Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Jochen Schumacher

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften –
der Technischen Universität Berlin zur Erlangung
des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
– Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Sven-Uwe Geißen
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel
Gutachter:	PD Dr. Urs von Gunten

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28. Oktober 2005

Berlin 2006
D83

VORWORT

Kläranlagen belasten die Oberflächengewässer durch Spurenstoffe aus der medizinischen Therapie und durch mikrobiologische Verunreinigungen. Dadurch werden Wasserlebewesen ökotoxikologisch belastet und die Badewasserqualität beeinträchtigt. Deshalb werden in dieser Arbeit Versuchsergebnisse zum Einsatz von Ozon zur weitergehenden Aufbereitung von Kläranlagenablauf mit Hilfe von Ozon mit dem Ziel einer Reduktion von Spurenstoffen und einer Desinfektion dargestellt und diskutiert.

Die Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Wasserreinhaltung der Technischen Universität Berlin im Rahmen eines Deutsch-Chinesischen Kooperationsprojektes. Dem Leiter des Fachgebiets, Herrn Prof. Dr.-Ing. Jekel, danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung bei der Bearbeitung.

Den Mitarbeitern und Studenten am Fachgebiet bin ich für die Unterstützung in dieser Zeit sehr dankbar. Oliver Schlüpmann, Mirco Köhler, Elke Beier, Alexander Stoffregen, Alexander Gora, Christian Remy, Anke Kitzmann und Christina Krebs haben als studentische Mitarbeiter oder in Diplom- bzw. Projektarbeiten im Projekt wertvolle Versuche durchgeführt und durch Fragen und in Diskussionen die wissenschaftliche Arbeit mitbestimmt. Das LC-OCD wurde von Angelika Kersten betreut. Auf die Ergebnisse ihrer präzise durchgeführten Versuche konnte ich mich verlassen. Die Anreicherung bei der Analytik der Röntgenkontrastmittel habe ich von Frau Dr. Anke Putschew und Sonja Schittko gelernt, die für mich die Analysen am LC-MS durchgeführt haben. Frau Dr.-Ing. Anja Kornmüller hat mir die ersten Schritte an der Ozonanlage gezeigt und mir in der schwierigen Anfangsphase sehr geholfen. Allen weiteren Mitarbeitern am Fachgebiet danke ich für die sehr angenehme und offene Arbeitsatmosphäre sowie die stets freundschaftliche Unterstützung.

Am Institut möchte ich mich außerdem bei Werner Däumler, Thomas Thele, Hans Rietdorf und Wolfgang Wichmann bedanken, die mir bei Problemen an den Versuchsanlagen und bei der Datenverarbeitung geholfen haben. Die Arbeit im Kooperationsprojekt hat mich sehr mit Dr. Pi Yunzheng verbunden, der im Rahmen dieses Projektes am Fachgebiet Wasserreinhaltung geforscht hat. Sein Ehrgeiz und sein Drang, die Details der Auswirkung der Ozonung auf organische Stoffe zu erforschen, haben mich sehr motiviert. Sehr motivierend für mich waren ebenfalls die Diskussionen mit Prof. Gary Amy, der am Fachgebiet Wasserreinhaltung einen einjährigen Forschungsaufenthalt verbracht hat.

Von den Berliner Wasserbetrieben haben wir immer „einwandfreien“ Klarlauf und bestes Permeat erhalten. Dank gilt hier Frau Gnirss für die Vorstellung der MBR-Pilotanlagen und die Bereitstellung des Permeats sowie Frau Prüfer für die Organisation des Klarlaufs.

Einen wichtigen Impuls für meine Arbeit habe ich während eines Aufenthaltes im Sommer 2004 an der EAWAG in Dübendorf/Schweiz in der Arbeitsgruppe Trinkwasserchemie bekommen. Für die freundliche Aufnahme und die lehrreiche Zeit möchte ich vor allem dem Leiter, Herrn PD Dr. Urs von Gunten, sowie Elisabeth Salhi, Marc-Olivier Büffle und Dr. Marc Huber danken.

Die mikrobiologischen Untersuchungen und der Lumineszenstest konnten in der Arbeitsgruppe Hygiene durchgeführt werden. Für die Unterstützung danke ich Dr.-Ing. Martin Steiof, Marc Benedde und Angelika Scholz. Die Toxizitätsuntersuchungen mit Hilfe von Zebrabärblingeiern wurden freundlicherweise am Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei in Berlin realisiert. Bei Prof. Dr. Werner Kloas bedanke ich mich für das Interesse an meiner Arbeit und die Durchführung von Testreihen in seiner Arbeitsgruppe.

Dr. Achim Ried und Martin Kampmann von der Firma Wedeco möchte ich für den ergiebigen Austausch und die Gelegenheit danken, eine Pilotanlage in Braunschweig im Sommer 2003 nutzen zu können.

Carsten Bahr, Dr.-Ing. Anja Kornmüller, Dr.-Ing. Claudia Laabs und Prof. Gary Amy gilt mein Dank für die Korrekturen und Anmerkungen der schriftlichen Ausarbeitung. Des Weiteren danke ich PD Dr. Urs von Gunten für die Übernahme der Gutachtertätigkeit und Prof. Dr.-Ing. Geißen für die Übernahme des Vorsitzes des Prüfungsausschusses.

Berlin, Februar 2006

Jochen Schumacher

ZUSAMMENFASSUNG

Ozon wird in der Trinkwasseraufbereitung zur Desinfektion und zur Oxidation von organischen Spurenstoffen eingesetzt. In dieser Arbeit wurde untersucht, inwiefern Ozon auch zur Behandlung von Kläranlagenabläufen genutzt werden kann. Ziel ist neben einer Desinfektion die Entfernung von persistenten organischen Einzelstoffen aus der medizinischen Therapie. Diese wurden in den letzten Jahren vermehrt in Oberflächengewässern und zum Teil auch in Grundwässern nachgewiesen, da sie über die kommunalen Kläranlagen in die Vorfluter eingetragen werden. Mit Hilfe von verschiedenen Reaktoren im Labormaßstab wurde die Reaktion von Ozon und OH-Radikalen mit Kläranlagenablauf charakterisiert und der Einfluss der Ozonung auf organische Summenparameter, die Bromatbildung, die Desinfektion und das Verhalten während einer nachgeschalteten Bodenpassage untersucht.

Im Unterschied zur Behandlung von Trinkwasser sind bei der Ozonung von Kläranlagenablauf die Reaktionen in den ersten Sekunden maßgeblich. Es kommt zu einem hohen Verbrauch an Ozon und einer sehr ausgeprägten Bildung von OH-Radikalen. Der Ozoneintrag muss an die DOC-Konzentration im Klarlauf angepasst werden. Die Oxidationsprodukte sind kleiner, polarer und zu einem großen Teil relativ leicht biologisch abbaubar. Bei geringen spezifischen Ozonzehrungen Z_{spez} von 0,3 - 0,5 mg/mg DOC_0 wird entsprechend der Berechnungen bereits die Konzentration von Einzelstoffen wie Carbamazepin und 17α-Ethinylestradiol mit funktionellen Gruppen, die von Ozon direkt angegriffen werden können, um mehrere Größenordnungen reduziert. Für eine sichere Desinfektion, ausgedrückt als vollständige Entfernung der Kolonie bildenden Einheiten (KBE), muss Z_{spez} auf ~1 mg/mg DOC_0 erhöht werden. Für die mehr als 90 %ige Entfernung von sehr ozonresistenten Einzelstoffen wie das Röntgenkontrastmittel Iopromid sind höhere Z_{spez} von 2 - 3 mg/mg DOC_0 erforderlich. Eine Dosierung von H_2O_2 kann die Reaktionszeit bei höheren Ozondosen auf wenige Sekunden reduzieren.

Das Verfahren wird durch die Bildung von Bromat eingeschränkt. Bei einer Ozonzehrung von Z_{spez}= 0,7 mg/mg DOC_0 werden ca. 5 % des Bromids zu Bromat oxidiert. In Abhängigkeit von der Bromidkonzentration und der Ozonexposition wird somit zum Teil deutlich mehr als 10 µg/L Bromat, der Grenzwert aus der Trinkwasserverordnung, gebildet. Eine Dosierung von H_2O_2 oder NH_4^+ kann die Bildung von Bromat um ca. 40 % hemmen.

Bei der Aufbereitung von Klarlauf für eine Grundwasseranreicherung beschleunigt eine Ozonung die Abbauprozesse organischer Verbindungen im Boden, so dass mit Hilfe von Z_{spez}= 1,9 mg/mg DOC_0 und einer Bodenpassage die Charakteristik von Berliner Klarlauf bezogen auf DOC, SAK und Molekülgrößenverteilung dem Berliner Trinkwasser entspricht. Während der Bodenpassage wird bereits unter anoxischen Bedingungen Bromat reduziert.

Bei Kosten von ca. 5 €-Cent/m³ bei Z_{spez}= 2 mg/mg DOC_0 ist es möglich, dieses Verfahren auch in der Praxis einzusetzen. Vor allem in Wassersystemen, die stark mit Klarläufen belastet sind und deren Wasser wieder direkt oder indirekt über eine Bodenpassage zur Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser genutzt wird, sollte an einen Einsatz dieses Verfahrens gedacht werden.

ABSTRACT

Ozone is widely applied in drinking water processing for disinfection and oxidation of organic micropollutants. The effects of ozone treatment on municipal wastewater treatment (WWTP) plant effluents were investigated. The aims are a sufficient disinfection performance and the removal of selected pharmaceutically active compounds (PhACs) and X-ray contrast media. These micropollutants were detected in surface- and partly even in groundwaters entering the water system via wastewater treatment plant effluent. Different lab-scale ozonation reactors were used to characterize the reactions of ozone and OH-radicals in WWTP effluent, the impact of ozonation on organic compounds, formation of bromate, disinfection, and the behaviour during subsequent groundwater recharge.

The reactions in the first seconds are decisive during ozonation of WWTP effluent, which is different from ozonation of drinking water. During this reaction phase, a high ozone demand is coupled with a high production of OH-radicals. Ozone demand can be correlated with the dissolved organic carbon (DOC) in WWTP effluent. During ozonation the bulk organic matter components become smaller, more polar, and in general better biodegradable. According to calculations, concentrations of compounds with functional groups which can be easily attacked by ozone directly like carbamazepine and 17α-ethinylestradiole are reduced by several orders of magnitude at specific ozone consumptions (Z_{spec}) 0.3 – 0.5 mg/mg DOC_0. For disinfection, expressed as an entire removal of colony forming units, $Z_{spec.}$ must be increased to about 1 mg/mg DOC_0. Ozone resistant compounds like the X-ray contrast media iopromide require a Z_{spec} of 2 – 3 mg/mg DOC_0 for a removal > 90 %. Dosing of H_2O_2 reduces reaction time at higher ozone doses to a few seconds.

The applied ozone dose is restricted by the formation of bromate. In batch reactors at specific ozone consumptions of 0.7 mg/mg DOC_0 5 % of the bromide present is oxidised to bromate. If concentrations of bromide and ozone exposure are increased, the value of 10 µg/L of the European drinking water directive is exceeded. Dosing of H_2O_2 or NH_4^+ can reduce the formation of bromate by 40 %.

Ozonation of WWTP effluent for subsequent groundwater recharge accelerates the biological degradation of organic compounds during soil passage. After ozonation with Z_{spec} = 1.9 mg/mg DOC_0 and treatment in soil columns, the characteristics of Berlin WWTP effluent is similar to Berlin drinking water in terms of DOC, SUV, and molecular weight distribution.

As the calculated total costs for this treatment are about 5 €-Cent/m^3 at Z_{spec} = 2 mg/mg DOC_0 ozonation of WWTP effluent can also be applied in practice. This is especially helpful in water systems, where wastewater effluent-impacted surface water is used directly or indirectly via bank filtration for drinking water processing.

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG 1

1.1 Weitergehende Reinigung von Klarläufen kommunaler Kläranlagen 1
1.2 Untersuchungsgebiet Berlin 2
1.3 Zielsetzung dieser Arbeit 3

2 GRUNDLAGEN 5

2.1 Problemstoffe im Kläranlagenablauf 5
2.1.1 Charakterisierung des DOC aus Kläranlagenabläufen 5
2.1.2 Persistente synthetische Einzelstoffe im Kläranlagenablauf 7
2.1.3 Entfernung von Pharmaka und Röntgenkontrastmittel 9
2.1.4 Stand der Forschung zur Ozonung von Kläranlagenablauf 11
2.2 Ozonung 12
2.2.1 Definitionen 12
2.2.2 Reaktionen von Ozon mit Wasserinhaltsstoffen 12
2.2.3 Bildung von Bromat aus Bromid und Vermeidungsstrategien 18
2.2.4 Einfluss der Temperatur auf die Reaktion 20
2.2.5 Desinfektionswirkung von Ozon 20
2.3 Charakterisierung des Oxidationsverhalten 22
2.3.1 Das Ω-Konzept 22
2.3.2 Das R_{ct}-Konzept 22
2.3.3 Die Transformation von Ozon in OH-Radikale 23
2.3.4 Beschreibung der Reaktion persistenter organischer Stoffe 25

3 MATERIAL UND METHODEN 26

3.1 Analytik 26
3.1.1 Summenparameter 26
3.1.2 Einzelstoffe 27
3.1.3 Weitere Parameter 28
3.2 Experimentelle Durchführung 28
3.2.1 Ozonreaktoren 28
3.2.2 Bodensäulen 34
3.2.3 Weitere Versuche 34
3.3 Beschreibung der verwendeten Wässer 37

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 39

4.1 Charakterisierung der Ozonung von Kläranlagenablauf 39
4.1.1 Batch- und Quench Flow System Ergebnisse 39
4.1.2 Nutzung des R_{ct}-Konzeptes zur Beschreibung der Ozonung von Klarlauf 42
4.1.3 Die O_3 – OH• Transformationseffizienz 45
4.1.4 Untersuchung der Abhängigkeiten bei der Versuchsdurchführung 46
4.1.5 Untersuchung der Reproduzierbarkeit 50
4.1.6 Folgerungen 51

4.2 Einfluss von Ozon auf organische Wasserinhaltsstoffe 52
4.2.1 Summenparameter 52
4.2.2 Veränderung der Molekülgrößenverteilung 54
4.2.3 Veränderung der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle 56
4.2.4 Veränderung der biologischen Verfügbarkeit 57
4.2.5 Einzelstoffe 59
4.2.6 Folgerungen 66
4.3 Prozessrelevante Parameter 67
4.3.1 Tages- und Wochengang Kläranlage Ruhleben 67
4.3.2 Einfluss ausgewählter Wasserqualitätsparameter 68
4.3.3 Dosierung von Wasserstoffperoxid 73
4.3.4 Untersuchungen an der Pilotanlage 77
4.3.5 Folgerungen 78
4.4 Weitergehende Untersuchungen 80
4.4.1 Bildung von Bromat 80
4.4.2 Kombination von Ozonung und Bodenpassage 83
4.4.3 Desinfektionswirkung/Wiederverkeimungsgefahr 88
4.4.4 Toxizität 93
4.4.5 Wirtschaftliche Betrachtung 94
4.4.6 Folgerungen 95
5 ABSCHLIEßENDE DISKUSSION 97
6 LITERATUR 102
7 ANHANG 114
7.1 Kalibrierung der Größenausschlusschromatographie 114
7.2 Material und Methoden 114
7.2.1 Pilotanlage 114
7.2.2 Konfiguration der Bodensäulen 115
7.3 Rohdaten zu den Versuchsergebnissen 116
7.3.1 Daten zu Kapitel 4.1 116
7.3.2 Daten zu Kapitel 4.2 119
7.3.3 Daten zu Kapitel 4.3 120
7.3.4 Daten zu Versuchen an der Pilotanlage in Braunschweig 126

ABKÜRZUNGEN UND VERWENDETE GRÖßEN

ADSA	Programm zur Durchführung einer Adsorptionsanalyse
AOI	Adsorbierbares organisches Iod [µg/L]
AOP	Weitergehende Oxidationsverfahren *(advanced oxidation processes)*
AOX	Adsorbierbare organische Halogene [µg/L]
BDOC	Biologisch verfügbarer gelöster organischer Kohlenstoff [mg/L]
BSB_5	Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen [mg/L]
c	Konzentration [mg/L]
CQFS	*Continuous Quench Flow System*
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf [mg/L]
DNA	Desoxyribonukleinsäure
D_{O3}	Ozondosis [mg/L]
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff [mg/L]
DPD	N,N-Diethyl-p-Phenylendiamin
E_{akt}	Aktivierungsenergie [kJ/Mol]
E_H	Redoxpotential [mV]
EAWAG	Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs, Schweiz
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
IGB	Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei Berlin Friedrichshagen
HS	Huminstoffe
IHSS	*International Humic Substances Society*
k	Reaktionskonstante erster oder zweiter Ordnung [s^{-1}, $M^{-1}\,s^{-1}$, $L\,mg^{-1}\,s^{-1}$]
K_F	Freundlich Koeffizient [$g\,g^{-1}\,mg^{-n}\,l^{-n}$]
KBE	Kolonie bildende Einheiten [/100 mL]
LC-OCD	Größenausschlusschromatographie mit Detektion des DOC
MBR	Membran Bioreaktor oder Membran-Belebungsreaktor
n.d.	nicht detektierbar
NMS	Niedermolekulare Säuren
NMN	Niedermolekulare, neutrale Verbindungen
NOM	*Natural Organic Matter*
pCBA	para-Chlorbenzoesäure

P	Spurenstoff *(pollutant)*
PEG	Polyethylenglykol
PhACs	*Pharmaceutically active compounds*
pK_s	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der H^+-Aktivität
POD	Peroxidase
PS	Polysaccharide
PSA	Pressure Swing Adsorption
R	Ideale Gaskonstante 8,314 J Mol^{-1} K^{-1}
RNA	Ribonukleinsäure
RPM	Umdrehung pro Minunte [m^{-1}]
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient [m^{-1}]
SBR	Sequenzieller Batchreaktor *(sequencing batch reactor)*
SSAK	Spezifischer spektraler Adsorptionskoeffizient [L $mg^{-1}m^{-1}$]
T	Temperatur [C, K]
TIC	Totaler anorganischer Kohlenstoff [mg/L]
$T_{OH•/O3}$	Ozon-OH-Radikaltransformation [Ms/M]
WHO	Weltgesundheitsorganisation
WWTP	*Wastewater treatment plant*
YES	*Yeast Estrogen Essay*
Z	Ozonzehrung [mg/L]

Griechische Symbole

ε	Porenvolumen [%]
Ω	*oxidation competition value*
σ	Standardabweichung

Tiefgestellte Indices

0	anfangs
cons.	verbraucht
eq.	Äquivalente
ges.	gesamt
in	in das System
max	maximal
min	minimal
out	aus dem System heraus
spez.	spezifisch

1 Einleitung

1.1 Weitergehende Reinigung von Klarläufen kommunaler Kläranlagen

Trotz einer stetigen Verbesserung der biologischen Reinigungsleistung ist Kläranlagenablauf mit pathogenen Mikroorganismen und organischen Spurenstoffen belastet. Von diesen Spurenstoffen sind vor allem verschiedene Verbindungen aus der medizinischen Therapie in der letzten Zeit vermehrt in das öffentliche Interesse getreten, da sie sowohl in Oberflächengewässern, als auch in Grundwässern und teilweise im Trinkwasser weltweit analysiert worden sind. Als Eintragspfade sind hierfür die Klarläufe kommunaler Kläranlagen identifiziert worden [Heberer 2002, Kolpin et al. 2002, Jones et al. 2002, Paxéus 1996, 2004].

