der des bei pH 8,2 (Ursprung-pH des LWK-Wassers) oxidierten Ansatzes. Die Koagulationseigenschaften verschlechtern sich also bei höheren Radikalexpositionen. Eine Erklärung wäre die Bildung sauerstoffreicher funktioneller Gruppen in der an den Partikeln adsorbierten Organika, die zu einer Verschlechterung der elektrostatischen Verhältnisse führt.

### Temperatur

Sowohl die Oxidation als auch die Koagulation sind von der Temperatur abhängig. Von der Flockenfiltration ist allgemein bekannt, dass bei höheren Temperaturen aufgrund abnehmender Viskosität des Wassers die Partikel besser koagulieren. Die gebildeten Flocken sind jedoch instabiler und anfälliger gegen mechanische Belastungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation sollte mit steigender Temperatur zunehmen. Neben der Temperatur von 20 °C, bei der alle anderen Laborversuche durchgeführt wurden, wurden in den Versuchen hohe (35 °C) als auch niedrige (5 °C) Temperaturbereiche betrachtet. Die Versuche bestätigten die Überlegungen zum Temperatureinfluss (Bild 5.9). Die Resttrübung sank mit steigender Temperatur. Der Oxidationseffekt (Differenz der Resttrübungen bei  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+} = 0$  und  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+} = 2,1$ ) nahm von 5 °C auf 20 °C zu, bei 35 °C war jedoch keine

weitere Steigerung zu verzeichnen. Bei allen drei Temperaturen bestätigte sich wieder, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnisse von  $> 1$  zu keiner weiteren Trübungsreduktion führen.

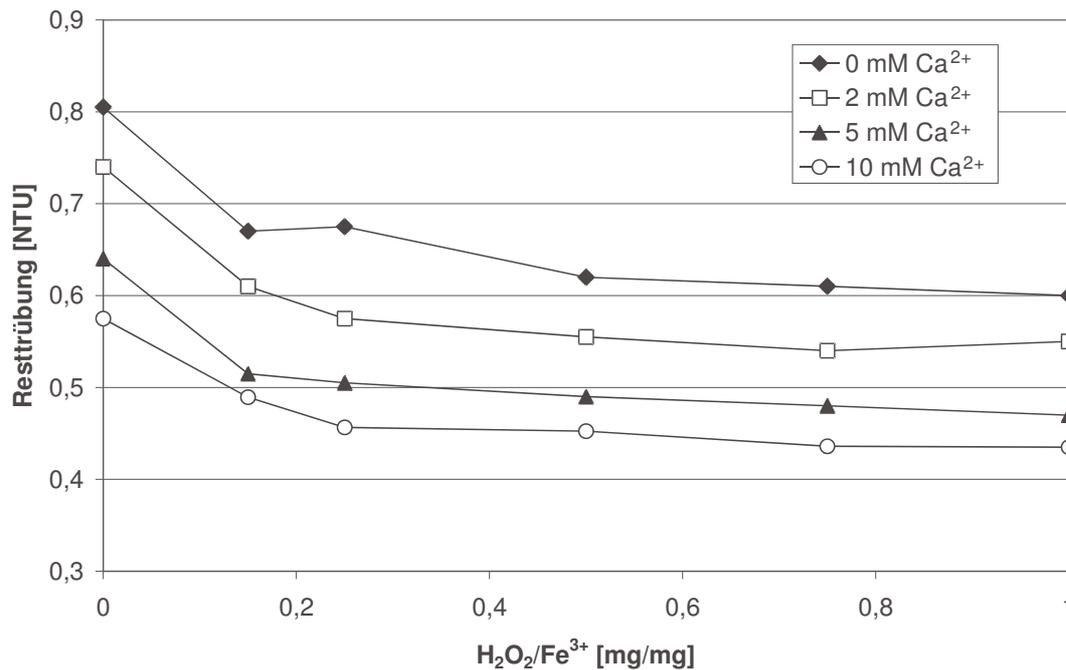


**Bild 5.9:** Temperaturabhängigkeit der Simultan-Oxidation von LWK-Wasser mit anschließender Flockung; alle Werte bezogen auf die Flockung ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosierung bei 20 °C (Rohwasser-Trübung = 4,9 NTU;  $\text{DOC}_0 = 6,7$  mg/L,  $c(\text{Fe}^{3+}) = 17$   $\mu\text{mol/L}$ ; FHM = 13  $\mu\text{g/L}$ )

### Ca-Konzentration

Die Calcium-Konzentration spielt bei der Flockung NOM-haltiger Wässer eine wichtige Rolle. Calcium wirkt als Brückenbildner zwischen negativ geladenen Partikeln und induziert eine Kompression der elektrischen Doppelschicht an Partikeloberflächen (Bernhardt et al. 1986; Dowbiggin und Singer 1989). Eigene Untersuchungen zum Einfluss der Calcium-Konzentration auf die Flockung von SR-NOM-Modellwasser ( $\text{DOC} = 5$  mg/L) mit Kaolinpartikeln zeigten, dass im Bereich 0 bis 1 mmol/L  $\text{Ca}^{2+}$  bei der Flockung mit 33  $\mu\text{mol/L}$   $\text{Fe}^{3+}$  praktisch keine Koagulation möglich ist. Erst ab  $c(\text{Ca}^{2+}) > 1$  mmol/L waren Flocken zu beobachten, die Resttrübung sank sprunghaft von 11,9 NTU bei  $c(\text{Ca}^{2+}) = 1$  mmol/L auf 2,48 NTU bei  $c(\text{Ca}^{2+}) = 2$  mmol/L.

Für die Versuche zum Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Simultan-Oxidation wurde Landwehrkanal-Wasser mit einem natürlichen Gehalt an  $\text{Ca}^{2+}$  von 1,7 mmol/L ( $\pm 0,1$  mmol/L) verwendet. Bild 5.10 zeigt die Ergebnisse der Versuche bei unterschiedlichen Ca-Konzentrationen (Angabe im Bild 5.10 bezieht sich auf die zusätzlich zu den 1,7 mmol/L dosierte Ca-Menge).



**Bild 5.10:** Einfluss der Ca<sup>2+</sup>-Konzentration auf die Resttrübung von LWK-Wasser nach Flockung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Simultan-Oxidation (Rohwasser-Trübung = 6,2 NTU; DOC<sub>0</sub> = 7,1 mg/L; pH = 8,0; c(Fe<sup>3+</sup>) = 27 μmol/L; FHM = 13 μg/L)

Erkennbar ist auch hier der generelle Trend abnehmender Resttrübungen mit zunehmender Ca<sup>2+</sup>-Konzentration. Es ist jedoch keine Verstärkung oder Abschwächung des Ca-Einflusses in Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>-Verhältnis festzustellen (die ermittelten Kurven verlaufen in etwa parallel). Daher ist davon auszugehen, dass es bei der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation zu keiner signifikanten Bildung von Carboxylgruppen an der adsorbierten Organika kommt, die dazu führt, dass Calcium hinsichtlich seiner Eigenschaft als Brückenbildner zwischen gebildeten negativ geladenen funktionellen Gruppen im LWK-Wasser zum limitierenden Faktor wird. Bestätigt wird diese Theorie durch Messungen des Zeta-Potenzials. Bei der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Voroxidation konnte keine Verstärkung der negativen Oberflächenladung wie bei der Ozonung bei höheren Ozondosen (Bild 4.10) beobachtet werden.

#### 5.1.4 Pilotanlagenversuche

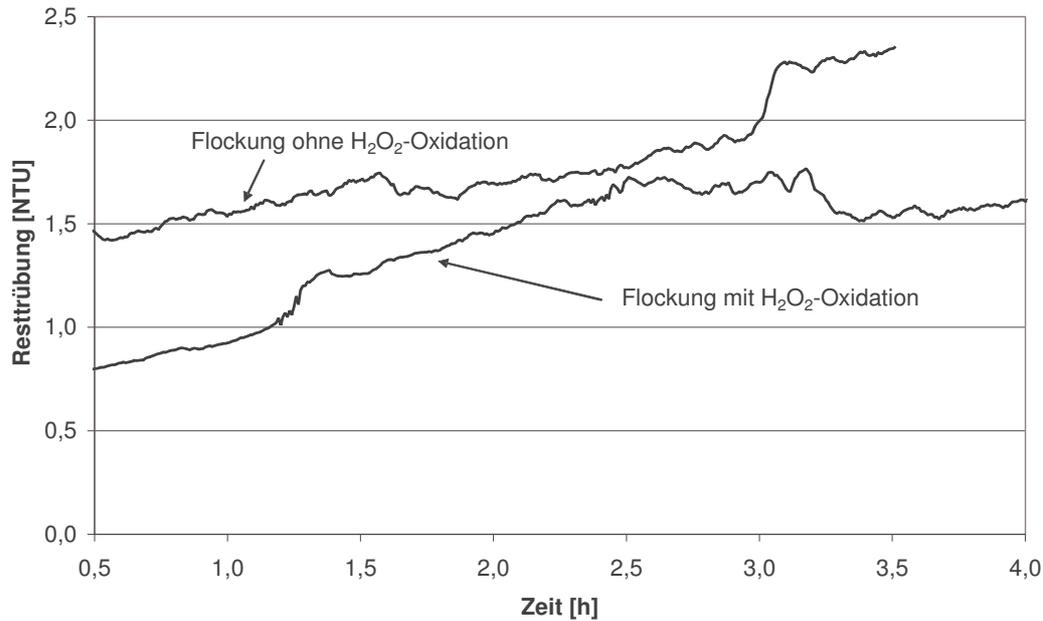
Mit der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Pilotanlage am Berliner Landwehrkanal wurde die Übertragbarkeit der in den Batch-Versuchen im Labor erzielten Ergebnisse zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Simultan-Oxidation auf den praktischen Betrieb in einer kontinuierlich betriebenen Anlage überprüft. Der bei den Laborversuchen erarbeitete zeitliche Ablauf der Chemikaliendosierung (Seite 64) wurde in der Anlage durch Dosierung der Chemikalien im Verlauf der Fließstrecke umgesetzt. In folgenden Punkten gab es bei den Pilotanlagenversuchen Abweichungen zu den Bedingungen im Labor:

- leicht höhere Rohwassertrübung, da keine Mikrosiebung des Rohwassers erfolgte
- schwankende Temperaturen im Jahresverlauf
- geringere Verweilzeiten bei höheren Durchflüssen ( $t_{\text{ox}} = 3,6$  min und  $t_{\text{Flock}} = 5,3$  min bei 100 L/h)

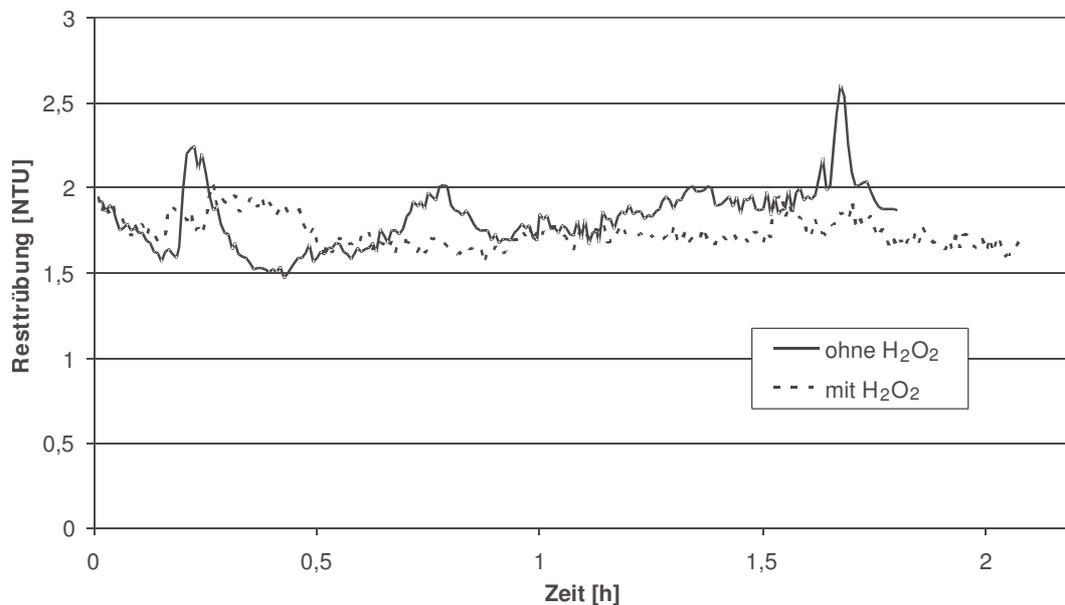
Die erhöhte Rohwassertrübung hatte bei "normaler" Rohwasserqualität (Trübung bis 15 NTU) keinen erkennbaren Einfluss auf das Verfahren. Bei Algenblüten stieg die Zulauf-Trübung jedoch stark an (bis 25 NTU). Da die Algen nur zu einem geringen Teil im Vorlagebehälter sedimentierten, gingen die Filterlaufzeiten hier deutlich zurück (von etwa 4 h bei unter 10 NTU im Rohwasser auf etwa 2 h). Eine Erhöhung des Durchflusses von 50 L/h auf 100 L/h in der Anlage machte sich in einem leichten Anstieg der Ablauftrübung bemerkbar. Hauptursache hierfür dürfte die verkürzte Einmischzeit des Eisens sein. Versuche im Labor hatten gezeigt, dass Einmischzeiten von 30 Sekunden nicht unterschritten werden sollten. Die bei 100 L/h auf 5,3 Minuten verringerte Zeitdauer zur Makroflockenausbildung wirkte sich dagegen nicht auf das Flockungsergebnis aus. Die visuell beobachtete Flockengröße und Filterbeladung (Wanderung der Beladungfront mit Eisenflocken über das durchgesetzte Wasservolumen) unterschied sich nicht von Versuchen bei 50 L/h. Die Untersuchungen an der Anlage wurden witterungsbedingt von April bis November durchgeführt.

Prinzipiell konnten an der Pilotanlage die Ergebnisse der Laborversuche bestätigt werden (Bild 5.11). Eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosierung bewirkte eine geringere Resttrübung und verlängerte Filterlaufzeiten (Zeitdauer bis zum Erreichen einer Trübung von größer 2 NTU). Die verlängerte Laufzeit der Sandfilter ist insofern überraschend, da die abgeschiedene Feststoffmenge bei den Versuchen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosierung höher war. Offensichtlich werden die Filtrationseigenschaften der gebildeten Flocken ebenfalls verbessert (größere Flocken). Von Nachteil ist der schon in den Laborversuchen beobachtete geringe Verbrauch des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , da es durch Zerfall des Rest- $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Bildung von Sauerstoffbläschen in den Rohrleitungen und der Küvette für die Trübungsmessung kam (Bild 5.10). Diese Gasbildung kann durch Minimierung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosis verringert werden. Eine nachfolgende Chlorung, um die man bei der Trinkwasseraufbereitung aus Oberflächenwasser nicht umhin kommt, hat den positiven Effekt, dass dabei Restgehalte an  $\text{H}_2\text{O}_2$  nahezu vollständig abgebaut werden (Blum et al. 1987). Die Einhaltung des Grenzwertes nach TrinkwV von 0,1 mg/L nach Abschluss der Aufbereitung sollte deshalb kein Problem darstellen.

Auch bei den Pilotanlagenversuchen zeigte sich hinsichtlich der Trübungsverminderung eine starke jahreszeitliche Abhängigkeit vom Rohwasser. Bei den im Sommer und Frühherbst durchgeführten Versuchen war analog zu den Laborversuchen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -bedingte Verminderung der Resttrübung geringer als in der kühleren Jahreszeit. Es gab hier auch Versuche, bei denen kein Effekt durch die Oxidation zu beobachten war (Bild 5.12).



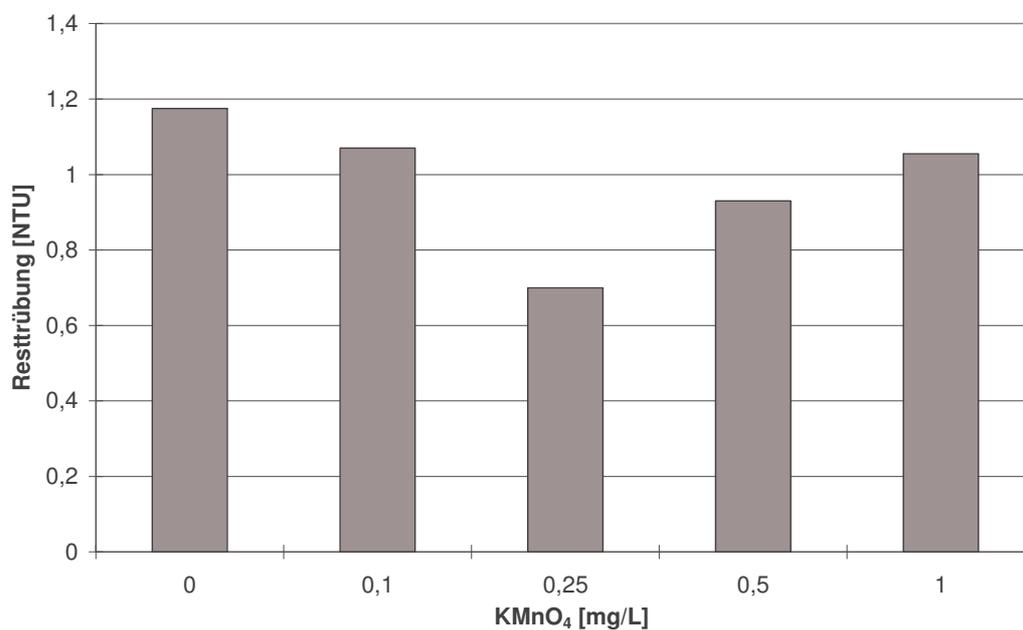
**Bild 5.11:** Verlauf der Ablauftrübung beim Betrieb der Pilotanlage am 13.10.2004 (Rohwassertrübung = 6,7 NTU;  $\text{DOC}_0 = 6,8 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 8,1$ ;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1,5 \text{ mg/L}$ ;  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,8 \text{ mg/L}$ ; Durchfluss = 50 L/h (Anstieg der Trübung bei Lauf mit Voroxidation nach ca. 1,2 h ist auf Blasenbildung in der Küvette zur Trübungsmessung zurückzuführen; Blasenbeseitigung in der Küvette nach 3,2 h))



**Bild 5.12:** Verlauf der Ablauftrübung beim Betrieb der Pilotanlage am 09.08.2005: (Rohwassertrübung = 7,2 NTU;  $\text{DOC}_0 = 6,8 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 8,2$ ;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1,5 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,8 \text{ mg/L}$ ; Durchfluss = 50 L/h)

## 5.2 Kaliumpermanganat

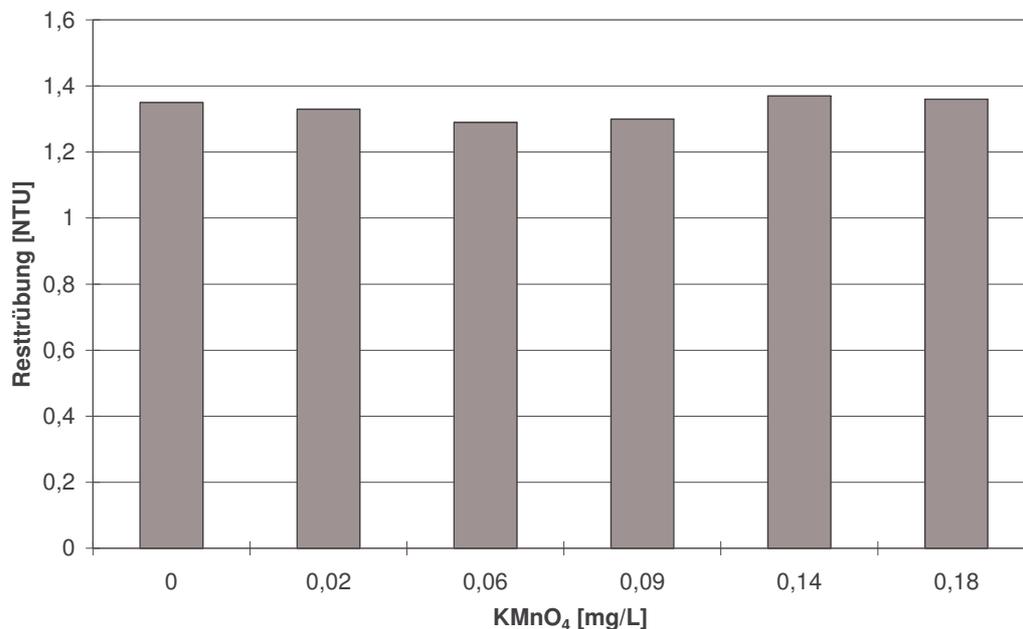
Für die Versuche zur Voroxidation mit Kaliumpermanganat wurde das LWK-Wasser nach Zugabe des  $\text{KMnO}_4$  bei langsamer Rührerdrehzahl 15 min oxidiert. Nach anschließender Flockung erfolgte die Bestimmung der Resttrübung im Ablauf des Sandkleinfilters. Die in der Literatur beschriebene grundlegend positive Wirkung einer Voroxidation mit  $\text{KMnO}_4$  auf die Trübungsentfernung konnte nicht in allen Versuchen bestätigt werden. Insgesamt wurden 10 Versuche durchgeführt: Bei zweien war abhängig von der  $\text{KMnO}_4$ -Dosierung eine Verringerung der Resttrübung zu beobachten (Bild 5.13), bei einem eine Zunahme und bei 7 Versuchen kein Effekt (Bild 5.14).



**Bild 5.13:** Resttrübung nach Voroxidation mit  $\text{KMnO}_4$  und Flockung am 05.02.2003 (Rohwasser-Trübung = 4,8 NTU;  $\text{DOC}_0 = 6,96$  mg/L;  $\text{pH} = 7,9$ ;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 33$   $\mu\text{mol/L}$ ;  $\text{FHM} = 20$   $\mu\text{g/L}$ )

In den beiden Versuchen, in denen eine Trübungsabnahme zu verzeichnen war, konnte eine deutliche Abhängigkeit von der  $\text{KMnO}_4$ -Dosis beobachtet werden. Das Trübungsminimum lag bei einer  $\text{KMnO}_4$ -Konzentration von 0,25 bis 0,5 mg/L (als Permanganat). Bei höherer Dosierung reichte die Oxidationszeit für einen vollständigen Verbrauch des Permanganats während der Aufbereitung nicht aus. Noch nach der anschließenden Flockung war eine deutliche Violett-färbung des Wassers zu beobachten. Dadurch nahm die Resttrübung durch das nach der Flockung gebildete unlösliche  $\text{MnO}_2$  (Braunstein) zu. Bestätigt wurden diese Beobachtungen durch Messungen der Mangankonzentration im Klarwasser: Bei  $\text{MnO}_4$ -Dosierungen von kleiner 0,75 mg/L war die Rest-Mangankonzentration nach der Aufbereitung mit 30 bis 100  $\mu\text{g/L}$  niedriger als im Rohwasser ( $130$   $\mu\text{g/L} \pm 20$   $\mu\text{g/L}$ ). Bei 1 mg/L wurden im Klarlauf 265  $\mu\text{g/L}$  Mn gemessen. Im Sinne einer problemlosen Aufbereitung und Verteilung des Wassers sollte eine Erhöhung der Mn-Konzentration

unbedingt vermieden werden. Die vollständige Reduktion des  $\text{MnO}_4^-$  in der Voroxidationsstufe sollte aus diesem Grund gewährleistet sein (Verlängerung der Aufenthaltszeit in der Voroxidationsstufe bzw. Verwendung entsprechend niedriger Dosierungen).



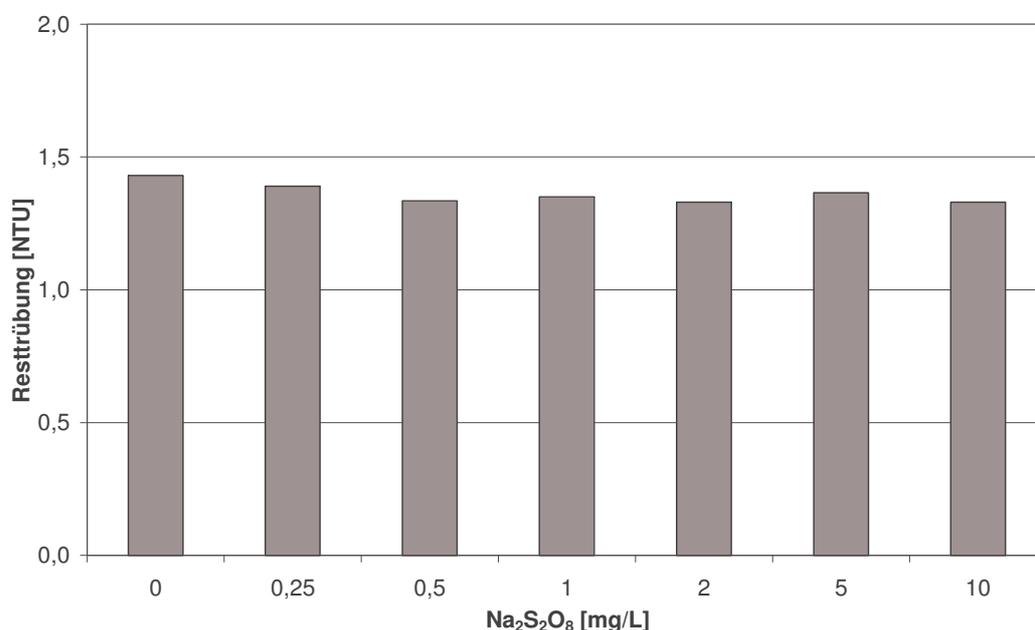
**Bild 5.14:** Resttrübung nach Voroxidation mit  $\text{KMnO}_4$  und Flockung von LWK-Wasser am 04.03.2003 (Rohwasser-Trübung = 5,3 NTU;  $\text{DOC}_0 = 6,2 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 7,8$ ;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 33 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ;  $\text{FHM} = 20 \text{ } \mu\text{g/L}$ )

In der Mehrheit der durchgeführten Laborversuche zeigte eine  $\text{KMnO}_4$ -Voroxidation jedoch keinen Effekt auf die Resttrübung nach der Flockenfiltration. Aus der Literatur ist bekannt, dass Kaliumpermanganat insbesondere dann zu einer Verringerung der Resttrübung führt, wenn das Rohwasser durch hohe Phytoplanktongehalte gekennzeichnet ist (Chen und Yeh 2005). Es bewirkt eine Herabsetzung der Beweglichkeit fadenförmiger Algenzellen und somit eine bessere Abscheidung der Algen im Sandfilter. Gleichzeitig wird gebildetes  $\text{MnO}_2$  in die Algenflocken inkorporiert, wodurch sich die Sinkgeschwindigkeit der Flocken in Sedimentationsstufen erhöht. Neben einer verbesserten Resttrübung sind dabei verringerte Chlorophyll\_a-Konzentrationen im Klarwasser zu beobachten (Siegel 2001). Da bei den hier durchgeführten Versuchen speziell im Sommer bei hohen Phytoplankton-Konzentrationen keine Trübungsverminderung beobachtet werden konnte, ist von einer differenzierten Wirkung in Abhängigkeit von der Algenart auszugehen. Auf die im Sommer im Landwehrkanal überwiegend vorkommenden Grünalgen (*Chlorococcus sp.*) zeigte eine  $\text{KMnO}_4$ -Voroxidation keine feststellbare Wirkung. Über die Oxidationsmechanismen von  $\text{KMnO}_4$  mit adsorbierter Organika gibt es wenige Erkenntnisse. Da die beiden Versuche, bei denen eine Trübungsverminderung beobachtet wurde, mit "Winterwasser" (Februar bzw. März) durchgeführt wurden, ist jedoch von einer Oxidationswirkung auch auf adsorbierte und/oder gelöste NOM auszugehen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Einsatz von  $\text{KMnO}_4$  je nach Rohwasser Vorteile hinsichtlich der Partikelentfernung bieten kann. Für allgemeingültigere Aussagen zur Wirkung von  $\text{KMnO}_4$  sind weitere Versuche mit verschiedenen Algen- und NOM-Arten nötig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

### 5.3 Peroxodisulfat

Für eine Reaktion von Peroxodisulfat mit organischen Wasserinhaltsstoffen ist die Aktivierung der Peroxoverbindung nötig. In technischen Prozessen geschieht dies z. B. durch erhöhte Temperatur oder UV-Strahlung. Bei Raumtemperatur ist das Peroxodisulfat relativ stabil, so dass hinsichtlich der Oxidation von an den Partikeln adsorbierter Organika nur geringe Umsatzraten zu erwarten waren. Da aber, wie die Versuche mit Wasserstoffperoxid gezeigt hatten, für eine Flockungsverbesserung schon geringe Oxidationsprozesse ausreichen, konnte auch bei Peroxodisulfat eine Wirkung erwartet werden. Die Laborversuche zur Voroxidation von LWK-Wasser mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  bei 20 °C zeigten jedoch nur einen sehr geringen Einfluss auf das Flockungsergebnis (Bild 5.15). Die maximale Trübungsreduktion in den Versuchen betrug 7 %.