Die nachgewiesenen Konzentrationen liegen deutlich unterhalb der medizinisch wirksamen Dosen, doch werden in vielen Studien die Gefahren einer Langzeiteinwirkung auf den Menschen und die ökotoxikologischen Folgen auf die aquatische Umwelt beschrieben [Miyamoto & Burger 2003, Ferrari et al. 2003, Pickering & Sumpter 2003]. Da die Eintragspfade dieser Verbindungen diffus und vielfältig sind und der Gebrauch nicht vermeidbar ist, muss nach Möglichkeiten gesucht werden, diese Verbindungen aus dem Kläranlagenablauf zu entfernen.

Gleichzeitig stehen wir vor der Herausforderung, die mikrobiologische Belastung der Vorfluter zu reduzieren. In einer Studie der Stiftung Warentest aus dem Jahr 2004 [SWT 2004] ist die Wasserqualität an 304 verschiedenen Badestellen von Binnengewässern in Deutschland zusammengestellt. Gut ein Drittel der Badegewässer überschreiten regelmäßig die Richtwerte, davon wiederum 30 % die Grenzwerte der EU-Badegewässerrichtlinie[1], so dass Badeverbote erteilt werden müssen. Ein entscheidender Grund dafür sind zu hohe Konzentration an gesamt- und fäkalcoliformen Bakterien, die aus dem Ablauf von Kläranlagen stammen. Deshalb wird diskutiert, in den betroffenen Gebieten den Kläranlagenablauf zu desinfizieren [ABS Berlin 2001, BLW 2005].

In der Trinkwasseraufbereitung wird Ozon zur Desinfektion und zur Oxidation organischer Spurenstoffe eingesetzt. Somit stellt sich die Frage, ob die Ozonung auch für die Behandlung von Kläranlagenabläufen eingesetzt werden kann. Ziel ist, die organischen Verbindungen oxidativ zu verändern, dass sie anschließend keine negative Wirkung gegenüber dem Ökosystem zeigen und bestenfalls im Vorfluter biologisch abgebaut werden können. Dazu werden außer elektrischer Energie keine weiteren Hilfsmittel benötigt, und es fallen auch keine Reststoffe an, die weiterbehandelt werden müssen. Die Ozonung von Kläranlagenabläufen könnte deshalb ein interessantes weiteres Aufbereitungsverfahren sein. Dies gilt besonders für Gebiete wie Berlin, in denen Oberflächengewässer mit einem hohen Anteil an Kläranlagenablauf als Badegewässer genutzt werden und indirekt über eine Bodenpassage auch zur Trinkwassergewinnung dienen.

[1] z.B. Fäkalcoliforme Bakterien: Leitwert (Guide) 100/100 mL, Grenzwert (Imperativ) 2000/100 mL [EU-Badegewässerrichtlinie 1975]

1.2 Untersuchungsgebiet Berlin

Die Oberflächengewässer in Berlin werden durch zwei Flüsse gespeist. Aus dem Südosten durchfließt die Spree das Stadtgebiet und mündet bei Spandau in die Havel, die von Norden kommt. Im Südwesten der Stadt fließt das Wasser Richtung Potsdam ab. Der mittlere Abfluss der Spree beträgt 40,3 m^3/s, der Havel 11,6 m^3/s [Ziegler 2001]. Zusätzlich leiten sechs Kläranlagen im Mittel 7,9 m^3/s gereinigtes kommunales Abwasser ein [BWB 2004]. Die Kläranlage Ruhleben liegt im Stadtgebiet und hat ein Klarlaufaufkommen von 2,8 m^3/s, das direkt in die Spree oder zur Entlastung der Badegewässer des unteren Oberhavelbeckens vom 1. Mai bis zum 30. September über eine Druckleitung in den Teltowkanal gepumpt wird.

Abbildung 1.2: Karte der Oberflächengewässer Berlins.

In Berlin hat sich die Wassersituation in den letzten Jahren stark verändert. Dafür ist in erster Linie der Rückgang des Braunkohletagebaus in der Niederlausitz verantwortlich. Wurden bis 1993 noch ca. 20 m^3/s abgepumptes Grundwasser in die Spree eingeleitet, sinkt dieser Anteil stetig, so dass die Spree in trockenen Perioden weniger als 10 m^3/s führt. Die Havel hat in dieser Periode mit einem Volumenstrom von 3 m^3/s einen geringeren Einfluss auf den Wasserhaushalt in Berlin [Heinzmann 2000]. Der Ablauf aus den Berliner Kläranlagen ist über das Jahr hinweg relativ konstant, so dass der Anteil von Klarlauf in Berliner Oberflächengewässern bis zu 40 % betragen kann.

Unter diesen Umständen ist es eine große Herausforderung, die EU-Wasserrahmenrichtlinie [EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000] und die EU-Badegewässerrichtlinie [1975] umzusetzen,

sowie die langfristige Versorgung mit Trinkwasser für Berlin zu gewährleisten. Das Berliner Trinkwasser wird zu 75 % aus Oberflächenwasser nach einer Bodenpassage gewonnen (Uferfiltration) [Ziegler 2001]. So befinden sich beispielsweise im Uferbereich des unteren Oberhavelbeckens und flussabwärts zahlreiche Brunnen, die Uferfiltrat fördern. Dieses Wasser wird im Wasserwerk Beelitzhof durch eine einfache Belüftung, Sedimentation und Schnellfiltration aufbereitet und für die Trinkwasserversorgung von Berlin genutzt. Bisher konnte mit Hilfe der Uferfiltration stets einwandfreies Wasser bereitgestellt werden. In den letzten Jahren sind jedoch vermehrt persistente Einzelstoffe im Oberflächenwasser und zum Teil auch im Grundwasser nachgewiesen worden [Heberer 2002]. Dazu gehören Pharmaka wie das Carbamazepin, aber auch iodierte Röntgenkontrastmittel.

In der EU-Wasserrahmenrichtlinie [2000] wird die „gute ökologische Qualität“ der Gewässer in Europa bis zum Jahr 2015 verbindlich gefordert. Ziel ist es, die Oberflächengewässer in die Gewässergüteklasse II einstufen zu können. Des Weiteren müssen die Grenz- und Richtwerte der EU-Badegewässerrichtlinie eingehalten werden. Maßnahmen hierfür werden im Abwasserbeseitigungsplan [ABS Berlin 2001] diskutiert. Dazu gehört die weitere Reduktion der Phosphatkonzentration in den Oberflächengewässern, aber auch die ganzjährige Ableitung des Klarlaufs der Kläranlage Ruhleben in die Spree mit einer Keimelimination, um den Teltowkanal in den Sommermonaten zu entlasten. Dadurch würde eine zusätzliche organische Belastung des unteren Oberhavelbeckens verursacht. Deshalb müssen Verfahren eingesetzt werden, welche die mikrobiologische, organische und evtl. ökotoxikologische Belastung des Kläranlagenablaufs auf die Oberflächenwässer und die anschließende Bodenpassage minimieren.

1.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einsatz von Ozon bei der Behandlung von Kläranlagenabläufen untersucht werden. Ziel ist es, neue Erkenntnisse zu folgenden Fragen zu gewinnen:

- Welche Ozondosierungen müssen eingesetzt werden, um eine sichere Umwandlung von persistenten Einzelstoffen aus Kläranlagenabläufen und eine Desinfektion zu erreichen?
- Von welchen Wasserqualitätsparametern ist die Ozonung abhängig und wie wird sie jeweils beeinflusst? Wie kann der Prozess durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid gesteuert werden?
- Wie wird die organische Matrix im Kläranlagenablauf während der Ozonung verändert?
- Bei der Ozonung entsteht aus Bromid das als potenziell krebserregend eingestufte Bromat. Wieviel Bromat entsteht bei der Ozonung von Kläranlagenablauf und wie kann die Bromatbildung beeinflusst werden?
- Welchen Effekt hat die Ozonung auf das Abbauverhalten von organischen Verbindungen während einer nachgeschalteten Bodenpassage?

Zur Bearbeitung dieser Fragen wird in Kapitel 4.1 zunächst die Beschreibung der Ozon- und OH-Radikalreaktion bei der Ozonung von Kläranlagenablauf in Batchtests untersucht. Danach werden in Kapitel 4.2 die Veränderungen der organischen Matrix und von Einzelstoffen durch Ozon aufgezeigt und im darauf folgenden Kapitel der Einfluss von verschiedenen Wasserqualitätsparametern und von Wasserstoffperoxid auf die Ozonreaktion dargelegt. Kapitel 4.2 befasst sich mit Fragen zur Bromatbildung und zur Kombination der Ozonung mit einer Bodenpassage.

In den Kapiteln 2 und 3 werden zunächst die wichtigsten Grundlagen wie relevante organische Verbindungen im Wasser, Ozonung von Wasserinhaltsstoffen und die verwendeten Methoden und Analysen im Rahmen dieser Arbeit erklärt.

2 Grundlagen

2.1 Problemstoffe im Kläranlagenablauf

Der Kläranlagenablauf belastet die Vorfluter mikrobiologisch sowie durch anorganische und organische Verbindungen. Dies hat Auswirklungen auf das Ökosystem und die (Bade-) Wasserqualität, aber auch auf die Sicherstellung der Trinkwasserversorgung.

Im Kläranlagenablauf treten Krankheitserreger in Form von Bakterien, Viren und Parasiten auf. Der Indikatororganismus für fäkale Verunreinigungen *E. coli* wird im Klarlauf konventioneller Kläranlagen in Konzentrationen zwischen 10^4-10^5/100 mL gemessen [Schoenen 1998]. Für gesamtcoliforme und fäkalcoliforme Bakterien werden Konzentrationen zwischen 10^4-10^6/100 mL bzw. 10^3-10^5/100 mL angegeben [Wedeco, 2004a]. Dies birgt ein Risiko für Badende flussabwärts des Vorfluters. Zu hohe Belastungen mit fäkalen Keimen können Übelkeit, Durchfall oder sogar schwere Erkrankungen verursachen. In der EU-Badegewässerrichtlinie [1975] werden Richtwerte von 500 gesamtcoliformen und 100 fäkalcoliformen Keimen in 100 mL angegeben. Diese Zielwerte können durch eine Mikrofiltration oder eine Desinfektion des Klarlaufs erreicht werden.

Phosphat ist eine problematische anorganische Verbindung im Klarlauf, die zur Eutrophierung beiträgt, obwohl bereits eine sehr gute Reduktion in Kläranlagen durch biologische Verfahren erreicht werden. Für Oberflächenwässer mit einem hohen Anteil an Klarlauf kann auch bei geringen Ablaufkonzentrationen von $P_{ges.}$ < 0,5 mg/L ein mesotropher Gewässerzustand mit einem Zielwert von 0,01 bis 0,04 mg/L P_{ges} [Schwoerbel 1999] kaum erreicht werden. Die Phosphatentfernung ist im großen Maßstab nur durch eine Mikrofiltration mit Flockung [Dietze et al. 2002] oder einer Entfernung durch spezifischen Sorbentien [Genz et al. 2004] möglich. Beide Verfahren gehen über den derzeitigen Stand der Technik hinaus.

Organische Verbindungen liegen im Klarlauf in Konzentration zwischen 5 und 20 mg/L als gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) in Abhängigkeit von dem natürlichen DOC-Hintergrund und der Reinigungsleistung der Kläranlage vor. Das Spektrum erstreckt sich über eine Vielzahl von unterschiedlichen Verbindungen, die nur zu einem geringen Teil bekannt sind. Im Folgenden wird die organische Matrix des Klarlaufs charakterisiert und ausgewählte Einzelstoffe aus der medizinischen Therapie werden beschrieben.

2.1.1 Charakterisierung des DOC aus Kläranlagenabläufen

Abbildung 2.1 zeigt Chromatogramme der Größenausschlusschromatographie von Klarlauf der Kläranlage Ruhleben und eines Fulvinsäurestandard der „International Humic Substances Society“ (IHSS) sowie Klarlauf Ruhleben im Vergleich zu Berliner Oberflächenwasser und Berliner Leitungswasser. Die Molekülmassen sind mit Polyethylenglykol (PEG) Standards kalibriert. Auf der y-Achse ist das Detektorsignal dargestellt, das der Konzentration an organischem Kohlenstoff entspricht. Weitere Informationen befinden sich im Abschnitt Analytik und in der Literatur [Huber & Frimmel 1996, Huber 2002, DOC-Labor 2005].

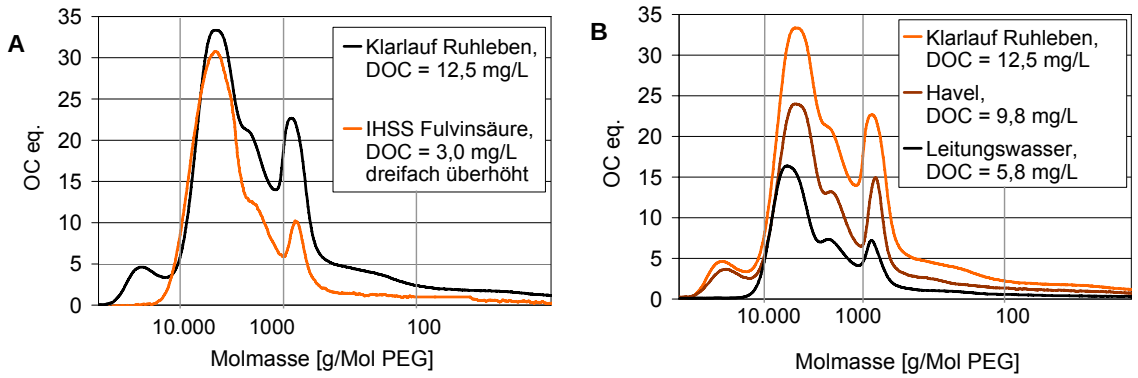


Abbildung 2.1: LC-OCD Chromatogramme von **A** Klarlauf Ruhleben und einer IHSS Fulvinsäure (dreifach überhöht) **B** Klarlauf Ruhleben, Oberflächenwasser Havel Höhe Grunewaldturm in Flussmitte und Berliner Leitungswasser (März 2002).

In Abbildung 2.1 A sind die Chromatogramme von Klarlauf Ruhleben und ein Fulvinsäurestandard der IHSS [Thurmann et al. 1981, IHSS 2005] dargestellt. Der Standard ist ein natürlicher DOC-Extrakt aus dem Fluss Suwannee, der nicht anthropogen beeinflusst ist. Hier sind die Ionenstärke und der pH-Wert auf die Werte des Kläranlagenablaufs eingestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist das Detektorsignal des Fulvinsäurechromatogramms dreifach überhöht. Im Klarlauf ist deutlich ein kleiner Peak einer sehr hochmolekularen Fraktion größer als 10.000 g/Mol zu erkennen, die den Polysacchariden zuzuordnen ist. In der Fraktion zwischen 10.000 und 1000 g/Mol befinden sich der Huminstoffpeak und als Schulter an diesem Peak die Huminstoffhydrolysate, kleinere Fragmente von Huminstoffen. Daran schließt sich der Säurepeak, der in die niedermolekularen Neutralstoffe übergeht. Das Chromatogramm der Fulvinsäure verläuft so gut wie vollständig innerhalb des Chromatogramms des Klarlaufs. Die Fulvinsäure weist keinen Polysaccharidpeak, dafür einen ausgeprägten Huminstoffpeak auf, an dem sich die Schulter der Huminstoffhydrolysate mit einem Übergang zu einem kleineren Säurepeak zeigt. Niedermolekulare Neutralstoffe sind hier kaum zu erkennen. Der größte Anteil des Klarlaufs besteht aus Verbindungen, die das gleiche Verhalten wie Fulvinsäuren im LC-OCD Chromatogramm zeigen. Daher kann angenommen werden, dass ein Anteil zwischen 50 und 80 % des organischen DOCs im Klarlauf einen huminstoffartigen Charakter hat. In der Literatur wird dies bestätigt und auf die Bildung von hochmolekularen organischen Verbindungen in der Kläranlage hingewiesen [Link et al. 1989, Drewes & Fox 2000].

Im Vorfluter findet eine Reduktion des DOC über das gesamte organische Molekülgrößenspektrum statt, wie Abbildung 2.1 B zeigt. Dies ist einerseits auf biologische Abbauprozesse zurückzuführen, zum größten Teil aber durch eine Verdünnung mit Oberflächenwasser verursacht. Während der Bodenpassage wird der DOC weiter verringert. Hier erfolgen einerseits Abbau-, Sorptions- und Filtrationsprozesse, so dass die hochmolekulare Fraktion zurückgehalten wird, andererseits verdünnt zuströmendes Grundwasser das Uferfiltrat [Grünheid et al. 2005a]. Dieses Uferfiltrat wird wieder als Trinkwasser gefördert. Die Chromatogramme in Abbildung 2.1 B zeigen, dass die qualitative Größenverteilung der

organischen Verbindungen sich während der natürlichen Reinigungsprozesse im Vorfluter und während der Bodenpassage kaum verändert.

2.1.2 Persistente synthetische Einzelstoffe im Kläranlagenablauf

Nur einem kleinen Anteil des DOC können Einzelstoffe zugeordnet werden. Biologisch abbaubare organische Verbindungen sind unkritisch, wenn sie nicht durch zu hohe Konzentrationen die Sauerstoffzehrung im Gewässer erhöhen. Als problematisch sind hingegen Einzelstoffe einzustufen, die nachteilige Effekte auf das Ökosystem haben, jedoch meist in geringen Konzentrationen vorliegen. Dazu gehören Verbindungen natürlichen Ursprungs wie die Algentoxine, aber auch viele synthetisch hergestellte Verbindungen, die in die Gewässer eingetragen werden. In der Wasserrahmenrichtlinie werden 33 Verbindungen als prioritäre Stoffe eingestuft, deren Eintrag begrenzt werden muss. Darunter fallen zum Beispiel Biozide und Pflanzenschutzmittel [EU-Wasserrahmenrichtline 2000].

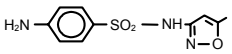
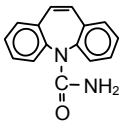
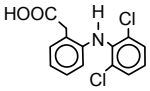
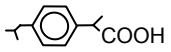
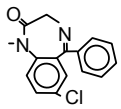
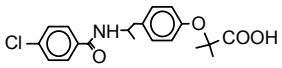
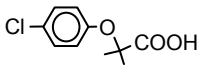
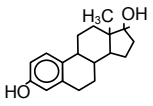
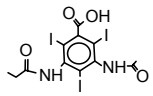
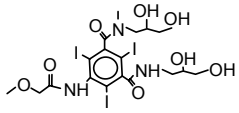
In den letzten Jahren wurden vermehrt synthetische organische Verbindungen aus der medizinischen Therapie und der Körperpflege in Gewässern analysiert. Stan et al. [1992,1994] und Heberer & Stan [1996] wiesen als erste Spuren der Clofibrinsäure in Berliner Gewässern nach. Danach folgten weitere Untersuchungen in denen sich das Spektrum der gefundenen Stoffe erweitert hat. Putschew et al. [2000, 2001] detektierten iodorganische Verbindungen aus Röntgenkontrastmitteln in Oberflächenwässern und im Grundwasser. Fromme et al. [2001] analysierten Moschusverbindungen. Der Eintragspfad für diese Verbindungen ist in allen Fällen der Klarlauf kommunaler Kläranlagen.

In Tabelle 2.1 sind Verbindungen von Medikamenten, Metaboliten und Röntgenkontrastmitteln mit Strukturformeln und Literaturangaben zu gemessenen Konzentrationen im Klarlauf dargestellt. Die Verbindungen kommen in Konzentrationen ≤ 1 µg/L vor. Teilweise liegen die Konzentrationen noch deutlich darunter. So können Diazepam und 17α-Ethinylestradiol nur vereinzelt und wenn dann in sehr geringen Konzentrationen unter 0,1 µg/L im Klarlauf detektiert werden [Ternes 1999, Ternes et al. 2001]. Im Gegensatz dazu werden die Röntgenkontrastmittel Diatrizoat und Iopromid in Konzentrationen deutlich über 1 µg/L gefunden [Roßknecht et al. 2001, Ternes et al. 2003].

Neben der Konzentration im Klarlauf ist jedoch insbesondere die Persistenz der Verbindungen in der aquatischen Umwelt von großer Bedeutung. Carbamazepin ist beispielsweise sehr persistent und wird in der kommunalen Kläranlage aber auch während einer Bodenpassage nur geringfügig reduziert [Ternes 1998, Ternes et al. 2004, Drewes et al. 2002, Heberer et al. 2002]. Dies wird ebenfalls von der Clofibrinsäure berichtet: Das Metabolit des Lipidsenkers Clofibrat ist ubiquitär im Wasser verbreitet. Heberer & Stan [1996] haben es im Berliner Grundwasser in Konzentrationen bis zu 0,27 µg/L nachgewiesen. Am Bodensee wurden in 250 m Tiefe Konzentrationen von 0,02 µg/L detektiert [Roßknecht et al. 2001]. Auch Iopromid und Diatrizoat werden in Oberflächenwässern und während der Bodenpassage nur geringfügig reduziert. Putschew et al. [2000] wiesen nach der Uferfiltration in Berlin 4 µg/L Diatrizoat und 0,05 µg/L Iopromid nach. Die Summe des adsorbierbaren organischen Iods (AOI) wurde mit 13 µg/L angegeben. Offensichtlich findet im Vorfluter eine starke Verdünnung und während der Bodenpassage eine Teilentfernung iodorganischer Substanzen statt, denn im Ablauf von Kläranlagen messen Oleksy-Frenzel et al. [2000] AOI Konzen-

trationen bis zu 130 µg/L. Grünheid at al. [2005a] zeigen, dass die Iopromidkonzentration während der Bodenpassage sehr schnell zurückgeht, wobei der AOI im aeroben Bereich nicht sinkt. Nur unter anaerob bzw. anoxischen Bedingungen kommt es zu einer Teildehalogenierung.

Tabelle 2.1: Literaturdaten zu Konzentrationen und Strukturformeln ausgewählter Pharmaka und Röntgenkontrastmittel in verschiedenen Kläranlagenabläufen (Durchschnittswerte, Maxima in Klammern).

Gruppe/ Einzelstoff	Strukturformel	Konzentration [µg/L]	Referenzen
Antibiotikum			
Sulfamethoxazol		0,4 0,62	Roßknecht et al. 2001 Ternes et al. 2003
Antiepileptikum			
Carbamazepin		0,44 (1,18) 1,6 2,1	Paxéus 2004 Heberer et al. 2002 Ternes et al. 2003
Antiphlogistika			
Diclofenac		0,29 (1,48) 2,5	Paxéus 2004 Heberer et al. 2002
Ibuprofen		(3,38) 0,11 (1,96)	Drewes et al. 2002 Paxéus 2004
Beruhigungsmittel			
Diazepam		< 0,1	Ternes et al. 2001
Lipidsenker			
Bezafibrat		0,35 (3,1)	Ternes 1998
Clofibrinsäure (Metabolit)		0,46 0,8	Heberer et al. 2002 Roßknecht et al. 2001
Estrogen			
17α-Ethinylestradiol		0,001 (0,042)	Ternes 1999
Röntgenkonstrastmittel			
Diatrizoat		8 5,7	Roßknecht et al. 2001 Ternes et al. 2003
Iopromid		0,5 5,2	Roßknecht et al. 2001 Ternes et al. 2003

Ibuprofen ist dagegen in der Kläranlage schon bei geringen Schlammrückhaltezeiten vollständig entfernbar und wird in Oberflächenwässern normalerweise nicht nachgewiesen [Strenn et al. 2003]. Bezafibrat und Diclofenac werden während der Bodenpassage abgebaut [Heberer et al. 2002, Buser et al. 1998]. In einer Untersuchung zur Entfernung von

Estrogenen in Kläranlagen wird nach Hegemann et al. [2002] und Andersen et al. [2003] das 17α-Ethinylestradiol fast vollständig entfernt. Ternes et al. [2004] zeigen, dass bei einer sehr guten Adsorbierbarkeit an Belebtschlamm, bei Schlammaltern über 5 Tage 95 % des 17α-Ethinylestradiols biologisch abgebaut werden.

Es gibt noch eine Reihe weiterer Verbindungen, die in den letzten Jahren in Kläranlagenabläufen, Oberflächenwässern und Grundwässern analysiert worden sind [Heberer 2002, Ternes et al. 2004]. Dazu gehören zum Beispiel Sulfonphenylcarboxilate [Eichhorn et al. 2002], Benzothiazole [Klöpfer et al. 2004] und Naphthylsulfonate [Storm 2002]. Die in Tabelle 2.1 dargestellten Verbindungen aus der medizinischen Therapie sind aber zur Zeit im Fokus der Diskussion. Außerdem existieren Reaktionskonstanten für die Reaktion mit Ozon und OH-Radikalen in der Literatur, so dass eine Modellierung der Reaktion möglich ist (Tabelle 2.2 auf Seite 16).

Abschließend kann man sagen, dass trotz der teilweise hohen Persistenz die Konzentration der meisten Verbindungen in der Kläranlage deutlich reduziert wird. Durch eine Erhöhung des Schlammalters, nachgeschaltete Aufbereitungsverfahren und den Einsatz von Membran Bioreaktoren wird die Entfernungsleistung für persistente Verbindungen verbessert [Kreuzinger et al. 2004, Drewes et al. 2002, Weiß & Reemtsma 2005]. Eine Reihe von persistenten Stoffen werden aber in die Oberflächengewässer eingeleitet. Dort können diese Verbindungen ökotoxisch wirken. Es gibt Hinweise auf die Verweiblichung von Fischen, den Aufbau von Resistenzen gegenüber Antibiotika und weitere ökotoxikologische Effekte durch Substanzen im Kläranlagenablauf [Thorpe et al. 2003, Pickering & Sumpter 2003, Schwartz et al. 2003, Ferrari et al. 2003, Miyamoto & Burger 2003]. In den Oberflächengewässern findet ein weiterer Abbau, aber auch eine ubiquitäre Verbreitung der Stoffe statt. Die Detektion von Carbamazepin, Diatrizoat und Clofibrinsäure in Bodenseemitte in 250 m Tiefe verdeutlicht dies [Roßknecht et al. 2001]. Eine Bodenpassage bringt eine weitere Reduktion persistenter Einzelstoffe durch eine adaptierte Mikrofauna mit sich, doch können Clofibrinsäure, Carbamazepin und Diatrizoat auch nach sehr langen Bodenpassagen noch im Grundwasser analysiert werden [Heberer 2002, Drewes et al. 2002].

2.1.3 Entfernung von Pharmaka und Röntgenkontrastmittel

Ein vollständiger Verzicht auf Pharmaka und Röntgenkontrastmittel ist nicht möglich. Deshalb sollte über eine Abtrennung am Entstehungsort nachgedacht werden. Eine Urinseparierung in Krankenhäusern direkt beim Patienten würde eine Aufkonzentrierung der AOI-Konzentration um einen Faktor 10^4 bis 10^5 gegenüber dem Klinikabwasser bedeuten [Sprehe et al. 1999]. Allerdings kann aus organisatorischen und praktischen Gründen nur ein Urinanteil zwischen 25 bis 30 % erfasst werden, so dass die AOI-Konzentrationen im Abwasser nur geringfügig reduziert werden können [Schuster 2005]. Deshalb müssen langfristig die Verbindungen aus dem Abwasser von Krankenhäusern entfernt werden. Hier muss zuvor untersucht werden, welche Aufbereitungsverfahren eingesetzt werden können und wie die abgetrennten Stoffströme weiter behandelt werden. Die nicht unerheblichen diffusen Einträge aus Haushalten und öffentlichen Gebäuden können damit aber nicht entfernt werden.

Eine weitergehende Aufbereitung des Kläranlagenablaufs bietet den Vorteil, dass die Stoffströme zwar verdünnt, abgesehen von geringen Verlusten bei starken Regenereignissen durch Überläufe in der Mischkanalisation, jedoch zu 100 % erfasst werden. Außerdem können die Konzentrationen vieler Einzelstoffe bereits in der Kläranlage deutlich reduziert werden. Die Herausforderung ist, persistente, meist niedermolekulare Einzelstoffen in Konzentrationen im Mikrogrammbereich aus einer komplexen, hochmolekularen, von Huminstoffen geprägten, organischen Matrix im unteren Milligrammbereich (5 - 20 mg/L DOC) zu entfernen. Dazu müssen große Volumenströme behandelt werden (Kläranlage Ruhleben: 240.000 m³/d).

Es stellt sich die Frage, inwieweit die gängigen Verfahren der Wasseraufbereitung wie Flockung, Sorption, Membranfiltration oder chemische Oxidation zur Entfernung persistenter Einzelstoffe unter diesen Bedingungen eingesetzt werden können. Mit der Flockung können hochmolekulare Verbindungen wie Humin- und Fulvinsäuren teilweise abgetrennt werden [Jekel 2004]. Deshalb ist sie für die sichere Entfernung niedermolekularer persistenter Einzelstoffe ungeeignet. Aktivkohlefilter haben generell ein schlechtes Sorptionsvermögen für polare Stoffe. Darüber hinaus kann die relativ hohe Konzentration an Huminstoffen Poren verblocken, die für die Sorption von niedermolekularen Verbindungen wichtig sind [Schröder 2003].

Eine Nanofiltration oder Umkehrosmose bietet eine sichere Entfernung fast aller Wasserinhaltsstoffe [Ernst 2000, Drewes et al. 2002, Wintgens et al. 2004]. Teilweise kommt es jedoch zum Durchbruch niedermolekularer Stoffe, die eine weitere Behandlung erforderlich machen. Das kanzerogene N-Nitrosodimethylamin (NDMA), ein Nebenprodukt bei der Chlorung von Kläranlagenabläufen und der Desinfektion kann beispielsweise nur durch eine nachgeschaltete oxidative Stufe sicher entfernt werden [OCWD 2000 a,b]. Darüber hinaus muss die Entsorgung des bei der Filtration anfallenden Konzentrats gewährleistet sein. Gibt es keine Möglichkeit die Konzentratströme direkt in ein Meer oder größeres Gewässer einzuleiten, so müssen diese aufbereitet werden. Ernst [2000] hat dafür die oxidative Aufbereitung des Konzentrats und die Rückführung in die biologische Stufe untersucht.

Wenn für die sichere Elimination von NDMA aus dem Permeat und die Aufbereitung der Konzentratströme bereits oxidative Verfahren angewendet werden, stellt sich die Frage, ob ein Oxidationsverfahren allein die geforderte Entfernung persistenter Einzelstoffe erreicht. Das Ziel ist hierbei die persistenten Einzelstoffe oxidativ umzuwandeln, so dass sie keine ökotoxikologische Wirkung mehr zeigen und biologisch im Vorfluter abgebaut werden können. Zu den gebräuchlichen Verfahren gehören die Oxidation mittels Ozon, Ozon/H_2O_2 und UV/H_2O_2. Nach Müller et al. [2001a, 2001b] ist die Oxidation mit Ozon bzw. mit Ozon und H_2O_2 dem UV/H_2O_2 Verfahren bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen deutlich überlegen. Weitere Studien konnten die bessere Entfernungsleistung für persistente Verbindungen von Ozon und Ozon in Kombination mit H_2O_2 gegenüber anderen weitergehenden Oxidationsverfahren (AOP) bestätigen [Köhler 2004, Andreozzi et al. 2004]. Die Effizienz von Ozon in der Trinkwasseraufbereitung zur Oxidation von persistenten Einzelstoffen aber auch zur Desinfektion ist in Studien und in der Praxis vielfältig belegt [Gottschalk 1997, von Gunten 2003a,b].

2.1.4 Stand der Forschung zur Ozonung von Kläranlagenablauf

In ersten Forschungsarbeiten ist bereits die oxidative Entfernung von Einzelstoffen aus der medizinischen Therapie aus Modell- und Trinkwässern untersucht worden [Andreozzi et al. 2000, 2003, 2004, Huber et al. 2003]. Eine Entfernung der dosierten Einzelstoffe ist stets möglich, jedoch müssen für einzelne Verbindungen Ozondosen von über 24 mg/L appliziert werden. Ternes et al. [2003] haben den Ablauf der kommunalen Kläranlage Braunschweig/ Steinhof mit Ozondosen von 5, 10 und 15 mg/L behandelt. Mit Ausnahme der Röntgenkontrastmittel wurden von 25 verschiedenen Mikroverunreinigungen bei einer Ozondosis von 10 mg/L alle Verbindungen unter die Detektionsgrenze reduziert. Bei den Röntgenkontrastmitteln konnten mit 15 mg/L Ozon 91 % des Iopromids, jedoch nur 14 % des Diatrizoats entfernt werden. Eine Dosierung von Wasserstoffperoxid verbesserte die Entfernungsleistung von Diatrizoat auf 25 %. Die DOC Konzentration im Klarlauf lag bei ca. 10 mg/L.

Die Entfernung von persistenten Einzelstoffen bei geringen Ozondosen ist von Huber et al. [2005] untersucht worden. Für Klarlauf aus einer konventionellen Kläranlage (DOC = 7,7 mg/L) und ein MBR Permeat (DOC = 6,6 mg/L) zeigen sie an einer Pilotanlage, dass ausgewählte Antibiotika sowie natürliche und synthetische Estrogene mit Ozondosen unter 5 mg/L sehr selektiv entfernt werden können. Gleichzeitig kann eine Desinfektion entsprechend der EU Badegewässerrichtlinie erreicht werden. Höhere Belebtschlammkonzentrationen im Klarlauf hatten keinen Einfluss auf die Oxidation der Spurenstoffe, jedoch sank die Desinfektionsleistung.

Wenn ausreichend erfassbar, sank der toxische Einfluss der Wasserinhaltsstoffe durch die Oxidation. In einem hochkonzentrierten Gemisch aus unterschiedlichen Pharmaka konnten Andreozzi et al. [2003] die Toxizität an Algen (*Synechococcus leopolensis, Brachyonus calyciflorus*) durch eine Oxidation mit Ozon vollständig entfernen. Huber et al. [2004] zeigten, dass bei der Ozonung mit Ozondosen von 1 mg/L die Aktivität von endokrinen Disruptoren wie zum Beispiel 17α-Ethinylestradiol im Yeast Estrogen Screen (YES) um einen Faktor von 200 zurückgeht.

Die Ozonung von Kläranlagenabläufen wird bereits im großtechnischen Maßstab durchgeführt. An der Kläranlage Tubli Tse in Bahrain werden seit 2002 täglich 200.000 m³ mit einer Ozondosis von 15 g/m³ behandelt. Ziel ist hier eine Desinfektion für die weitere Nutzung des Klarlaufs zur Bewässerung. An kleineren Anlagen in Griechenland, Spanien und Italien wird ebenfalls mit Hilfe von Ozon der Klarlauf desinfiziert. In Kalundborg, Dänemark wird in einer kommunalen Kläranlage der Klarlauf mit bis zu 150 g/m³ Ozon beaufschlagt. Wegen der Einleitung von Abwässern aus der pharmazeutischen Industrie ist hier eine CSB Reduktion notwendig [Wedeco, 2004b].

Zur Zeit finden noch abschließende Versuche zur Ozonung des Ablaufs der Kläranlage Ruhleben, Berlin im Rahmen des Projektes Pilotox [2005] statt. In diesem Projekt werden umfassend im Pilotmaßstab die Entfernung bzw. Umwandlung von organischen Spurenstoffen und die Desinfektion untersucht. Mit Hilfe einer vorgeschalteten Mikrofiltration kann dabei auch der Einfluss der Partikel auf die Oxidation untersucht werden. Erste Versuchsergebnisse sind bereits verfügbar [Bahr & Jekel 2005].

2.2 Ozonung

Im Jahr 1904 wurde in Nizza erstmals Ozon in der Wasseraufbereitung verwendet. Mittlerweile wird es standardmäßig für die Aufbereitung von Trinkwasser und zur Behandlung von Abwässern eingesetzt. Gottschalk et al. [2000] sowie Langlais et al. [1991] geben Übersichten über die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Ozon sowie die Darstellung und Wirkungsmechanismen von Ozon mit Wasserinhaltsstoffen. Weitere Details für die Anwendung von Ozon bei der Trinkwasseraufbereitung werden ausführlich bei von Gunten [2003 a,b] erläutert.

2.2.1 Definitionen

In diesem Absatz werden die Begriffe zur Ozonung in Anlehnung an die Erläuterungen nach DVGW [1987] eingeführt.

Ozonung:
Unter Ozonung wird die Behandlung eines Wassers mit Ozon verstanden, d.h. das Zusammenbringen von gasförmigem Ozon oder eines an Ozon hochkonzentrierten Teilwasserstroms mit Wasser. Unter Ozonung wird in dieser Arbeit ebenfalls die direkte und indirekte Einwirkung von Ozon auf im Wasser vorhandene Inhaltsstoffe mit unterschiedlichen Reaktionsabläufen verstanden (nach DVGW [1987] Ozonisierung).

Ozondosis:
Die bei der Ozondosierung pro Flüssigvolumeneinheit zugegebene Ozonmasse wird als Ozondosis (D_{O3}) bezeichnet. In dieser Arbeit wird der Begriff für die dosierte Menge von Ozon in Batchtests verwendet.

Ozoneintrag bzw. Ozonzehrung:
Der Ozoneintrag ist die rechnerische Differenz zwischen zudosierter und ausgetragener Ozonmasse pro Volumeneinheit Wasser. Zur Bestimmung der Ozonzehrung (Z) wird die gelöst vorliegende Ozonkonzentration vom Ozoneintrag abgezogen.

Spezifischer Ozoneintrag bzw. spezifische Ozonzehrung:
Hierunter wird der Ozoneintrag bzw. die Ozonzehrung bezogen auf einen Wasserqualitätsparameter wie DOC im Zulauf der Anlage verstanden. In dieser Arbeit sind die Ergebnisse der Semi-Batchtests über der spezifischen Ozonzehrung (Z_{spez}) dargestellt.

Ozonexposition:
Das Produkt aus Ozonkonzentration und Zeit (c x t) wird als Ozonexposition bezeichnet. Im Batchversuch kann diese durch Integration der Ozonkonzentration über der Zeit bestimmt werden.

2.2.2 Reaktionen von Ozon mit Wasserinhaltsstoffen

Ozon ist im Wasser nicht stabil und zerfällt unter Bildung von Hydroxyl-Radikalen (OH•). Die Kinetik dieses Vorgang hängt von der jeweiligen Charakteristik des Wassers ab. Folglich kommt es einerseits zur direkten Reaktion von Ozon mit den Wasserinhaltsstoffen. Dieser Vorgang ist sehr selektiv und vor allem bei tiefen pH-Werten sehr langsam ($k = 1 – 10^3$

$M^{-1}s^{-1}$). Nur in Einzelfällen werden bei höheren pH-Werten Reaktionskonstanten von 10^6 $M^{-1}s^{-1}$ für Amine bis 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ für Phenole erreicht [Muñoz & von Sonntag 2000, Mvula & von Sonntag 2003]. Andererseits wirken aber auch die während des Ozonzerfalls gebildeten OH-Radikale, wobei diese Reaktion sehr unspezifisch und schnell ($k = 10^8$ - 10^{10} $M^{-1}s^{-1}$) verläuft.