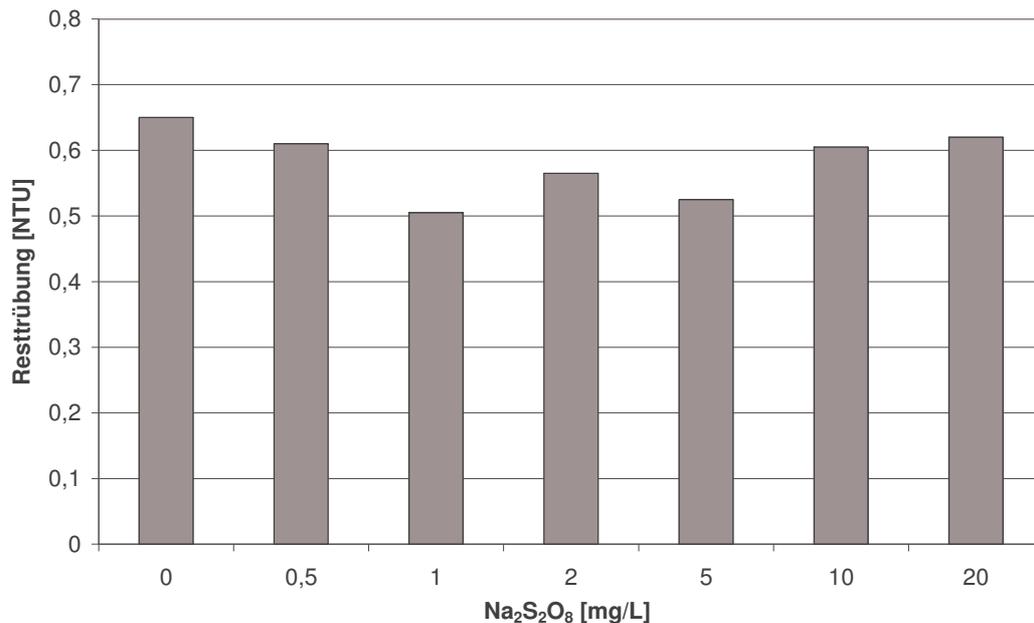


**Bild 5.15:** Resttrübung nach Voroxidation mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  bei 20 °C und anschließender Flockung von LWK-Wasser am 07.04.03 (Rohwasser-Trübung = 5,7 NTU;  $\text{DOC}_0 = 6,6$  mg/L;  $\text{pH} = 8,1$ ;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 33$   $\mu\text{mol/L}$ ;  $\text{FHM} = 17$   $\mu\text{g/L}$ ;  $t_{\text{ox}} = 15$  min)

Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 40 °C konnte der Oxidationseffekt gesteigert werden (Bild 5.16). Bei einer  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Konzentration von 1 mg/L (als Peroxodisulfat) war gegenüber der Referenzflockung eine 22%ige Trübungsreduktion zu verzeichnen. Bei

höheren Dosierungen nahm der Effekt wieder ab. Eine jahreszeitliche Abhängigkeit von der Rohwasserzusammensetzung konnte nicht beobachtet werden.

Die Voroxidation mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  wurde aufgrund der sich bei den ersten Versuchen herausgestellten eingeschränkten Wirkung im Rahmen dieser Arbeit nicht intensiver untersucht (Dosierreihenfolge, Einflussfaktoren). Ein Einsatz dieses Verfahrens kommt allenfalls bei erhöhten Rohwassertemperaturen (tropische Region) in Betracht.



**Bild 5.16:** Resttrübung nach Voroxidation mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  bei 40°C und anschließender Flockung von LWK-Wasser am 16.03.05 (Rohwasser-Trübung = 7,0 NTU;  $\text{DOC}_0$  = 6,4 mg/L; pH = 8,3  $c(\text{Fe}^{3+})$  = 33  $\mu\text{mol/L}$ ; FHM = 7  $\mu\text{g/L}$ ;  $t_{\text{ox}}$  = 15 min)

## 5.4 Vergleich der untersuchten Oxidationsmittel

### 5.4.1 Wirksamkeit

Die Vorozonung weist im Vergleich zu den anderen untersuchten Oxidationsmitteln die mit Abstand beste Wirkung hinsichtlich der Koagulationsverbesserung in der nachgeschalteten Flockungsstufe auf. Insbesondere bei Rohwässern mit erhöhten Polysaccharid-Gehalten, bei denen ohne Voroxidation massive Koagulationsprobleme auftreten, bewirkt Ozon eine deutliche Verringerung der Resttrübung nach der Flockenfiltration. Das Verfahren ist robust gegenüber Schwankungen der Rohwasserbeschaffenheit und damit sehr zuverlässig. Aufgrund des verbreiteten Einsatzes bei der Oberflächenwasseraufbereitung liegen umfangreiche Erfahrungen dazu vor.

Die Flockungsunterstützung mit Wasserstoffperoxid zeigt dagegen nur bei Wässern mit niedrigem AOM-Gehalt eine gute Wirksamkeit. Die erreichbaren Trübungsreduktionen sind geringer als bei einer Vorozonung und sinken bei Phytoplankton-Massenentwicklungen in der Sommerperiode deutlich.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen mit Kaliumpermanganat konnte eine Koagulationsverbesserung nicht sicher nachgewiesen werden. Trübungsverringerungen traten nur in Wässern mit geringen Algenkonzentrationen auf. Es ist davon auszugehen, dass Einflussfaktoren wie Algenmorphologie und -alter die Wirksamkeit von  $\text{KMnO}_4$  maßgeblich bestimmen, so dass im potenziellen Anwendungsfall Vorversuche erforderlich sind.

Eine Voroxidation mit Peroxodisulfat bewirkt nur bei erhöhten Temperaturen eine Verringerung der Resttrübung. Der Einsatz in tropischen Regionen wäre denkbar; die erreichbare Trübungsreduktion ist jedoch relativ begrenzt.

#### 5.4.2 Kosten

Für monetäre Betrachtungen zur Voroxidation sind einerseits die Kosten für das Verfahren, angegeben als Investitions- und Betriebskosten, zu erfassen. Andererseits ist zu beachten, dass es in der nachfolgenden Flockung durch geringeren Flockungsmittelbedarf, längere Filterlaufzeiten und geringeren Schlammfall zu Kosteneinsparungen kommt. Allgemeingültige Aussagen, insbesondere zur Monetarisierung der positiven Auswirkungen auf nachfolgende Aufbereitungsschritte, sind schwierig zu treffen. Rohwasserbeschaffenheit, Anlagengröße und -standort, Personal- und Materialkosten, Chemikalienverfügbarkeit und -abnahmemenge, Energiekosten, Schlammbehandlungsverfahren sowie klimatische Randbedingungen sind nur einige Faktoren, die sich maßgeblich auf die Rechnung auswirken.

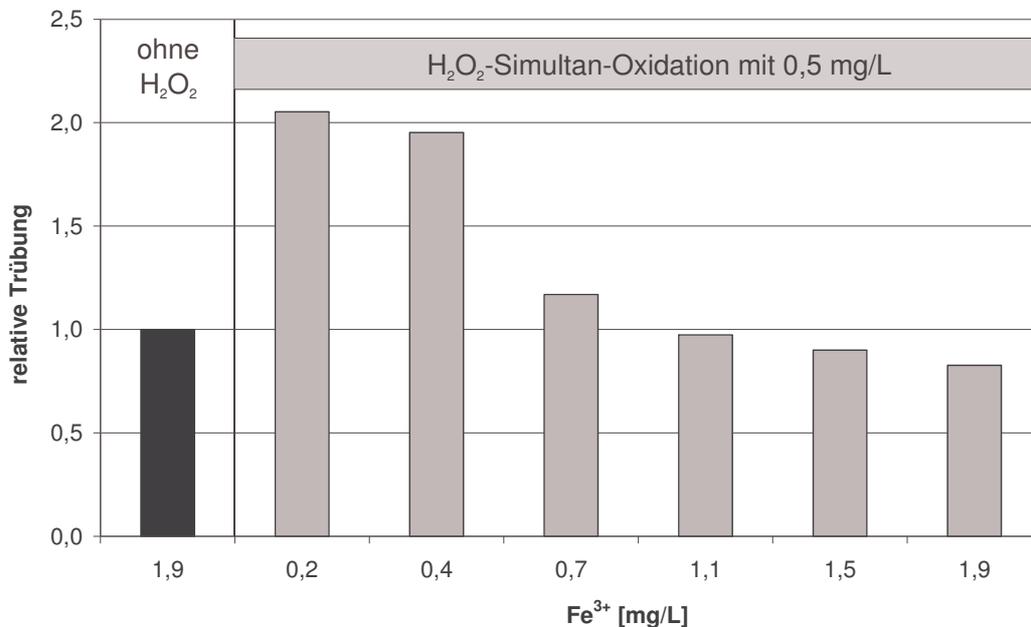
Die Investitionskosten einer Vorozonung beinhalten den Ozongenerator selbst sowie den Bau von Becken, Rohrleitungen und Dosiereinrichtungen zum Eintrag des Ozons. Bezogen auf die Lebensdauer eines Ozongenerators sind diese Kosten im Vergleich zu den Betriebskosten (Energieaufwand) gering. Aufgrund fortschreitender Privatisierung im Trinkwasserbereich wird in den Unternehmen jedoch zunehmend mit kürzeren Abschreibungszeiten gerechnet (deutlich kürzer als die Lebensdauer der Anlage), so dass die Investitionskosten für den Ozongenerator in der Rechnung nicht vernachlässigt werden können. Als orientierende Angabe ist in einer groben Abschätzung in Deutschland für eine zu errichtende Vorozonungsstufe bei einer Abschreibungsdauer von 10 Jahren je nach Aufbereitungsleistung des Wasserwerkes mit Gesamt-Investitionskosten von deutlich unter einem €-Ct./m<sup>3</sup> auszugehen. Der Energiebedarf beläuft sich laut Informationen der WEDECO AG für die Erzeugung von Ozon aus Luft bei einer Ozonkonzentration im Zugassstrom von 20 - 60 g/m<sup>3</sup> auf 12 - 20 kWh/kg Ozon. Für die Erzeugung aus Sauerstoff werden bei Zugaskonzentrationen von 100 - 180 g/m<sup>3</sup> nur noch 7 - 10 kWh/kg Ozon benötigt (alle Angaben für eine Temperatur von 15 °C). Mit steigender Temperatur sinkt der Wirkungsgrad des Generators (Kühlaufwand steigt). Legt man ein  $Z_{\text{spez}}$  von 0,5 bei einem DOC von 6 mg/L und annähernd

vollständigen Verbrauch des zugeführten Ozons im Wasser zu Grunde, dann belaufen sich die Energiekosten des Ozongenerators bei der Erzeugung aus Luft auf 36 - 60 Wh/m<sup>3</sup>, was bei einem Strompreis von 8 €-Ct./kWh in etwa 0,3 - 0,5 €-Ct./m<sup>3</sup> entspricht. Zusätzliche Betriebskosten entstehen durch Betreuung und Wartung der Anlage. Nach Schumacher (2006) können dafür jährlich 2,5 % der Investitionskosten angesetzt werden. Durch Schulung des vorhandenen Personals kann der zuverlässige Betrieb der Anlage gewährleistet werden.

Die anderen untersuchten Oxidationsmittel sind als Chemikalien käuflich erwerbbar und mit vergleichsweise geringem Aufwand zu dosieren. Investitionskosten entstehen durch den Bau von Chemikaliertanks und -dosiereinrichtungen sowie entsprechender Oxidationsbehälter bzw. -becken. Bei der Simultan-Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann auf den Oxidationsbehälter verzichtet werden, da die Oxidation im Flockungsbehälter erfolgt (evtl. Erweiterung zur Verlängerung der Aufenthaltszeit nötig). Die Betriebskosten sind sehr gering. In erster Linie sind die Chemikalienkosten anzuführen. Bei Wasserstoffperoxid ist von 0,40 €/kg auszugehen (Schumacher 2006). Bei einer Fe<sup>3+</sup>-Dosierung von 3 mg/L und einem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>-Verhältnis von 0,5 ergeben sich 0,06 €-Ct./m<sup>3</sup>. Kaliumpermanganat kostet etwa 2,30 €/kg (persönliche Auskunft der Grillo-Werke AG, Duisburg). Bei einer Dosierung von 1 mg/L (als Permanganat) entstehen Chemikalienkosten in Höhe von 0,3 €-Ct./m<sup>3</sup>. Analog ergeben sich für die Voroxidation mit Natriumperoxodisulfat (1,50 €/kg; SysKem Chemiehandel GmbH, Wuppertal) bei einer Dosierung von 1 mg/L 0,19 €-Ct./m<sup>3</sup>. Transportkosten für die Lieferung der Chemikalien sind in der Rechnung nicht berücksichtigt. Im Schnitt kann in Deutschland dabei mit 25 €/t gerechnet werden (stark von der Länge des Transportweges abhängig).

Positive Auswirkungen einer Voroxidation auf die nachfolgende Flockungsfiltration sind die Einsparung von Flockungsmittel (gleiche Trübungsentfernung mit geringerer Eisendosierung), längere Filterlaufzeiten und verringerter Schlammfall. Für die Quantifizierung der FM-Einsparung wurde ein Versuch zur Simultan-Oxidation mit 0,5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Flockungsmittelmengen durchgeführt (Bild 5.17). Beim dargestellten Versuch wurde beispielsweise mit der halben Fe(III)-Menge die gleiche Resttrübung wie bei der Referenzflockung ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation erreicht. Der oxidative Anteil an der Trübungsreduktion sinkt mit steigender Flockungsmittelmenge (eine niedrige Resttrübung ist schwieriger zu verbessern als eine hohe), so dass dieses Versuchsergebnis nur orientierenden Charakter hat. Mit der konservativen Annahme einer 25%igen Flockungsmittelsparung kommt man bei einer ursprünglichen Dosierung von 4 mg/L auf Kostenreduktionen beim FeCl<sub>3</sub> (0,80 €/kg Fe; Kemira Chemie GmbH, Alzenau) von 0,08 €-Ct./m<sup>3</sup>. Beim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> werden somit allein über den reduzierten Flockungsmittelbedarf die Kosten für das Oxidationsmittel ausgeglichen. Die zusätzlichen Vorteile in Form von längeren Filterlaufzeiten und der sich verringere Schlammfall lassen sich ohne Kenntnis der technischen Spezifikationen der Anlage sehr schwer monetarisieren. Im Einzelnen sind niedrigerer Spülwasserbedarf, geringere Energiekosten für Pumpen und Verdichter sowie geringere Kosten für Schlammbehandlung (Entwässerung, Konditionierung) und Entsorgung zu berücksichtigen.

Die Dosiermenge aller Oxidationsmittel ist so zu wählen, dass ein weitgehender Verbrauch gewährleistet ist und nachfolgende Aufbereitungsschritte nicht nachteilig beeinflusst werden. Insbesondere beim  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist in dieser Hinsicht darauf zu achten, dass es in nachfolgenden Sedimentationsstufen nicht zu Flotationseffekten kommt.



**Bild 5.17:** Einsparpotenzial an  $\text{Fe}^{3+}$  bei einer Simultan-Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Flockung von LWK-Wasser (Rohwasser-Trübung = 5,0 NTU; DOC=6,9 mg/L; pH 8,1; Ergebnis der Referenzflockung: 1,15 NTU)

### 5.4.3 Freisetzung von Algentoxinen

Eine flockungsunterstützende Oxidation stellt unabhängig vom verwendeten Oxidationsmittel für die im Wasser befindlichen Algen immer einen Stressfaktor dar. Es ist bekannt, dass bestimmte Algenarten darauf durch Abgabe intrazellulärer Stoffe reagieren. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob es durch die verschiedenen Oxidationsmittel zur verstärkten Freisetzung von Algentoxinen kommt. Um das Freisetzungspotenzial zu ermitteln, wurde aus algenreichem LWK-Wasser der MC-LR-Gehalt des Rohwassers bestimmt (intrazelluläres und gesamtes MC-LR; ELISA-Test). Anschließend wurden im Labor Voroxidations-/Flockungsversuche durchgeführt und die Konzentration an extrazellulärem MC-LR im Ablauf der Flockenfiltration bestimmt. Aufgrund des zeitlichen Aufwandes für die Durchführung der Versuche mit allen Oxidationsmitteln mussten die Einzelversuche auf zwei Tage verteilt werden. Trotz Verwendung des gleichen Rohwassers unterschieden sich die Microcystin-Konzentrationen im Rohwasser der einzelnen Versuchsreihen aufgrund der verschiedenen langen Standzeiten im Rohwasser-Vorratsbehälter geringfügig. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

**Tab. 5.2:** Konzentration an freiem Microcystin nach Voroxidation und Flockenfiltration von LWK-Wasser vom 12.08.04 (Rohwasser-Trübung = 7,2 NTU;  $\text{DOC}_0 = 7,2 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 8,0$ ;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1,5 \text{ mg/L}$ ,  $\text{FHM} = 10 \text{ } \mu\text{g/L}$ ; Simultan-Oxidation analog dem in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Ablauf; 15 min Voroxidation mit  $\text{KMnO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )

Vorzonung		Simultan-Oxidation mit $\text{H}_2\text{O}_2$		$\text{KMnO}_4$ -Voroxidation		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Voroxidation	
<u>Rohwasser:</u>		MC-LR <sub>extraz</sub> = 2,05 $\mu\text{g/L}$ MC-LR <sub>Gesamt</sub> = 4,74 $\mu\text{g/L}$		<u>Rohwasser:</u>		MC-LR <sub>extraz</sub> = 1,81 $\mu\text{g/L}$ MC-LR <sub>Gesamt</sub> = 4,47 $\mu\text{g/L}$	
$Z_{\text{spez}}$ [mg/mg]	MC-LR <sub>extraz</sub> [ $\mu\text{g/L}$ ]	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ [mg/mg]	MC-LR <sub>extraz</sub> [ $\mu\text{g/L}$ ]	$\text{MnO}_4^-$ [mg/L]	MC-LR <sub>extraz</sub> [ $\mu\text{g/L}$ ]	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [mg/L]	MC-LR <sub>extraz</sub> [ $\mu\text{g/L}$ ]
0	<b>0,48</b>	0	<b>0,28</b>	0	<b>0,31</b>	0	<b>0,42</b>
0,29	<b>0,94</b>	0,26	<b>0,34</b>	0,1	<b>0,28</b>	0,5	<b>0,36</b>
0,52	<b>0,60</b>	0,51	<b>0,24</b>	0,25	<b>0,35</b>	1	<b>0,41</b>
1,00	<b>0,46</b>	1,03	<b>0,38</b>	0,5	<b>0,40</b>	5	<b>0,40</b>
1,29	<b>0,18</b>	-	-	1	<b>0,39</b>	10	<b>0,44</b>

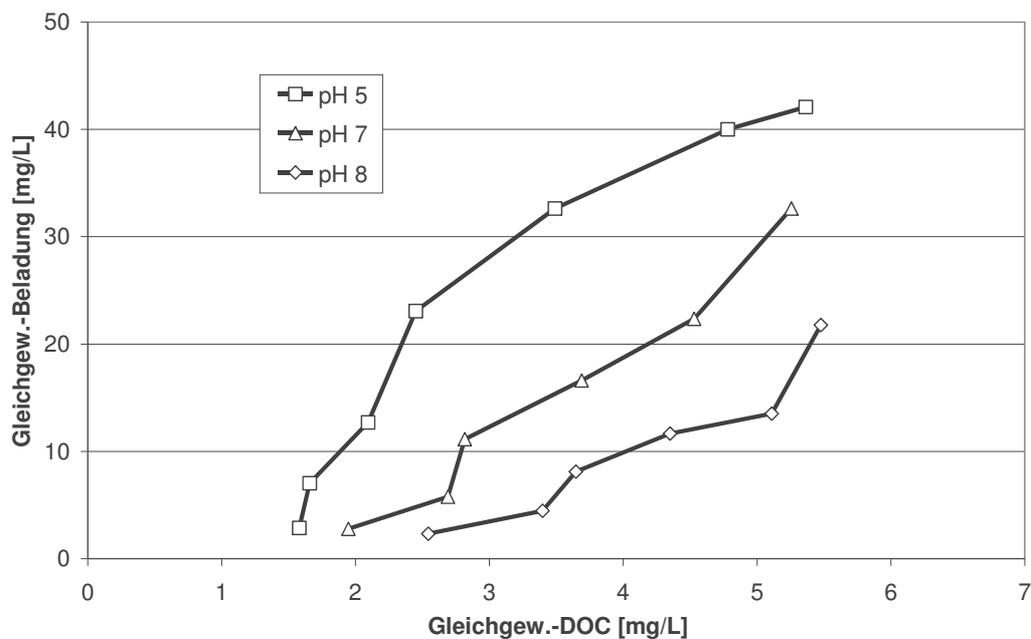
Es lässt sich feststellen, dass bei allen Oxidationsmitteln die Konzentration an extrazellulärem MC-LR nach der Aufbereitung deutlich niedriger war als im Rohwasser. Da die Reduzierung schon bei den jeweiligen Referenzflockungen zu beobachten und relativ unabhängig von der Dosiermenge des Oxidationsmittels war, kann als Hauptmechanismus die Adsorption und Mitfällung in der Flockung angeführt werden. Verglichen mit Literaturangaben sind die ermittelten MC-LR-Entfernungsraten als hoch einzuschätzen. Pietsch et al. (2000) fanden in Laborversuchen zur Entfernung von Microcystinen aus Talsperrenwasser mittels Flockung maximal 15%ige Reduktionen. Eine oxidative Behandlung (Chlorung, Ozon) bzw. die Adsorption an Aktivkohle hingegen führte zu Entfernungsraten  $> 80 \%$  (Schmidt et al. 1999). Einzig bei der Versuchsreihe zur Vorzonung war eine Abhängigkeit von der Ozondosis erkennbar. Hier kam es, verglichen mit der Referenzflockung, bei  $Z_{\text{spez}} = 0,29$  zu einem Anstieg des freien MC-LR, der wahrscheinlich auf eine Freisetzung aus Algenzellen zurückzuführen ist. Bei höheren Z-Werten nahm die Konzentration an freiem Toxin dann sehr deutlich ab. Bei den anderen Oxidationsmitteln zeigt sich kaum eine Dosis-Abhängigkeit. Generell war bei keinem Oxidationsverfahren eine stressbedingte Freisetzung von Toxinen durch die Algenzellen in dem Maße zu beobachten, die, verglichen mit dem Rohwasser, zu einem Anstieg der MC-LR-Konzentration geführt hätte.

## 6 Adsorption von NOM an GEH

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse schließen sich an die Arbeit von Genz (2005) an, der sich ausführlich mit der Adsorption von NOM an GEH beschäftigte und dabei neben Einzelstoffen (Salicyl- und Phthalsäure) mehrere Grundwässer und Modellwasser mit SR-NOM untersuchte. Der Fokus der jetzigen Untersuchungen lag auf dem Einfluss der makromolekularen Stoffe, die sich hinter dem Polysaccharid-Peak des LC-OCD-Chromatogramms verbergen, auf das Adsorptionsverhalten der NOM. Es werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht und anschließend zur Regeneration des GEH dargestellt.