Durch das Hydroxid-Ion (OH^-) wird der Ozonzerfall initiiert. Dies führt zu einer Kettenreaktion, die im Folgenden vereinfacht dargestellt ist [Hoigné 1982, von Gunten 2003].

$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$ $k = 70\ M^{-1}s^{-1}$ Gleichung 2.1a

$O_3 + HO_2^- \rightarrow OH\bullet + O_2^-\bullet + O_2$ $k = 2.8 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$ Gleichung 2.2b

Das entstandene Superoxid-Ion-Radikal $O_2^-\bullet$ und das Hydroxyperoxid-Radikal $HO_2\bullet$ stehen miteinander in einem Säure-Base-Gleichgewicht.

$O_2^-\bullet + H^+ \leftrightarrow HO_2\bullet$ $pK_s = 4,8$ Gleichung 2.3

Diese beiden Radikale sind der Ausgangspunkt für eine Kettenreaktion, die besonders in Reinstwässern entscheidend ist. Dabei reagiert zunächst das Superoxid-Ion-Radikal mit Ozon unter Bildung eines Ozonid-Radikal-Ions $O_3^-\bullet$, das mit einem Proton zur Bildung eines OH-Radikals führt.

$O_3 + O_2^-\bullet \rightarrow O_3^-\bullet + O_2$ $k = 1,6 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ Gleichung 2.4

$O_3^-\bullet + H^+ \leftrightarrow HO_3\bullet$ $pK_s = 6,2$ Gleichung 2.5

$HO_3\bullet \rightarrow OH\bullet + O_2$ $k = 1,1 \times 10^5\ s^{-1}$ Gleichung 2.6

Es folgt eine Reaktion des OH-Radikals mit Ozon, die wieder zum Ausgangspunkt der Reaktion, dem Hydroxyperoxid-Radikal $HO_2\bullet$ führt:

$OH\bullet + O_3 \rightarrow HO_4\bullet$ $k = 2,0 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ Gleichung 2.7

$HO_4\bullet \rightarrow O_2 + HO_2\bullet$ $k = 2,8 \times 10^4\ s^{-1}$ Gleichung 2.8

Diese Radikalkette kann durch Wasserinhaltstoffe beeinflusst werden. Dabei wird unterschieden in Stoffe, die die Radikalkette anregen (Initiatoren), beschleunigen (Promotoren) und Stoffe, die als Radikalfänger (Inhibitoren) diese Reaktion beeinträchtigen. Hohe pH-Werte haben folglich einen beschleunigenden Einfluss auf die Ozonreaktion bei dem die reaktiven OH-Radikale gebildet werden (Gleichung 2.1).

Organische Verbindungen können einerseits mit OH-Radikalen reagieren und das Superoxid-Radikal $O_2^-\bullet$ bilden, das erneut die Radikalkette initiiert:

$NOM + OH\bullet \rightarrow NOM\bullet + H_2O$ Gleichung 2.9

$NOM\bullet + O_2 \rightarrow NOM\text{-}O_2\bullet \rightarrow NOM^+ + O_2^-\bullet$ Gleichung 2.10

Andererseits können organische Radikale entstehen, die in der Radikalkette keine weitere Aktivierung bewirken und damit als Radikalfänger wirken [Staehlin & Hoigné 1985]. Anorganischer Kohlenstoff in Form von HCO_3^- und CO_3^{2-} wirkt als Inhibitor:

$OH\bullet + HCO_3^- \rightarrow CO_3^-\bullet + H_2O$ $k = 8,5 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$ Gleichung 2.11

$OH\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^{-}\bullet + HO^-$ $\quad k = 3{,}9 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$ Gleichung 2.12

Eine Zugabe von Wasserstoffperoxid kann als Initiator der radikalischen Reaktion dienen. Dabei ist nur die dissoziierte Form das Hydroxyperoxid-Ion (HO_2^-) für die Initiierung des Ozonzerfalls interessant:

$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$ $\quad pK_s = 11{,}6$ Gleichung 2.13

$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2\bullet + O_3^-\bullet$ $\quad k = 2{,}8 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$ Gleichung 2.14

Verglichen mit der Reaktionskonstante von Ozon mit dem Hydroxyl-Ion ($k = 70\ M^{-1}s^{-1}$) ist eine Aktivierung durch HO_2^- sehr viel ausgeprägter. Allerdings ist die Konzentration an HO_2^- vor allem bei niedrigen pH-Werten sehr gering, so dass es nur im neutralen pH Bereich zu einer Beschleunigung des Ozonzerfalls kommt [Staehlin & Hoigné 1982, 1983]. In Abbildung 2.2 sind die beschriebenen Reaktionen vereinfacht dargestellt.

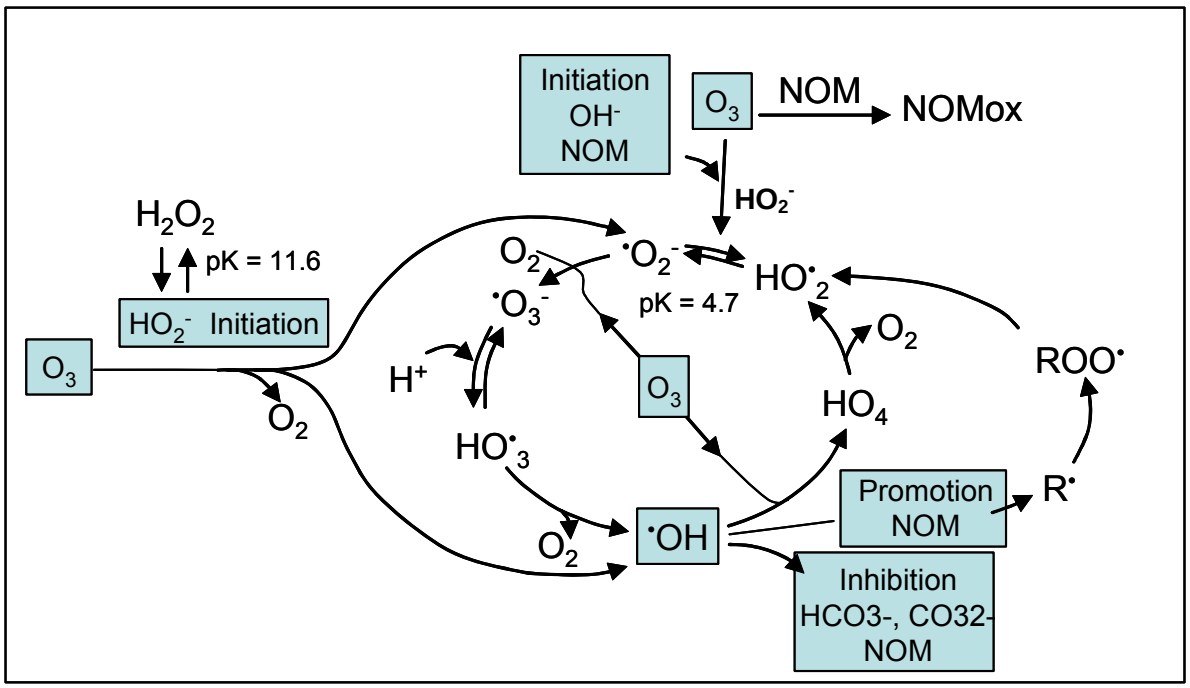


Abbildung 2.2: Vereinfachte Darstellung des Ozonzerfalls nach Hoigné [1982]

2.2.2.1 Reaktion von Ozon und OH-Radikalen mit organischen Wasserinhaltsstoffen

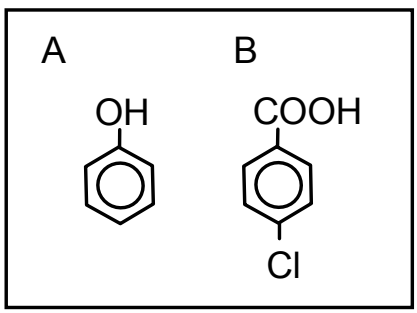


Abbildung 2.3: Strukturformel für Phenol (A) und para-Chlor-benzoesäure (B)

Organische Wasserinhaltsstoffe reagieren je nach ihren Eigenschaften unterschiedlich schnell mit Ozon. Generell reagiert das Ozon mit organischen Systemen einer hohen Elektronendichte, es ist elektrophil. Dies zeigt sich beispielhaft an der Reaktion von Ozon mit Phenol und mit para-Chlorbenzoesäure (pCBA). Während Phenol mit Ozon mit Reaktionsraten von $18 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$ bei pH 8 reagiert [Hoigné & Bader 1983 b], hat das pCBA mit Ozon nur eine Reaktionsgeschwindigkeit von

< 0,5 $M^{-1}s^{-1}$ [Hoigné 1997]. Grund dafür ist, dass die Hydroxylgruppe die Elektronendichte im aromatischen System des Phenols erhöht. Im anderen Fall werden durch die elektropositiven Substituenten dem aromatischen System Elektronen entzogen. Damit sinkt die Reaktivität gegenüber Ozon erheblich.

Nach Criegee [1975] werden ungesättigte aliphatische Verbindungen durch Ozon direkt ozoniert. Das Ozonmolekül lagert sich dabei aufgrund seiner polaren Struktur an ungesättigten Doppelbindungen an und bewirkt dort einen Bruch der Bindung. Das vorübergehend gebildete Ozonid zerfällt in wässriger Lösung durch Hydrolyse in Verbindungen, die Aldehyde, Ketone oder Carbonsäuren als funktionelle Gruppen enthalten [Criegee 1975, Weil et al. 1977]. Diese Reaktion des Ozons ist auch unter der Bezeichnung Ozonolyse bekannt und in Abbildung 2.4 vereinfacht dargestellt.

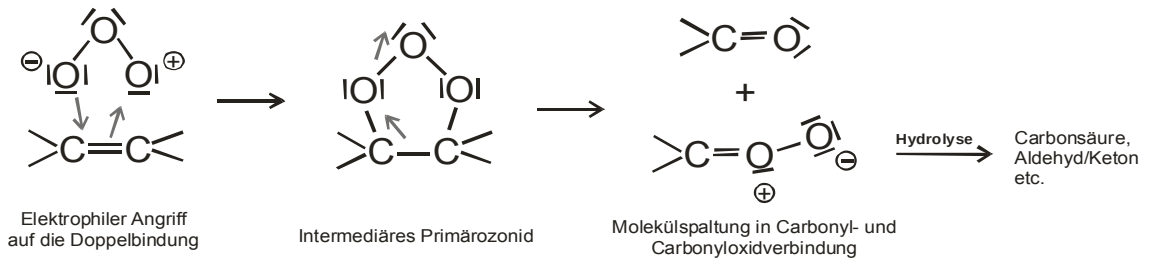


Abbildung 2.4: Vereinfachte Darstellung der Ozonolyse nach Criegee (1975)

Allgemein reagieren Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren, meist Oxidationsprodukte, nur schlecht mit Ozon. Sie werden jedoch von OH-Radikalen weiter oxidiert. Ozon reagiert kaum mit Methyl- und anderen Alkylethern. Amine reagieren nur in der deprotonierten Form schnell mit Ozon. Deshalb ist die Reaktion stark von dem jeweiligen pK_s der Verbindung und dem pH-Wert in der Lösung abhängig [von Gunten 2003a, Hoigné & Bader 1983a,b].

Hoigné [1998] gibt für natürlichen DOC eine Reaktionskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion mit OH-Radikalen von 2,5 x 10^4 $Lmg^{-1}s^{-1}$ an. In Tabelle 2.2 sind die Reaktionskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion mit Ozon und OH-Radikalen ausgewählter Einzelstoffe angegeben. Molekülstruktur und Ablaufkonzentrationen im Klarlauf sind bereits in Tabelle 2.1 gezeigt. Die Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen trennen: Sulfamethoxazol, Carbamazepin, Diclofenac und 17α-Ethinylestradiol reagieren sehr schnell mit Ozon. Die Reaktionskonstanten liegen in einem Bereich zwischen 3 x 10^5 bis 7 x 10^6 $M^{-1}s^{-1}$. Die Verbindungen Ibuprofen, Diazepam, Bezafibrat, Clofibrinsäure, Iopromid und Diatrizoat reagieren deutlich schlechter mit Ozon mit Reaktionsraten von < 1 bis 590 $M^{-1}s^{-1}$. Die Reaktionskonstanten mit OH-Radikalen liegen für alle dargestellten Verbindungen in einer Größenordnung von 10^9 $M^{-1}s^{-1}$. Trotzdem zeigen sich auch hier Unterschiede: Die langsamste Reaktion mit OH-Radikalen zeigen die iodorganischen Röntgenkontrastmittel Diatrizoat und Iopromid mit 8,8 x 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ bzw. 3,3 x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$. Carbamazepin und 17α-Ethinylestradiol zeigen hingegen die schnellste Reaktion mit 8,8 x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ bzw. 9,8 x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$. Mit Hilfe dieser Daten können die Ergebnisse von Ternes et al. [2003] bestätigt werden. Sie zeigen, dass vor allem iodorganische Röntgenkontrastmittel aus Kläranlagenabläufen nur teilweise oxidativ mittels Ozon entfernt werden können.

Tabelle 2.2: Literaturdaten für die Reaktion ausgewählter Mikroverunreinigungen mit Ozon und OH-Radikalen [Huber et al. 2003, *2005, **Baus et al. 2004]

	k_{O3} [$M^{-1}s^{-1}$] pH 7, T= 20°C	k_{OH} [$M^{-1}s^{-1}$] x 10^9 pH 7, T= 25°C
Sulfamethoxazol	~2.500.000	5,5 ± 0,7
Carbamazepin	~300.000	8,8 ± 1,2
Diclofenac	~1.000.000	7,5 ± 1,5
17α-Ethinylestradiol	~7.000.000	9,8 ± 1,2
Ibuprofen	9,6 ± 1	7,4 ± 1,2
Diazepam	0,75 ± 0,15	7,2 ± 1,0
Bezafibrat	590 ± 50	7,4 ± 1,2
Clofibrinsäure*	<20	4,7 ± 0,3
Diatrizoat**	~ 1,0	0,88
Iopromid	<0,8	3,3 ± 0,6

Huber et al. [2003] erklären die schnelle Reaktion von Ozon mit 17α-Ethinylestradiol mit der Oxidation der Phenolgruppe. Diclofenac und Sulfamethoxazol werden an der deprotonierten aromatischen Aminogruppe angegriffen, wohingegen bei Carbamazepin die Doppelbindung zwischen den aromatischen Systemen durch das Ozon gespalten wird. Die anderen Verbindungen haben keine funktionellen Gruppen, die mit Ozon direkt reagieren. Deshalb werden diese Verbindungen vorwiegend durch OH-Radikale oxidiert. Bei einigen Verbindungen kann ein Blick auf die Strukturformel einen ersten Eindruck vermitteln, ob eine schnelle Reaktion mit Ozon möglich ist. Für β-Blocker kann wegen der Amingruppen eine schnelle Reaktion mit Ozon erwartet werden. Das gleiche gilt für Sulfonamide. Estradiol wird wegen seiner Phenolgruppe von Ozon schnell umgewandelt und Testosteron an der Doppelbindung angegriffen [Huber et al. 2003].

2.2.2.2 Reaktion von Ozon und OH-Radikalen mit anorganischen Wasserinhaltsstoffen

Reduziert vorliegende anorganische Verbindungen wie Fe^{2+}, Mn^{2+}, S^{2-} und NO_2^- werden durch Ozon schnell oxidiert. Die Reaktionskonstanten liegen im Bereich von 10^3 bis 10^5 $M^{-1}s^{-1}$. Die Reaktion mit NH_3/NH_4^+ verläuft dagegen sehr langsam mit ca. 20 $M^{-1}s^{-1}$. [Hoigné et al. 1985]

Anorganischer Kohlenstoff in Form von Hydrogencarbonat HCO_3^- und Carbonat CO_3^{2-} gilt entsprechend Gleichung 2.10 und 2.11 als Radikalfänger (Scavenger). Damit wird nach Hoigné & Bader [1977] einerseits der Ozonzerfall verlangsamt und direkte Reaktionen des Ozons mit Wasserinhaltsstoffen gefördert. Andererseits stehen die OH-Radikale nicht mehr für eine Reaktion mit ozonresistenten Verbindungen zur Verfügung. Für Hydrogencarbonat geben Buxton et al. [1988] eine Reaktionskonstante mit OH-Radikalen von 8,5 x 10^6 $M^{-1}s^{-1}$ an.

Bei der Ozonung von Textilabwässern zeigten Arslan-Alaton et al. [2002], dass durch die Zugabe von sehr hohen Konzentrationen an HCO_3^- bis zu 5,1 g/L als CO_3^{2-} die Oxidation von Textilfarbstoff verbessert werden konnte. Sie führen dies auf die Entstehung von Carbonatradikalen HCO_3• und CO_3•$^-$ zurück. Durch anorganischen Kohlenstoff wird ebenfalls bei der Kombination von Ozon mit H_2O_2 die Ozonreaktion beschleunigt, da durch das unreaktive Carbonatradikal H_2O_2 in das Superoxidradikal HO_2• umgewandelt wird, das wiederum die Ozonreaktion initiiert [Acero & von Gunten, 2000]. Dieser Effekt ist aber bei höheren DOC Konzentrationen vernachlässigbar.

Eine limitierende Reaktion ist die Oxidation von Bromid in Bromat, das als potenziell krebserregend eingestuft ist. Nach der Trinkwasserverordnung darf der Grenzwert von 10 µg/L Bromat nicht überschritten werden [TVO 2001]. Die Oxidation von Bromid durch OH-Radikale und Ozon ist komplex und wird in Kapitel 2.2.3 genauer betrachtet.

2.2.2.3 Aktivierung der Ozonung durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid

Ohne den Einsatz von Wasserstoffperoxid entstehen bei der Ozonung, wenn keine organischen Verunreinigungen vorliegen, durch die Initiierung von OH^- nach Gleichung 2.1 – 2.7 aus drei Ozonmolekülen zwei OH-Radikale.

$$3\ O_3 + OH^- + H^+ \rightarrow 2\ OH\bullet + 4\ O_2 \qquad \text{Gleichung 2.15}$$

Dagegen zeigt die Zusammenfassung der Gleichungen 2.2 – 2.7 und 2.12 - 2.13 dass durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid die Ausbeute an OH-Radikalen deutlich erhöht werden kann.

$$2\ O_3 + HO_2^- + H^+ \rightarrow 2\ OH\bullet + 3\ O_2 \qquad \text{Gleichung 2.16}$$

Demnach können theoretisch aus zwei Ozonmolekülen zwei OH-Radikale gebildet werden. Die stöchiometrische Gleichung ist aber stark von den jeweiligen Ausgangsbedingungen abhängig. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid bei der Ozonung muss mit der Anwendung und der Reaktionsgeschwindigkeit der Ozonreaktion in der jeweiligen Wassermatrix abgewogen werden. Das wichtigste Kriterium ist die bestehende Geschwindigkeit der Ozonreaktion, die maßgeblich von der Wassermatrix, der Reaktionstemperatur und dem pH-Wert abhängt. Deshalb ist eine Wasserstoffperoxiddosierung bei der Ozonung einer Wassermatrix mit einem hohen Anteil reaktiver organischer Verbindungen nicht unbedingt sinnvoll, da hier die Reaktion ohne Wasserstoffperoxid schon ausreichend schnell verläuft und die Menge an freiem Ozon gering ist [Acero & von Gunten 2001].

In Tabelle 2.3 sind berechnete und experimentell ermittelte anfängliche Halbwertszeiten der Ozonreaktion in Abhängigkeit von verschiedenen Wasserinhaltsstoffen dargestellt. Eine Initiierung durch OH^- hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Ozonreaktion, der durch eine Zugabe von H_2O_2 aber deutlich gesteigert werden kann. DOC-Konzentrationen im unteren Miligrammbereich haben aber entsprechend der experimentellen Versuche einen sehr viel stärkeren Einfluss auf die Ozonreaktion als OH^-- und H_2O_2-Konzentration bei pH 8.

Tabelle 2.3: Berechnete und experimentell ermittelte anfängliche Halbwertszeiten für Ozon (pH 8, 20°C) in Abhängigkeit der Konzentration von OH^-, H_2O_2 (HO_2^-) und DOC.

Verbindung	Konzentration	k_{O3}	$t_{1/2}$
OH^-	0,000001 M	70 $M^{-1}s^{-1}$ *	> 2,5 h
H_2O_2	4 mg/L => pH 8 0,0000001 M [HO_2^-]	2,8 x 10^6 $M^{-1}s^{-1}$ *	2,23 s
DOC (Klarlauf Berlin)	8.5 mg/L	experimentell +	≤ 0,35 s
DOC (Klarlauf Opfikon)	4.5 µg/L	experimentell +	≈ 0,5 s

* [Gotschalk et al. 2000]

+ eigene Versuche an der EAWAG (Quench Flow System, $O_{3,0}$ = 4 mg/L) [Buffle et al. 2005]

Die Desinfektionswirkung kann durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid abgeschwächt werden, da durch eine beschleunigte Ozonreaktion die Ozonexposition (c x t) verringert wird. Unter Umständen kann die Ausbeute an OH-Radikalen erhöht werden und gleichzeitig die Reaktionszeit verkürzt werden. Dies bedeutet bei einer großtechnischen Anlage, dass die Aufenthaltszeit im Reaktor verringert und somit die Beckengröße reduziert werden kann.

2.2.3 Bildung von Bromat aus Bromid und Vermeidungsstrategien

Bromat ist das einzige Nebenprodukt bei der Ozonung, für das ein gesetzlicher Grenzwert existiert. In der Trinkwasserverordnung ist nach Anpassung der EU-Trinkwasserverordnung ein Grenzwert von 10 µg/L Bromat festgelegt [TVO, 2001]. Besonders in Wässern mit hoher Bromidkonzentration über 100 µg/L wird die Anwendung von Ozon in der Trinkwasseraufbereitung schwierig [von Gunten 2003b]. Die WHO und gibt seit 2004 ebenfalls einen Grenzwert für Bromat von 10 µg/L an [WHO 2004]. Für die Ozonung von Kläranlagenabläufen ist dieser Wert nicht bindend. Es sollte aber versucht werden, den Bromateintrag in die Oberflächengewässer möglichst gering zu halten. Die Reaktion von Bromid zu Bromat beschreibt von Gunten [2003b] wie folgt:

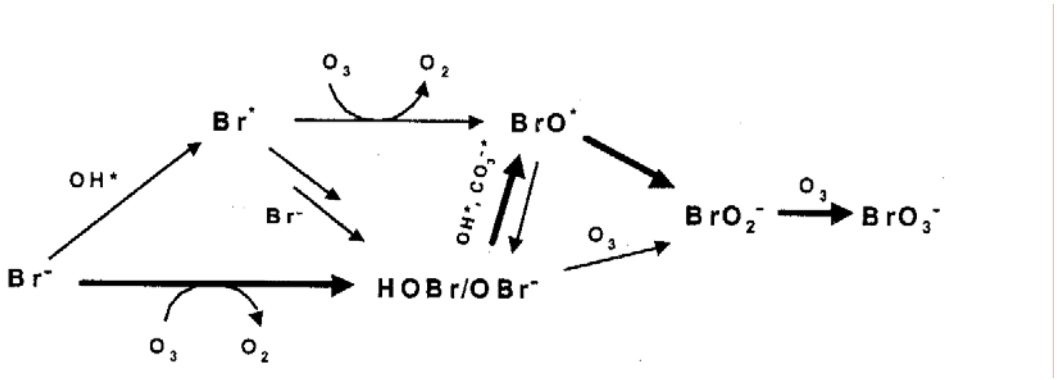


Abbildung 2.5: Übersicht zur Oxidation von Bromid durch OH-Radikale und Ozon zu Bromat [von Gunten 2003b]

Der erste Schritt ist die Oxidation des Bromid-Ions (Br^-) zum Hypobromit-Ion (OBr^-) durch den Transfer eines Sauerstoffatoms. Hypobromit befindet sich im Gleichgewicht mit seiner korrespondierenden Säure und liegt bei neutralen pH-Werten von 6,5 bis 8 auf Seite der Hypobromsäure (HOBr). Hypobromit kann durch Ozon über Bromit (BrO_2^-) weiter zu Bromat (BrO_3^-) oxidiert werden, der Anteil ist aber gering. Bei einem pH-Wert von 7 liegen 99 % als HOBr vor. Der Hauptreaktionsweg erfolgt deshalb durch die Oxidation von sowohl Hypobromsäure als auch Hypobromit durch OH-Radikale zu OBr•, gefolgt von einer Disproportionierung zweier OBr• Radikale zu Bromit und Bromat. Bromit kann wiederum durch Ozon zu Bromat oxidiert werden.

Verschiedene Mechanismen verlangsamen die Bromatbildung. Die Zwischenprodukte HOBr bzw. OBr^- besetzen dabei eine Schlüsselposition als bevorzugte Reaktionspartner. Atomares Brom, das Bromradikal (Br•) oder HOBr/BrO^- können mit organischen Stoffen unter Bildung von bromorganischen Verbindungen oder Bromid reagieren. Die Bildung von bromorganischen Stoffen ist jedoch ebenfalls nicht wünschenswert. Durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid, Ammonium oder einer Absenkung des pH-Wertes kann die Bromatbildung reduziert werden.

Zugabe von Wasserstoffperoxid
Dissoziiertes Wasserstoffperoxid (HO_2^-) reagiert mit HOBr wieder zu Bromid:

$$HOBr + HO_2^- \rightarrow Br^- + H_2O + O_2 \qquad \text{Gleichung 2.17}$$

Trotzdem wird bei Anwendung des Kombinationsverfahrens Ozon/H_2O_2 Bromat gebildet, auch noch bei Zugabe von hohen H_2O_2-Dosen. Hier erfolgt die Bromatbildung über das BrO• Radikal, das nicht von HO_2^- reduziert wird [von Gunten & Oliveras 1998]. Gleichzeitig wird durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid die Ozonexposition verringert. Dies verringert wiederum die Bromatbildung [von Gunten & Hoigné 1994].

Verringerung des pH-Wertes
Eine Absenkung des pH-Werts verschiebt das Gleichgewicht HOBr/OBr^- zugunsten des HOBr und erhöht gleichzeitig die Ozonexposition gegenüber der OH• Exposition durch Verringerung der Konzentration des Ozonzerfallsinitiators OH^-. Die Entstehung von OH-Radikalen wird verlangsamt. Da die Oxidation von HOBr/OBr^- weitgehend durch OH-Radikale dominiert wird, führt eine Verringerung des pH-Wertes zu verminderter Bromatbildung bezüglich einer bestimmten Ozonexposition.

Zugabe von Ammonium
Ammonium (NH_4^+) steht im Wasser im Gleichgewicht mit Ammoniak (NH_3). In ammoniumhaltigen Wässern erfolgt eine Maskierung des HOBr durch eine schnelle Reaktion mit NH_3 zu Monobromamin NH_2Br, das durch Ozon weiter zu Nitrat und Bromid oxidiert wird.

$$HOBr + NH_3 \rightarrow NH_2Br + H_2O \qquad \text{Gleichung 2.18}$$

Ammonium beeinflusst weder die Stabilität des Ozons noch dessen Oxidationskapazität. Allerdings ist seine Wirkung bei der Vermeidung der Bromatbildung auf ein maximales Konzentrationsniveau beschränkt [Pinkernell & von Gunten 2001]. Im Klarlauf liegen bereits Ammoniumkonzentrationen (NH_4-N) von 0,5 mg/L vor [BWB 2004]. Diese Option ist für die Ozonung von Klarlauf sehr interessant, weil die Ammoniumkonzentration auch verfahrens-

technisch in der biologischen Stufe gesteuert werden kann. Weitere Ansätze sind das Chlor-Ammonium Verfahren [Buffle et al. 2004] und eine optimierte Reaktorhydrodynamik [van der Helm et al. 2005]. Diese sind bei der Ozonung zur Trinkwasseraufbereitung interessant.

2.2.4 Einfluss der Temperatur auf die Reaktion

Die Temperatur hat einen starken Einfluss auf die Reaktion mit Ozon. Mit Hilfe der Arrhenius Gleichung können Aktivierungsenergien berechnet werden. Dabei wird die berechnete Aktivierungsenergie von dem vorliegendem Mechanismus beeinflusst. Steht die direkte Reaktion im Vordergrund, liegen die Aktivierungsenergien normalerweise im Bereich von 35-50 kJ/Mol. Bei einem vornehmend radikalisch geprägten Reaktionsablauf, ist der Einfluss der Temperatur deutlich geringer und liegt in einem Bereich von 5 – 10 kJ/Mol. [Elovitz et al. 2000]

Levenspiel [1999] gibt folgende Reaktionsgleichung für die Berechnung der Aktivierungsenergie aus verschiedenen Reaktionskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen an:

$$E_{akt} = \frac{(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}{\ln \frac{k_2}{k_1}} \bullet R \qquad \text{Gleichung 2.19}$$

2.2.5 Desinfektionswirkung von Ozon

Die Desinfektionswirkung beruht nach Hofmann et al. [2004] auf der direkten Reaktion des Ozons. Die bei der Ozonreaktion gebildeten OH-Radikale spielen hingegen bei der Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung keine Rolle. Das heißt, dass Maßnahmen, die die Ozonexposition verringern, wie zum Beispiel die Zugabe von H_2O_2, zu einer Verschlechterung der Desinfektionswirkung führen. In der Praxis wird von einer sicheren Desinfektion ausgegangen, wenn nach 10 Minuten Kontaktzeit noch eine Restozonkonzentration von 0,4 mg/L nachgewiesen werden kann [DVGW 1987].

Das Ozon greift die Zellmembran direkt an oder permeiert in das Zellinnere, wo es die DNA, RNA oder andere Polynukleotide angreifen kann. Ozon zerstört die Proteinmoleküle in der Zellmembran, indem es die Aminosäurereste oxidiert [Matur et al. 1987]. Die gesamte Membranstruktur wird modifiziert und die Permeabilität der Plasmamembran erhöht. Dadurch wird der Zufluss von Ozon in die Zelle erhöht. Dort wird die DNA entknäult und in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration aufgebrochen und zerstört. Die Zellmembran der Viren enthalten Proteine mit sehr oxidationsempfindlichen Aminosäureresten. Eine Ozonung führt hier bereits mit geringen Ozonmengen zur Inaktivierung der Viren, die aus der Zelle freigesetzten RNA-Moleküle bleiben bei kleinen Ozonmengen aber infektiös [Hamelin 1985, Ishizaki et al. 1987].

Nach dem c x t-Konzept wird davon ausgegangen, dass für die sichere Desinfektion das Produkt aus Desinfektionsmittelkonzentration c und Kontaktzeit t einen bestimmten Wert erreichen muss. Dieser hängt einerseits von der Resistenz der Mikroorganismen gegenüber Ozon, aber auch von der Wasserqualität, insbesondere der Trübung, ab. Mit Hilfe der Reaktionskonstanten zweiter Ordnung für verschiedene Organismen kann die Desinfektion

bei einer bekannten Ozonreaktion berechnet werden [von Gunten 2003b]. In Tabelle 2.4 sind die c x t-Werte für eine Reduktion verschiedener Mikroorganismen um 2 log Stufen sowie deren Reaktionskonstanten gezeigt.

Tabelle 2.4: c x t-Werte für die Reduktion von Mikroorganismen durch Ozon um 99 % [Wricke 2001] und Reaktionskonstanten 2. Ordnung [von Gunten 2003b] bei pH 7.

Mikroorganismen	c x t [mg L^{-1} min]	T [°C]	k_{O3} [L mg^{-1} min^{-1}]	T [°C]
E. coli	0,02	5	130	20
Polio	0,1 – 0,2	5	--	--
Rotavirus	0,006 – 0,6	5	76	20
Giardia lamblia Zysten	0,5 – 0,6	5	29	25
Giardia muris Zysten	1,8 – 2,0	5	15,4	25
Cryptosporidium p. Oozysten	3,5 - 10	7	0,84	20

Während für *E. coli* und das Rotavirus geringe c x t-Werte ausreichen, müssen für die Reduktion um zwei Größenordnungen von Cryptosporidien sehr hohe c x t Werte bis zu 10 mg L^{-1} min erreicht werden. Dies spiegelt sich in den Reaktionskonstanten wieder. Für *E. coli* werden Werte von 130 $Lmg^{-1}min^{-1}$ angegeben während für *Cryptosporidium p.* Oozysten ein Wert von 0,84 L mg^{-1} min^{-1} genannt wird. Mit Hilfe dieser Werte kann nach einem Reaktionsansatz zweiter Ordnung die Reduktion von Mikroorganismen bei einem bekannten Verlauf der Ozonkonzentration über die Zeit verfolgt werden [von Gunten 2003b]. Nach Gallard et al. [2003] reicht die Betrachtung der c x t Werte nicht aus, da die Aktivierungsenergien bei der Desinfektion der Mikroorganismen unterschiedlich sind. Nach ihren Berechnungen muss bei geringeren Temperaturen sogar mit höheren Ozondosen gearbeitet werden, um die gleiche Desinfektionswirkung zu erreichen. Grundlage jeder sicheren Desinfektion ist eine ausreichende Partikelentfernung, so dass Mikroorganismen nicht in Agglomeraten Schutz finden.

Bei der Desinfektion von Kläranlagenablauf sollen die Mikroorganismen soweit reduziert werden, dass die Ansprüche der Badegewässerrichtlinie an die Wasserqualität der Badestellen flussabwärts des Vorfluters erfüllt werden [EU-Badegewässerrichtlinie 1975]. Die Ozondosis muss an die Qualität des Abwassers angepasst werden. Mit einer Ozondosis von 5 mg/L reduzieren Huber et al. [2005] *E. coli* im Kläranlagenablauf der Kläranlage Opfikon (Konventionelle Belebung und Schnellfiltration, DOC = 7,7 mg/L) von 10^6 KBE/100 mL auf < 10^2 KBE/100 mL. Sie gehen davon aus, dass die Standards der Badegewässerrichtlinie erfüllt werden. Bei Wässern mit höherem DOC und höheren Partikelkonzentrationen müssen höhere Ozondosen appliziert werden.

2.3 Charakterisierung des Oxidationsverhalten

Um die Reaktion eines Wassers mit Ozon grob abschätzen zu können, werden in der Praxis Batchversuche in kontinuierlich begasten Laboranlagen durchgeführt. Die Menge an eingesetztem Ozon wird dann in das Verhältnis zum erbrachten Erfolg in Form einer CSB-Reduktion oder DOC-Mineralisierung gesetzt. Damit kann abgeschätzt werden, wie viel Ozon für einen entsprechenden Reinigungserfolg benötigt wird. In der Wissenschaft wurde wiederholt versucht, die komplexen Reaktionen während der Oxidation in Modelle einfließen zu lassen und mit Hilfe der Wasseranalysen die Reaktion vorauszusagen [Chelkowska et al. 1992, Glaze & Kang 1989 a,b, Laplanche et al. 1993, Gottschalk 1997]. Bisher ist dies nur bei sehr einfach zusammengesetzten Modellwässern gelungen.

Voraussetzung für eine Charakterisierung ist die Kenntnis der Ozon- und OH-Radikalkonzentration. Die Ozonkonzentration kann elektrochemisch oder chemisch sicher gemessen werden. Dies ist bei der Bestimmung der OH-Radikalkonzentration nicht möglich. Ein eleganter neuer Ansatz ist die Beobachtung der Reaktion einer zugesetzten Einzelsubstanz, die nur mit OH-Radikalen reagiert. Dabei soll sie die OH-Radikalreaktion möglichst nicht beeinflussen. Folglich wird indirekt die OH-Radikalkonzentration gemessen, wenn die Reaktionskonstante der Substanz gegenüber OH-Radikalen bekannt ist. Als Substanz bietet sich para-Chlorbenzoesäure (pCBA) an, da sie eine vernachlässigbare Reaktion mit Ozon und eine bekannte Reaktion zweiter Ordnung mit OH• zeigt (5,2 x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$). Darüber hinaus lässt sie sich mit Hilfe einer HPLC-UV sicher bis zu einer Konzentration von 0,004 mg/L nachweisen [Elovitz & von Gunten 1999]. Bisher wurde pCBA zur Beschreibung der OH• Reaktion mit Hilfe des Ω-Konzeptes und R_{ct}-Konzept verwendet. Zusätzlich wird hier die Transformation von Ozon in OH• eingeführt.

2.3.1 Das Ω-Konzept

Hoigné & Bader [1979] haben das Ω-Konzept eingeführt. Der „oxidation competition value“ Ω beschreibt die Menge an Ozon die notwendig ist, die pCBA Konzentration um eine ln Einheit (37 %) zu reduzieren und charakterisiert damit die Eigenschaft eines Wassers, OH-Radikale zu bilden.

$$\ln \frac{[pCBA]_\infty}{[pCBA]_0} = -\frac{[O_3]_{cons}}{\Omega_{pCBA}} \qquad \text{Gleichung 2.20}$$

Dafür müssen verschiedene einzelne Batchtests mit gleichen pCBA-Konzentrationen und unterschiedlichen Ozondosen durchgeführt werden und die Konzentration an pCBA nach der vollständigen Reaktion gemessen werden. Folglich werden keine kinetischen Daten erfasst.

2.3.2 Das R_{ct}-Konzept

Das R_{ct}-Konzept wurde für die Beschreibung der Ozonung von Grund- und Oberflächenwasser entwickelt und vielfach angewendet [Elovitz & von Gunten 1999, Elovitz et al. 2000, Gallard et al. 2003]. Für das R_{ct}-Konzept werden aus den Daten von Ozonreaktion und dem Konzentrationsverlauf von zugesetzter para-Chlorbenzoesäure (pCBA) in einem Batchversuch zwei Kennzahlen abgeleitet: Die Ozonabnahme als Reaktionskonstante erster

Ordnung k_{O3} in der Einheit s^{-1} sowie das Verhältnis von OH-Radikal- zu Ozonexposition ($\int[OH\bullet]dt/\int[O_3]dt$), ausgedrückt als dimensionslose Zahl R_{ct}. Dieser Ansatz kann nur genutzt werden, wenn das Verhältnis von OH•- zur Ozonexposition in dem untersuchten Zeitfenster konstant ist. Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass der Stofftransport nicht limitierend im Vergleich zu den übrigen Reaktionen ist. Streng genommen müssen die ermittelten Konstanten deshalb als scheinbar bezeichnet werden. Darauf wird im Folgenden verzichtet und stattdessen werden bei den jeweiligen Versuchen die genauen Bedingungen wie dosierte Ozon- und pCBA-Konzentration, Temperatur und pH-Wert angegeben.