### 6.1 Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht

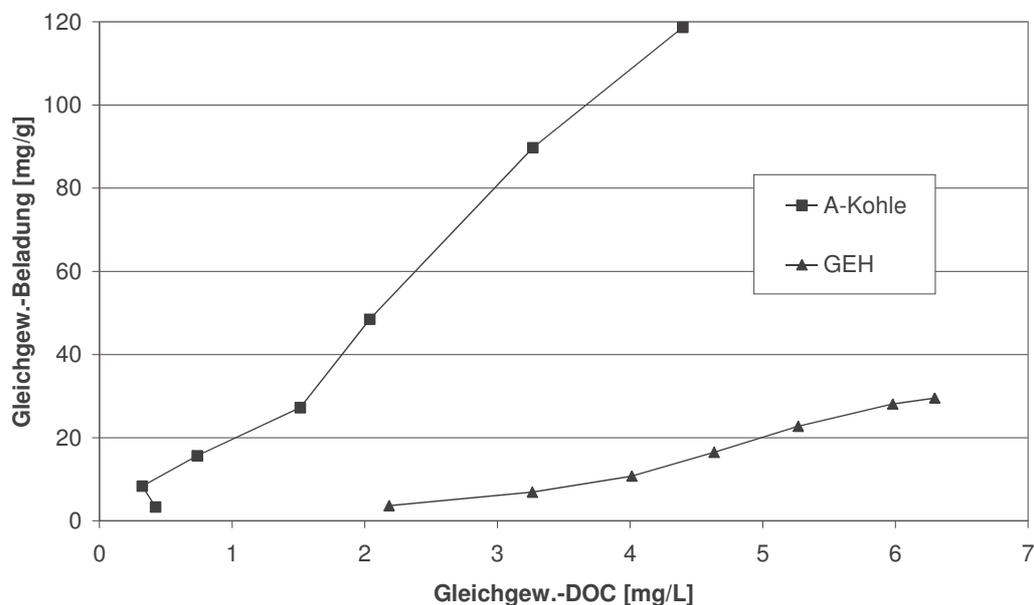
Aus den früheren Untersuchungen zur Adsorption organischer Stoffe an GEH war bekannt, dass die erreichbaren Beladungen deutlich niedriger sind als z.B. bei Aktivkohle (Teermann 2000). Die Ergebnisse der Isothermenversuche mit NOM aus Oberflächenwasser bestätigten dies (Bild 6.1). Ebenfalls wird der Einfluss des pH-Wertes auf das Adsorptionsgleichgewicht deutlich: Mit abnehmendem pH-Wert werden höhere Beladungen erreicht, der nicht adsorbierbare Anteil nimmt ab.



**Bild 6.1:** DOC-Isothermen für LWK-Wasser; Einfluss der pH-Wertes ( $\text{DOC}_0 = 6,2 \text{ mg/L}$ ; GEH-Fraktion <  $63 \mu\text{m}$ ; Rührzeit: 72 h)

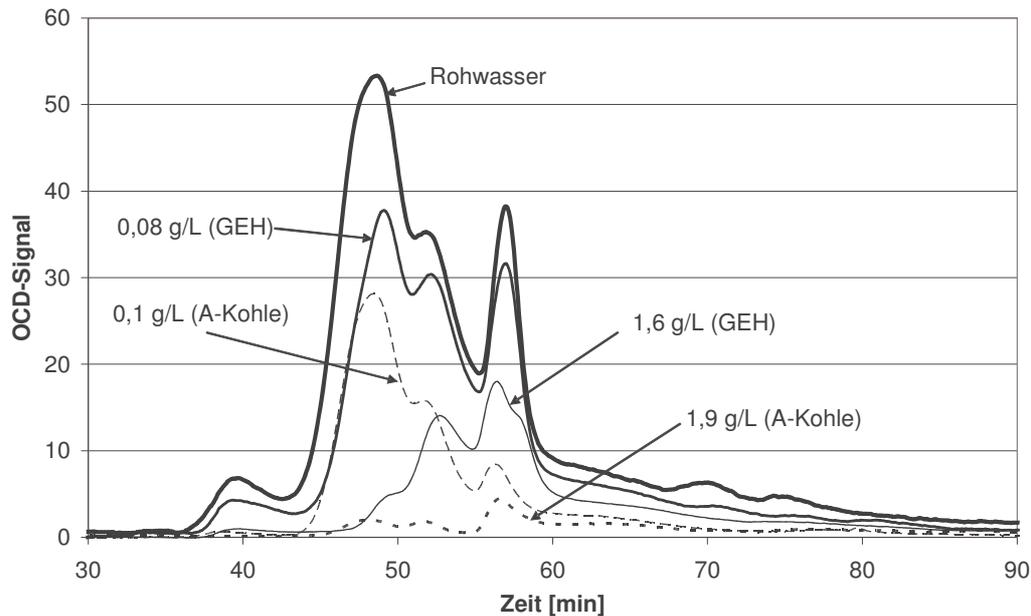
Die Maximalbeladungen in den Versuchen lagen bei pH 8 im Bereich von 20 - 30 mg/L und sind mit den Ergebnissen von Genz (2005) bei Grundwasser-NOM vergleichbar. Der nicht adsorbierbare Anteil des DOC lag bei etwa 25 % (pH 5) bzw. 35 % (pH 8). Das Erreichen der maximalen Beladungskapazität war allenfalls bei pH 5 im Abflachen der Isotherme erkennbar.

Bild 6.2 zeigt zusätzlich den Vergleich der DOC-Isothermen von GEH und A-Kohle. Die maximale Beladung war bei der verwendeten Aktivkohle mit 120 mg/g deutlich höher als bei GEH. Der nicht adsorbierbare Anteil lag unter 0,5 mg/L und damit nahe der Bestimmungsgrenze der DOC-Analytik. Die Ursache der unterschiedlichen Beladungskapazität ist hauptsächlich in der sehr viel größeren BET-Oberfläche der A-Kohle (1150 m<sup>2</sup>/g gegenüber ca. 250 m<sup>2</sup>/g bei GEH) zu suchen.



**Bild 6.2:** Vergleich der DOC-Adsorptionsisothermen von A-Kohle (SA Super der Fa. Norit; mittlere Korngröße 10 µm) und GEH (< 63 µm); LWK-Wasser; pH 8,2

Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten der unterschiedlichen NOM-Fractionen können aus den LC-OCD-Messungen der Isothermenansätze gezogen werden (Bild 6.3 und Tabelle 6.1). Es wird deutlich, dass mit GEH bevorzugt die Fraktionen mit hohen Molekülgrößen entfernt werden. Huminstoffe und Polysaccharide adsorbieren bei  $m/L = 12,5$  (entspricht 1,6 g GEH/L) sehr gut (93 % bzw. 84 % Verringerung), wohingegen bei den Huminstoff-Hydrolysaten mit 20 % sowie den niedermolekularen Säuren und amphiphilen Stoffen mit 40 % bzw. 55 % nur mäßige Entfernungsraten zu verzeichnen sind. Bei der A-Kohle ist die Selektivität der NOM-Adsorption deutlich geringer. Alle Fraktionen werden gleichmäßig verringert. Bei  $m/L = 10$  (entspricht 1,9 g A-Kohle/L) bestand der DOC nach der Adsorption vorrangig aus kleineren Molekülen mit amphiphilem Charakter.



**Bild 6.3:** Adsorbierbarkeit der NOM-Fractionen; LC-OCD-Chromatogramm von Isothermenansätzen aus Bild 6.2 bei pH 8 nach 72 h Rührzeit

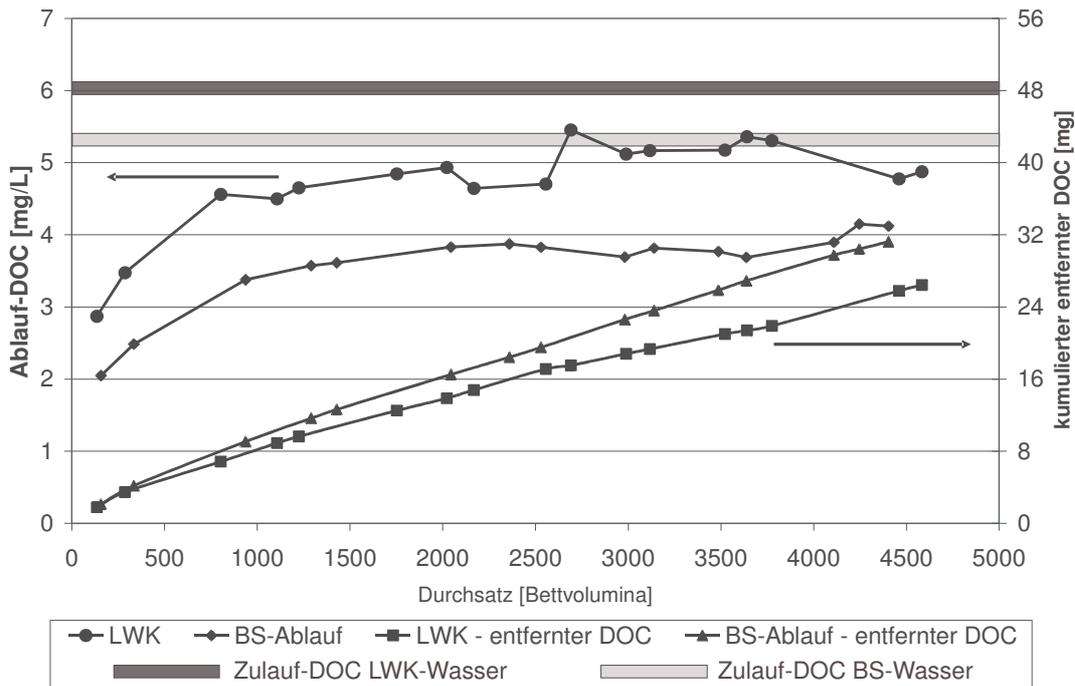
**Tab. 6.1:** Anteile des DOC von LWK-Wasser vor und nach Adsorption an GEH bzw. A-Kohle (SA Super; Norit) bei unterschiedlichen m/L-Verhältnissen; Angaben in mg/L

	Rohwasser (Landwehrkanal)	GEH		A-Kohle	
		m/L = 0,08 [g/L]	m/L = 1,6 [g/L]	m/L = 0,1 [g/L]	m/L = 1,9 [g/L]
Polysaccharide	0,31	0,26	0,05	0,03	0,00
Huminstoffe	3,29	2,31	0,22	1,16	0,08
Huminstoff-Hydrolysate	1,02	0,91	0,82	0,54	0,12
niedermolekulare Säuren	0,40	0,37	0,24	0,06	0,03
amphiphile Stoffe	1,27	0,96	0,57	0,24	0,21
nicht chromatographierbarer DOC*	0,45	0,46	0,29	0,01	n. b.
DOC	6,74	5,27	2,19	2,04	0,42

\*) berechnet aus der Differenz der Fläche des Bypass-Peaks und der gesamten chromatographierten Fläche

## 6.2 Verhalten in Festbettadsorbern

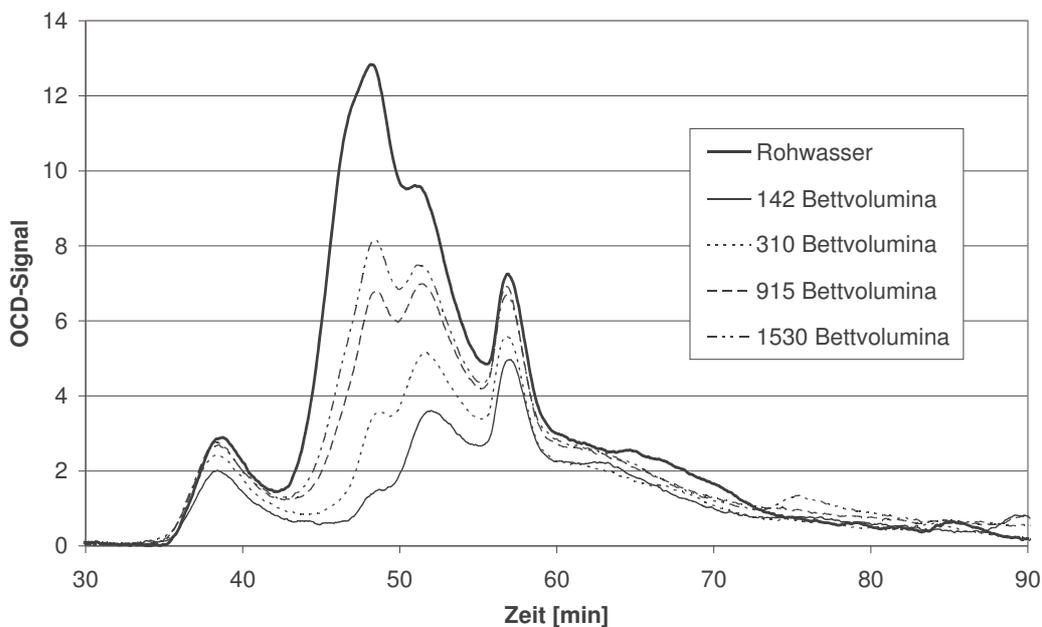
Die Übertragbarkeit der in den Isothermenversuchen gewonnenen Erkenntnisse auf den praktischen Adsorberbetrieb wurde mit GEH-Kleinfiltern untersucht. Hierzu wurden GEH-Säulen mit LWK-Wasser und vergleichend mit Wasser aus dem Tegeler See betrieben, das durch eine Bodenpassage (Bodensäulen; Verweilzeit 5 d) vorbehandelt worden war. Die Ergebnisse des Versuches zeigt Bild 6.4.



**Bild 6.4:** DOC-Durchbruchskurven von Oberflächenwasser (LWK) und vorbehandeltem Tegeler See Wasser (Bodensäulenfiltrat) eines GEH-Kleinfilters (3 g GEH; Fraktion 0,56 – 1 mm; pH = 7,8 - 8,0; Säuleninnendurchmesser = 1 cm; Betthöhe = 5,1 cm;  $w_F = 0,38$  m/h)

Der nicht adsorbierbare Anteil des DOC bricht erwartungsgemäß sofort durch. Die DOC-Konzentration im Ablauf steigt sehr schnell an: Nach etwa 1000 BV sind im Ablauf beim LWK-Wasser 75 % und beim Bodensäulenfiltrat 65 % des Zulauf-DOC erreicht. Der weitere Verlauf der Durchbruchskurve ist durch einen abgeflachten Anstieg mit Entfernung der sehr gut adsorbierbaren Fraktionen gekennzeichnet. Ein kompletter Durchbruch ist selbst nach 4500 BV nicht zu verzeichnen. Bedingt durch den geringeren DOC beim Bodensäulenablauf ist die Gleichgewichtskonzentration entsprechend niedriger und die zugehörige Durchbruchskurve liegt tiefer als beim unbehandelten Oberflächenwasser. Summiert man jedoch den adsorbierten DOC über die Zeit auf (rechte y-Achse), zeigt sich, dass trotz niedrigerer Gleichgewichtskonzentration beim Bodensäulenablauf absolut gesehen mehr DOC adsorbiert. Das Fehlen der Polysaccharide in diesem Wasser wirkt sich positiv auf die Adsorptionskapazität für NOM an GEH aus.

Begleitende LC-OCD-Messungen vom Ablauf der mit LWK-Wasser betriebenen Säule bestätigten das vermutete Adsorptionsschema (Bild 6.5). Zu Beginn des Versuches wurde ein Teil der Polysaccharide zurückgehalten. Mit zunehmender Beladung der Säule nahm die Adsorption dieser Fraktion ab. Es wird vermutet, dass die Polysaccharide aufgrund ihrer Molekülgröße nicht in die Mikroporen des Adsorbens eindringen können. Wahrscheinlich ist, dass sie mit vielen funktionellen Gruppen am Adsorbenskorn binden und es so mit einer gelartigen Schicht überziehen. Ohne die große Oberfläche der Mikroporen ist die Adsorptionskapazität für Polysaccharide jedoch gering, was den schnellen Anstieg des PS-Peaks im Ablauf erklärt. "Kleinere" Moleküle können noch zwischen den Polysacchariden hindurch diffundieren und in die Mikroporen gelangen. Die Adsorptionsrate für niedermolekulare Säuren geht im Verlauf des Versuches ebenfalls sehr stark zurück. Die Veränderung der Oberflächenladung durch Bindung negativer funktioneller Gruppen an die positive Eisenoberfläche scheint für diese Fraktion besondere Bedeutung zu haben. Nach 1500 BV werden nahezu nur noch Huminstoffe entfernt.



**Bild 6.5:** LC-OCD-Chromatogramme vom Ablauf eines GEH-Festbettadsorbers (LWK-Wasser; 35 g GEH; Fraktion 0,56 – 2 mm; pH = 7,84 - 8,26; Säuleninnendurchmesser = 25 cm; Betthöhe = 12 cm)

In einem weiteren Versuch mit Kleinfiltern wurde der Einfluss eines biologischen Bewuchses auf die DOC-Ablaufkonzentration des Adsorbens untersucht. Zwei identische KleinfILTER (31 g GEH) wurden parallel mit NOM aus LWK-Wasser beladen, wobei der Zulauf eines Adsorbens mit Natriumazid (0,15 g/L) vergiftet worden war. Im Verlauf des Beladungszyklus war beim unvergifteten Adsorbent deutlich die Bildung eines biologischen Aufwuchses erkennbar, wohingegen das Material des mit Natriumazid vergifteten Adsorbent unbewachsen blieb. Der Verlauf der Durchbruchkurven war bei beiden Kleinfiltern absolut identisch. Die auf dem

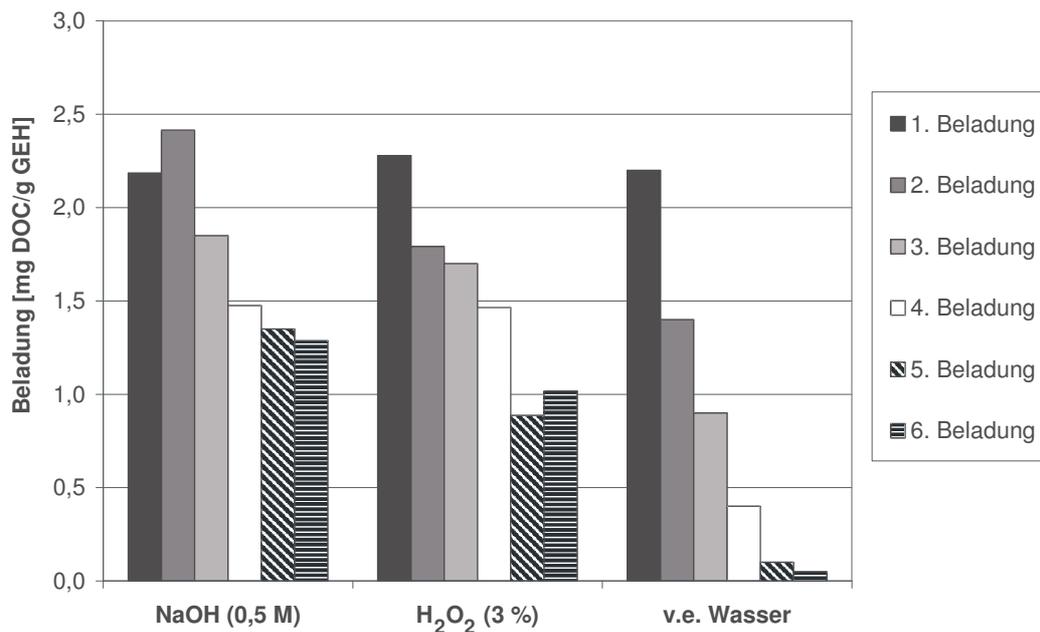
Adsorbiermaterial wachsenden Algen und Bakterien beeinflussten das Adsorptionsgleichgewicht nicht.

## 6.3 Regeneration des GEH

Die Untersuchungen zum Regenerationsverhalten wurden sowohl mit Differenzialkreislaufreaktoren (DKR) als auch Festbettadsorbern durchgeführt. Die Regeneration kann durch pH-Wert-Anhebung oder oxidativ erfolgen. Durch eine Anhebung des pH-Wertes mit NaOH wird die Eisenoberfläche durch Protonierung der Oberflächengruppen negativer, so dass es zur verstärkten Desorption organischer Stoffe kommt. Bei der oxidativen Regeneration mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden die adsorbierten NOM durch an der Eisenoberfläche entstehende OH-Radikale angegriffen, wobei es in früheren Untersuchungen zu einer Teilmineralisierung und der Freisetzung oxidierter organischer Säuren kam (Kornmüller et al. 2002). Die Randbedingungen im DKR können sowohl hinsichtlich der hydrodynamischen Gegebenheiten als auch des Verhältnisses von Regeneriermittel zu Adsorbensmenge als optimal für die Regeneration angesehen werden. Die dabei erzielten Regenerationsergebnisse stellen somit den maximal erreichbaren Zustand dar, den es in Festbettadsorbern durch Optimierung der Prozessführung (Anströmgeschwindigkeit, Regeneration im Aufstrom, Regenerationsdauer, Temperatur) anzustreben gilt.

### 6.3.1 Regeneration in DKR

Zunächst wurde im DKR die Wirksamkeit der Regeneriermittel verglichen. Das in einer dünnen Schicht fixierte GEH wurde in mehreren Zyklen mit NOM aus Landwehrkanal-Wasser beladen und regeneriert, wobei bei der Regeneration sowohl Natronlauge, Wasserstoffperoxid und als Referenz v. e. Wasser zum Einsatz kamen. Der Einfluss der Regeneriermittelkonzentration wurde in früheren Versuchen von Genz (2005) untersucht. Beim NaOH kam es bei Konzentrationen  $< 0,1$  M aufgrund der verstärkten pH-Abnahme während der Regeneration zur Verschlechterung der Wiederbeladungskapazität. Bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Regenerierlösung sollten Konzentrationen von 3 % nicht unterschritten werden. Ausgehend von diesen Erkenntnissen erfolgte die Beladung der DKR bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes (72 Stunden) bei einem Volumenstrom von 25 mL/min. Für die anschließende Regeneration wurden 0,25 Liter des Regeneriermittels 24 Stunden im Kreislauf über die Kleinfiler gepumpt. Nach Einstellung des pH-Wertes mit HCl und NaOH erfolgte die Wiederbeladung. Da diese Versuche mehrere Wochen dauerten, war bei der Verwendung von Oberflächenwasser nicht zu vermeiden, dass der DOC im Rohwasser bei den einzelnen Beladungen im Verlauf des Versuches differierte. Bild 6.6 zeigt die nach den jeweiligen Regenerationszyklen erreichten Beladungen.



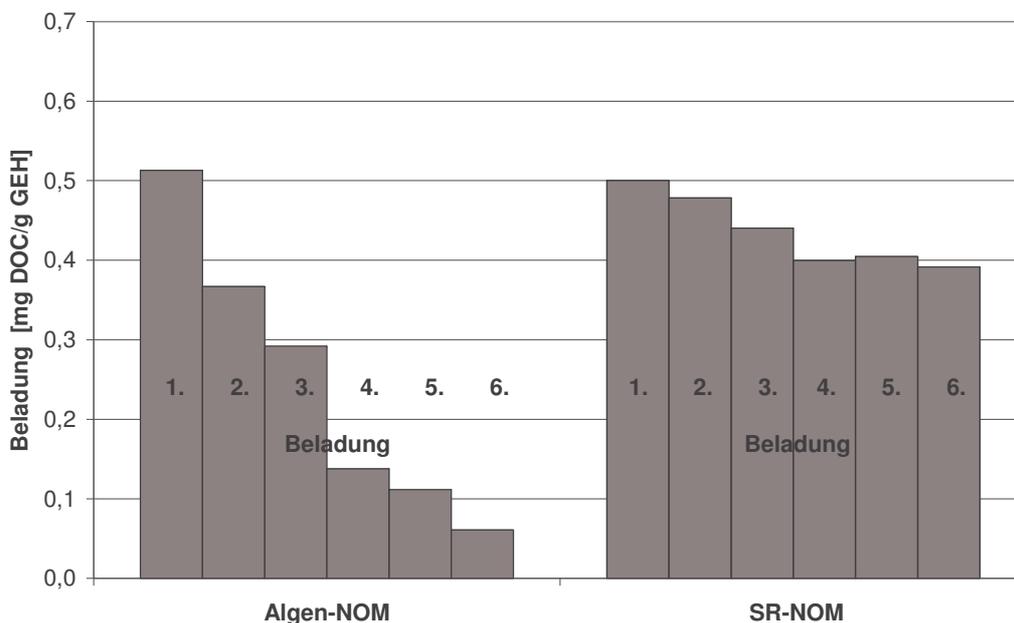
**Bild 6.6:** Vergleich der Wirksamkeit der Regeneriermittel NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei NOM aus LWK-Wasser (DOC<sub>0</sub> = 6,2 bis 7,8 mg/L; pH = 8,2; Beladung 72 h; Regeneration 24 h mit 0,25 L 0,5 M NaOH bzw. 3%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung; m = 0,43 g, L = 1 L; Fraktion 0,56 – 1 mm)

Generell ist festzustellen, dass die Adsorptionskapazität, unabhängig vom Regeneriermittel, mit zunehmender Anzahl der Wiederbeladungen deutlich abnimmt. Die Verluste an Adsorptionskapazität sind verglichen mit NOM aus Grundwasser (Genz 2005) etwas höher. Insbesondere die oxidative Regeneration bringt hier schlechtere Ergebnisse. Bei der 6. Beladung werden bei NaOH nur noch 59 % und bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 45 % der ursprünglichen Beladung erreicht. Die scheinbare Wiederbeladungskapazität des mit v. e. Wasser "regenerierten" DKR resultiert aus höheren Konzentrationsgradienten zu Beginn der Wiederbeladungen; der DOC im "Regenerat" war unterhalb der Bestimmungsgrenze. Zu diesem Versuch ist noch anzumerken, dass die erhöhte 2. Beladung bei der mit NaOH regenerierten Säule als Artefakt anzusehen ist. Ein Anstieg der Beladungskapazität bei einer Wiederbeladung konnte in keinem anderen Versuch beobachtet werden.

Es gelingt offensichtlich mit beiden Regeneriermitteln nicht, die adsorbierten NOM wieder vollständig vom Adsorbens abzulösen. Der Mechanismus der Regeneration mit NaOH besteht in der Veränderung der Oberflächenladung des Adsorbens durch eine pH-Wert-Erhöhung. Für eine Desorption müssen jedoch alle Verbindungsstellen zwischen Adsorbens und NOM-Molekül gleichzeitig gelöst werden. Die großen organischen Makromoleküle besitzen sehr viele funktionelle Gruppen und damit viele potenzielle Sorptionsstellen. Statistisch gesehen nimmt die Wahrscheinlichkeit einer Desorption mit zunehmender Anzahl der Sorptionsstellen daher stark ab. Es kann geschlussfolgert werden, dass mit zunehmendem Anteil dieser makromolekularen Stoffe am DOC die Desorptionsrate sinkt. Die Molekülgröße der Polysaccharide lässt es unwahrscheinlich erscheinen, dass diese Stoffe in die Mikroporen des GEH eindringen können. Vielmehr ist davon auszugehen, dass

sie vielfach am äußeren Sorbenskorn immobil adsorbieren und das Korn dadurch "verkleben". Diese Theorie erklärt, warum die  $H_2O_2$ -Regeneration schlechtere Wiederbeladungskapazitäten bringt: Aufgrund des "maskierten" Sorbenskorns ist der Anteil des bis zur Eisenoberfläche vordringenden  $H_2O_2$  geringer als bei kleineren, in die Mikroporen passenden Molekülen. Entsprechend werden weniger Radikale gebildet und nur die vom Sorbenskern aus gesehen äußeren Schichten der NOM oxidativ angegriffen. Der Hauptteil der Makromoleküle bleibt erhalten und fest mit dem Adsorbens verbunden. Die etwas höheren Wiederbeladungskapazitäten bei Grundwasser-NOM (Genz 2005) sind wahrscheinlich auf den geringeren Gehalt an Polysacchariden zurückzuführen.