Die erste Konstante, die Ozonreaktion, lässt sich als Steigung in linearen Abschnitten im Diagramm $\ln([O_3]_{(t)}/[O_3]_{(t=0)})$ über die Zeit in Sekunden ermitteln:

$$\ln\frac{[O_3]_t}{[O_3]_{t=0}} = k_{O_3}\,t \qquad \text{Gleichung 2.21}$$

Die Reaktion von pCBA kann als Reaktion 2. Ordnung beschrieben werden. Da pCBA nicht mit Ozon reagiert, muss nur die OH-Radikalreaktion berücksichtigt werden:

$$\ln\frac{[pCBA]_t}{[pCBA]_{t=0}} = -k_{pCBA,\,OH\bullet}\int[OH\bullet]dt \qquad \text{Gleichung 2.22}$$

Der R_{ct}-Wert ist definiert als Verhältnis der OH•- und Ozonexposition.

$$R_{ct} = \frac{\int[OH\bullet]dt}{\int[O_3]dt} \qquad \text{Gleichung 2.23}$$

Ist der R_{ct}-Wert über die untersuchte Zeitspanne hinweg konstant, kann Gleichung 2.22 in Gleichung 2.21 eingesetzt werden:

$$\ln\frac{[pCBA]_t}{[pCBA]_{t=0}} = -k_{pCBA,\,OH\bullet}R_{ct}\int[O_3]dt \qquad \text{Gleichung 2.24}$$

Da die Reaktionskonstante zweiter Ordnung $k_{pCBA,\,OH\bullet}$ bekannt ist, kann dann aus der Steigung in linearen Bereichen im Diagramm $\ln([pCBA]_{(t)}/[pCBA](t=0))$ über der Ozonexposition $\int[O3]dt$ in M*s, R_{ct} ermittelt werden. Durch die zwei Werte k_{O3} und R_{ct} ist die Ozonung im Hinblick auf die Ozon- und OH-Radikalreaktion genau charakterisiert und drücken indirekt den Verlauf der Ozon- und OH-Radikalkonzentration über die Zeit aus. Folglich können damit auch verschiedene Wässer miteinander verglichen werden und Abhängigkeiten der Reaktion von einzelnen Parametern wie der Temperatur oder des pH-Wertes dargestellt werden [Elovitz et al. 2000].

2.3.3 Die Transformation von Ozon in OH-Radikale

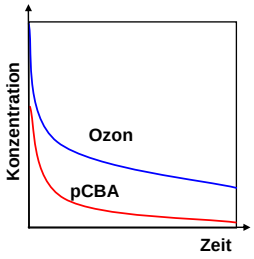
Das R_{ct}-Konzept kann nur verwendet werden, wenn in dem betrachteten Zeitfenster das Verhältnis von Ozon- zu OH•-Exposition konstant ist. Deshalb soll hier ein neuer Parameter eingeführt werden, der die Umwandlung von Ozon in OH-Radikale beschreibt und aus den Daten des durchgeführten kinetischen Experiments abgeleitet werden kann. Wenn die

verbrauchte Menge an Ozon in das Verhältnis zur produzierten Menge an OH-Radikalen, hier die OH-Radikalexposition, gesetzt wird, ergibt sich ein neuer Parameter der die Transformation ausdrückt. Hier wird er $T_{OH/O3}$ genannt. Mit Hilfe des Batchversuches werden die Daten für die Ozon- und pCBA-Reaktion ermittelt. Die Ozon-OH-Radikal-Transformation $T_{OH/O3}$ wird als das Verhältnis von indirekt gemessener OH-Radikalexposition und verbrauchter Ozonkonzentration in einer definierten Zeitperiode in Ms/M angegeben.

$$T_{OH/O_3} = \frac{\int [OH\bullet]dt}{[O_{3cons}]} \quad \text{in [Ms/M]} \qquad \text{Gleichung 2.25}$$

Dieser Ansatz entspricht im Prinzip dem Ω-Konzept. In diesem Fall wird die entstandene Menge an OH• als OH• Exposition ins Verhältnis zur verbrauchten Ozonmenge gestellt. Im Falle des Ω-Konzepts wird die Menge an Ozon angegeben, die in Abhängigkeit von den Wasserparametern 37 % der dosierten pCBA verbraucht. In Abbildung 2.6 ist zusammenfassend der Unterschied zwischen den reinen kinetischen Daten, dem daraus resultierendem R_{ct}-Konzept und der Transformation von Ozon in OH• beschrieben.

Verlauf von Ozon- und pCBA-Konzentration über der Zeit

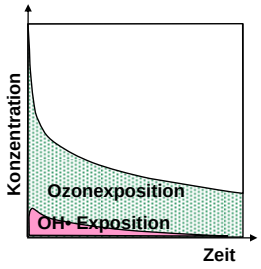


\+ Genaue Beschreibung der Ozonkonzentration und der OH-Radikalexposition.

\+ Berechnung der Oxidation von Mikroverunreinigungen möglich.

– unübersichtliche Darstellung um unterschiedliche Wässer oder Einflüsse einfach zu vergleichen

R_{ct}-Konzept



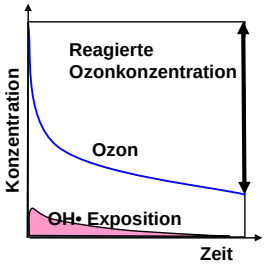
\+ Sehr gute Charakterisierung der Reaktion in DOC armen Grund- und Oberflächenwässern

\+ Vereinfachte Berechnung der Oxidation von Mikroverunreinigungen

– Anwendung in der ersten Reaktionsphase bei Wässern mit erhöhtem DOC nur eingeschränkt möglich

– Starke Abhängigkeit des R_{ct}-Wertes von k_{O3}

Ozon – OH-Radikaltransformationseffizienz $T_{OH/O3}$



\+ Anwendung in jedem Versuchswasser möglich.

\+ Unabhängig von der Ozonexposition

– Berechnung der Abnahme von Mikroverunreinigungen nur abschnittsweise möglich.

Abbildung 2.6: Übersicht zur Charakterisierung der Ozonung

2.3.4 Beschreibung der Reaktion persistenter organischer Stoffe

Generell lässt sich die Reaktion organischer Stoffe mit Ozon und OH-Radikalen nach einem Ansatz 2. Reaktionsordnung beschreiben, wenn der Stofftransport die Reaktion nicht behindert.

$$\frac{[P]_t}{[P]_{t=0}} = \exp\left\{-\int [O_3]dt\, k_{O_3} - \int [OH\bullet]dt\, k_{OH\bullet}\right\} \qquad \text{Gleichung 2.26}$$

Hierfür müssen die Reaktionskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion mit Ozon und OH-Radikalen sowie die Ozon und OH-Radikalexposition bekannt sein. Die Ozonexposition ergibt sich aus der integrierten Fläche im $c(O_3)$-t-Diagramm. Die OH-Radikalexposition kann indirekt über die Zugabe von pCBA ermittelt werden. Wenn der R_{ct}- Wert nach Gleichung 2.21 über den Untersuchungszeitraum hinweg konstant ist, kann Gleichung 2.25 vereinfacht werden:

$$\frac{[P]_t}{[P]_{t=0}} = \exp\left\{-\left(\int [O_3]dt\right)\left(k_{O_3} + k_{OH\bullet} R_{ct}\right)\right\} \qquad \text{Gleichung 2.27}$$

Mit Hilfe der Konstante erster Ordnung der Ozonreaktion und des R_{ct}-Wertes lässt sich die Entwicklung der Abnahme einer Verunreinigung bei bekannten Reaktionskonstanten ermitteln. In Tabelle 2.2 sind die Reaktionskonstanten zweiter Ordnung für ausgewählte Pharmaka und Röntgenkontrastmittel dargestellt. Huber et al. [2003] nutzten diesen Ansatz um die Reaktion von Pharmazeutika mit Ozon abschätzen zu können. In den Versuchen stimmen die gemessenen Ergebnisse normalerweise sehr gut mit den berechneten Werten überein. Durch eine Auftrennung der Gleichung ist es darüber hinaus möglich, die Reaktion mit Ozon und OH-Radikalen zu unterscheiden. In der Praxis konnte mit Hilfe dieser Reaktionsgleichung unter Berücksichtigung der Reaktorhydraulik die Konzentrationsabnahme von Atrazin während der Ozonung in einem Wasserwerk sicher vorausgesagt werden [Gallard et al. 2003].

3 Material und Methoden

3.1 Analytik

3.1.1 Summenparameter

DOC, TIC, SAK, CSB

Der gelöste organische Kohlenstoff DOC wurde, nach Filtration über 0,45 µm Zellulosenitratfilter mit einem highTOC der Firma Elementar Analysensysteme (Hanau) gemessen. Die Analyse des gesamten anorganische Kohlenstoffs (TIC) erfolgte mit dem gleichen Gerät. Der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) bei 254 nm und 436 nm zur Erfassung aromatischer Systeme und der Gelbfärbung von organischen Verbindungen wurde mit dem Spektralphotometer Lambda 12 der Firma PerkinElmer ermittelt. Die Messung des CSB erfolgte mit einem Küvettentest nach Dr. Lange (Küvetten: LCK 414, Messbereich 5 – 60 mg/L).

Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB_5)

Die Bestimmung des BSB_5 wurde in Anlehnung an die DIN 38409 nach dem Verdünnungsprinzip durchgeführt [BSB_5 1987]. Dafür wurde ein Verdünnungswasser bestehend aus 4 mg/L Harnstoff, 1,6 mg/L Pentanatriumtriphosphat und 1 % einer Probe des Vorklärbeckenablaufs Ruhleben hergestellt. Pro Probe wurden 3 Ansätze à 500 mL mit einem Verhältnis von 1:4; 2:3, 3:2 Probewasser/Verdünnungswasser vorbereitet. 0,5 mL Allylthioharnstoff wurde als Nitrifikationshemmer zugegeben und die Proben unter Rühren mit reinem Sauerstoff angereichert. Nach dem Einfüllen in die BSB_5- Flaschen wurde die Sauerstoffkonzentration (WTW Oxi340) gemessen und die Proben 5 Tage bei 20°C temperiert aufbewahrt. Danach wurde die Sauerstoffkonzentration gemessen und unter Berücksichtigung einer Blindlösung (Verdünnungswasser ohne Probewasser) sowie der Verdünnung die BSB_5 Konzentration berechnet.

Adsorbierbares organisches Iod (AOI)

Der Summenparameter an Aktivkohle „adsorbierbares organisches Iod“ (AOI) wurde nach einer Methode von Olesky-Frenzel et al. [2000] ermittelt. Zunächst wurde mit HNO_3 pH 2 in der Lösung eingestellt, die organischen Stoffe an Pulveraktivkohle bei pH 2 (HNO_3) sorbiert und dann in einem Ofen verbrannt. Die Verbrennungsgase wurden in einer Sulfidlösung aufgefangen und Iodid mittels HPLC-UV (DIONEX, SHIMADZU) gemessen.

Bestimmung der KBE

Entsprechend DIN EN ISO 6222:1999 wurden die kultivierbaren Mikroorganismen (koloniebildende Einheiten) quantifiziert. Dazu wurde wenige Stunden nach der Versuchsdurchführung 1 mL Probe in einer dezimalen Verdünnungsreihe in einer 0,9 % Kochsalzlösung verdünnt. Aus dieser Verdünnungsreihe wurde jeweils 0,1 mL auf R2A Agarplatten gleichmäßig verteilt und für 5 Tage bei 30°C inkubiert. Danach erfolgte eine Auszählung der Zellen. Pro Ansatz wurden zwei Proben entnommen und bestimmt.

3.1.2 Einzelstoffe

Bromat

Bromat wurde mittels Ionenchromatographie und einer Nachsäulenreaktion gemessen. Nach Achilli und Romele [2000] reagiert Bromat unter sauren Bedingungen mit SO_2-Fuchsin zu einem roten Farbkomplex, der bei λ= 530 nm detektiert werden kann. Die Auftrennung von 100 µL Probevolumen erfolgte über eine Dionex IonPac AS9-SC, AG9-SC Säule bei einem Volumenstrom von 1 mL/min in einem 2,7 mM Na_2CO_3/0,3 mM $NaHCO_3$ Eluenten. Das SO_2-Fuchsin wird durch eine Reduktion von Fuchsin durch Natriumsulfit dargestellt und reagiert in einer nachgeschalteten Reaktion unter sauren Bedingungen bei 70°C selektiv mit Bromat. Es ergab sich eine Nachweisgrenze von 2 µg/L. Die Kalibrierung ergab eine Gerade mit einem Bestimmtheitsmaß von R^2= 0,998. Bei den ozonierten Proben kam es teilweise zu starken Störungen. In diesen Fällen wurde eine Standardaddition mit insgesamt fünf Proben durchgeführt.

Bromid

Bromid wurde mit Hilfe der Ionenchromatographie mit nachgeschalteter UV-Detektion bei 210 nm erfasst. Als Eluent wurde eine 2 mM Na_2CO_3/ 0,2 mM Na_2HCO_3 Lösung verwendet. Für Kläranlagenablauf ergibt sich eine Nachweisgrenze von 40 µg/L.

Ozon gelöst und in der Gasphase

Ozon musste sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase gemessen werden. In den Semi-Batchversuchen wurde das Ozon im Zugas und im Abgas mit Messgeräten der Firma BMT Messtechnik (961) spektrophotometrisch bei 258 nm gemessen. Für die Analytik in der Flüssigphase wurden Messsonden der Firma Orbisphere 26506 und die Analytik mittels Indigo [Bader & Hoigné 1981] eingesetzt. Dabei wird der blaue Farbstoff Indigocarmin stöchiometrisch unter sauren Bedingungen von Ozon entfärbt. Für die Batchversuche wurde Indigodisulfonat mit einer molaren Absorption von 19.000 $M^{-1}cm^{-1}$ bei 610 nm eingesetzt. Im Quench Flow System wurde Indigotrisulfonat mit einer molaren Absorption von 20.000 $M^{-1}s^{-1}$ bei 600 nm eingesetzt.

para-Chlorbenzoesäure (pCBA)

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

Röntgenkontrastmittel Iopromid und Diatrizoat

Iopromid und Diatrizoat wurden mittels HPLC/MS nach Putschew et al. [2000] gemessen. Bei geringen Konzentrationen unter 100 µg/L mussten die Proben aufkonzentriert werden. Dazu wurde eine zweistufige Festphasenextraktion an LiChrolut EN (200 mg, Merck Darmstadt) und an Envi-Carb (500 mg, Sulpelco) Kartuschen durchgeführt. Diese wurden zuerst mit 12 mL Methanol und 12 mL Reinstwasser aktiviert, nach der Beladung getrocknet und mit Methanol die Verbindungen extrahiert.

Wasserstoffperoxid

Die Messung von Wasserstoffperoxid wurde nach dem Verfahren von Bader et al. [1988] mit DPD (N,N-Diethyl-p-phenylendiamin) und POD (Peroxidase) durchgeführt. Dafür wurden 27 mL Probe 3 mL Phosphatpuffer (0,5 M Na_2HPO_4 und 0,5 NaH_2PO_4), 50 µL DPD (1 g DPD auf 10 mL 0,05 M H_2SO_4) und 50 mL POD (10 mg POD auf 10 mL) zugegeben. Bei 551 nm wird genau 45 s nach der POD Zugabe die Extinktion gemessen. Damit ergibt sich eine Nachweisgrenze von 17 ng/L. Gelöstes Ozon stört die Messung. Deshalb wurde in allen Fällen gewartet, bis das gelöste Ozon vollständig reagiert hat. Dies war im Kläranlagenablauf normalerweise nach 20 Minuten der Fall.

3.1.3 Weitere Parameter

Größenausschlusschromatographie (LC-OCD)

Mit Hilfe einer Kombination aus Größenausschlusschromatographie (Gelpermeation an dem Harz TSK HW 50s) und nachgeschalteter Detektion von UV und DOC kann die Veränderung der Molekülgrößenverteilung anschaulich dargestellt werden. Hier wurde ein System der Firma DOC-Labor Dr. Huber (Karlsruhe) verwendet. Die Proben wurden nach Filtration über 0,45 µm auf einen DOC von 3-5 mg/L verdünnt. Mit einem Probenehmer werden 100 µL (Bypassmessung des DOC) bzw. 1 mL Probe in einen 1 mM Phosphorsäureeluenten gegeben. Das System wurde mittels Polyethylenglykolstandards bekannter Molekülgröße kalibriert [Laabs 2004]. Entsprechend Abbildung 7.1 wird für eine Retentionszeit von 45,2 min eine Molmasse von 10.000 g/Mol, für eine Retentionszeit von 59,3 min von 1000 g/Mol und für eine Retentionszeit von 76,5 min 100 g/Mol angegeben. In Abbildung 2.1 auf Seite 6 sind typische Chromatogramme dargestellt und die Differenzierung in einzelne Fraktionen im dazugehörigen Text erklärt. Weitere Informationen zu diesem System finden sich bei Huber & Frimmel [1996], Huber [2002] sowie bei DOC-Labor [2005].

Temperatur (T), pH, Redoxpotential (E_H)

Die Temperatur und der pH-Wert wurden mit einem Gerät der Firma WTW Wassertechnologie (pH537) mit der Sonde WTW SemTix 97T gemessen. Die Kalibrierung erfolgte gewöhnlich vor der Nutzung mit Hilfe von Pufferlösungen. Das Redoxpotential wurde mit einer Elektrode der Firma Toledo InLab 501 Redox durchgeführt.

3.2 Experimentelle Durchführung

3.2.1 Ozonreaktoren

In dieser Arbeit wurden vier verschiedene Reaktorsysteme eingesetzt. Dazu gehören der Semi-Batchreaktor, der Batchreaktor, ein Quench Flow System und eine zweistufige Pilotanlage.

3.2.1.1 Semi-Batchreaktor

Im Semi-Batchreaktor wurden Versuche zur Veränderung der organischen Summenparameter und der Einzelstoffe durchgeführt. Des Weiteren wurde hiermit die Ozonung des Klarlaufs vor der simulierten Bodenpassage in Bodensäulen durchgeführt. Für

Tabelle 3.1: Kenndaten zur Versuchsdurchführung im Semibatchversuch

	2 L Anlage	5 L Anlage
Ozongenerator	Sorbios GSG 1.2	Sander 301.19
Max. Leistung des Ozongenerators	1 g/h	30 g/h
Gasvolumenstrom	35 L/h	55 L/h
Ozonzugasmessung	direkt	Bypass
Rührerdrehzahl, RPM	1200 U/min	1500 U/min
Zeit bis zur vollständigen Durchmischung	2 s	7 s
Datenaufzeichnung	NextView (BMC)	Labview (National Instruments)

die Versuche standen zwei Semi-Batchreaktoren mit einem Flüssigvolumen von 2 und 5 L zur Verfügung. Sauerstoff wird nach Trocknung über einen Ozongenerator durch stille elektrische Entladung zum Teil in Ozon umgewandelt und die Ozonkonzentration gemessen (BMT 961, Berlin). Danach wird das Ozon in den Reaktor eingetragen und die Blasen durch einen Rührer fein zerteilt. Das Ozon in der Flüssigphase wird über einen Messkreislauf mit Hilfe einer Ozonsonde (Orbisphere 26506) gemessen. Das Ozon im Abgas wird direkt gemessen und danach katalytisch zerstört. Eine Steuerung des pH-Wertes ist möglich, war aber wegen der ausreichend gepufferten Wässer nicht notwendig. In Abbildung 3.1 sind die beiden Reaktoren skizziert und in Tabelle 3.1 weitere spezifische Daten angegeben. Bei Kornmüller [2001] und Jochimsen [1997] finden sich genaue Detailzeichnungen der Anlagen.

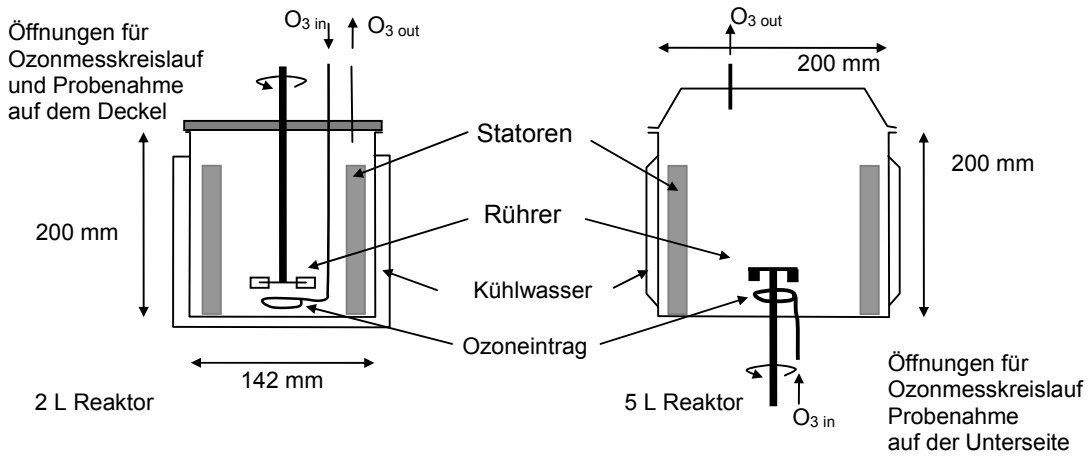


Abbildung 3.1: Skizze der beiden Reaktorsysteme.

Standardbedingungen der Versuchsdurchführung

Der Reaktor wird befüllt und auf 20°C +/- 1°C temperiert. Der pH-Wert wird mit Hilfe von HCl und NaOH auf pH 8 eingestellt. Die pH-Wert Schwankungen sind für die untersuchten Wässer normalerweise unter 0,05 pH Einheiten, so dass keine weitere Einstellung während des

Versuchs notwendig ist. Die Anfangsprobe wird genommen und der Ozongenerator und die Datenaufzeichnung gestartet. Zu festgelegten Zeitpunkten werden Proben genommen. Dabei wird jeweils ein Totvolumen von 20 mL verworfen. Falls Ozon in der Probe gelöst vorliegt, wird die Probe unter den Abzug auf einen Magnetrührer gestellt. $Na_2S_2O_3$, das oftmals zur Zerstörung des Restozons genutzt wird, hat einen deutlichen Einfluss auf die Messung des SAK und wird deshalb hier nicht benutzt. Bei der Berechnung der Ozonzehrung in mg/L nach Gleichung 3.1 wird die Änderung des Flüssigkeitsvolumen im Reaktor berücksichtigt.

$$Z_{O_3}(t_n) = \sum_{i=1}^{n} Z_{O_3,i} = \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{\left(c_{O_3,in}(t_i) - c_{O_3,out}(t_i)\right) \cdot \dot{V}_{out} \cdot \Delta t_i}{V_{Reaktor}(t_i)} \right] - c_{O_3,gelöst} \qquad \text{Gleichung 3.1}$$

Da die DOC Konzentrationen der untersuchten Wässer schwanken, ist oftmals ein Bezug der Ozonzehrung auf den DOC_0 sinnvoll. Es ergibt sich die spezifische Ozonzehrung in mg Ozonzehrung pro mg Anfangsgehalt an DOC.

$$Z_{spez} = \frac{Z_{O_3}}{DOC_0} \qquad \text{Gleichung 3.2}$$

Mit Hilfe dieser Semi-Batchreaktoren ist es möglich, relativ große Volumina zu behandeln und die genaue Ozonzehrung zu ermitteln, die für einen gewissen Reinigungserfolg ausgedrückt als Reduktion von Summenparametern oder Einzelstoffen notwendig ist. Das Verhalten eines komplexen Gemisches wie des DOCs in Kläranlagenabläufen kann nicht kinetisch beschrieben werden. Dazu müssen kinetische Versuche in Batchtests durchgeführt werden.

3.2.1.2 Batchreaktor

Mit Hilfe von reinen Batchversuchen kann die Ozon- und OH-Radikalreaktion charakterisiert und der Einfluss unterschiedlicher Wasserqualitätsparameter sowie von H_2O_2 untersucht werden. Dies wurde von Elovitz & von Gunten [1999] für verschiedene Trink- und Oberflächengewässer durchgeführt. Für die Charakterisierung von Kläranlagenabläufen muss die Versuchsdurchführung an die höhere Ozonzehrung angepasst werden. Deshalb werden normalerweise 400 mL des zu charakterisierenden Wassers in einer 1 L Schottflasche vorgelegt, die Lösung in Klimaschränken temperiert und der pH-Wert auf 8 eingestellt. Danach erfolgt die Zugabe von 0,25 bis 0,5 mg/L pCBA zur Charakterisierung der OH-Radikalreaktion und gegebenenfalls von Wasserstoffperoxid. Der Versuch wird durch die Zugabe von 100 mL Ozonstammlösung mit ca. 70 mg/L Ozon gelöst in Reinstwasser (elektrischer Widerstand > 18 MΩ) gestartet. Es ergeben sich Anfangskonzentrationen von 14 mg/L Ozon. Durch einen Magnetrührer findet die Einmischung statt. Da das Ozon bereits gelöst in der Wasserphase vorliegt und die Einmischungszeit sehr kurz ist (< 3 s) wird davon ausgegangen, dass die Reaktion nicht durch den Transport limitiert ist.

Mit einem Dispenser wird in festen Intervallen ein Probevolumen von 5 mL in ein Gefäß mit einer Vorlage von 1,5 mL Indigolösung und 2 mL Phosphatpuffer gegeben. Durch die

unmittelbare Reaktion von Ozon mit Indigo wird die weitere Reaktion gestoppt. Aus der Entfärbung des Indigos wird photometrisch die Ozonkonzentration gemessen [Bader & Hoigné 1981]. Aus der Probe werden 0,6 mL zur pCBA Analytik in ein Vial überführt. Eine Spezifizierung befindet sich in Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Verwendete Lösungen und eingesetzte Konzentrationen

Ozonstammlösung:	Herstellung durch kontinuierliche Begasung von Reinstwasser im Eisbad (Ozongenerator Sander 301.19) bei geringem Gasvolumenstrom und erhöhtem Druck durch eine nachgeschaltete Wassersäule (vorherige katalytische Ozonzerstörung). Erreichte Konzentrationen: 60 – 80 mg/L O_3.
Indigo-Lösung:	1 mM Indigocarmin in 0,5 M H_3PO_4 Lösung
Puffer-Lösung:	3 M H_3PO_4 Lösung
pCBA-Lösung:	60 mg/L pCBA

D in den Batchreaktor wird die Anfangsozonkonzentration ermittelt. In den Versuchen wird davon ausgegangen, dass das überführte Ozon vollständig mit den Wasserinhaltsstoffen reagiert bzw. zu OH• zerfällt. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird folglich die Anfangsozonkonzentration mit dem Ozoneintrag und der Ozonzehrung gleichgesetzt. Damit kann auch die spezifische Ozonzehrung nach Gleichung 3.2 berechnet werden.

Für langsam verlaufende Reaktionen ist der Batchtest sehr gut geeignet. Bei höheren Konzentrationen an DOC verlaufen die Reaktionen jedoch so schnell, dass die Auflösung in den ersten Sekunden nach der Zugabe der Ozonstammlösung unbefriedigend ist. Mit Hilfe eines Quench Flow Systems kann dieser Zeitabschnitt sehr differenziert untersucht werden.

3.2.1.3 Continuous Quench Flow System

In einem kontinuierlichen Quench Flow System (CQFS) in der Arbeitsgruppe Trinkwasserchemie an der EAWAG in Dübendorf/Schweiz wurden Untersuchungen zur Reaktion in den ersten Reaktionssekunden durchgeführt. Im Quench Flow System wird kontinuierlich mit Hilfe von Dosierpumpen das Ausgangswasser mit der Ozonstammlösung gemischt und danach über eine Reaktionsschleife geleitet. Direkt danach wird die Reaktion

durch die Zudosierung einer Indigolösung gestoppt (Quenchen). Die verbleibende Indigokonzentration wird kontinuierlich photometrisch mit Hilfe einer Durchflussküvette gemessen, so dass über die Entfärbung des Indigos die Ozonkonzentration bestimmt werden kann. Durch ein Wahl von 8 verschiedenen Reaktionsschleifen mit einem unterschiedlichen Volumen wird die Reaktionszeit von 0,35 bis maximal 21,4 Sekunden variiert. Weitere Anlagenspezifikationen finden sich in Abbildung 3.2 und bei Buffle et al. [2005a].

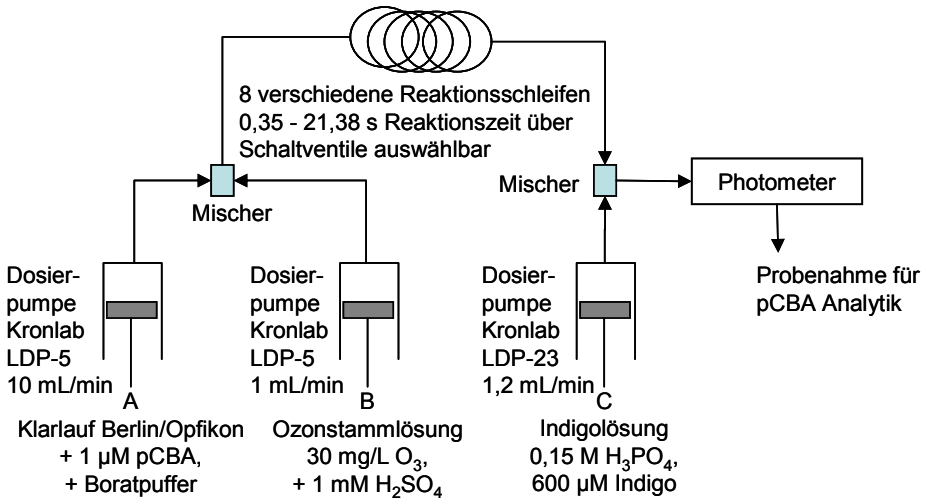


Abbildung 3.2: Anlagenschema des Flow Quench Systems

Versuchsdurchführung

Die Ozonstammlösung wird wie im Batchversuch hergestellt. Diese Lösung wird gegebenenfalls verdünnt und mit H_2SO_4 angesäuert, um den Ozonverlust in den Dosierpumpen gering zu halten. Zur Stabilisierung des pH-Wertes wird das Ausgangswasser mit Boratpuffer eingestellt, so dass sich nach der Mischung mit der angesäuerten Ozonstammlösung pH 8 ergibt. Zur Bestimmung der OH-Radikalreaktion wird pCBA zugesetzt. Eine Messung besteht aus drei Abschnitten:

1. Bestimmung der Ozonkonzentration in der Stammlösung
Dazu wird die Pumpe B mit der Ozonstammlösung betrieben und die Indigolösung über die Pumpe C gefördert. Anstelle des Klarlaufs wird eisgekühltes Reinstwasser verwendet und die kleinste Probeschleife eingestellt. Die Messung wird solange durchgeführt, bis sich während der Online Messung eine konstante Absorption ergibt.

2. Bestimmung des Blindwertes für die Ozon- und pCBA-Messung
Die Ozonstammlösung wird im Bypass geführt und das Reinstwasser durch den vorbereiteten Klarlauf ersetzt. Nach der Einstellung einer stabilen Absorption wird eine Probe für die pCBA Messung abgefüllt.

3. Versuchsdurchführung mit den einzelnen Probeschleifen
Zum Start des Versuchs wird die Ozonstammlösung wieder zugeschaltet und die Anlage mit Klarlauf und Indigolösung betrieben. Wenn die Werte am Photometer konstant sind, wird ein Probegefäß für die pCBA Messung gefüllt und auf die nächst höhere Probeschleife umgestellt. Dieser Vorgang wird wiederholt bis alle 8 Probeschleifen genutzt sind. Danach wird der Klarlauf wieder durch das Reinstwasser ersetzt und die Ozonkonzentration am Mischpunkt ermittelt.

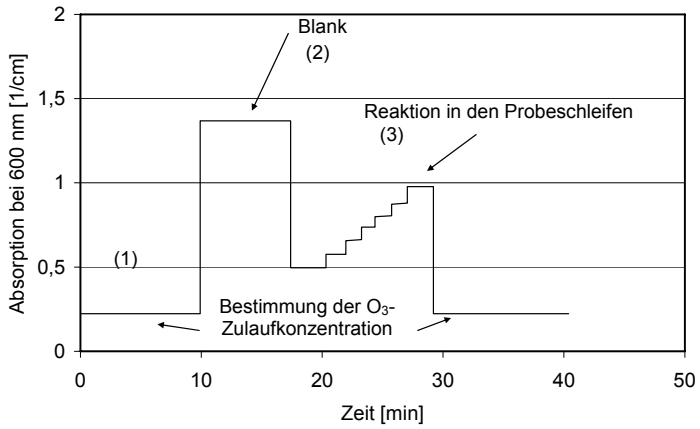


Abbildung 3.3: Schematischer Verlauf der Absorption bei 600 nm über die Versuchszeit.

Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Verlauf der Absorption bei 600 nm. Der Blindwert zeigt indirekt die Ausgangsabsorption des Indigos im System. Durch die hohe Konzentration an Ozon im Zulauf vor der Reaktion mit dem Klarlauf ergibt sich eine starke Indigoentfärbung. Die Reaktion in den Probeschleifen zeigt sich in dem treppenstufenartigem Verlauf zwischen 18 und 28 Minuten. Jeder Absatz entspricht einer Probeschleife. Je länger die Reaktionsschleife, desto geringer die Restozonkonzentration und damit verbunden eine verringerte Entfärbung des Indigos. Durch Umschaltvorgänge an den drei Kolbenpumpen ergeben sich Fehlerpeaks. Die jeweils genutzten Werte sind Mittelwerte aus mindestens 20 Einzelwerten.

Buffle et al. [2005a] ermittelten Reaktionsraten für die Ozonreaktion in einer 500 µM Phenollösung bei pH 2,25, die mit den Ergebnissen von Hoigné et al. [1983b] aus Versuchen in einem Stopped-Flow-System[1] bei gleichem pH übereinstimmen. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass trotz der hohen Zeitauflösung Mischungseffekte in diesem System vernachlässigt werden können.

3.2.1.4 Pilotanlage

Die Pilotanlage an der Kläranlage Steinhof in Braunschweig besteht aus zwei Kunststoffblasensäulen mit einem Volumen von je 150 L bei einer Höhe von 5 m und einem inneren Durchmesser von 20 cm, die jeweils am unteren Ende eine Keramikkerze zum Einblasen des Ozons haben. Das Wasser wird mit einem Volumenstrom von 2 m^3/h über eine Tauchpumpe zur Spitze der ersten Blasensäule gepumpt, fließt nach unten und wird in die zweite Blasensäule geführt. Dort fließt es nach oben und wird an der Spitze abgeleitet.

Aus Sauerstoff wird in einem Ozongenerator eine Gaskonzentration von 100 g/m^3 Ozon erzeugt. Der Ozon-Sauerstoffstrom von 0,4 m^3/h wird über die Keramikkerzen in das System eingeblasen und an der Spitze wieder abgeführt. Folglich fließen Wasser und Gasstrom in der ersten Säule im Gegenstrom und in der zweiten Säule im Gleichstrom. Insgesamt wird

[1] Das Stopped-Flow-System funktioniert ähnlich wie das CQFS, jedoch werden nach der Mischung der Reagentien die Pumpen gestoppt und die Reaktion photometrisch verfolgt.

somit 2 x 10 mg/L Ozon dosiert. Aus Berechnungen mit Hilfe eines Tracerexperiments ergibt sich eine durchschnittliche Aufenthaltszeit von 5,05 min in der ersten Säule und 10,25 min im gesamten System.

Zur Untersuchung des Einflusses einer Dosierung von Wasserstoffperoxid wurde nur die zweite Säule genutzt (Gas-Wasser im Gleichstrom). 2 m^3 Klarlauf wurden vorgelegt, Iopromid und gegebenenfalls Wasserstoffperoxid dosiert und durch das System mit einer Dosierung von 10 mg/L Ozon gepumpt. Nach dem Ablauf des ersten Kubikmeters (die benötigte Zeit entspricht der dreifachen durchschnittlichen Aufenthaltszeit) wurde der Rest des Ablaufs aufgefangen und evtl. H_2O_2 dosiert. Dieses Wasser wurde dann erneut über die Anlage mit einer Dosierung von 10 mg/L Ozon gepumpt. Die Abgas- und Flüssigkonzentration im Ablauf wurde mit Hilfe von Messgeräten der Firma BMT Berlin (961) bzw. Orbisphere (26506) erfasst. Im Anhang in Abbildung 7.2 ist der schematische Aufbau der Anlage dargestellt.

3.2.2 Bodensäulen

Die Bodensäulen wurden in einem Klimaschrank auf 20°C temperiert. Die Säulen sind mit frischem, mehrfach gewaschenem Sand einer Korngröße von 0,2 bis 2 mm vom Kieswerk[2] gefüllt. Die Serien von Bodensäulen wurden aus zwei Säulentypen mit unterschiedlichem Durchmesser aus Acrylglas zusammengesetzt. Die erste Säulenserie hatte jeweils einen Innendurchmesser von 0,14 m und eine Höhe von 1 m. Die Füllhöhe mit Sand betrugt 90 cm. Von dieser Art sind 3 Stück in Reihe geschaltet. Bei einem Volumenstrom von 3,1 L/d ergibt sich durch Messungen mit einer Salzlösung und einer Erfassung der Leitfähigkeit eine durchschnittliche Aufenthaltszeit von 8,4 Tagen. Daraus resultiert das Porenvolumen ε=0,35.

Um in den weiteren Versuchen den Wasserbedarf gering zu halten, wurde ein weiteres Säulensystem mit einem geringeren Durchmesser installiert. Die Säulen hatten einen Innendurchmesser von 0,1 m und eine Höhe von 1,7 m (Füllhöhe 1,65 m). Nach dem gleichen Verfahren wie oben wurde eine Aufenthaltsdauer von 3,3 Tagen pro Säule bei einem Volumenstrom von 0,75 L/d ermittelt (ε=0,35). Es wurden Säulen einzeln genutzt, um die Effekte verschiedener Ozonkonzentrationen zu zeigen oder hintereinander geschaltet, um den Abbau nach längeren Bodenpassagen zu untersuchen. Die Leitungen zwischen den Säulen waren anfangs aus Kunststoff und sind später durch Edelstahl ersetzt worden, um den Eintrag von Sauerstoff über die Luft in das System zu vermeiden.

Die Vorlagebehälter wurden bei 5°C in Kühlschränken aufbewahrt. Normalerweise wurde alle 14 Tage Wasser aus einer MBR-Pilotanlage von der Kläranlage Ruhleben geholt und bei den entsprechenden Versuchen im 5 L Semi-Batchreaktor ozoniert. Die jeweiligen Konfigurationen werden im Anhang in Abbildung 7.3 gezeigt.