Um den Einfluss dieser makromolekularen Stoffe auf das Regenerationsverhalten weitergehend zu untersuchen, wurden Versuche mit Modellwässern durchgeführt. Dazu wurden jeweils DKR mit SR-NOM (5 mg/L als DOC) und mit Algen-NOM (Algenfiltrat einer Kultur von *Microcystis aeruginosa*; ebenfalls auf einen DOC von 5 mg/L eingestellt) bei pH 8 betrieben. Aufgrund der aus früheren Versuchen bekannten geringeren Gleichgewichtsbeladung von Algen-NOM im Vergleich zu NOM aus dem LWK-Wasser wurde die Adsorbensmenge auf 1,9 g (als Trockensubstanz) erhöht, um für die DOC-Analytik messbare Differenzen zu erreichen. Die Regeneration erfolgte mit 0,5 L 0,5 M NaOH für 2 Stunden im Kreislauf. Die Ergebnisse sind in Bild 6.7 dargestellt.

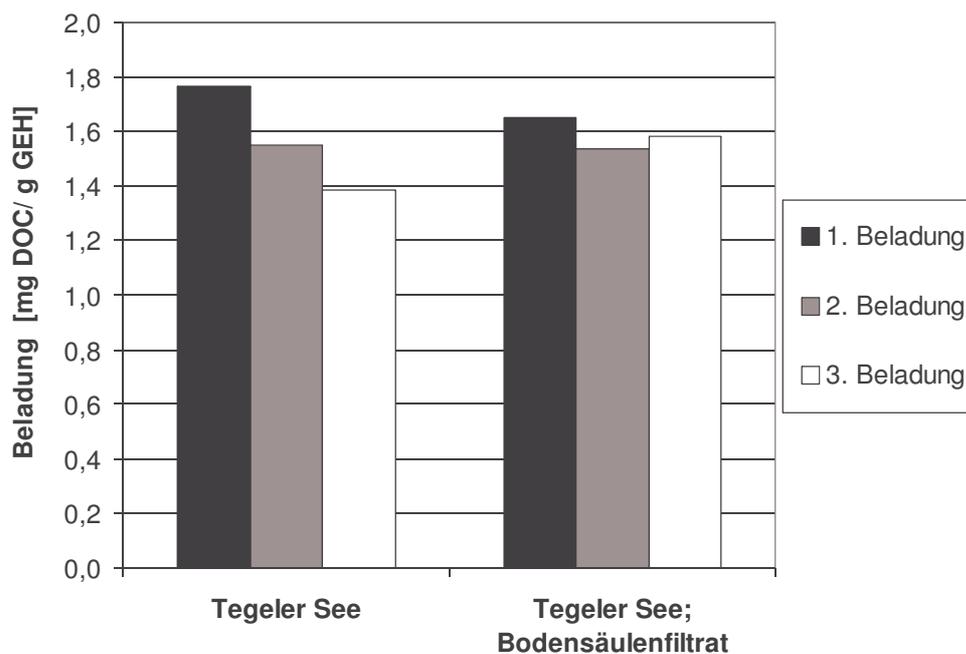


**Bild 6.7:** Vergleich der Wiederbeladungskapazitäten im DKR bei charakteristischen NOM-Fractionen ( $DOC_0 = 5 \text{ mg/L}$ ;  $pH = 8,0$ ; Beladung 48 h; Regeneration 2 h mit 0,5 L 0,5 M NaOH,  $m = 1,9 \text{ g}$ ;  $L = 1 \text{ L}$ ; Fraktion 0,56 – 1 mm)

Der Versuch verdeutlicht in besonderem Maße den negativen Einfluss der Polysaccharide: Die Wiederbeladungskapazität des mit AOM beaufschlagten DKR nahm mit der Anzahl der Beladungen massiv ab. Bei der 6. Beladung wurden nur noch 12 % der Erstbeladung

erreicht. Beim SR-NOM hingegen war in Übereinstimmung zu den Versuchen von Genz (2005) bei den ersten Beladungen ein Rückgang zu verzeichnen, ab der 4. Beladung nahm die Kapazität dann kaum noch ab. Bei der 6. Beladung wurden noch 78 % der Erstbeladung erreicht. Das Ergebnis dieses Versuches verdeutlicht, dass sich erhöhte Gehalte an Polysacchariden (bzw. die Stoffe, die im LC-OCD-Chromatogramm diesen Peak ausmachen) sehr nachteilig auf das Regenerationsverhalten des Adsorbens GEH auswirken. Die Fraktion der Humin- und Fulvinstoffe, die bei den von Genz (2005) untersuchten Grundwässern den Hauptanteil der NOM darstellen, lassen sich hingegen zum großen Anteil wieder desorbieren.

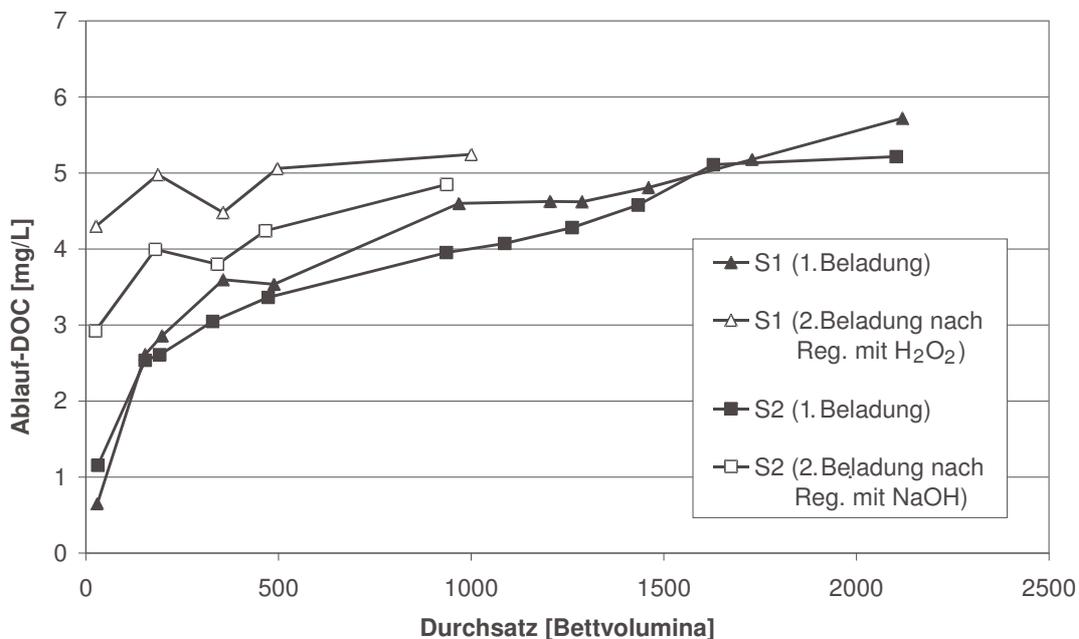
Ein weiterer DKR-Regenerationsversuch mit Oberflächenwasser aus dem Tegeler See und Bodensäulenfiltrat bestätigt dieses Ergebnis (Bild 6.8). Die erste Beladung war beim vorbehandelten Wasser aufgrund des um 0,6 mg/L geringeren DOC in diesem Wasser noch geringer. Die Kapazitätsverluste sind in der Folge jedoch beim unbehandelten Oberflächenwasser aufgrund des höheren Polysaccharid-Gehaltes größer.



**Bild 6.8:** Einfluss einer Vorbehandlung (Bodenpassage) von Oberflächenwasser auf die Wiederbeladungskapazität im DKR ( $\text{DOC}_0_{\text{Teg. See}} = 6,0 \text{ bis } 6,3 \text{ mg/L}$ ;  $\text{DOC}_0_{\text{BS-Ablauf}} = 5,5 \text{ bis } 5,7 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 8,1$ ; Beladung 48 h; Regeneration 2 h mit 0,5 L 0,5 M NaOH;  $m = 1,9 \text{ g}$ ;  $L = 1 \text{ L}$ ; Fraktion 0,56 – 1 mm)

### 6.3.2 Regeneration im Festbett-Adsorber

Die Übertragbarkeit der bei den Regenerationsversuchen mit DKR beobachteten Effekte auf GEH-Festbett-Adsorber wurde mit Kleinfiltern untersucht. Die Filter mit einem Durchmesser von 2,5 cm und Betthöhen zwischen 8 und 12 cm wurden im Abstrom mit NOM aus LWK-Wasser beladen. Die Regeneration erfolgte in umgekehrter Strömungsrichtung im Kreislauf. Bei der Regeneration wurde durch einen hohen Volumenstrom der Regenerierlösung ( $w_F = 15 \text{ m/h}$ ) ein Wirbelbett erzeugt. Dadurch konnte eine gleichmäßige Anströmung aller Adsorbenskörner gewährleistet werden. Bild 6.9 zeigt die Durchbruchkurven zweier identischer GEH-Kleinfilter. Das Durchbruchverhalten bei der ersten Beladung entspricht dem in Bild 6.4. Nach der Regeneration kam es im Ablauf der beiden Filter aufgrund der Kapazitätsverluste zu einem frühzeitigen Anstieg des DOC. Die Durchbruchkurve des mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  regenerierten Filters liegt über der des mit NaOH regenerierten. Vergleicht man erste und zweite Beladung jeweils miteinander, so wurden bei NaOH ca. 500 BV und beim  $\text{H}_2\text{O}_2$  ca. 1000 BV an Beladungskapazität verloren.



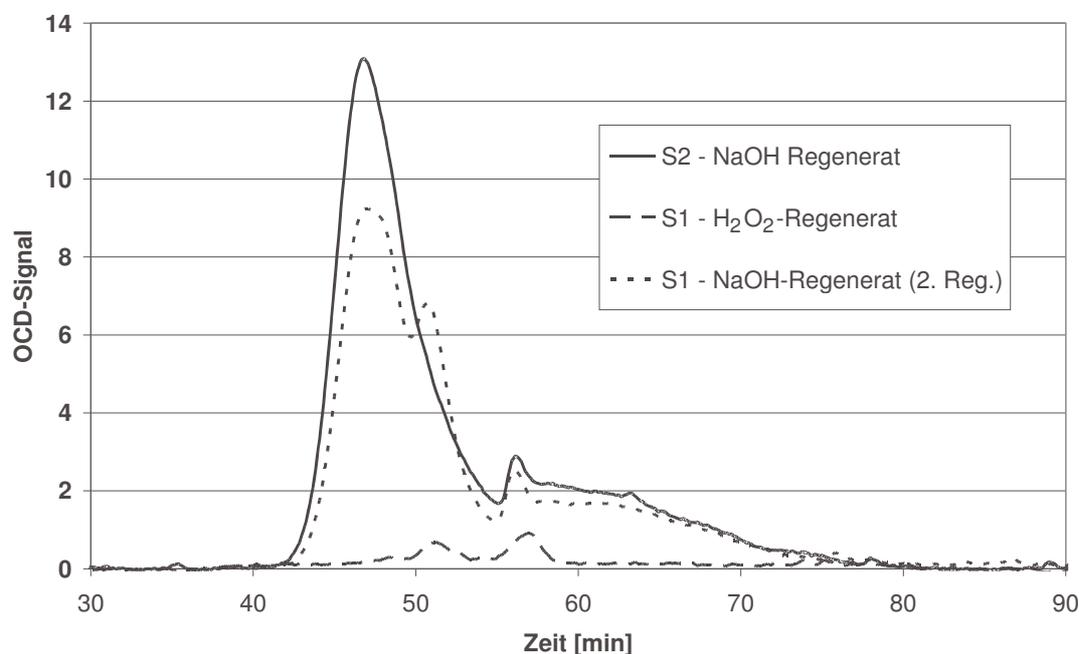
**Bild 6.9:** Durchbruchkurven von NOM aus LWK-Wasser zweier GEH-Festbett-Adsorber bei erster und zweiter Beladung ( $\text{DOC}_{\text{LWK}} = 6,4 \text{ bis } 7,1 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH } 8,0$ ;  $m = 32 \text{ g}$ ; Fraktion  $0,56 - 1 \text{ mm}$ ; Betthöhe:  $11,5 \text{ cm}$ ;  $w_F = 0,38 \text{ m/h}$ , Regeneration bei Säule S1 mit  $1 \text{ L } 3\%$ iger  $\text{H}_2\text{O}_2$   $4 \text{ h}$  im Kreislauf; bei S2 mit  $1 \text{ L } 0,5 \text{ M NaOH } 2 \text{ h}$  im Kreislauf)

Bei den in diesem Versuch vergleichsweise hohen Adsorbensmengen ( $32 \text{ Gramm}$ ) kam es bei der Regeneration mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer sehr heftigen Gasentwicklung einhergehend mit einer deutlichen Temperaturerhöhung des Adsorbers. Für die praktische Anwendung sind daher aus sicherheitstechnischer Sicht zusätzliche Maßnahmen erforderlich. Die mechanische Beanspruchung des Adsorbens ist bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Regeneration aufgrund der Gasentwicklung höher als bei der NaOH-Regeneration. Nach mehrmaliger Beladung und Regeneration war

eine Klassierung des Materials zu beobachten, die auf das Aufbrechen des Adsorbenskorns zurückzuführen ist. Für den praktischen Einsatz wäre in diesem Zusammenhang sicherzustellen, dass es nicht zur deutlichen Erhöhung des Filterwiderstandes und damit zur Verringerung des Durchsatzes kommt.

### 6.3.3 Untersuchungen der Regenerate

Um Hinweise auf den Verbleib der einzelnen NOM-Fractionen zu gewinnen, wurden die Regenerierlösungen des im Bild 6.9 beschriebenen Versuchs einer LC-OCD-Untersuchung unterzogen (Bild 6.10).



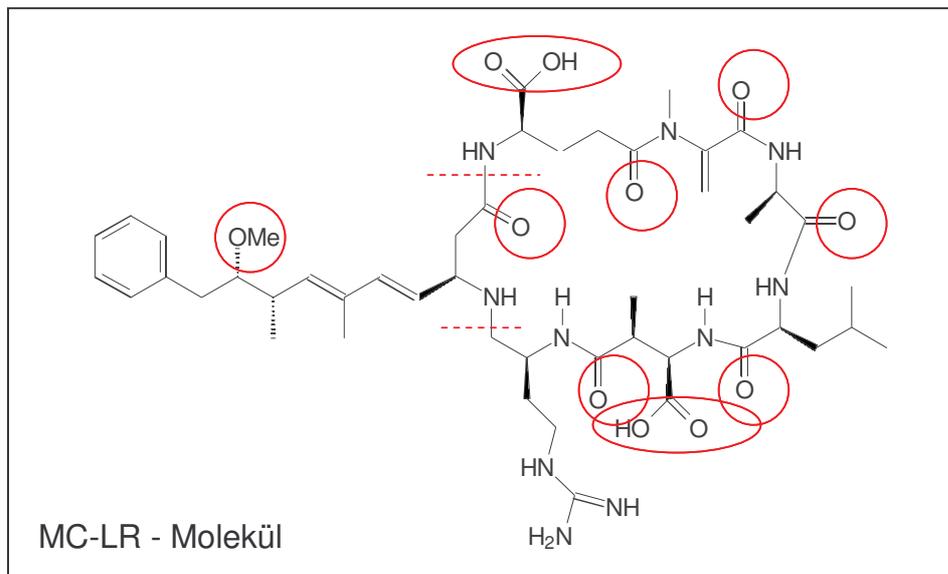
**Bild 6.10:** LC-OCD-Chromatogramm der Regenerate der Säulen S1 und S2 nach der ersten Regeneration

Aus dem Chromatogramm wird deutlich, dass bei der NaOH-Regeneration vor allem Huminstoffe und kleinere organische Moleküle desorbieren. Die in der Anfangsphase des Beladungszyklus adsorbierten Polysaccharide sind in der Regenerierlösung nicht zu finden und verbleiben demzufolge vollständig auf dem GEH. Bilanziert man den organischen Kohlenstoff, so werden 83 % der im Adsorber zurückgehaltenen Menge in der NaOH-Regenerierlösung gefunden. Im Vergleich zu den Versuchen von Genz (2005), der in NaOH-Regeneraten nur ca. 50 % der adsorbierten NOM aus Grundwasser fand, ist dieser Wert sehr hoch. Möglicherweise ist der Unterschied auf die hier höhere NaOH-Konzentration (0,5 M statt 0,1 M) oder auf die längere Regenerationszeit (4 h statt 2 h) zurückzuführen. Der pH-Wert im Regenerat nahm hier ausgehend von pH = 13,7 etwa um 0,05 pH-Einheiten ab. Eine mehrmalige Verwendung der Regenerierlösung ist somit problemlos möglich.

In der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Regenerierlösung hingegen fanden sich nur etwa 12 % des adsorbierten DOC. Als Erklärung für den Unterschied im Vergleich mit den Versuchen von Genz (40 % Wiederfindung im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Regenerat bei DKR-Versuch) kommt die unterschiedliche Versuchsführung in Betracht: Aufgrund des hier größeren Verhältnisses GEH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Kleinfilterversuch und der damit größeren verfügbaren Eisenoberfläche zur Radikalbildung kam es wahrscheinlich zu einer verstärkten Mineralisation der organischen Stoffe. Allerdings ist in diesem Zusammenhang keine insgesamt verbesserte Regeneration im Sinne von verstärkter Ablösung von Organika vom GEH festzustellen. Nach der 2. Beladung wurden beide Filter erneut regeneriert. Der mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> regenerierte Filter wurde in diesem 2. Zyklus zusätzlich mit NaOH behandelt (zweistufige Regeneration). Das LC-OCD-Chromatogramm dieser NaOH-Regenerierlösung verdeutlicht, dass die Organika durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nur anoxidiert werden: Im NaOH-Regenerat finden sich noch erhebliche Mengen an Huminstoffen. Zusätzlich sind Huminstoff-Hydrolysate im Regenerat. Diese Bruchstücke größerer Huminstoffe oder auch Polysaccharide sind sehr wahrscheinlich durch die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation entstanden und konnten in der nachfolgenden NaOH-Regeneration desorbiert werden. Eine anschließende Wiederbeladung des Kleinfilters (hier nicht gezeigt) ergab keine signifikante Erhöhung der Adsorptionskapazität, so dass auch die Kombination der Regeneriermittel nicht als Lösung des Problems angesehen werden kann. Im Gegensatz zur NaOH-Regenerierlösung wird das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei der Regeneration nahezu vollständig verbraucht und kann daher nicht wiederholt verwendet werden.

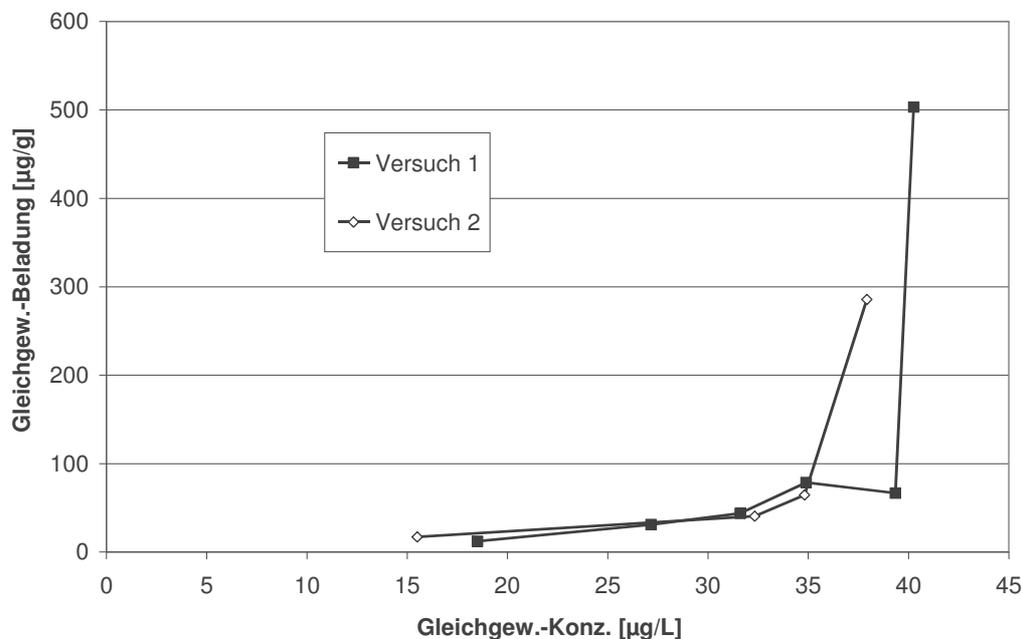
## 6.4 Einzelstoffadsorption: Microcystin

Zusätzlich zur Adsorption der unter dem Summenparameter NOM zusammengefassten Organika wurde untersucht, inwieweit die adsorptive Entfernung problematischer Einzelstoffe mit GEH erfolgen kann. An erster Stelle rücken in diesem Zusammenhang die von Algen produzierten Toxine ins Blickfeld. Hinsichtlich der Molekülstruktur von Microcystin-LR (Bild 6.11) scheint eine Adsorption an GEH durchaus möglich: Aufgrund zahlreicher sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen sowie der Molekülgröße selbst sind die Voraussetzungen für die Adsorption gegeben. Die Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes erfolgte mit Isothermenversuchen. Die Untersuchungen sollten hinsichtlich der Konkurrenzadsorption unter realen Verhältnissen, wie sie in der praktischen Anwendung vorliegen, erfolgen. Als Rohwasser wurde zu diesem Zweck mit Microcystin angereichertes LWK-Wasser (0,45 µm filtriert) verwendet. Das Microcystin wurde aus einer Kultur von *Planktothrix agardhii* gewonnen, die freundlicherweise vom Umweltbundesamt zur Verfügung gestellt wurde. Da das Microcystin zu einem großen Anteil intrazellulär vorlag, war es erforderlich, die Algenzellen durch zweimaliges Einfrieren und Auftauen zu lysieren. Nach anschließender Filtration lag die Microcystin-Konzentration im Algenfiltrat bei etwa 200 µg/L. Das Landwehrkanal-Wasser und das Algenfiltrat wurden im Verhältnis 5:1 gemischt, so dass im Rohwasser für die Adsorptionsversuche eine Microcystin-Konzentration von 40,4 µg/L vorlag. Der Hintergrund-DOC lag in den Versuchsansätzen bei 6,5 mg/L.



**Bild 6.11:** Struktur eines Microcystin-LR-Moleküls; eingekreist die potenziellen Adsorptionsstellen an GEH

Die Isothermenansätze wurden zur Gleichgewichtseinstellung 96 h geschüttelt. Um biologische Abbauprozesse auszuschließen, wurden Parallelansätze ohne Adsorbens mitgeführt. Nach anschließender Filtration und Festphasenanreicherung erfolgte die Bestimmung von Microcystin bei beiden Versuchen mit der HPLC/UV-Methode. Die Microcystin-Isothermen zeigt Bild 6.12.



**Bild 6.12:** Isothermen für die Adsorption von Microcystin-LR an GEH; Fraktion < 63 µm;  $c(\text{MC-LR})_0 = 40,4 \mu\text{g/L}$ ;  $\text{DOC}_0 = 6,5 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 8,0$ ; Schüttelzeit 96 h

Im Ergebnis der Versuche lässt sich allgemein feststellen, dass die Gleichgewichtsbeladungen für Microcystin-LR an GEH sehr gering sind. Die scheinbar hohen Beladungen bei niedrigem m/L-Verhältnis sind auf sich multiplizierende Ungenauigkeiten bei der Einwaage des Adsorbens sowie bei der Bestimmung geringer Microcystin-Konzentrationsdifferenzen zurückzuführen. Betrachtet man den übrigen Verlauf der Isotherme, wird deutlich, dass bei hohem m/L-Verhältnis die Gleichgewichtskonzentration noch bei etwa 15 µg/L liegt. Für einen Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung sind diese Gleichgewichtskonzentrationen zu hoch, die Einhaltung des WHO-Grenzwertes von 1 µg/L ist mit diesem Verfahren nicht möglich.

Bei diesem Versuch erfolgte zusätzlich ein Vergleich der analytischen Verfahren. Das klassische Verfahren zur Bestimmung der Microcystin-Konzentration ist die HPLC-Methode. Für die Messung ist eine Aufkonzentrierung der Proben mittels Festphasenextraktion erforderlich. Dieser Arbeitsschritt ist sehr zeitaufwändig, so dass eine zeitnahe Messung nicht möglich ist. In der jüngeren Vergangenheit ist mit der ELISA-Methode (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) eine alternative Bestimmungsmethode entwickelt worden, bei der keine Anreicherung erforderlich ist (Zeck et al. 2001; Weller 2002). Das Prinzip der Messung besteht in der Bindung der Aminosäure Adda (siehe Bild 6.11; linker Teil des Moleküls bis zu den gestrichelten Linien), die Bestandteil aller Microcystine ist, an einen Antikörper. Diese Aminosäure ist gleichzeitig für die hohe Toxizität der Substanzen verantwortlich, die Abbauprodukte von Microcystinen weisen jedoch trotz intakter Adda-Aminosäure deutlich geringere bis gar keine Toxizität auf (Imanishi et al. 2005). In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich der Messergebnisse bei beiden Analysemethoden interessant. Beim zweiten Isothermenversuch (Bild 6.12) erfolgte die Bestimmung der Microcystin-Konzentration daher zusätzlich nach der ELISA-Methode. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.2 dargestellt.

**Tab. 6.2:** Vergleich von ELISA- und HPLC/UV-Messung bei der Bestimmung von Microcystin beim zweiten Isothermen-Versuch

m/L- Verhältnis in g/L	HPLC/UV-Bestimmung		ELISA-Bestimmung	
	Ggw.-Konz. [µg/L]	Ggw.-Beladung [µg/g]	Ggw.-Konz. [µg/L]	Ggw.-Beladung [µg/g]
0	40,4	-	114,3	-
0,009	37,9	285,5	97,1	1965,9
0,080	34,8	64,5	97,1	213,6
0,199	32,3	40,5	70,0	222,1
1,603	15,5	17,1	21,4	57,9

Die ELISA-Messwerte liegen deutlich über den mit HPLC/UV ermittelten Werten. Es ist davon auszugehen, dass durch den Extraktionsprozess (Einfrieren, Auftauen, Einfrieren,

Auftauen, Filtrieren) ein Teil der Microcystin-Moleküle in Bruchstücken vorlag, die mit HPLC/UV aufgrund anderer Retentionszeiten nicht erfasst wurden. Der Antikörper der ELISA-Methode bindet selektiv an die Aminosäure Adda, so dass es hier zu Überbefunden kommt. Die ELISA-Methode erlaubt zwar eine zeitnahe Messung ohne Voranreicherung, die Korrelation mit der Toxizität der Microcystine lässt sich, wie der Methodenvergleich zeigt, nicht mehr ohne Weiteres aufstellen.

## 7 Diskussion und Bewertung

### 7.1 Störungen der Flockung durch NOM

Natürliche organische Stoffe im Rohwasser verändern durch Adsorption an Feststoffen die Koagulationseigenschaften von Partikeln. In den meisten Fällen ist eine Verschlechterung der Partikelabtrennung in der Flockungsstufe zu beobachten, obgleich auch koagulationsunterstützende Eigenschaften bestimmter NOM bekannt sind. Anhand der Vorozonung, dem bewährtesten Verfahren zur Flockungsunterstützung, wurde der Einfluss unterschiedlicher NOM-Arten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass algenbürtige NOM einer Kultur von *Microcystis aeruginosa* die Koagulation von Partikeln sehr massiv verschlechtern. Die Mechanismen der Flockungsstörung durch AOM wurden schon in früheren Arbeiten untersucht (Bernhardt et al. 1989). Besondere Bedeutung haben demnach die Komplexierung der zugegebenen Fe(III)-Ionen durch AOM, die Neutralisation der positiven Ladung der gebildeten Fe(III)-Hydroxokomplexe durch Anlagerung negativ geladener algenbürtiger Stoffe und die durch die Adsorption der NOM an Partikeln hervorgerufene sterische Hinderung der Partikelannäherung. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Flockungsstörungen durch Polysaccharide stärker sind als durch Huminstoffe. Gleichzeitig bewirkt eine Vorozonung mit  $Z_{\text{spez}} < 1$  bei Polysacchariden eine stärkere Verbesserung der Koagulationseigenschaften als bei Huminstoffen. Ozon reagiert mit den AOM in einem zweistufigen Prozess: Anfänglich werden die langkettigen hochmolekularen Polysaccharide, die an den Partikeln adsorbiert sind und die sterischen Koagulationsbehinderungen verursachen, zu kleineren Ketten aufgebrochen. Erst bei sehr hohen Ozondosen werden die alkoholischen Gruppen der Monosaccharide angegriffen, wodurch aliphatische Säuren und Aldehyde entstehen, die die Koagulation aus elektrostatischen Gründen wieder verschlechtern. Für den praktischen Betrieb der Vorozonung ist daher bei polysaccharidischen NOM im Rohwasser eine Überdosierung von Ozon zu vermeiden.

Ganz entscheidend für die Wirkung der Vorozonung sind die Struktureigenschaften der AOM. Langkettige Moleküle können im niedrigen Konzentrationsbereich die Flockung als Flockungshilfsmittel unterstützen. In diesen Fällen ist eine Vorozonung sogar kontraproduktiv, da die brückenbildenden Eigenschaften der AOM dadurch zerstört werden. Bei Versuchen mit Xanthan, einem von Bakterien produzierten langkettigen Biopolymer, konnte die negative Wirkung einer Vorozonung gezeigt werden. Weitere wichtige Aspekte sind in diesem Zusammenhang das Alter und die Zusammensetzung der Algenpopulation. Je nach Algenart verändern sich im Verlauf des Lebenszyklus die Freisetzungintensität und die chemische Struktur der AOM. Die Versuchsergebnisse verdeutlichen, dass die Verallgemeinerung von Aufbereitungsempfehlungen bei AOM-haltigen Rohwässern schwierig ist.

Verglichen mit den AOM der Kultur von *Microcystis aeruginosa* sind die Flockungsstörungen durch Huminstoffe (SR-NOM) nur als mäßig einzustufen. Die geringere Molekülgröße der Organika hat wahrscheinlich eine geringere Ausdehnung der Coatingschicht zur Folge. Die

Vorozonung bewirkt bei adsorbierten Huminstoffen weniger deutliche Trübungsverringerungen als bei adsorbierten Polysacchariden. Die Ozonreaktionen mit den Organika haben hier vorrangig strukturelle Veränderungen im Molekül in Form von Aufbrechen von Mehrfachbindungen zur Folge. Die Schichtdicke der adsorbierten Huminstoffe wird verglichen mit der Vorozonung bei adsorbierten Polysacchariden daher weniger stark verringert. Eine Erhöhung der Ozonexposition bewirkte nur in den Versuchen mit Huminstoffen eine weitergehende Trübungsverminderung. Durch den vergleichsweise höheren Anteil an Doppelbindungen in dieser Stoffklasse sind mehr Angriffspunkte für direkte Ozonreaktionen vorhanden. Die weitergehende Umsetzung von Huminstoffen zu Huminstoffbruchstücken bewirkt auch bei höheren Ozonexpositionen noch Verbesserungen der Koagulationseigenschaften. Bei den Polysacchariden dagegen ist nach dem Aufbrechen der langkettigen zu kürzeren Molekülen das Potenzial der Vorozonung "erschöpft".

## 7.2 Schlussfolgerungen für die Praxis

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Oxidationsmittel hinsichtlich ihres Potenzials einer Koagulationsunterstützung untersucht. Praktische Anwendung finden bisher hauptsächlich die Vorozonung und gelegentlich die Voroxidation mit Kaliumpermanganat. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid und Peroxodisulfaten für diese Zwecke ist bisher nicht dokumentiert. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Voroxidationsverfahren je nach NOM-Art hinsichtlich der Flockungsunterstützung unterschiedliche Wirksamkeiten aufweisen. Während Ozon bei allen NOM-Arten und speziell bei algenbürtigen Stoffen seine positive Wirkung als Voroxidationsmittel entfaltet, ist die Koagulationsunterstützung durch Dosierung von Wasserstoffperoxid und Kaliumpermanganat deutlich selektiver. Das neu entwickelte Verfahren der Simultanoxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei der Flockung mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Salzen bietet insbesondere bei Wässern mit niedrigen Polysaccharid-Gehalten Potenzial zur Trübungsverminderung. Trotz der bei höheren pH-Werten verminderten Reaktivität von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird die Koagulation der Partikel signifikant verbessert. Die Aufbereitung huminstoffreicher ausgezehrter Rohwässer, wie sie z.B. in Skandinavien vorzufinden sind, wäre für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation eine denkbare Applikation. Durch das Verfahren lässt sich einerseits Flockungsmittel einsparen. Zusätzlich fällt durch die geringere Eisendosierung weniger Spülschlamm in der Filtration nach der Flockung an. Der Einsatz der Voroxidation mit  $\text{KMnO}_4$  kommt speziell für das Ziel der Herabsetzung der Beweglichkeit von fädigen Algenzellen und -verbänden in Betracht. Aufgrund der bei normalen Temperaturen geringen Reaktivität von Peroxodisulfaten und des daraus resultierenden geringen Potenzials einer Trübungsverringerung wird Peroxodisulfat zum Zwecke der Voroxidation wohl kaum Anwendung finden. Deutlich wurde in den Versuchen, dass sich die Wirkungen der Oxidationsmittel nicht generalisieren lassen. Rohwasser- und Algenzusammensetzung beeinflussen das Ergebnis der Voroxidation erheblich, so dass man im Anwendungsfall um Voruntersuchungen nicht umhin kommt. Bei der Wahl der am besten geeigneten Verfahrenskombination zur Partikelentfernung bei NOM-haltigen Rohwässern ist weiterhin zu berücksichtigen, ob die NOM-bedingten Flockungsstörungen permanent oder saisonal auftreten. Im letzteren Fall

kann die Vorhaltung eines einfach zu dosierenden Oxidationsmittels wie Kaliumpermanganat ausreichend sein.  $\text{H}_2\text{O}_2$  kommt in diesem Fall eher nicht in Betracht, da saisonale erhöhte NOM-Konzentrationen in der Regel mit erhöhten Polysaccharid-Konzentrationen einhergehen.

Alternativ kann für die kurzzeitige Unterstützung der Koagulation neben einer Voroxidation noch die Dosierung von Pulveraktivkohle oder Calcium in Erwägung gezogen werden. Durch die Adsorption von AOM an PAC vor der Flockung ließen sich in eigenen Untersuchungen der DOC vor der Flockung und die Trübung nach Flockenfiltration um ca. 50 % verringern. Bei akuten Koagulationsproblemen oder bei Gefährdungen der Trinkwasserversorgung durch Algentoxine bzw. Geruchs- und Geschmacksstoffe im Rohwasser kann die Dosierung von Aktivkohle eine vorübergehende Lösung darstellen. Nachteilig sind in diesem Zusammenhang die erhöhten Betriebskosten, die durch die A-Kohle und den erhöhten Schlammanfall entstehen. Die Dosierung von Calcium wurde schon von Bernhardt et al. (1989) als Gegenmaßnahme bei algenbedingten Koagulationsproblemen vorgeschlagen. Die Anlagerung von Calcium-Ionen an Eisenhydroxokomplexe erhöht deren Ladung und vermindert dadurch die abstoßende Wirkung. Das Komplexbildungspotenzial der EOM gegenüber den Eisenhydroxokomplexen wird durch die Bildung von Calcium-EOM-Verbindungen verringert (Bernhardt et al. 1986). Weiterhin wirkt Calcium als Bindeglied zwischen den negativ geladenen Gruppen der adsorbierten Organika. Denkbare Anwendungen wären bei weichen Rohwässern mit niedrigem natürlichem Calciumgehalt zu sehen. Im Berliner Oberflächenwasser mit einem natürlichen Gehalt an  $\text{Ca}^{2+}$  von 1,7 mmol/L waren die durch eine zusätzliche Calciumdosierung erreichbaren Trübungsverminderungen mit 10 % eher gering.

### 7.3 NOM-Adsorption an GEH

Die Entfernung gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe durch Adsorption ist ein wirkungsvolles und in vielen Wasserwerken praktiziertes Verfahren. Als Adsorbens kommt fast immer Aktivkohle zum Einsatz. Das in dieser Arbeit untersuchte GEH hat im Vergleich zu Aktivkohle deutlich niedrigere Adsorptionskapazitäten (Faktor 5-10), bietet aber die theoretische Möglichkeit der in-situ-Regeneration. Die Entfernungseigenschaft ist beim GEH deutlich selektiver als bei Aktivkohle. Bevorzugt adsorbieren mit den Fulvin- und Huminsäuren und Polysacchariden die größeren Moleküle. Huminstoff-Hydrolysate, niedermolekulare Neutralstoffe und unpolare Stoffe sind dagegen durch GEH weniger gut entfernbar. Die Moleküle dürfen nicht größer sein als die GEH-Poren, um eine ungehinderte Diffusion in die Poren zu gewährleisten. Bei den vorangegangenen Untersuchungen (Genz 2005) zur Adsorption von NOM aus Grundwasser an GEH kam es bei der Regeneration zu Wiederbeladungsverlusten, deren Ursache nicht abschließend geklärt werden konnte. Neben der irreversiblen Adsorption bestimmter Moleküle wurde auch eine Veränderung der Eisenoberfläche durch die Regeneriermittel diskutiert.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Adsorption von NOM aus Oberflächenwasser an GEH aufgrund der Zusammensetzung und Struktur der Organika deutlich schlechter sind als bei NOM aus Grundwasser. Im Unterschied zu Grundwasser sind im Oberflächenwasser Polysaccharide Bestandteil der NOM. Diese Stoffgruppe ist maßgeblich für geringere Beladungskapazitäten des Adsorbens und damit für einen frühzeitigen Anstieg des DOC im Ablauf eines Festbettadsorbers verantwortlich. Schwerer als die im Vergleich zu Grundwasser etwas geringere Gleichgewichtsbeladung wiegt jedoch, dass aufgrund der irreversiblen Adsorption der makromolekularen Polysaccharide eine Regeneration des Adsorbens nicht mehr gelingt. Weder eine pH-Wert-Anhebung mit NaOH noch ein oxidativer Angriff der Organika mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vermag die Makromoleküle vom Adsorbenskorn abzulösen. Der Verlust an Adsorptionskapazität in den Regenerationszyklen ist größer als bei NOM aus Grundwasser. Versuche mit Modellwasser mit Algen-NOM einer Kultur von *Microcystis aeruginosa* verdeutlichten den negativen Einfluss dieser makromolekularen Stoffe. Um die Adsorption von NOM bei Oberflächenwasser wirtschaftlich durchführen zu können, ist deshalb eine Vorbehandlung des Wassers, die auf eine Entfernung der Polysaccharide abzielt, zwingend erforderlich. Aufgrund der hohen Herstellungskosten für GEH kann dieses zum Zwecke der NOM-Entfernung nur bei mehrmaliger Regeneration des Adsorbentmaterials mit Aktivkohle konkurrieren. Problematisch stellte sich in den Laborversuchen zusätzlich die technische Umsetzung der Regeneration mit Wasserstoffperoxid dar: Die sehr heftige Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an der Eisenoberfläche hat eine starke Gasbildung und Wärmefreisetzung zur Folge. Die NaOH-Regenerierlösung kann zwar mehrfach verwendet werden, die Entsorgung verursacht jedoch aufgrund des hohen pH-Wertes zusätzliche Kosten. Isothermenversuche zur Adsorption von Algentoxinen an GEH zeigten, dass die Gleichgewichtsbeladungen unter Konkurrenzbedingungen (DOC) zu niedrig sind. Die Einhaltung des WHO-Grenzwertes von  $1 \mu\text{g/L}$  ist mit der Adsorption dieser Stoffe an GEH nicht zu gewährleisten. Eine Voroxidation mit Ozon in Verbindung mit einer Flockung oder eine Aktivkohleadsorption scheinen deutlich besser geeignet, saisonal auftretenden Algentoxinproblemen im Rohwasser zu begegnen.

## 7.4 Ausblick

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass algenbürtige Stoffe aufgrund ihrer Molekülgröße und -struktur großen Einfluss auf Koagulations- und Adsorptionsverfahren in der Wasseraufbereitung haben. Ansatzpunkt für zukünftige Untersuchungen könnte die Fragestellung sein, ob sich innerhalb des Summenparameters AOM einzelne Stoffe bzw. Molekülstrukturen identifizieren lassen, die in besonderem Maße die Koagulation stören. Bei der Möglichkeit der Zuordnung dieser Stoffe zu bestimmten Algen wäre ein frühzeitiges Erkennen der Gefährdung der Partikelabtrennung mit der Einleitung von Gegenmaßnahmen möglich. In diesem Zusammenhang wäre die Aufklärung der Reaktionsmechanismen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{KMnO}_4$  mit den an Partikeln adsorbierten organischen Stoffen sehr interessant, weil dadurch die Einsatzmöglichkeiten dieser einfach zu dosierenden Oxidationsmittel noch besser definiert werden könnten.

## 8 Literatur

- Acero, J. L., Von Gunten, U. (2001). Characterization of oxidation processes: Ozonation and the AOP  $O_3/H_2O_2$ . *Journal American Water Works Association* 93 (10), 90-100.
- Bache, M., Dunst, J., Matschiner, F., Matschiner, S., Kappler, M., Bartel, F., Schmidt, H., Berghaus, A., Taubert, H. (2004). Radiosensitization of a human soft tissue sarcoma cell line US8-93 (mt-p53) with the oxidizer sodium peroxodisulfate. *Oncology Reports* 12 (4), 889-893.
- Bader, H., Sturzenegger, V., Hoigné, J. (1988). Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). *Water Research* 22 (9), 1109-1115.
- Bahr, C., Genz, A., Jekel, M. (2004). Entwicklung eines physikalisch-chemischen Verfahrens zur Reinigung kontaminierter Grundwässer durch Adsorption von organischen Schadstoffen an Eisenhydroxid; Abschlussbericht zum gleichnamigen AIF-Forschungsvorhaben, Fachgebiet Wasserreinigung, Technische Universität Berlin.
- Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., Hargrave, K. R. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Transactions of the Faraday Society* 47, 462-500.
- Beckett, R., Le, N. P. (1990). The role of organic-matter and ionic composition in determining the surface-charge of suspended particles in natural-waters. *Colloids and Surfaces* 44, 35-49.
- Beier, E. (2004). Sorption von Reaktivfarbstoffen an granuliertem Eisenhydroxid und dessen oxidative Regeneration in Adsorberfiltern. Diplomarbeit, Fachgebiet Wasserreinigung, Technische Universität Berlin.
- Bernhardt, H., Hoyer, O., Lüsse, B., Schell, H. (1989). Einfluss algenbürtiger organischer Substanzen auf Flockung und Filtration. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 17 (3), 235-277.
- Bernhardt, H., Lüsse, B., Hoyer, O. (1986). The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic organic matter. *Zeitschrift für Wasser- Und Abwasser-Forschung - Journal for Water and Wastewater Research* 19 (6), 219-228.
- Bernhardt, H., Willhelms, A. (1972). Einfluss von Algenstoffwechselprodukten auf den Flockungsprozess. *gwf-wasser/abwasser* 113 (8), 111-138.
- Blum, E., Gilbert, E., Eberle, S. H. (1987). Untersuchungen zum Einsatz von Wasserstoffperoxid in der Trinkwasseraufbereitung. *Vom Wasser* 69, 275-288.
- Boorman, G. A., Dellarco, V., Dunnick, J. K., Chapin, R. E., Hunter, S., Hauchman, F., Gardner, H., Cox, M., Sills, R. C. (1999). Drinking water disinfection byproducts: Review and approach to toxicity evaluation. *Environmental Health Perspectives* 107, 207-217.
- Bruchet, A., Duguet, J. P. (2004). Role of oxidants and disinfectants on the removal, masking and generation of tastes and odours. *Water Science and Technology* 49 (9), 297-306.

- Casey, T. J., Chua, K. H. (1997). Aspects of THM formation in drinking-water. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 46 (1), 31-39.
- Chandrakanth, M. S., Amy, G. L. (1996). Effects of ozone on the colloidal stability and aggregation of particles coated with natural organic matter. *Environmental Science & Technology* 30 (2), 431-443.
- Chandrakanth, M. S., Krishnan, S., Amy, G. L. (1996). Interactions between ozone, AOM, and particles in water treatment. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 122 (6), 459-468.
- Chen, J. J., Yeh, H. H. (2005). The mechanisms of potassium permanganate on algae removal. *Water Research* 39 (18), 4420-4428.
- Cheng, W. P., Chi, F. H. (2003). Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water. *Chemosphere* 53 (7), 773-778.
- Cooper, W. J., Zika, R. G., Petasne, R. G., Plane, J. M. C. (1988). Photochemical formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in natural-waters exposed to sunlight. *Environmental Science & Technology* 22 (10), 1156-1160.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U. (1996). The iron oxides. Wiley-VCH, Weinheim.
- Criegee, R. (1975). Mechanismus der Ozonolyse. *Angewandte Chemie* 87 (21), 765-771.
- Currie, M., Graham, N., Hall, T., Lambert, S. (2003). The effect of bicarbonate on ozone-enhanced particle removal in water treatment. *Ozone-Science & Engineering* 25 (4), 285-293.
- De Laat, J., Gallard, H. (1999). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solutions: Mechanism and kinetic modelling. *Environmental Science & Technology* 33 (16), 2726-2732.
- Dowbiggin, W. B., Singer, P. C. (1989). Effects of natural organic-matter and calcium on ozone-induced particle destabilization. *Journal American Water Works Association* 81 (6), 77-85.
- Drewes, J. E., Croué, J.-P. (2002). New approaches for structural characterization of organic matter in drinking water and wastewater effluents. *Water Science and Technology: Water Supply* 2 (2), 1-10.
- Driehaus, W. (1994). Arsenentfernung mit Mangandioxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung. Dissertation, Technische Universität Berlin, VDI Fortschrittsberichte Reihe 15 Nr. 133.
- DVGW (1998). DVGW-Arbeitsblatt W 218: Flockung in der Wasseraufbereitung; Teil 2: Flockungstestverfahren. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V, Bonn.
- Edwards, M., Benjamin, M. M. (1991). A mechanistic study of ozone-induced particle destabilization. *Journal American Water Works Association* 83 (6), 96-105.
- Edwards, M., Benjamin, M. M. (1992). Effect of preozonation on coagulant-NOM interactions. *Journal American Water Works Association* 84 (8), 63-72.

- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R. (1995). Particle deposition and aggregation - measurement modelling, simulation. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Elovitz, M. S., von Gunten, U. (1999). Hydroxyl radical ozone ratios during ozonation processes. I - The R-ct concept. *Ozone-Science & Engineering* 21 (3), 239-260.
- Evanko, C. R., Dzombrak, D. A. (1999). Surface complexation modeling of organic acid sorption to goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 214, 189-206.
- Farvardin, M. R., Collins, A. G. (1989). Preozonation as an aid in the coagulation of humic substances - optimum preozonation dose. *Water Research* 23 (3), 307-316.
- Felix-Filho, J. A. (1985). The effects of aquatic humic substances and ozonation on the stability of particles. PhD Thesis, University of North Carolina.
- Fenton, H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society* 65, 899-910.
- Ficek, K. J., Vella, P. A. (1998). Potassium permanganate pretreatment for taste and odor control. AWWARF-Taste and Odor Workshop, AWWARF, Chicago.
- Fogg, G. E. (1966). The extracellular products of algae. *Oceanography and Marine Biology Annual Review* 4, 195-212.
- Freundlich, H. (1906). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 57, 385-470.
- Galapate, R. P., Baes, A. U., Okada, M. (2001). Transformation of dissolved organic matter during ozonation: Effects on trihalomethane formation potential. *Water Research* 35 (9), 2201-2206.
- Gallard, H., De Laat, J. (2000). Kinetic modelling of Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research* 34 (12), 3107-3116.
- Genz, A. (2005). Entwicklung einer neuen Adsorptionstechnik zur Entfernung natürlicher Organika mit granuliertem Eisenhydroxid. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinigung, Technische Universität Berlin.
- Genz, A., Mania, M., Jekel, M. (2003). Entwicklung eines neuen Adsorptionsverfahrens für natürliche organische Stoffe (NOM). *Vom Wasser* 101, 165-178.
- Gibbs, R. J. (1983). Effect of natural organic coatings on the coagulation of particles. *Environmental Science & Technology* 17 (4), 237-240.
- Gilbert, E. (2004). Chemische Oxidation. Lehr- und Handbuch Wasserversorgung; Band 6: Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. R. Gimbel and M. Jekel. 315-338, DVGW - Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., München.
- Gilbert, E., Heinle, M. (2005). Elimination von xenobiotischen Stoffen in Gegenwart von natürlichen Wasserinhaltsstoffen, Schlussbericht zum Teilprojekt C7B des Forschungsvorhaben: Exportorientierte Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Wasserver- und -entsorgung, Teil 1: Trinkwasser. Karlsruhe, DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe.

- Gimbel, R. (1984). Abscheidung von Trübstoffen aus Flüssigkeiten in Schnellfiltern. Habilitationsschrift, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe.
- Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A. (2000). Ozonation of water and waste water. WILEY-VCH, Weinheim.
- Haber, F., Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Journal of Proceedings of the Royal Society of NS Wales* 134, 332-351.
- Hamaker, H. C. (1937). The London-Van-der-Waals attraction between spherical particles. *Physica* 4, 1058-1072.
- Hatcher, P. G., Spiker, E. C. (1988). Selective degradation of plant biomolecules. Humic substances and their role in the environment. F. Frimmel and R. F. Christman, 59-74, Wiley, Chichester.
- Heinle, M., Gilbert, E. (2004). Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel bei der Flockung mit Eisensalzen in der Trinkwasseraufbereitung. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft 2004 in Bad Saarow, Wasserchemische Gesellschaft, Berlin.
- Ho, L., Croue, J. P., Newcombe, G. (2004). The effect of water quality and NOM character on the ozonation of MIB and geosmin. *Water Science and Technology* 49 (9), 249-255.
- Hoigné, J. (1982). Mechanisms, rates, and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water. Ann Arbor, Ann Arbor Science: 341-349.
- Holst, T., Jorgensen, N. O. G., Jorgensen, C., Johansen, A. (2003). Degradation of microcystin in sediments at oxic and anoxic, denitrifying conditions. *Water Research* 37 (19), 4748-4760.
- Hoyer, O., Bernhardt, H., Lüsse, B. (1987). The effect of ozonation on the impairment of flocculation by algogenic organic-matter. *Zeitschrift für Wasser- und Abwasser-Forschung* 20 (4), 123-131.
- Hoyer, O., Lüsse, B., Bernhardt, H. (1985). Isolation and characterization of extracellular organic matter (EOM) from algae. *Zeitschrift Wasser-Abwasser-Forschung* 18, 76-90.
- Huber, S., Frimmel, F. (1996). Size-exclusion chromatography with organic carbon detection (LC-OCD): A fast and reliable method for the characterization of hydrophilic organic matter in natural waters. *Vom Wasser* 86, 277-290.
- Ijpelaar, G. F., Meijers, R. T., Hopman, R., Kruithof, J. C. (2000). Oxidation of herbicides in groundwater by the Fenton process: A realistic alternative for O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment? *Ozone-Science & Engineering* 22 (6), 607-616.
- Imanishi, S., Kato, H., Mizuno, M., Tsuji, K., Harada, K. (2005). Bacterial degradation of microcystins and nodularin. *Chemical Research in Toxicology* 18 (3), 591-598.
- Jarvis, P., Jefferson, B., Parsons, S. A. (2005). How the natural organic matter to coagulant ratio impacts on floc structural properties. *Environmental Science & Technology* 39 (22), 8919-8924.
- Jekel, M. (1983). The benefits of ozone treatment prior to flocculation processes. *Ozone-Science & Engineering* 5 (1), 21-35.

- Jekel, M. (1985a). Huminstoffe im Flockungsprozess der Wasseraufbereitung. Habilitationsschrift, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe.
- Jekel, M. (1985b). Ozon zur Mikroflokkung. *DVGW-Schriftenreihe Wasser* 42, 137-142.
- Jekel, M. (1998). Effects and mechanisms involved in preoxidation and particle separation processes. *Water Science and Technology* 37 (10), 1-7.
- Jekel, M. (2000). Full-scale applications. Ozonation of water and waste water. C. Gottschalk, J. A. Libra and A. Saupe. WILEY-VCH, Weinheim.
- Jekel, M. (2004). Flockung, Sedimentation und Flotation. Lehr- und Handbuch Wasserversorgung; Band 6: Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. R. Gimbel and M. Jekel. 63-114, DVGW - Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., München.
- Jekel, M. (2004). Partikelentfernung - Praxis, Teil 1. Lehr- und Handbuch Wasserversorgung; Band 6: Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. R. Gimbel and M. Jekel. 440-452, DVGW - Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., München.
- Jekel, M., Grünheid, S. (2005). Natural underground treatment for indirect potable reuse - Fate and removal of organic substances. IWA-Conference: Wastewater Reclamation & Reuse for Sustainability 2005, Jeju (Korea).
- Jekel, M. R. (1986). Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process. *Water Research* 20 (12), 1535-1542.
- Jekel, M. R. (1986). The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances. *Water Research* 20 (12), 1543-1554.
- Jüttner, F. (1995). Physiology and biochemistry of odorous compounds from fresh-water cyanobacteria and algae. *Water Science and Technology* 31 (11), 69-78.
- Kang, S. F., Liao, C. H., Chen, M. C. (2002). Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere* 46 (6), 923-928.
- Kornmüller, A., Karcher, S., Jekel, M. (2002). Adsorption of reactive dyes to granulated iron hydroxide and its oxidative regeneration. *Water Science and Technology* 46, 43-50.
- Küke, F. (2005). Die Erzeugung von Chlordioxid für den menschlichen Gebrauch. *Vom Wasser* 103 (4), 18-22.
- Laabs, C. (2004). Fouling of low-pressure membranes by municipal wastewater: identification of principal foulants and underlying fouling mechanisms. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinhalung, Technische Universität Berlin.
- Lee, H. Y., Yoon, J., Von Gunten, U. (2005). Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe(VI)). Proceedings (CD) of the IWA Speciality Conference: Wastewater reclamation & reuse for sustainability, Jeju, Korea.
- Leitzke, O., Schulte, P., Gilbert, E. (1996). Erweiterte Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung - Beispiele aus der Praxis. *gwf-wasser/abwasser* 137 (14), 173-177.

- Liang, C. Z., Wang, D. S., Ge, X. P., Yang, M., Sun, W. (2006). Comparative study on the removal technologies of 2-methylisoborneol (MIB) in drinking water. *Journal of Environmental Sciences-China* 18 (1), 47-51.
- Liebau, A., Hahn, M., Matschiner, H. (1994). Untersuchungen zum AOX-Abbau in Wasser mit Peroxodisulfat. *Vom Wasser* 83, 1-8.
- Lüsse, B. (1993). Organische Substanzen an der Grenzfläche Mikroalge-Wasser. Dissertation, Institut für Technischen Umweltschutz, Technische Universität Berlin.
- Ma, J., Graham, N., Li, G. (1997). Effect of permanganate preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters - Laboratory case studies. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 46 (1), 1-10.
- Ma, J., Li, G. B. (1993). Laboratory and full-scale plant studies of permanganate oxidation as an aid in coagulation. *Water Science and Technology* 27 (11), 47-54.
- Ma, J., Liu, W. (2002). Effectiveness and mechanism of potassium ferrate(VI) preoxidation for algae removal by coagulation. *Water Research* 36 (4), 871-878.
- Mackay, A. L. (1962). The micro-morphology of  $\beta$ -FeOOH. *Journal of the Physical Society of Japan (Supplement B-II)* 17, 317-319.
- Maier, D. (1979). Mikroflokkung durch Ozon. Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung. 417-441, ZfGW-Verlag, Frankfurt/M.
- Malcolm, R. L., Aiken, G. R., Bowles, E. C., Malcolm, J. D. (1994). Isolation of fulvic and humic acids from the Suwannee River. Humic substances in the Suwannee River. 13-19, United States Government Printing Office, Denver.
- Murphy, T. P., Lean, D. R. S., Nalewajko, G. (1976). Blue-green Algae: Their excretion of iron-selective chelators enables them to dominate other algae. *Science* 192, 900-902.
- Murray, C. A., Parsons, S. A. (2004). Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere* 54, 1017-1023.
- Narkis, N., Rebhun, M. (1997). Flocculation in presence of organic macromolecules of natural water and secondary effluents. *Water Science and Technology* 36 (4), 85-91.
- Nerenberg, R., Rittmann, B. E., Soucie, W. J. (2000). Ozon/Biofiltration for removing MIB and geosmin. *Journal American Water Works Association* 92 (12), 85-95.
- Neta, P., Dorfman, L. M. (1968). Pulse radiolysis studies. XIII. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with aromatic compounds in aqueous solutions. *Advances in Chemistry Series* (81), 222-230.
- Paode, R. D., Chandrakanth, M. S., Amy, G. L., Gramith, J. T., Ferguson, D. W. (1995). Ozone versus ozone peroxide-induced particle destabilization and aggregation: A pilot-study. *Ozone-Science & Engineering* 17 (1), 25-51.
- Paralkar, A., Edzwald, J. K. (1996). Effect of ozone on EOM and coagulation. *Journal American Water Works Association* 88 (4), 143-154.

- 
- Petrusevski, B., vanBreemen, A. N., Alaerts, G. (1996). Effect of permanganate pre-treatment and coagulation with dual coagulants on algae removal in direct filtration. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 45 (6), 316-326.
- Pieterse, A. J. H., Cloot, A. (1997). Algal cells and coagulation, flocculation and sedimentation processes. *Water Science and Technology* 36 (4), 111-118.
- Pietsch, J., Bornmann, K., Fichtner, S., Schmidt, W. (2001). Algenmetabolite im Trinkwasser - Bedeutung, Analytik und Eliminierung im Prozess der Wasseraufbereitung. *Vom Wasser* 96, 117-130.
- Pietsch, J., Bornmann, K., Schmidt, W. (2000). Algentoxine - ein Problem für die Trinkwasseraufbereitung in Deutschland? Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie der GDCh, Weimar.
- Plummer, J. D., Edzwald, J. K. (1998). Effect of ozone on disinfection by-product formation of algae. *Water Science and Technology* 37 (2), 49-55.
- Plummer, J. D., Edzwald, J. K. (2002). Effects of chlorine and ozone on algal cell properties and removal of algae by coagulation. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 51 (6), 307-318.
- Putschew, A., Mania, M., Jekel, M. (2003). Occurrence and source of brominated organic compounds in surface waters. *Chemosphere* 52 (2), 399-407.
- Reidies, A. H., Mack, E. (1963). Die Verwendung von Kaliumpermanganat in der Wasseraufbereitung in den USA. *Vom Wasser* 30, 81-103.
- Richard, Y., Dalga, N. (1993). Preozonation Related to Algae Removal - a Case-History - the Plant of Mont-Valerien. *Ozone-Science & Engineering* 15 (5), 445-456.
- Rieck, T. (2001). Untersuchungen zum Verhalten von Algenmetaboliten in der Trinkwasseraufbereitung. Diplomarbeit, Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft, Technische Universität Dresden.
- Saunier, B. M., Selleck, R. E., Trussell, R. R. (1983). Preozonation as a Coagulant Aid in Drinking-Water Treatment. *Journal American Water Works Association* 75 (5), 239-246.
- Schick, R. (2001). Einfluss der Ozonung auf die Änderung der Grenzflächeneigenschaften von Partikeln bei der Aufbereitung von feststoffarmen Oberflächenwässern. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinhaltung, TU Berlin.
- Schmidt, W., Pietsch, J., Fichtner, S., Bornmann, K. (1999). Vorkommen und Eliminierung von Algenmetaboliten sowie von Geschmacks- und Geruchsstoffen bei der Trinkwasseraufbereitung. ARW-Jahresbericht, Köln
- Schulz, S. (1995). Untersuchungen zur Wirkungsweise adsorbierter Polyelektrolyte auf die Partikelhaftung in wässrigen Systemen. Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg.
- Schulze, S. (1996). Mikroorganismen als alternative Flockungsmittel in der Fest-Flüssig-Trennung. Dissertation, Universität Karlsruhe.

- Schumacher, J. (2006). Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinigung, Technische Universität Berlin.
- Schwarzer, H. (1988). Oxidative Abwasser-Reinigung mit Wasserstoffperoxid. *gwf-wasser/abwasser* 129 (7), 484-491.
- Sharma, V. K. (2004). Use of iron(VI) and iron(V) in water and wastewater treatment. *Water Science and Technology* 49 (4), 69-74.
- Siegel, K. (1998). Optimierung der Aufbereitung eines Talsperrenwassers unter besonderer Berücksichtigung des Phytoplanktongehaltes. Diplomarbeit, Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften, Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft, Technische Universität Dresden.
- Siegel, K. (2001). Optimierung der Aufbereitung eines Talsperrenwassers unter besonderer Berücksichtigung des Phytoplanktongehaltes. Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften, Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft, Technische Universität Dresden.
- Sivonen, K., Jones, G. (1999). Cyanobacterial toxins. Toxic cyanobacteria in water. I. Chorus and J. Bartram. WHO, London.
- Sontheimer, H., Frick, R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G. (1985). Adsorptionsverfahren in der Wasseraufbereitung. Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).
- Sontheimer, H., Heilker, E., Jekel, M. R., Nolte, H., Vollmer, F. H. (1978). The Mülheim process. *Journal of the American Water Works Association* 70 (7), 393-396.
- Stahelin, J., Hoigné, J. (1983). Reaktionsmechanismus und Kinetik des Ozonerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe. *Vom Wasser* 61, 337-348.
- Stumm, W., Morgan, J. J. (1981). Aquatic chemistry. Wiley-VCH, New York.
- Sturzenegger, V. T. (1989). Wasserstoffperoxid in Oberflächengewässern: Photochemische Produktion und Abbau. Dissertation, Eidgenössische Technische Universität.
- Sukenik, A., Teltch, B., Wachs, A. W., Shelef, G., Nir, I., Levanon, D. (1987). Effect of oxidants on microalgal flocculation. *Water Research* 21 (5), 533-539.
- Sutherland, I. W. (1999). Microbial polysaccharide products. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*. 16: 217-229.
- Teermann, I. (2000). Untersuchungen zur Huminstoffadsorption an  $\beta$ -Eisenoxidhydrat. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinigung, Technische Universität Berlin.
- Thompson, G. W., Ockerman, L. T., Schreyer, J. M. (1951). Preparation and purification of potassium ferrate(VI). *Journal of the American Chemical Society* 73 (3), 1379-1381.
- Tobiason, J. E., Reckhow, D. A., Edzwald, J. K. (1995). Effects of ozonation on optimal coagulant dosing in drinking-water treatment. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 44 (3), 142-150.

- Umweltbundesamt (2005). Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001. 4. Änderung.
- Von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research* 37, 1469-1487.
- Wagner, I., Keller, H. (1977). Untersuchung zur Aufbereitung von Bodenseewasser mittels Ozonung und Flockungsfiltration. *gwf-wasser/abwasser* 118 (7), 320-322.
- Waite, T. D. (2002). Challenges and opportunities in the use of iron in water and wastewater treatment. *Reviews in environmental sciences and biotechnology* 1 (1), 9-15.
- Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research* 8, 125-131.
- Weller, M. G. (2002). Algengifte im Wasser. *Nachrichten aus der Chemie* 50, 700-705.
- Winzenbacher, R. (2001). Untersuchungen zum Filtrationsprozess mit geringen Mengen an Fe(III)-Salzen bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser. Dissertation, Fachgebiet Wasserreinhaltung, Technische Universität Berlin.
- Wricke, B., Bornmann, K., Baumgardt, W., Schmidt, W. (2000). The effect of preozonation on removal of algae by flocculation and filtration. *Proceedings of the International Conference on Applications of Ozone*, 155-167.
- Yuan, B. L., Li, Y. B., Huang, X. D., Liu, H. J., Qu, J. H. (2006). Fe(VI)-assisted photocatalytic degrading of microcystin-LR using titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 178 (1), 106-111.
- Zeck, A., Weller, M. G., Bursill, D., Niessner, R. (2001). Generic microcystin immunoassay based on monoclonal antibodies against Adda. *Analyst* 126 (11), 2002-2007.
- Zehnder, A., Gorham, P. R. (1960). Factors influencing the growth of *Microcystis-Aeruginosa* kütz. Emend. Elenkin. *Canadian Journal of Microbiology* 6, 645-660.

## 9 Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen

AOM	allogenic organic matter
BET	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet, Teller
BS-Ablauf	Bodensäulenablauf
BV	Bettvolumen
DKR	Differenzialkreislaufreaktor
DOC	dissolved organic carbon
EBCT	empty bed contact time
ELISA	enzym-linked immunosorbent assay
EOM	extracellular organic matter
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen
FHM	Flockungshilfsmittel
FM	Flockungsmittel
GEH	granuliertes Eisenhydroxid
GSW	Geruchsschwellenwert
IOM	intracellular organic matter
LC-OCD	liquid chromatography – organic carbon detection
LDF	linear driving force
LWK	Landwehrkanal
MC-LR	Microcystin-LR
MIB	2-Methylisoborneol
n. b.	nicht bestimmbar
NDIR	nicht dispersive Infrarot-Spektrometrie
NOM	natural organic matter
NPOC	non purgable organic carbon
PAA	Polyacrylamid
PAC	Pulveraktivkohle
p-CBA	para-Chlorbenzoesäure
PS	Polysaccharide

REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAK	spezifischer Absorptionskoeffizient
SR-NOM	Suwannee-River NOM
THM	Trihalogenmethan
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
TS	Trockensubstanz
UV	ultraviolett
v. e.	voll entsalzt

### Lateinische Buchstaben

$a_s$	massenbezogene äußerer Oberfläche des Adsorbens [ $m^2/g$ ]
$c^*$	Kornrandkonzentration [ $mol/m^3$ ]
$c_{ab}$	Konzentration im Ablauf/-gas
$c_{zu}$	Konzentration im Zulauf/-gas
$D_L$	Diffusionskoeffizient des Sorptivs in Wasser [ $m^2/s$ ]
$d_p$	Partikeldurchmesser [nm]
$H_{132}$	zusammengesetzte Hamaker-Konstante
$K_F$	Freundlich-Konstante
$L$	Volumen bei Isothermenansätzen [L]
$M$	molare Masse [g/mol]
$m$	Adsorbensmasse [g]
$n$	Freundlich-Exponent
$\dot{n}_L$	flächenbezogener Stoffstrom [ $mol/(s \cdot m^2)$ ]
$q$	Adsorbensbeladung [mg/g]
$q^*$	Adsorbenskornrandbeladung [mg/g]
$\bar{q}$	mittlere (durchschnittliche) Adsorbensbeladung [mg/g]
$t_v$	theoretische Verweilzeit [min]
$Z$	Ozonzehrung [mg/L]
$Z_{spez}$	auf den DOC bezogene Ozonzehrung [mg/mg]

**Griechische Buchstaben**

$\alpha_{\text{rel}}$	relative Koagulationsrate
$\beta_K$	Stoffübergangskoeffizient der Korndiffusion [m/s]
$\beta_L$	Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion [m/s]
$\delta$	Grenzschichtdicke [m]
$\xi$	Zeta-Potenzial [mV]
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
$\rho_P$	Partikeldichte [kg/m <sup>3</sup> ]

**Indizes**

0	zum Zeitpunkt t = 0
abs	absolut
end	zum Endzeitpunkt
extraz	extrazellulär
fl	flüssig
Flock	Flockung
ges	gesamt
Glgw.	im Gleichgewicht
intraz	intrazellulär
Ox	Oxidation
spez	spezifisch
t	zum Zeitpunkt t
verbr	verbraucht

## 10 Anhang

### 10.1 Analytik

#### 10.1.1 DOC

Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgte nach der DIN 38409 Teil 3 mit dem Gerät "highTOC" der Firma Elementar Analysensysteme. Hierbei wird der TC (Total Carbon) und der TIC (Total Inorganic Carbon) gemessen und daraus der NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) berechnet (Differenzmethode). Zur Bestimmung des TC wird eine definierte Probe verbrannt und zu CO<sub>2</sub> oxidiert, das mittels nicht dispersiver Infrarot-Spektrometrie (NDIR) detektiert wird. Zur Bestimmung des TIC werden aus einer weiteren Probe die darin enthaltenen Carbonate in CO<sub>2</sub> überführt, das ausgetrieben und ebenfalls mittels NDIR detektiert wird.

Werden die Proben vor der Messung filtriert (0.45 µm), entspricht der NPOC dem DOC (Dissolved Organic Carbon); bei nicht filtrierten Proben entspricht der NPOC dem TOC (Total Organic Carbon).

#### 10.1.2 Größenausschluss-Chromatographie (LC-OCD)

Anhand des LC-OCD (Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection) ist neben der DOC-Bestimmung eine genauere Charakterisierung der in der Probe enthaltenen organischen Verbindungen möglich. Das Verfahren beruht auf einer Kombination der Gel-Permeations-Chromatographie mit der Kohlenstoffbestimmung durch photochemische Oxidation und UV- sowie IR-Detektion. Die Messungen erfolgten mit einem Gerät der Firma DOC-Labor Dr. Huber.

Die chromatographische Auftrennung der organischen Wasserinhaltsstoffe erfolgt in einer mit porösem Gel gefüllten Trennsäule (Toyopearl Gel HW 50 S, Größenausschluss bei 10<sup>5</sup> g/mol). Nach einer anschließenden Oxidation im Gräntzel-Dünnschichtreaktor erfolgt die IR-Detektion (UV-Spur wird vor der Oxidation aufgenommen). Gleichzeitig ist durch einen Bypass der Trennsäule die Bestimmung des TOC möglich.

Bei der Auswertung des Chromatogramms werden den detektierten Peaks bestimmten Substanzklassen zugeordnet, so dass eine differenzierte Stoffgruppenanalyse der in der Probe enthaltenen Organika erfolgen kann. Durch Integration lässt sich eine Aussage über die Massenanteile bestimmter Fraktionen treffen.

### 10.1.3 Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK<sub>λ</sub>)

Die Absorption von Licht der Wellenlängen 254 nm und 436 nm wurde mit einem Lambda 12 Zweistrahl-Spektrophotometer der Firma Perkin-Elmer bestimmt. Die Wellenlänge 254 nm erfasst Stoffe mit Doppelbindungen im UV-Bereich als Maß für den Gehalt an organischen Stoffen, Die Absorption bei 436 nm charakterisiert die Gelbfärbung des Wassers (Huminstoffgehalt).

Der Spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) einer bestimmten Wellenlänge mit der Einheit 1/m stellt die vom verwendeten Messgerät bzw. von der verwendeten Küvette unabhängige Absorption dar und berechnet sich durch Division der Absorption durch die Länge der Küvette in [m].

### 10.1.4 pH-Wert

Der pH-Wert wurde mit pH-Meter der Firma WTW Typ pH 525 und pH 340 unter Verwendung von Elektroden der Firma GAT Typ IJ 42 und WTW Typ Sentix 41 bestimmt. Wöchentlich erfolgte die Kalibrierung mit Pufferlösungen der Firma WTW.

### 10.1.5 Trübung

Die Trübung als Maß für den Feststoffgehalt eines Wassers wurde mit einem Labortrübungsmessgerät Modell 2100AN-IS der Firma Hach bestimmt. Dabei handelt es sich um ein Nephelometer mit 90° Streulichtdetektor. Die Trübung wird in nephelometrischen Trübungseinheiten (NTU) angegeben.

### 10.1.6 Wasserstoffperoxid (Permanganometrie, Photometrie)

Bei Konzentrationen über 1 mg/L erfolgte die Bestimmung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration mittels Titration mit Kaliumpermanganat. Im sauren Milieu wird bis zum Farbumschlag (rosa) titriert und die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration über den Verbrauch an KMnO<sub>4</sub> errechnet (Gleichung 40).



Bei niedrigeren Konzentrationen wurde aufgrund der höheren Genauigkeit die DPD/POD-Methode (Bader et al. 1988) verwendet. Hierbei wird N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD) katalytisch durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidiert. Der entstehende Farbstoff wird photometrisch bei 551 nm gemessen. Die Nachweisgrenze der photometrischen Methode liegt bei kleiner 1 µg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 10.1.7 Ozon

Die Ozonkonzentrationen in der Gasphase (Zu- und Abgas) wurde mit UV-Durchfluss-photometern bei einer Wellenlänge von 254 nm bestimmt. Verwendet wurden Geräte der Firma BMT Messtechnik (BMT 964 Ozone Analyzer). Die Ozonkonzentration in der Flüssigphase wurde mittels eines elektrochemischen Sensors der Firma Orbisphere Laboratories bestimmt.

### 10.1.8 para-Chlorbenzoesäure (p-CBA)

Chlorbenzoesäure wurde durch HPLC/UV bei einer Wellenlänge  $\lambda = 236$  nm mit einem HPLC System von Merck/Hitachi gemessen. 50  $\mu$ L Probevolumen wurden in einen Eluentenstrom von 0,5 mL/min (Gradientenprogramm: A: 15 % Acetonitril, B: 90 % Acetonitril) gegeben und über einer HPLC Säule (Knauer Supersher-100 RP18) getrennt. Der Messbereich lag zwischen 4  $\mu$ g/L und 1 mg/L p-CBA.

### 10.1.9 Zeta-Potenzial

Das Zeta-Potenzial in mV wurde mit dem Gerät Pen Kem 501 der Firma Collotec Messtechnik bestimmt. Dabei wird die Probe in eine Kammer mit sehr geringer Schichthöhe gegeben und ein äußeres elektrisches Feld angelegt (Elektrophorese). Ein optisches System, bestehend aus einem beweglichen Prisma, wird bei der Messung so eingestellt, dass die Partikel im Sichtfeld scheinbar still stehen. Aus der Prismabewegungsgeschwindigkeit wird auf die Geschwindigkeit der Partikel im angelegten elektrischen Feld geschlossen und daraus das Zeta-Potenzial geräteintern errechnet.

### 10.1.10 Partikelanzahl- und -größe

Die Bestimmung der Partikelanzahl und des Partikelgrößenspektrums erfolgte mit dem Gerät GALAI CIS-100. Das System basiert auf Laser- und Videoanalyse gekoppelt mit entsprechender interner Auswertung. Trifft der Laserstrahl auf ein Partikel, entsteht auf dem Detektor ein Schatten, aus dem auf Partikelanzahl und -durchmesser geschlossen werden kann.

### 10.1.11 Algentoxine

Algentoxine wurden einerseits als Summenparameter mittels eines ELISA-Tests (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) erfasst. Das Prinzip dieses Verfahrens besteht in der selektiven Bindung der in vielen Microcystinen vorhandenen Aminosäure Adda an einen Antikörper. Anschließend wird ein Farbstofftracer dazugegeben, der an die noch freien Antikörper bindet. Nach Zugabe eines Substrates kommt es zur Farbreaktion, deren Intensität umgekehrt proportional zur Menge der gebundenen Microcystine ist. Die Substanzen für die verwendeten ELISA-Tests wurden von der TU München, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Arbeitsgruppe von Dr. Weller, zur Verfügung gestellt. Verwendet wurde der Antikörper AD4G2, der spezifisch für die Microcystine mit der Aminosäure Adda entwickelt worden ist. Die Nachweisgrenze für Microcystin-LR liegt bei 0,3 µg/L (Zeck et al. 2001). Extrazelluläres Microcystin wurde aus membranfiltrierten (0,45 µm) Proben bestimmt. Für die Ermittlung der MC-LR<sub>ges</sub>-Konzentration (extrazellulär + intrazellulär) wurden die Proben vor der Filtration zweimal eingefroren und wieder aufgetaut, um die Algenzellen zu lysieren und intrazelluläres MC-LR freizusetzen.

Zum Vergleich der mittels ELISA ermittelten Toxinkonzentrationen wurde zusätzlich vergleichend bei einigen Versuchen mit der HPLC/UV-Methode gemessen. Hierbei wurden die Algentoxine zuerst mittels Festphasenextraktion an C18-Kartuschen (Waters cartridge 6 cc / 200 mg) und anschließender Eluation aufkonzentriert. Die Bestimmungsgrenze der Methode liegt bei 0,05 µg/L. Die HPLC-Messung erfolgte im Umweltbundesamt.

## 10.2 Messwerte

### Rohwasserdaten vom Landwehrkanal (Dovebrücke; 0,5 m Tiefe)

Datum	Abfiltrierbare Stoffe [mg/L]	DOC [mg/L]	Chlorophyll-a [µg/L]	Gesamt-N [mg/L]	Org. N [mg/L]	Anorg. N [mg/L]	Nitrat-N [mg/L]	Nitrit-N [mg/L]	Ammonium-N [mg/L]	Gesamt-P [mg/L]	ortho-Phosphat P [mg/L]
02.01.2001	1,6	6,3	4	3,1	0,8	2,3	2,1	0,03	0,13	0,15	0,084
29.01.2001	5,5	7,7	17	5,8	2,7	3,1	1,6	0,03	1,5	0,17	0,082
26.02.2001	6,5	7,1	43	3,4	1,2	2,2	2	0,03	0,18	0,14	0,025
26.03.2001	10,8	6,7	40	2	0,6	1,4	1,1	0,02	0,24	0,053	0,027
23.04.2001	21,2	8,7	77	2,4	1,1	1,3	1	0,03	0,24	0,14	0,01
21.05.2001	21	8,6	21	3,2	1,33	1,87	1,6	0,03	0,24	0,13	0,048
18.06.2001	8,5	9,9	12	3,1	0,9	2,2	1,4	0,05	0,72	0,37	0,076
16.07.2001	8,5	8,7	8	3,7	0,8	2,9	2,6	0,06	0,28	0,24	0,14
13.08.2001	27,3	8,2	72	2,3	0,01	2,3	2	0,05	0,27	0,37	0,17
10.09.2001	13,2	7,7	37	3,7	1,1	2,6	1,7	0,03	0,86	0,34	0,22
08.10.2001	15,8	7,2	38	1,8	0,5	1,3	1	0,04	0,25	0,44	0,18
05.11.2001	4,4	6,5	11	2,1	0,1	2	1,6	0,05	0,32	0,24	0,16
03.12.2001	1,3	7,5	5	2,2	2,1	0,092	1,7	0,05	0,31	0,14	0,14
07.01.2002	4	7	11	2,5	0,2	2,3	1,7	0,04	0,59	0,12	0,064
04.02.2002	9,3	6,7	23	2,4	0,2	2,2	1,8	0,04	0,36	0,16	0,067
04.03.2002	10,6	6,4	40	2	0,16	1,84	1,8	0,02	0,02	0,074	0,014
02.04.2002	20,6	7,5	94	2,5	1	1,5	1,5	0,02	0,02	0,16	0,01

**absolute Ozonzehrung der Rohwässer; vgl. Bild 4.1****Algen-NOM**

Ansatz	V [L]	DOC <sub>0</sub> [mg/L]	O <sub>3</sub> zu [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Z <sub>abs</sub> [mg]
1	2,0	5,06	2,0	2,50	1,09
2	2,0	5,06	2,0	6,25	1,68
3	2,0	5,06	2,0	12,50	2,19
4	2,0	5,06	2,0	25,00	3,05

**SR-NOM**

Ansatz	V [L]	DOC <sub>0</sub> [mg/L]	O <sub>3</sub> zu [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Z <sub>abs</sub> [mg]
1	2,0	4,95	2,0	0,625	0,42
2	2,0	4,95	2,0	1,25	0,96
3	2,0	4,95	2,0	2,50	1,92
4	2,0	4,95	2,0	6,25	3,92
5	2,0	4,95	2,0	12,5	5,78

**LWK-NOM (mit v.e.-Wasser auf DOC<sub>0</sub> = 5 mg/L verdünnt)**

Ansatz	V [L]	DOC <sub>0</sub> [mg/L]	O <sub>3</sub> zu [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Z <sub>abs</sub> [mg]
1	2,0	5,04	2,0	6,00	3,50
2	2,0	5,04	2,0	6,25	3,76
3	2,0	5,04	2,0	9,75	5,41
4	2,0	5,04	2,0	10,00	5,35
5	2,0	5,04	2,0	13,50	6,86
6	2,0	5,04	2,0	13,75	6,60
7	2,0	5,04	2,0	27,00	11,29
8	2,0	5,04	2,0	31,25	11,35

**spezifische Ozonzehrung von LWK-Wasser; vgl. Bild 4.2**

Ansatz	V [L]	DOC <sub>0</sub> [mg/L]	O <sub>3</sub> zu [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Z <sub>spez</sub> [mg/mg]
1a	2,0	6,60	2,0	6,00	0,53
1b	2,0	6,60	2,0	6,25	0,57
2a	2,0	6,60	2,0	9,75	0,82
2b	2,0	6,60	2,0	10,00	0,81
3a	2,0	6,60	2,0	13,5	1,04
3b	2,0	6,60	2,0	13,75	1,00
4a	2,0	6,60	2,0	27,00	1,71
4b	2,0	6,60	2,0	31,25	1,72

Ansatz	V [L]	DOC <sub>0</sub> [mg/L]	O <sub>3</sub> zu [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Z <sub>spez</sub> [mg/mg]
5a	2,0	6,97	2,0	8,00	0,67
5b	2,0	6,97	2,0	8,25	0,69
6a	2,0	6,97	2,0	15,00	0,93
7a	2,0	6,97	2,0	27,50	1,31
7b	2,0	6,97	2,0	25,00	1,22
8a	2,0	6,97	2,0	45,00	1,69

#### mittlere Radikalkonzentration bei der Vorozonung; vgl. Bild 4.6

Ansatz	pH	V [L]	O <sub>3</sub> zu [mg/L]	p-CBA <sub>0</sub> [µg/L]	p-CBA <sub>end</sub> [µg/L]	OH-Radikal- konzentration [nmol/L]
1	4	2,0	5,0	252	110	2,628E-13
2	5	2,0	5,0	252	103	2,832E-13
3	6	2,0	5,0	252	103	2,833E-13
4	7	2,0	5,0	252	89	3,298E-13
5	8	2,0	5,0	252	82	3,574E-13
6	9	2,0	5,0	252	91	3,245E-13

#### Veränderung organischer Summenparameter bei der Vorozonung; vgl. Bild 4.7

Z <sub>spez</sub>	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	TOC [mg/L]	DOC [mg/L]	SAK <sub>254</sub> (bezogen auf das Rohwasser)	SAK <sub>436</sub>	TOC	DOC
0 (Rohwasser)	14,81	0,53	6,71	6,42	-	-	-	-
0,26	11,14	0,22	6,78	6,52	0,75	0,41	1,01	1,01
0,51	8,24	0,15	6,96	6,35	0,56	0,28	1,04	0,99
0,83	6,81	0,11	6,50	6,31	0,46	0,20	0,97	0,98
1,28	5,53	0,08	6,75	6,60	0,37	0,15	1,01	1,03

**Flockenfiltration mit Vorozonung; vgl. Bild 4.8**

Ansatz	t <sub>ox</sub> [min]	O <sub>3</sub> zu [mg/L]	Z <sub>spez</sub> [mg/mg]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	FHM [µg/L]	Trübung [NTU]	Trübung gemittelt [NTU]
A1	0	0	0	1,68	10	0,706	0,712
B1	0	0	0	1,68	10	0,717	
A2	1,25	5,0	0,29	1,68	10	0,338	0,336
B2	1,25	5,0	0,30	1,68	10	0,333	
A3	2,50	5,0	0,51	1,68	10	0,240	0,220
B3	2,50	5,0	0,53	1,68	10	0,200	
A4	3,75	5,0	0,78	1,68	10	0,160	0,161
B4	3,75	5,0	0,78	1,68	10	0,161	
A5	5,00	5,0	1,00	1,68	10	0,131	0,145
B5	5,00	5,0	0,99	1,68	10	0,159	
A6	7,50	5,0	1,24	1,68	10	0,137	0,140
B6	7,50	5,0	1,25	1,68	10	0,143	
A7	10,00	5,0	1,60	1,68	10	0,149	0,146
B7	10,00	5,0	1,60	1,68	10	0,142	

**Trübung und Zeta-Potential bei der Vorozonung; vgl. Bild 4.10**

O <sub>3</sub> zu [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Z <sub>spez</sub> [mg/mg]	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	Trübung [NTU]	relative Trübung -	Zeta- Potenzial [mV]
2,0	0	0	16,87	0,63	5,6	1,00	-10,1
2,0	5	0,40	11,95	0,24	5,6	1,00	-13,4
2,0	10	0,89	9,46	0,16	4,9	0,88	-15,1
2,0	15	1,49	7,81	0,11	4,4	0,79	-13,2
2,0	30	2,89	5,60	0,06	4,3	0,63	-16,2
2,0	60	5,91	4,11	0,02	3,5	0,61	-20,8

**Einfluss der Huminstoff-Konzentration (SR-NOM) auf die Resttrübung; vgl. Bild 4.11**

ohne Vorozonung

DOC [mg/L]	O <sub>3 zu</sub> [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	Rohwasser- Trübung [NTU]	Resttrübung nach Flockenfiltration [NTU]
0	0	0	1,40	13,5	0,21
0,5	0	0	1,40	13,5	0,85
2,0	0	0	1,40	13,5	1,43
4,0	0	0	1,40	13,5	1,95
7,5	0	0	1,40	13,5	2,60

1 min Vorozonung

DOC [mg/L]	O <sub>3 zu</sub> [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	Rohwasser- Trübung [NTU]	Resttrübung nach Flockenfiltration [NTU]
0	5	1	1,40	13,5	0,30
0,5	5	1	1,40	13,5	0,42
2,0	5	1	1,40	13,5	1,06
4,0	5	1	1,40	13,5	1,53
7,5	5	1	1,40	13,5	2,37

4 min Vorozonung

DOC [mg/L]	O <sub>3 zu</sub> [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	Rohwasser- Trübung [NTU]	Resttrübung nach Flockenfiltration [NTU]
0	5	4	1,40	13,5	0,31
0,5	5	4	1,40	13,5	0,51
2,0	5	4	1,40	13,5	1,02
4,0	5	4	1,40	13,5	1,42
7,5	5	4	1,40	13,5	1,78

**Einfluss der AOM-Konzentration auf die Resttrübung; vgl. Bild 4.12**

die unterschiedlichen AOM-Konzentrationen wurden durch Verdünnung der Algenfiltratlösung mit v. e. Wasser eingestellt

**ohne Vorozonung**

DOC [mg/L]	O <sub>3</sub> zu [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	Rohwasser- Trübung [NTU]	Resttrübung nach Flockenfiltration [NTU]
0	0	0	1,40	13,5	0,182
0,5	0	0	1,40	13,5	0,312
2,0	0	0	1,40	13,6	2,00
4,0	0	0	1,40	14,1	4,90
7,5	0	0	1,40	14,3	11,1

**1 min Vorozonung**

DOC [mg/L]	O <sub>3</sub> zu [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	Rohwasser- Trübung [NTU]	Resttrübung nach Flockenfiltration [NTU]
0	5	1	1,40	13,5	0,35
0,5	5	1	1,40	13,5	0,38
2,0	5	1	1,40	13,6	0,48
4,0	5	1	1,40	14,1	0,7
7,5	5	1	1,40	14,3	1,31

**4 min Vorozonung**

DOC [mg/L]	O <sub>3</sub> zu [mg/L]	t <sub>ox</sub> [min]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	Rohwasser- Trübung [NTU]	Resttrübung nach Flockenfiltration [NTU]
0	5	4	1,40	13,5	0,30
0,5	5	4	1,40	13,5	0,40
2,0	5	4	1,40	13,6	0,39
4,0	5	4	1,40	14,1	0,65
7,5	5	4	1,40	14,3	1,22

**Vorozonung und Flockung von Xanthan-Modellwasser; vgl. Bild 4.13** $Z_{\text{abs}} = 0,93 \text{ mg O}_3$  $c(\text{Fe}^{3+}) = 23 \text{ } \mu\text{mol/L}$ 

Xanthan-Konz. [mg/L]	$\text{O}_3$ zu [mg/L]	$t_{\text{ox}}$ [min]	Rohwasser-Trübung [NTU]	Resttrübung (ohne Vorozonung) [NTU]	Flocken- größe	Resttrübung (mit Vorozonung) [NTU]	Flocken- größe
0	5,0	8,0	8,87	0,086	groß	0,048	groß
0,5	5,0	8,0	9,08	0,084	groß	0,075	groß
1,0	5,0	8,0	8,18	0,071	sehr groß	0,074	sehr groß
2,0	5,0	8,0	8,64	0,397	klein	1,61	keine Flocken
3,0	5,0	8,0	9,04	2,26	wenige kleine Flocken	4,39	keine Flocken
5,0	5,0	8,0	8,56	3,53	keine Flocken	5,58	keine Flocken

**Einfluss der Ozondosis bei Voroxidation/Flockenfiltration auf die Resttrübung von Xanthan-Modellwasser; vgl. Bild 4.14** $\text{DOC}_0 = 1,5 \text{ mg/L}$  $c(\text{Fe}^{3+}) = 27 \text{ } \mu\text{mol/L}$ 

Ansatz	$\text{O}_3$ zu [mg/L]	$t_{\text{ox}}$ [min]	$Z_{\text{spez}}$ [mg/mg]	$Z_{\text{spez}}$ (gemittelt) [mg/mg]	Resttrübung [NTU]	Resttrübung gemittelt [NTU]
1	5,0	0	-	0	0,56	0,63
2	5,0	0	-		0,69	
3	5,0	1,0	0,22	0,22	4,12	3,93
4	5,0	1,0	0,22		3,74	
5	5,0	2,5	0,45	0,45	5,22	5,15
6	5,0	2,5	0,45		5,08	
7	5,0	5,0	0,65	0,66	4,84	5,11
8	5,0	5,0	0,66		5,37	
9	5,0	10,0	0,97	1,00	5,78	5,42
10	5,0	10,0	1,03		5,06	

**Untersuchungen zur Radikalbildung bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dosierung; vgl. Bild 5.1**c(Fe) = 2,0 mg/L; c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 6 mg/L

Oxidationszeit: 15 min

Kalibrierfunktion der p-CBA-Messung:  $c = (A - 0,0632)/0,0097$ ;  $R^2 = 0,9928$ **Fe<sup>2+</sup>**

pH	p-CBA- Peakfläche	p-CBA [µg/L]	c/c <sub>0</sub>	OH-Radikal- Konz. [nmol/L]
Rohwasser	2,7458	252	-	-
3	1,0968	104	0,41	1,89693E-13
4	0,4648	47	0,19	3,59341E-13
5	1,1250	106	0,42	1,84531E-13
6	2,1727	201	0,80	4,88912E-14
7	2,5294	233	0,92	1,71718E-14
8	2,7494	253	1,00	-
9	2,7285	251	0,99	1,327E-15

**Fe<sup>3+</sup>**

pH	p-CBA- Peakfläche	p-CBA [µg/L]	c/c <sub>0</sub>	OH-Radikal- Konz. [nmol/L]
3	2,4112	222	0,88	2,7169E-14
4	2,3057	213	0,84	3,6504E-14
5	2,5433	234	0,93	1,6026E-14
6	2,7337	251	1,00	9,2459E-16
7	2,7695	255	1,01	-
8	2,7525	253	1,00	-
9	2,7547	253	1,00	-

**Vergleich der Resttrübung bei unterschiedlichen Fe-Spezies; vgl. Bild 5.2**

Ansatz	Fe [mg/L]	Spezies	FHM [µg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg/L]	Rest- trübung [NTU]	Resttrübung gemittelt [NTU]	DOC [mg/L]	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]
Roh- wasser					24,4		7,54	14,906
1	1,50	Fe <sup>2+</sup>	0,25	0	4,98	5,12	7,51	14,671
2	1,50	Fe <sup>2+</sup>	0,25	0	5,26			
3	1,50	Fe <sup>3+</sup>	0,25	0	1,60	1,65	7,25	13,822
4	1,50	Fe <sup>3+</sup>	0,25	0	1,70			
5	1,50	Fe <sup>2+</sup>	0,25	1,0	4,44	4,67	7,87	14,809
6	1,50	Fe <sup>2+</sup>	0,25	1,0	4,89			
7	1,50	Fe <sup>2+</sup>	0,25	5,0	4,30	4,35	7,6	14,824
8	1,50	Fe <sup>2+</sup>	0,25	5,0	4,40			
9	1,50	Fe <sup>2+</sup>	0,25	10,0	4,41	4,59	7,69	15,044
10	1,50	Fe <sup>2+</sup>	0,25	10,0	4,77			
11	1,50	Fe <sup>2+</sup>	0,25	20,0	4,68	3,65	7,77	15,720
12	1,50	Fe <sup>2+</sup>	0,25	20,0	2,61			
13	1,50	Fe <sup>3+</sup>	0,25	10,0	1,14	1,12	7,28	14,268
14	1,50	Fe <sup>3+</sup>	0,25	10,0	1,09			

**Voroxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; vgl. Bild 5.3**

Ansatz	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg/L]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe- Verhältnis [mg/mg]	FHM [µg/L]	Rest- trübung [NTU]	Resttrübung gemittelt [NTU]	relative Trübung -
Rohwasser 1					21,5	21,8	
Rohwasser 2					22,0		
A0	-	1,49	0	16,7	1,10	1,15	1,00
B0	-	1,49	0	16,7	1,20		
A1	0,5	1,49	0,34	16,7	1,07	1,09	0,94
B1	0,5	1,49	0,34	16,7	1,10		
A2	1,0	1,49	0,67	16,7	1,04	1,08	0,93
B2	1,0	1,49	0,67	16,7	1,12		
A3	5,0	1,49	3,36	16,7	1,03	1,13	0,97
B3	5,0	1,49	3,36	16,7	1,23		
A4	10,0	1,49	6,71	16,7	0,921	1,10	0,94
B4	10,0	1,49	6,71	16,7	1,27		
A5	15,0	1,49	10,07	16,7	1,04	1,10	0,94
B5	15,0	1,49	10,07	16,7	1,15		
A6	-	1,49	0	16,7	1,01	1,17	1,00
B6	-	1,49	0	16,7	1,32		
A7 (erst Fe, dann H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	10,0	1,49	6,71	16,7	0,76	0,75	0,65
B7 (erst Fe, dann H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	10,0	1,49	6,71	16,7	0,74		

**Simultan-Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; vgl. Bild 5.4**

Ansatz	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe- Verhältnis [mg/mg]	FHM [mg/L]	Rest- trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	relative Trübung -
Rohwasser					23,6		
A1	1,49	-	0	16,7	1,01	1,00	1,00
B1	1,49	-	0	16,7	0,990		
A2	1,49	0,25	0,17	16,7	0,857	0,87	0,87
B2	1,49	0,25	0,17	16,7	0,885		
A3	1,49	0,50	0,34	16,7	0,753	0,81	0,81
B3	1,49	0,50	0,34	16,7	0,867		
A4	1,49	0,75	0,50	16,7	0,740	0,78	0,78
B4	1,49	0,75	0,50	16,7	0,820		
A5	1,49	1,0	0,67	16,7	0,753	0,76	0,76
B5	1,49	1,0	0,67	16,7	0,771		
A6	1,49	1,5	1,00	16,7	0,751	0,77	0,77
B6	1,49	1,5	1,00	16,7	0,785		
A7	1,49	2,5	1,68	16,7	0,635	0,63	0,63
B7	1,49	2,5	1,68	16,7	0,634		
A8	1,49	3,0	2,00	16,7	0,694	0,73	0,73
B8	1,49	3,0	2,00	16,7	0,774		
A9	1,49	7,5	5,00	16,7	0,754	0,75	0,75
B9	1,49	7,5	5,00	16,7	0,744		
A10	1,49	15,0	10,00	16,7	0,712	0,69	0,69
B10	1,49	15,0	10,00	16,7	0,674		

**Unterdrückung der radikalischen Reaktion; vgl. Bild 5.5**

Dosierung von tert-Butanol (0,75 g/L)

Ansatz	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg/L]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	FHM [µg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe- Verhältnis [mg/mg]	Rest- trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	relative Trübung -
Rohwasser					5,38		
Referenz A0	-	1,86	27	0	0,548	0,550	1,00
Referenz B0	-	1,86	27	0	0,551		
A1	0,5	1,86	27	0,27	0,550	0,549	1,00
B1	0,5	1,86	27	0,27	0,548		
A2	1,0	1,86	27	0,54	0,605	0,555	1,01
B2	1,0	1,86	27	0,54	0,505		
A3	2,0	1,86	27	1,07	0,520	0,513	0,93
B3	2,0	1,86	27	1,07	0,505		
A4	4,0	1,86	27	2,15	0,508	0,506	0,92
B4	4,0	1,86	27	2,15	0,504		

ohne tert-Butanol

Ansatz	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg/L]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	FHM [µg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe- Verhältnis [mg/mg]	Rest- trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	relative Trübung -
Referenz C0	-	1,86	27	0	0,522	0,566	1,00
Referenz D0	-	1,86	27		0,610		
C1	0,5	1,86	27	0,27	0,520	0,534	0,94
D1	0,5	1,86	27		0,547		
C2	1,0	1,86	27	0,54	0,458	0,496	0,88
D2	1,0	1,86	27		0,533		
C3	2,0	1,86	27	1,07	0,483	0,477	0,84
D3	2,0	1,86	27		0,470		
C4	4,0	1,86	27	2,15	0,487	0,484	0,85
D4	4,0	1,86	27		0,480		

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Simultan-Oxidation mit unterschiedlichem DOC; vgl. Bild 5.6****AOM**

Ansatz	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg/L]	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	FHM [µg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe- Verhältnis [mg/mg]	Rest- trübung [NTU]	gemittelt [NTU]
Rohwasser					13,2	
Referenz A0	0	1,86	17	0	1,20	1,18
Referenz B0	0	1,86	17	0	1,16	
A1	0,19	1,86	17	0,10	1,08	1,12
B1	0,19	1,86	17	0,10	1,15	
A2	0,93	1,86	17	0,50	1,08	1,10
B2	0,93	1,86	17	0,50	1,12	
A3	1,86	1,86	17	1,00	1,06	1,09
B3	1,86	1,86	17	1,00	1,12	
A4	3,72	1,86	17	2,00	1,01	1,03
B4	3,72	1,86	17	2,00	1,05	

**SR-NOM**

Rohwasser					13,1	
Referenz C0	0	1,86	17	0	1,08	1,10
Referenz D0	0	1,86	17	0	1,12	
C1	0,19	1,86	17	0,10	0,89	0,88
D1	0,19	1,86	17	0,10	0,86	
C2	0,93	1,86	17	0,50	0,83	0,82
D2	0,93	1,86	17	0,50	0,81	
C3	1,86	1,86	17	1,00	0,79	0,79
D3	1,86	1,86	17	1,00	0,78	
C4	3,72	1,86	17	2,00	0,80	0,80
D4	3,72	1,86	17	2,00	0,79	

**pH-Abhängigkeit; vgl. Bild 5.7****mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Simultan-Oxidation**

Ansatz	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg/L]	FHM [µg/L]	pH (Versuchsende)	Restrübung [NTU]	gemittelt [NTU]
Rohwasser					26	
A2 (pH 5)	1,49	14,88	17	5,64	7,24	7,19
B2 (pH 5)	1,49	14,88	17	5,55	7,14	
A3 (pH 6)	1,49	14,88	17	6,83	6,14	6,42
B3 (pH 6)	1,49	14,88	17	6,82	6,70	
A4 (pH 7)	1,49	14,88	17	7,61	1,09	1,09
B4 (pH 7)	1,49	14,88	17	7,57	1,09	
A5 (pH 8)	1,49	14,88	17	8,06	0,835	0,808
B5 (pH 8)	1,49	14,88	17	7,99	0,781	
Ref A6 (pH 8,2)	1,49	14,88	17	8,15	0,815	0,805
Ref B6 (pH 8,2)	1,49	14,88	17	8,15	0,795	

**ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Simultan-Oxidation**

Ansatz	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg/L]	FHM [µg/L]	pH (Versuchsende)	Restrübung [NTU]	gemittelt [NTU]
A2 (pH 5)	1,49	0	17	5,67	7,26	7,30
B2 (pH 5)	1,49	0	17	5,72	7,33	
A3 (pH 6)	1,49	0	17	6,88	6,95	7,00
B3 (pH 6)	1,49	0	17	6,89	7,05	
A4 (pH 7)	1,49	0	17	7,62	1,41	1,49
B4 (pH 7)	1,49	0	17	7,57	1,57	
A5 (pH 8)	1,49	0	17	8,16	1,17	1,21
B5 (pH 8)	1,49	0	17	8,04	1,24	
Ref A6 (pH 8,2)	1,49	0	17	8,11	1,09	1,18
Ref B0 (pH 8,2)	1,49	0	17	8,13	1,27	

**Simultan-Oxidation bei abgesenktem pH-Wert; vgl. Bild 5.8**

Ansatz	pH (Oxidation)	pH (Flockung)	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg/L]	FHM [µg/L]	Rest- trübung [NTU]	gemittelt [NTU]
Rohwasser		7,8				14,178	
2	7,9	7,9	1,30	7,50	7	0,489	0,495
3	7,9	7,9	1,30	7,50	7	0,501	
4	6,8	7,9	1,30	7,50	7	0,768	0,734
5	7,0	7,9	1,30	7,50	7	0,700	
6	6,0	7,8	1,30	7,50	7	1,02	0,926
7	6,0	7,8	1,30	7,50	7	0,835	
8	5,0	7,8	1,30	7,50	7	1,01	1,00
9	5,0	7,8	1,30	7,50	7	0,99	
10	4,1	7,7	1,30	7,50	7	1,32	1,26
11	4,0	7,7	1,30	7,50	7	1,20	
12	2,9	7,7	1,30	7,50	7	1,54	1,30
13	3,0	7,8	1,30	7,50	7	1,07	

**Temperaturabhängigkeit der Simultan-Oxidation; vgl. Bild 5.9**

Fe = 0,93 mg/L

FHM = 13 µg/L

**T = 5 °C**

Ansatz	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> - Verhältnis [mg/mg]	Rohwasser am 18.02.04			Rohwasser am 25.02.04			Rohwasser am 02.03.04			rel. Trübung (alle Versuche)
		Trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	rel. Trübung	Trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	rel. Trübung	Trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	rel. Trübung	
Rohw.		3,49			3,50			5,2			
Ref A0	-	0,937	0,947	1,18	1,16	1,03	1,04	1,37	1,32	1,08	1,10
Ref B0	-	0,956			0,89			1,27			
A1	0,1	0,929	0,913	1,13	0,90	0,935	0,95	1,12	1,15	0,94	1,01
B1	0,1	0,896			0,97			1,17			
A2	0,5	0,840	0,859	1,07	0,80	0,800	0,81	1,10	1,08	0,88	0,92
B2	0,5	0,877			0,80			1,05			
A4	1,0	0,900	0,830	1,03	0,76	0,780	0,79	1,01	1,02	0,84	0,89
B4	1,0	0,759			0,80			1,02			
A5	2,0	0,756	0,773	0,96	0,89	0,895	0,91	1,00	1,01	0,83	0,90
B5	2,0	0,790			0,90			1,02			

T = 20 °C

Ansatz	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> - Verhältnis [mg/mg]	Rohwasser am 18.02.04			Rohwasser am 25.02.04			Rohwasser am 02.03.04			rel. Trübung (alle Versuche)
		Trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	rel. Trübung	Trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	rel. Trübung	Trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	rel. Trübung	
Rohw.		3,60			3,50			5,1			
Ref A0	-	0,80	0,805	1,00	0,97	0,99	1,00	1,28	1,22	1,00	1,00
Ref B0	-	0,81			1			1,16			
A1	0,1	0,75	0,745	0,93	0,94	0,91	0,92	1,08	1,08	0,88	0,91
B1	0,1	0,74			0,88			1,07			
A2	0,5	0,67	0,685	0,85	0,76	0,76	0,77	0,88	0,88	0,72	0,78
B2	0,5	0,70			0,76			0,88			
A4	1,0	0,67	0,660	0,82	0,76	0,77	0,78	0,9	0,89	0,73	0,78
B4	1,0	0,65			0,77			0,88			
A5	2,0	0,64	0,645	0,80	0,76	0,75	0,76	0,88	0,89	0,73	0,76
B5	2,0	0,65			0,74			0,89			

T = 35 °C

Ansatz	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> - Verhältnis [mg/mg]	Rohwasser am 18.02.04			Rohwasser am 25.02.04			Rohwasser am 02.03.04			rel. Trübung (alle Versuche)
		Trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	rel. Trübung	Trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	rel. Trübung	Trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	rel. Trübung	
Rohw.		3,60			3,50			5,05			
Ref A0	-	0,78	0,805	1,00	0,74	0,72	0,73	1,01	1,04	0,85	0,86
Ref B0	-	0,83			0,7			1,07			
A1	0,1	0,83	0,800	0,99	0,7	0,68	0,69	0,94	0,93	0,76	0,81
B1	0,1	0,77			0,65			0,91			
A2	0,5	0,77	0,765	0,95	0,61	0,61	0,61	0,8	0,81	0,66	0,74
B2	0,5	0,76			0,6			0,81			
A4	1,0	0,75	0,755	0,94	0,6	0,59	0,59	0,82	0,86	0,70	0,74
B4	1,0	0,76			0,57			0,89			
A5	2,0	0,76	0,755	0,94	0,54	0,56	0,56	0,87	0,88	0,72	0,74
B5	2,0	0,75			0,57			0,89			

Einfluss von Ca<sup>2+</sup> bei der Simultan-Oxidation; vgl. Bild 5.10

$\text{Fe}^{3+} = 1,50 \text{ mg/L}$

FHM = 13  $\mu\text{g/L}$

		ohne zusätzliche $\text{Ca}^{2+}$ -Zugabe		2 mmol/L $\text{Ca}^{2+}$		5 mmol/L $\text{Ca}^{2+}$		10 mmol/L $\text{Ca}^{2+}$	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	Rest-trübung	gemittelt	Rest-trübung	gemittelt	Rest-trübung	gemittelt	Rest-trübung	gemittelt
[mg/mg]	[mg/L]	[NTU]	[NTU]	[NTU]	[NTU]	[NTU]	[NTU]	[NTU]	[NTU]
Rohw.		7,65							
0,0	-	0,811	0,81	0,751	0,74	0,640	0,64	0,590	0,58
0,0	-	0,813		0,731		0,638		0,560	
0,2	0,30	0,658	0,67	0,599	0,61	0,515	0,52	0,492	0,49
0,2	0,30	0,678		0,612		0,523		0,487	
0,3	0,45	0,711	0,68	0,554	0,58	0,502	0,51	0,452	0,46
0,3	0,45	0,644		0,591		0,509		0,461	
0,5	0,75	0,631	0,62	0,549	0,56	0,471	0,49	0,461	0,46
0,5	0,75	0,610		0,564		0,510		0,444	
0,8	1,20	0,600	0,61	0,550	0,54	0,481	0,48	0,440	0,44
0,8	1,20	0,620		0,531		0,478		0,432	
1,0	1,50	0,611	0,60	0,540	0,55	0,460	0,47	0,450	0,44
1,0	1,50	0,590		0,561		0,479		0,420	

### Voroxidation mit $\text{KMnO}_4$ ; vgl. Bild 5.13

$\text{Fe}^{3+} = 1,86 \text{ mg/L}$

FHM = 20  $\mu\text{g/L}$

Ansatz	$\text{MnO}_4^-$ [mg/L]	Zeta-Potenzial [mV]	Resttrübung [NTU]	gemittelt [NTU]
Rohwasser		-25,1	4,81	4,81
Referenzflockung 1	0	-19,3	1,18	1,18
Referenzflockung 2	0		1,17	
A1	0,10	-22,6	1,05	1,07
A2	0,10		1,09	
B1	0,25	-22,8	0,61	0,70
B2	0,25		0,79	
C1	0,50	-23,8	0,86	0,93
C2	0,50		1,00	
D1	1,00	-24,3	1,20	1,06
D2	1,00		0,91	

**Voroxidation mit  $\text{KMnO}_4$ ; vgl. Bild 5.14**

$\text{Fe}^{3+} = 1,86 \text{ mg/L}$

FHM = 20  $\mu\text{g/L}$

Ansatz	$\text{MnO}_4^-$ [mg/L]	Resttrübung [NTU]	gemittelt [NTU]
Rohwasser 1		5,33	5,32
Rohwasser 2		5,30	
Referenzflockung 1	0	1,33	1,35
Referenzflockung 2	0	1,37	
A2	0,02	1,31	1,33
B2	0,02	1,35	
A4	0,06	1,28	1,29
B4	0,06	1,30	
A5	0,09	1,26	1,30
B5	0,09	1,33	
A6	0,14	1,35	1,37
B6	0,14	1,38	
A7	0,18	1,36	1,36
B7	0,18	1,36	

**Voroxidation mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; vgl. Bild 5.15**

$\text{Fe}^{3+} = 1,86 \text{ mg/L}$

FHM = 17  $\mu\text{g/L}$

Ansatz	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [mg/L]	Rest- trübung [NTU]	gemittelt [NTU]	relative Rest- trübung -	DOC [mg/L]	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]
Rohw.		5,73			6,93	14,919	0,5224
Referenzflock. 1	0	1,43	1,43	1	6,26	13,249	0,4132
Referenzflock. 2	0	1,43			6,35	13,251	0,4158
A1	0,25	1,45	1,39	0,97	6,09	13,265	0,4232
B1	0,25	1,33			6,42	13,449	0,4168
A2	0,50	1,30	1,34	0,93	6,21	13,342	0,4178
B2	0,50	1,37			6,37	13,367	0,4018
A3	1,0	1,47	1,35	0,94	6,27	13,291	0,4096
B3	1,0	1,23			6,06	13,110	0,4064
A4	2,0	1,33	1,33	0,93	6,08	13,145	0,4090
B4	2,0	1,33			6,27	13,186	0,3996
A5	5,0	1,37	1,37	0,95	6,02	13,153	0,4012
B5	5,0	1,36			6,10	13,139	0,3924
A6	10,0	1,41	1,33	0,93	5,80	13,280	0,3992
B6	10,0	1,25			6,23	13,301	0,3966

**Voroxidation mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; vgl. Bild 5.16**Fe<sup>3+</sup> = 1,86 mg/L

FHM = 7 µg/L

Ansatz	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	Resttrübung [NTU]	gemittelt [NTU]	relative Resttrübung
Rohwasser	7,0			
Referenzflockung 1	0	0,70	0,65	1
Referenzflockung 2	0	0,60		
A1	0,50	0,60	0,61	0,94
B1	0,50	0,62		
A2	1,0	0,50	0,51	0,78
B2	1,0	0,51		
A3	2,0	0,57	0,57	0,87
B3	2,0	0,56		
A4	5,0	0,50	0,53	0,81
B4	5,0	0,55		
A5	10,0	0,53	0,61	0,93
B5	10,0	0,68		
A6	20,0	0,62	0,62	0,95
B6	20,0	0,61		

**Einsparpotenzial durch Simultan-Oxidation; vgl. Bild 5.17**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,5 mg/L

FHM = 20 µg/L

Ansatz	Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> - Verhältnis [mg/mg]	Resttrübung [NTU]	gemittelt [NTU]	relative Resttrübung
Rohwasser			5,02		
Ref A0	1,86	0	1,16	1,15	1,00
Ref B0	1,86	0	1,14		
A1	0,19	2,69	2,31	2,36	2,05
B1	0,19	2,69	2,41		
A2	0,37	1,34	2,26	2,25	1,95
B2	0,37	1,34	2,23		
A3	0,74	0,67	1,32	1,35	1,17
B3	0,74	0,67	1,37		
A4	1,12	0,45	1,15	1,12	0,97
B4	1,12	0,45	1,09		
A5	1,49	0,34	1,04	1,04	0,90
B5	1,49	0,34	1,03		
A6	1,86	0,27	0,939	0,951	0,83
B6	1,86	0,27	0,962		

**pH-Abhängigkeit der Adsorption von DOC an GEH; vgl. Bild 6.1**

Volumen: 250 ml

TS-Gehalt des GEH: 77,3 %

Rührzeit: 72 h

**Ziel-pH: 5**

Probe	End-pH	End-Temp. [°C]	GEH- Einwaage [g]	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	DOC [mg/L]	Beladung [mg/g]
5-1	5,00	22,0	0	14,523	0,4446	6,02	-
5-2	4,97	22,9	0,00505	12,039	0,3856	5,36	42,08
5-3	5,04	23,0	0,01003	10,143	0,3370	4,78	40,01
5-4	5,12	23,1	0,02510	6,5722	0,2008	3,49	32,62
5-5	5,16	21,6	0,05007	3,7976	0,0900	2,45	23,07
5-6	5,10	22,3	0,10001	3,0412	0,0480	2,09	12,71
5-7	5,18	22,4	0,20070	2,5794	0,0410	1,66	7,04
5-8	5,09	22,8	0,50005	2,2042	0,0382	1,58	2,87

**Ziel-pH: 7**

Probe	End-pH	End-Temp. [°C]	GEH- Einwaage [g]	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	DOC [mg/L]	Beladung [mg/g]
7-1	7,09		0	14,678	0,5388	6,26	-
7-2	7,10	23,0	0,00500	13,037	0,5036	5,82	28,26
7-3	7,06	22,7	0,00995	11,258	0,3960	5,26	32,63
7-4	7,03	23,6	0,02505	9,0428	0,3020	4,53	22,35
7-5	7,18	23,0	0,05006	6,2288	0,1462	3,69	16,61
7-6	7,06	23,6	0,10008	4,738	0,0962	2,82	11,13
7-7	7,12	22,8	0,19995	4,4866	0,1140	2,69	5,78
7-8	7,03	23,1	0,49998	3,1134	0,0494	1,95	2,79

**Ziel-pH: 8**

Probe	End-pH	End-Temp. [°C]	GEH- Einwaage [g]	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	DOC [mg/L]	Beladung [mg/g]
8-1	7,94	22,7	0	14,703	0,5502	6,15	-
8-2	8,05	22,8	0,00504	13,79	0,4990	6,13	1,28*
8-3	7,98	23,2	0,01001	12,014	0,3952	5,48	21,77
8-4	8,07	22,2	0,02492	10,21	0,3506	5,11	13,51
8-5	8,03	23,0	0,04994	8,6492	0,2566	4,35	11,66
8-6	8,01	22,3	0,10001	6,5974	0,1498	3,65	8,10
8-7	7,96	22,8	0,19996	5,4736	0,1200	3,40	4,46
8-8	8,12	22,0	0,50040	4,3454	0,0862	2,54	2,33

\*) Artefakt (wahrscheinlich zu hoher DOC-Messwert; SAK<sub>254</sub>-Wert ließe niedrigeren DOC erwarten)

**Vergleich der Adsorptionsisothermen von GEH und A-Kohle; vgl. Bild 6.2**

Rohwasser: LWK -Wasser vom 20.06.2002, membranfiltriert (0,45 µm), pH = 8,15

TS-Gehalt GEH: 78,52 % (Korngröße < 63 µm)

TS-Gehalt A-Kohle: 94,85 % (Korngröße ca. 10 µm; Kohle SA Super von Norit)

Rührzeit: 72 h

**GEH**

Probe	Volumen [mL]	End-pH	GEH- Einwaage [g]	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	DOC [mg/L]	Beladung [mg/g]
GEH-1	250	8,10	0	15,89	0,54	6,59	-
GEH-2	1000	8,07	0,0205	14,83	0,55	6,30	29,54
GEH-3	500	7,84	0,0199	13,97	0,45	5,98	28,12
GEH-4	250	7,75	0,0250	10,63	0,33	5,27	22,76
GEH-5	250	8,03	0,0501	9,75	0,31	4,63	16,48
GEH-6	250	8,16	0,0999	7,85	0,17	4,01	10,78
GEH-7	250	8,03	0,2004	6,09	0,05	3,26	6,89
GEH-8	250	7,00	0,5006	3,71	0	2,18	3,63

**A-  
Kohle**

Probe	Volumen [mL]	End-pH	GEH- Einwaage [g]	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	DOC [mg/L]	Beladung [mg/g]
AK-1	250	8,24	0	15,88	0,47	6,74	-
AK-2	1000	8,01	0,0202	9,07	0,03	4,40	118,65
AK-3	500	8,22	0,0200	6,40	0,02	3,27	89,70
AK-4	250	8,32	0,0252	3,85	0	2,04	48,46
AK-5	250	8,58	0,0499	2,51	0	1,51	27,24
AK-6	250	8,62	0,0999	1,27	0	0,74	15,65
AK-7	250	8,50	0,2003	0,32	0	0,32	8,35
AK-8	250	8,87	0,5001	0,18	0,02	0,42	3,29

**DOC-Durchbruchskurven; vgl. Bild 6.4**

GEH-Kleinsäulen (Innendurchm. 1 cm); GEH-Korngröße: 0,56 - 1 mm; TS = 41,5 %

Schichthöhe: 5,1 cm; Bettvolumen: 4,0 cm<sup>3</sup>

Durchfluss: 0,5 mL/min; entspricht Filtergeschwindigkeit von 0,38 m/h

**LWK**

Datum	Ablauf- DOC [mg/L]	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	Dauer [h]	Bett- volumina	entfernter DOC [mg]	mittlere Beladung [mg/g]
16.9.04 12:00	2,87	4,4886	0,2044	24	134,8	1,80	0,26
17.9.04 15:00	3,47	6,0982	0,4496	51	286,5	3,45	0,49
21.9.04 11:00	4,56	6,8038	0,3400	143	803,3	6,85	0,98
23.9.04 17:00	4,50	7,4648	0,2890	197	1106,6	8,92	1,27
24.9.04 14:00	4,65	7,7000	0,3278	218	1224,6	9,65	1,37
28.9.04 12:00	4,84	8,4922	0,3444	312	1752,6	12,52	1,78
30.9.04 12:00	4,93	8,9924	0,3706	360	2022,2	13,88	1,98
1.10.04 14:00	4,64	9,2152	0,3930	386	2168,3	14,79	2,11
4.10.04 11:00	4,70	10,033	0,3614	455	2555,8	17,11	2,44
5.10.04 11:00	5,45	10,507	38,7400	479	2690,7	17,52	2,49
7.10.04 16:00	5,12	10,373	0,3818	532	2988,4	18,81	2,68
8.10.04 15:00	5,17	10,498	0,3956	555	3117,6	19,34	2,75
11.10.04 15:00	5,17	10,772	0,3784	627	3522,0	21,01	2,99
12.10.04 12:00	5,36	11,111	0,3780	648	3640,0	21,40	3,05
13.10.04 12:00	5,31	11,171	0,9840	672	3774,8	21,89	3,12
18.10.04 14:00	4,78	10,838	0,3704	794	4460,1	25,80	3,67
19.10.04 12:00	4,87	11,059	0,3724	816	4583,7	26,45	3,77

**Tegeler See Bodensäulenablauf**

Datum	Ablauf- DOC [mg/L]	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	Dauer [h]	Bett- volumina	entfernter DOC [mg]	mittlere Beladung [mg/g]
16.9.04 12:00	2,05	3,7464	0,1156	24	157,3	2,11	0,30
17.9.04 15:00	2,48	5,4758	0,5500	51	334,2	4,18	0,60
21.9.04 11:00	3,38	7,8426	0,9338	143	937,1	9,06	1,29
23.9.04 17:00	3,57	7,5976	0,5942	197	1291,0	11,65	1,66
24.9.04 14:00	3,61	7,6868	0,5208	218	1428,6	12,64	1,80
28.9.04 12:00	3,83	6,9874	0,2456	312	2044,7	16,51	2,36
30.9.04 12:00	3,87	7,0642	0,2684	360	2359,2	18,44	2,63
1.10.04 14:00	3,83	7,3436	0,3324	386	2529,6	19,51	2,78
4.10.04 11:00	3,69	7,5136	0,2952	455	2981,8	22,60	3,22
5.10.04 11:00	3,81	7,4026	0,2806	479	3139,1	23,60	3,37
7.10.04 16:00	3,77	7,3578	0,2732	532	3486,4	25,87	3,69
8.10.04 15:00	3,69	7,1972	0,2524	555	3637,2	26,91	3,84
11.10.04 15:00	3,90	7,7786	0,2800	627	4109,0	29,74	4,24
12.10.04 12:00	4,15	7,6476	0,2696	648	4246,6	30,43	4,34
13.10.04 12:00	4,12	7,9444	0,3276	672	4403,9	31,24	4,46

**Vergleich der Regeneriermittel NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; vgl. Bild 6.6**

GEH-Kleinsäulen (Innendurchmesser 2,5 cm)

GEH-Einwaage: 1 g (als TS); L = 1 Liter

GEH-Korngröße: 0,56 - 1 mm; TS = 43,3 %

Beladungszeit: 72 h

Regeneration:

24 h mit 0,25 L 0,5 M NaOH bzw. 3%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung

anschließend 2 h Spülen mit v. e. Wasser und pH-Einstellung

Beladung	Start-DOC [mg/L]	End-DOC			Beladung		
		NaOH (0,5 M) [mg/L]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3 %) [mg/L]	v.e. Wasser [mg/L]	NaOH (0,5 M) [mg/g]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3 %) [mg/g]	v.e. Wasser [mg/g]
1.	7,38	5,19	5,10	5,18	2,19	2,28	2,20
2.	7,73	5,31	5,93	6,33	2,42	1,79	1,40
3.	7,80	5,95	6,10	6,89	1,85	1,70	0,91
4.	7,50	6,03	6,04	7,11	1,48	1,47	0,39
5.	6,76	5,41	5,87	6,66	1,35	0,89	0,10
6.	5,95	4,66	4,93	5,90	1,29	1,02	0,05

**Wiederbeladungskapazität bei unterschiedlichen NOM-Fractionen; vgl. Bild 6.7**

GEH-Kleinsäulen (Innendurchmesser 2,5 cm)

Säule 1 (Algen-NOM); m = 1,8798 g (als TS)

Säule 2 (SR-NOM); m = 1,9022 g (als TS)

GEH-Korngröße: 0,56 - 1 mm; TS = 46,7 %; L = 1 Liter

Beladungszeit: 48 h

Wasser 1 PS aus Algenkultur *Microcystis Aeruginosa* auf 5 mg/L verdünnt  
Puffer 300 mg/L NaHCO<sub>3</sub>

Wasser 2 SR-NOM 5 mg/L in v. e. Wasser  
Puffer 300 mg/L NaHCO<sub>3</sub>

Versuchsablauf: 48 h Beladung  
Regeneration mit 0,5 Liter 0,5 M NaOH  
danach Spülen mit v. e. im Durchfluss (ca. 72 h)  
dann 2 h Puffer (300 mg/L NaHCO<sub>3</sub>); anschließend Start  
Wiederbeladung

**Algen-NOM (Säule 1)**

Start-Datum	Beladung	Start-DOC [mg/L]	End-DOC [mg/L]	Differenz [mg/L]	Beladung [mg/g]
12.01.2005	1.	5,49	4,52	0,96	0,51
17.01.2005	2.	4,91	4,22	0,69	0,37
24.01.2005	3.	4,96	4,41	0,55	0,29
02.02.2005	4.	4,33	4,07	0,26	0,14
08.02.2005	5.	4,07	3,86	0,21	0,11
16.02.2005	6.	4,69	4,58	0,11	0,06

**SR-NOM (Säule 2)**

Start-Datum	Beladung	Start-DOC [mg/L]	End-DOC [mg/L]	Differenz [mg/L]	Beladung [mg/g]
12.01.2005	1.	5,11	4,16	0,95	0,50
17.01.2005	2.	4,97	3,77	1,20	0,48
24.01.2005	3.	5,03	4,19	0,84	0,44
02.02.2005	4.	4,62	3,86	0,76	0,40
08.02.2005	5.	4,20	3,27	0,93	0,40
16.02.2005	6.	5,14	4,39	0,74	0,39

**Einfluss einer Vorbehandlung auf die Wiederbeladungskapazität; vgl. Bild 6.8**

GEH-Kleinsäulen (Innendurchmesser 2,5 cm)

Säule 1 (Tegeler See); m = 1,9029 g (als TS)

Säule 2 (Tegeler See - Bodensäulenfiltrat); m = 1,8993 g (als TS)

GEH-Korngröße: 0,56 - 1 mm; TS = 46,7 %; L = 1 Liter

Wasser 1 Tegeler See (0,45 µm membranfiltriert); Puffer 300 mg/L NaHCO<sub>3</sub>

Wasser 2 Ablauf Bodensäulen Tegeler See (0,45 µm membranfiltriert)  
Puffer 300 mg/L NaHCO<sub>3</sub>

Versuchsablauf: 48 h Beladung  
Regeneration mit 0,5 Liter 0,5 M NaOH 2 h  
danach Spülen mit v. e. im Durchfluss (ca. 72 h)  
dann ca. 18 h Puffer (300 mg/L NaHCO<sub>3</sub>); Wiederbeladung

**Tegeler See**

Start-Datum	Beladung	Start-DOC [mg/L]	End-DOC [mg/L]	Differenz [mg/L]	Beladung [mg/g]
02.03.2005	1.	6,26	2,89	3,36	1,77
08.03.2005	2.	6,00	3,05	2,95	1,55
15.03.2005	3.	6,35	3,71	2,64	1,39

**Ablauf Bodensäulen Tegeler See**

02.03.2005	1.	5,65	2,55	3,11	1,65
08.03.2005	2.	5,52	2,64	2,88	1,53
15.03.2005	3.	5,71	2,73	2,98	1,58

**Durchbruchskurven LWK-NOM mit Regeneration; vgl. Bild 6.9**

GEH-Festbettadsorber: Innendurchmesser 2,5 cm; Betthöhe 12 cm

32 g GEH (als TS); Korngröße 0,56 - 2 mm

LWK-Wasser-DOC: 6,36 - 7,09 mg/L

Regeneration mit 1 L 3%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 h im Kreislauf (Säule 1),  
anschließend Spülen und pH-Einstellung

bei Säule 2 Regeneration mit 1 L 0,5 M NaOH 2 h im Kreislauf,  
Spülen, pH-Einstellung, danach Wiederbeladung

**Säule 1 - erste Beladung**

Zeitpunkt	Dauer [h]	Volumen- strom [ml/min]	Bett- volumina	Ablauf- pH	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	Ablauf- DOC [mg/L]
09.07.2002 11:10	0,0	6,00	0	4,67	0,004	0	0,00
09.07.2002 15:30	4,3	5,90	30	5,63	0,687	0	0,65
10.07.2002 09:30	22,3	6,05	154	7,18	4,413	0,1074	2,61
10.07.2002 15:10	28,0	6,20	198	7,04	4,827	0,1460	2,86
11.07.2002 11:50	48,7	6,50	356	7,81	7,042	0,2110	3,60
12.07.2002 10:30	71,3	5,37	488	7,58	7,210	0,1420	3,54
15.07.2002 10:50	143,7	6,32	968	7,84	9,404	0,2710	4,60
16.07.2002 10:20	167,2	6,18	1205	7,81	9,550	0,0830	4,63
17.07.2002 12:40	193,5	5,36	1288	7,95	9,013	0,1040	4,62
18.07.2002 10:45	215,6	6,39	1461	7,86	9,720	0,2550	4,81
19.07.2002 11:30	240,3	6,09	1730	7,94	11,134	0,4280	5,18
22.07.2002 10:40	311,5	5,71	2120	7,93	12,301	0,4986	5,72

**Säule 1 - zweite Beladung**

23.07.2002 15:10	3,7	6,17	26	7,85	10,639	0,6326	4,30
24.07.2002 14:00	26,5	6,07	187	7,88	10,069	0,4170	4,98
25.07.2002 14:10	50,7	6,12	356	7,81	10,661	0,4250	4,48
26.07.2002 10:10	70,7	6,08	497	7,95	10,379	0,4570	5,06
29.07.2002 10:10	142,7	6,08	1000	7,83	11,119	0,4510	5,25

**Säule 2 - erste Beladung**

Zeitpunkt	Dauer [h]	Volumen- strom [ml/min]	Bett- volumina	Ablauf- pH	SAK <sub>254</sub> [m <sup>-1</sup> ]	SAK <sub>436</sub> [m <sup>-1</sup> ]	Ablauf- DOC [mg/L]
09.07.2002 11:10	0,0	6,40	0	6,7	0,0436	0,0786	0,00
09.07.2002 15:30	4,3	6,00	31	6,74	7,3764	0	1,16
10.07.2002 09:30	22,3	5,94	154	7,17	14,796	0,0644	2,54
10.07.2002 15:10	28,0	5,92	191	7,12	15,139	0,0618	2,61
11.07.2002 11:50	48,7	5,81	329	7,45	16,463	0,1170	3,05
12.07.2002 10:30	71,3	5,69	473	7,6	17,337	0,1240	3,36
15.07.2002 10:50	143,7	5,60	935	7,83	18,887	0,2170	3,95
16.07.2002 10:20	167,2	5,68	1087	7,79	19,204	0,1160	4,07
17.07.2002 12:40	193,5	5,63	1262	8,02	19,738		4,28
18.07.2002 10:45	215,6	5,90	1433	7,92	20,858	0,3060	4,58
19.07.2002 11:30	240,3	5,85	1628	7,99	22,061	0,4660	5,11
22.07.2002 10:40	311,5	5,86	2103	8,13	23,556	1,7186	5,22

**Säule 2 - zweite Beladung**

23.07.2002 15:10	3,7	5,87	25	9,99	16,087	0,2336	2,93
24.07.2002 14:00	26,5	5,91	180	8,84	19,05	0,3262	4,00
25.07.2002 14:10	50,7	5,77	341	8,43	19,286	0,3470	3,80
26.07.2002 10:10	70,7	5,67	466	8,07	18,277	0,3650	4,24
29.07.2002 10:10	142,7	5,71	936	8,15	21,737	0,6360	4,85

**Microcystin-Isothermen; vgl. Bild 6.12**

GEH-Korngröße: 0,56 - 1 mm; TS = 80,1 %; L = 1 Liter

Rohwasser-DOC: 6,50 mg/L

Rührzeit: 96 h

Temperatur: 21 °C

**Versuch 1:**

Probe	End-pH	Einwaage (als TS) [g]	MC-LR <sub>Glgw</sub> [µg/g]	MC-LR-Beladung [µg/g]
A-1	7,88	-	42,7	-
A-2	7,60	0,0058	44,0	(-234,1)
A-3	7,68	0,0101	40,3	503,2
A-4	7,75	0,0505	39,4	66,7
A-5	7,57	0,0993	34,9	78,7
A-6	7,44	0,2552	31,6	43,9
A-7	7,25	0,5009	27,2	31,0
A-8	6,86	1,9930	18,5	12,2

**Versuch 1:**

Probe	Einwaage (als TS) [g]	MC-LR <sub>Glgw.</sub> [µg/g]	MC-LR- Beladung [µg/g]	MC-LR <sub>Glgw.</sub> (ELISA-Bestimmung) [µg/g]
B-1	-	40,4	-	114,3
B-2	0,00844	37,9	285,5	97,1
B-3	0,08052	34,8	64,5	97,1
B-4	0,19952	32,3	40,5	70,0
B-5	1,60128	15,5	17,1	21,4