3.2.3 Weitere Versuche

Ultrafiltration mit Membranen definierter Trenngrenzen

Hierfür wurden Membranen mit einer nominellen Trenngrenze von 1000, 3000 und 10000 g/Mol der Firma Millipore in Amicon® Rührzellen eingesetzt. Laut Herstellerangaben werden

[2] Seyd & Heinrichs, Sophienwerderweg 40-50, 13597 Berlin

die verwendeten Standards zu über 90 % zurückgehalten. Neben dem reinen Siebeffekt spielen aber auch Ladung und Molekülform eine entscheidende Rolle. Für die Bestimmung wurde nach einer Spülung mit Reinstwasser (elektrischer Widerstand > 18 MΩ) 80 mL einer Probe von 180 mL bei einem Druck von 3 bar filtriert und der DOC im Konzentrat und im Permeat gemessen. Über eine Massenbilanz wurden die Konzentrationen an DOC in den Fraktionen < 1000 g/Mol, 1000-3000, 3000-10.000 und > 10000 g/Mol berechnet.

Adsorption an Aktivkohle

Für die Versuche wurde die Pulveraktivkohle Norit SA Super verwendet, die in Vorversuchen verglichen mit 10 weiteren Aktivkohlen die beste Entfernungsleistung für Kläranlagenablauf zeigte. Die spezifische Oberfläche nach BET[3] wird mit 1150 m^2/g angegeben. Die durchschnittliche Korngröße beträgt 10 µm, wobei 3 % größer als 150 µm vorliegen. Weitere Herstellerangaben sind die Phenolzahl[4] mit 6 g/100 g A-Kohle und die Iodzahl[5] von 1050. Um die Adsorption von Kläranlagenabläufen mit Versuchen aus früheren Arbeiten [Drewes 1997, Ernst 2000] vergleichen zu können, wurde eine Adsorptionsisotherme mit der Aktivkohle PCO Super der Firma Pica durchgeführt. Strukturdaten der Aktivkohle befinden sich bei Drewes [1997].

Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden Glasflaschen mit einer konstanten Menge Probewasser mit konstantem pH gefüllt und 0, 50, 100, 200, 500, 1000 und 2500 mg/L Pulveraktivkohle dosiert. Die verschlossenen Glasflaschen wurden für 24 h auf einem Horizontalschüttler gestellt. Danach wurden die Proben über 0,45 µm filtriert und der DOC und $SAK_{254,\ 436}$ ermittelt. Die Beladung wurde über eine Massenbilanz ermittelt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass keine biologischen Prozesse und keine Sorption an der Gefäßwand stattfinden. Mit Hilfe der ermittelten Daten wurde eine Adsorptionsanalyse mit Hilfe des Auswertungsprogramms ADSA (Engler-Bunte Institut Karlsruhe) durchgeführt. Hierbei werden aus den ermittelten Daten Isothermen ermittelt und Fraktionen unterschiedlicher Adsorbierbarkeit entsprechend ihrer Sorptionskonstanten K_F nach Freundlich berechnet [Freundlich 1907, Crittenden et al. 1985, Johannsen et al. 1992].

Biologisch verfügbarer organischer Kohlenstoff (BDOC)

Der BDOC wurde mit Hilfe einfacher Batchtests in Anlehnung an den Zahn-Wellens-Test nach EN ISO 9888 bestimmt. Es handelt sich dabei um einen statischen Test, in dem optimale Bedingungen für den aeroben Abbau organischer Stoffe herrschen. 200 mL Wasserprobe werden in Schottflaschen gegeben und Nährsalze nach Tabelle 3.3 zugegeben. Im Gegensatz zu den Bedingungen in der EN ISO 9888 wurde das Volumen der Wasserprobe von 1 L auf 200 mL reduziert und die Konzentration der Nährsalze verringert, da es sonst zu Ausfällungen kam.

Die Animpfung mit Mikroorganismen erfolgte mit Klärschlamm aus dem Rücklauf der Kläranlage Ruhleben, der drei Mal in Berliner Leitungswasser gewaschen wurde. Die Abtrennung wurde über eine Zentrifuge bei 2000 U/min durchgeführt. Nach dem Animpfen

[3] nach Brunauer, Emmett und Teller

[4] Phenolaufnahmevermögen, Beladung bei einem Restgehalt von 1 mg/L Phenol in Lösung

[5] Entspricht der Iodbeladung (mg/g) bei einer Restkonzentration von 0,02 mol/L.

mit 1,5 mL/L Impfschlamm, wurden die Proben bei 20°C temperiert auf einen Magnetrührer gestellt. Die Probenahme von 50 mL zur Messung von DOC und SAK erfolgte nach 2 Stunden, nach 14 Tagen und nach 28 Tagen.

Es wird davon ausgegangen, dass nach 2 Stunden die Sorptionsvorgänge beendet sind und noch kein biologischer Abbau stattfindet. In den durchgeführten Versuchen zeigte sich zwischen dem Ausgangswert und dem 2 Stundenwert kein signifikanter Unterschied, d. h. der Fehler lag im Bereich der Ungenauigkeit bei der DOC-Messung. Die Wasserverluste durch Verdunstung wurden durch eine Zugabe von vollentsalztem Wasser ausgeglichen.

Tabelle 3.3: Lösungen für den Batchtest zur Bestimmung des BDOC

	Lösung A	Lösung B	Lösung C	Lösung D
Bestandteile [in 1 L Lösung]	8.5 g KH_2PO_4, 21.75 g K_2HPO_4, 33.4 g $Na_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 0.5 g NH_4Cl	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	$FeCl_3 \cdot H_20$
Funktion	pH Puffer (~pH 7.4)	Magnesiumquelle	Calciumquelle	Eisenquelle
Eingestellte Konzentration	1 mL/L	0.5 mL/L	0.5 mL/L	0.5 mL/L

Versuche zum Einfluss von DOC, TIC, Temperatur und pH auf die Ozonung

Als Ausgangswasser wurde das MBR Permeat nach einer biologischen Stabilisierung in Bodensäulen genutzt. Um den Einfluss des DOC abschätzen zu können, wurde zunächst der TIC bei niedrigen pH-Werten ausgestrippt und die Probe durch Einengen am Rotationsverdampfer bei 50°C und 100 mbar aufkonzentriert. Daraus wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt und jeweils eine konstante Menge an $KHCO_3$ zugegeben, so dass die ursprüngliche Konzentration an TIC erreicht wird. Die Einstellung unterschiedlicher TIC Konzentrationen erfolgte ebenfalls durch eine Dosierung von $KHCO_3$ in verschiedenen Konzentrationen nachdem der anorganische Kohlenstoff ausgestrippt worden war. Die Temperatur wurde vor Versuchsbeginn durch eine Aufbewahrung in Klimaschränken eingestellt und die Versuche unmittelbar danach durchgeführt. Wegen der kurzen Versuchszeit von 2 Minuten ist keine Temperierung des Reaktors notwendig. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mittels HCl und NaOH.

Versuche zur Bildung von Bromat

Die Bromatbildung wurde in Batchtests in Anlehnung an Kapitel 3.2.1.2 durchgeführt. Hierbei wurden jedoch keine kinetischen Daten aufgenommen und kein pCBA dosiert. 200 mL Probewasser wurde gegebenenfalls durch eine Zugabe von Bromid, Ammonium oder Wasserstoffperoxid vorbereitet und die Versuche durch eine Zugabe von 50 mL Ozonstammlösung initiiert. Nach ca. 20 Minuten wurden die Proben für die Messung von Bromat in Vials überführt.

Bestimmung der Wiederverkeimung
Die Wiederverkeimung wurde im ozonierten und nicht-ozonierten Klarlauf betrachtet. Dazu wurde 5 L Klarlauf im Semi-Batchreaktor mit 10 mg/L Ozon oxidiert. Diese Probe und der Klarlauf Ruhleben wurden danach je über eine 0,4 µm Membran sterilfiltriert. Davon wurden je 2 Liter mit 1 mL Klarlauf angeimpft und bei 25°C inkubiert. Der Versuch wurde im Labor der Arbeitsgruppe Hygiene an der TU Berlin durchgeführt.

Bestimmung der Toxizität nach DIN 38 412 L 34/341 „Biolumineszens"
Dieser Test beruht auf der Fähigkeit von bestimmten marinen Bakterien aufgrund enzymatischer, energiestoffwechselabhängiger Prozesse zu leuchten. Hierfür wurde der Organismus *Vibrio fischeri* eingesetzt. Die Hemmung der Leuchtkraft durch toxische Einflüsse wird photometrisch erfasst. Nach einer Reaktivierung der konservierten Leuchtbakterien wurde eine Verdünnungsreihe mit der Probe hergestellt und die Hemmung der Leuchtkraft in Prozent zur unbehandelten Probe gemessen. Der Test wurde unter Anleitung von Frau Angelika Scholz in der Arbeitsgruppe Hygiene an der TU Berlin durchgeführt.

Bestimmung der Toxizität nach DIN 38 415-6 T6 „Zebrafischtest"
Die Entwicklung der befruchteten Eier des Testorganismus Zebrabärbling *dario rerio* wird in einer Verdünnungsreihe mit der untersuchten Probe beobachtet. Dazu werden befruchtete, gesunde Eier ab dem 4. bis 8. Zellstadium aussortiert und je 5 Eier 1 mL Testlösung ausgesetzt. Nach 24 bis 48 Stunden werden die Eier auf letale Missbildungen und nicht letale Missbildungen entsprechend DIN 38415 T6 untersucht. Die Beurteilung der teratogenen Effekte findet im Vergleich mit dem Entwicklungsstand der nicht schadstoffexponierten Gruppe statt. Die Versuche wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Werner Kloas am IGB in Berlin durchgeführt.

3.3 Beschreibung der verwendeten Wässer

Insgesamt wurden Klarläufe von vier verschiedenen konventionellen Kläranlagen, einem Permeat aus einem Membran Bioreaktor und das MBR Permeat nach einer biologischen Stabilisierung in Bodensäulen untersucht. In Tabelle 3.4 sind die verwendeten Wässer dargestellt und charakterisiert.

Der Klarlauf der Kläranlage Berlin-Ruhleben ist das Ausgangswasser für die Untersuchungen. Die Kläranlage hat einen Volumenstrom von 10.000 m³/h und wird konventionell mit Vorklärung, Belebungsbecken mit biologischer Stickstoff- und Phosphorelimination und Nachklärung betrieben. Normalerweise wurde der Klarlauf einen Tag vor den Versuchen von der Kläranlage geholt und bei 4°C kühl gestellt. Vor der Versuchsdurchführung wurden größere Partikel mit einem 30 µm Sieb abfiltriert. Der pH-Wert wurde gegebenenfalls mit NaOH/HCl auf pH 8 eingestellt. Wegen der stark schwankenden DOC Konzentrationen sind die Werte für DOC und TIC jeweils an den Abbildungen der Versuche angezeigt. Weitere Informationen finden sich bei [BWB 2004].

Auf der Kläranlage wurde in dieser Zeit ein Membranbioreaktor im Pilotmaßstab mit einem Durchsatz von 120 L/h betrieben. Durch die Ultrafiltration war das Wasser bereits 0,3 µm filtriert und bedurfte keiner weiteren Vorbehandlung. Die Anlage ist von Gnirss et al. [2003]

Tabelle 3.4: Übersicht über die benützten Wässer in dieser Arbeit, n= Anzahl der Proben, Durchschnittswerte, Standardabweichung (in Klammer).

Wasser	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	SAK_{254} [m^{-1}]	SAK_{436} [m^{-1}]	pH*
Klarlauf Ruhleben, n=20	14,0 (2,7)	51,0 (3,1)	31,2 (2,8)	1,80 (0,19)	~ 8,0
MBR Permeat, n=20	11,8 (1,4)	49,8 (2,8)	30,9 (2,7)	1,83 (0,30)	~ 8,1
MBR Permeat nach Bodensäulen n=15	9,9 (2,2)	54,2 (1,7)	24,4 (1,3)	1,25 (0,15)	~ 7,9
Klarlauf Braunschweig n=4	9,7	38,3	14,9	0,61	~ 7,8
Klarlauf Kressbronn n=1	4,2	31,1	21,6	1,3	7,8
Klarlauf Opfikon n=1	4,6	52,2	12,7	--	7,9

* Die Abweichung des pH-Wertes vom angegebenen Wert betrug max. 0,2 pH Einheiten.

beschrieben. Für vergleichende Versuche ist es notwendig, ein einheitliches Ausgangswasser zu nutzen. Deshalb wurde das Permeat für manche Versuche noch in Bodensäulen biologisch stabilisiert. Dafür wurde es über Bodensäulen mit einem Volumenstrom von 3,1 L/d und einer Aufenthaltszeit von 8,4 Tagen gepumpt (vgl. Abschnitt 3.2.2). Die Säulen waren zuvor schon für mehr als ein halbes Jahr unter konstanten Bedingungen betrieben worden.

Im Sommer 2003 wurde an einer Pilotanlage zur Ozonung von Klarlauf an der Kläranlage Braunschweig/Steinhof gearbeitet. Es handelt sich dabei ebenfalls um eine konventionelle Abwasserklärung mit einem Durchsatz von bis zu 7.000 m³/h. Der Klarlauf wird in den umliegenden Flächen versickert oder zur landwirtschaftlichen Bewässerung genutzt. Zum weiteren Vergleich wurde auch der Klarlauf der Kläranlage Kressbronn/Bodensee genutzt. Die Anlage besteht aus einer konventionellen Klärung mit nachgeschalteter Schnellfiltration. Damit soll vor allem die partikuläre Phosphatfracht reduziert werden.

Für die Versuche an dem Quench Flow System an der EAWAG wurde der Klarlauf der Kläranlage Ruhleben aber auch der Klarlauf der Kläranlage Kloten/Opfikon genutzt. Die Kläranlage Kloten/Opfikon klärt 570 m³/h Wasser und leitet dies nach einer konventionellen Reinigung mit nachgeschalteter Sandfiltration in die Glatt [Kläranlage Kloten/Opfikon 2005].

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Versuchsergebnisse dargestellt und diskutiert. In Abschnitt 4.1 wird zunächst die Charakterisierung der Ozonung von Klarlauf vorgestellt und erörtert. Darauf folgt eine Diskussion der Auswirkung der Ozonung auf die organische Matrix anhand der Entwicklung von Summenparametern und Einzelstoffen. Anschließend wird in Abschnitt 4.3 aufgezeigt, welche Wasserparameter die Ozonung beeinflussen und wie die Reaktion gesteuert werden kann. Der letzte Abschnitt 4.4 befasst sich mit der Desinfektionsleistung, der Bromatbildung aus Bromid und der Kombination der Ozonung mit einer nachgeschalteten Bodenpassage.

4.1 Charakterisierung der Ozonung von Kläranlagenablauf

Eine Charakterisierung der Ozonung von Kläranlagenablauf ist notwendig, um das Verhalten verschiedener Wässer gegenüber Ozon und OH-Radikalen beschreiben und vergleichen zu können. Hier werden zunächst die Konzentrationsverläufe für Ozon und pCBA in Batchtests für verschiedene Kläranlagenabläufe vorgestellt. Danach wird überprüft, ob die Reaktionskonstante erster Ordnung und der R_{ct}-Wert als Verhältnis von OH-Radikal zu Ozonexposition während der Reaktion konstant sind und somit zur Beschreibung der Reaktion herangezogen werden können.

4.1.1 Batch- und Quench Flow System Ergebnisse

Als Ausgangswasser für die in Abschnitt 4.1.1 bis 4.1.3 dargestellten Batchversuche wurden zwei Einzelproben des Kläranlagenablaufs aus den konventionellen Kläranlagen in Braunschweig und Kressbronn und eine Einzelprobe des Permeats des Membranbioreaktors aus Berlin verwendet. Für die Versuche an einem Quench Flow System wurde der Ablauf der konventionellen Kläranlage Ruhleben und der Kläranlage Opfikon genutzt. In Tabelle 4.1 sind DOC, SSAK und TIC dargestellt.

Tabelle 4.1: Parameter der untersuchten Klarläufe (jeweils Einzelproben)

Ort	DOC [mg/L]	SSAK [L/(mg*m)]	TIC [mg/L]
Berlin, MBR Permeat	11,4	2,6	60,0
Berlin, Klarlauf	8,5	2,6	38,5
Braunschweig	7,8	2,8	24,0
Kressbronn	4,2	2,7	31,1
Opfikon	4,6	2,7	52,2

Die Wässer unterscheiden sich in DOC und TIC. Das Berliner MBR Permeat hat einen DOC von 11,4 mg/L und gleichzeitig den höchsten Gehalt an anorganischem Kohlenstoff mit 60 mg/L. Der Klarlauf Ruhleben hat normalerweise einen ähnlich hohen DOC, liegt hier aber durch Regenereignisse im Vorfeld der Probenahme verdünnt vor. Der Opfikoner und der Kressbronner Klarlauf haben einen deutlich niedrigeren DOC. Alle untersuchten Wässer zeigen eine ähnliche Aromatizität zwischen 2,6 und 2,8 L/(mg*m). Vor Versuchsbeginn ist die Temperatur, wenn nicht anders angegeben,

auf 15°C und der pH auf 8 eingestellt worden. Bei der Durchführung der Batchversuche entsprechend Absatz 2.3.1 ergeben sich folgende Konzentrationsverläufe für Ozon und pCBA in der Lösung (Abbildung 4.1). Wegen der guten Übereinstimmung sind hier nur die Mittelwerte aus zwei Versuchen aufgetragen. Die Rohdaten befinden sich im Anhang.

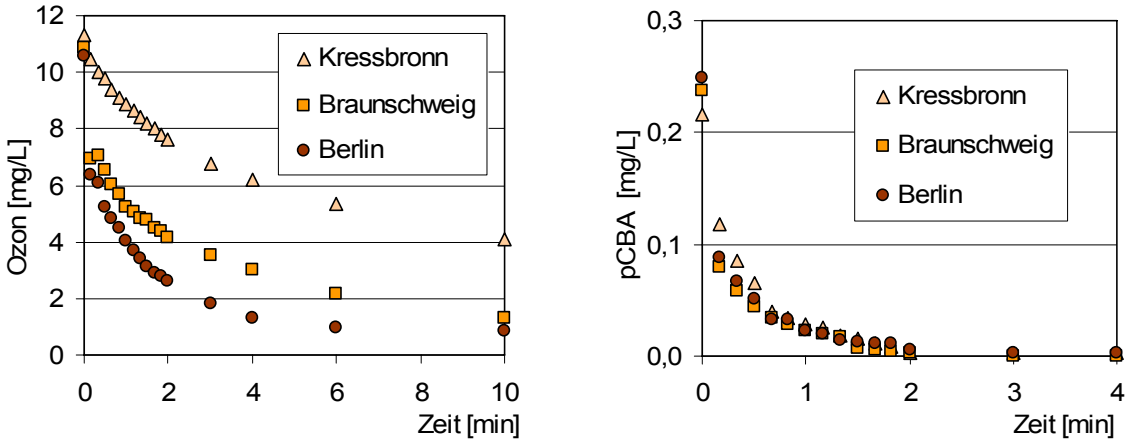


Abbildung 4.1: Verlauf der Ozon- und pCBA Konzentration von zwei Kläranlagenabläufen (Kressbronn, Braunschweig) und einem MBR Permeat (pH 8, T= 15°C).

Die Ozondosis beträgt in allen Fällen ca. 11 mg/L. Daraus ergibt sich ein O_3/DOC_0 Verhältnis von ungefähr 1 mg/mg für das MBR Permeat bis fast 3 mg/mg für den Klarlauf der Kläranlage Kressbronn. Dementsprechend unterschiedlich verlaufen die Reaktionen. Das MBR Permeat zeigt einen sehr hohen Ozonverbrauch von über 4 mg/L in den ersten Reaktionssekunden und eine rasche weitere Reaktion. Nach 10 min sind noch 1 mg/L Ozon vorhanden. Der Braunschweiger Klarlauf zeigt einen ähnlichen Konzentrationsverlauf, die Reaktion läuft aber insgesamt langsamer ab. Der Kressbronner Klarlauf weist eine sehr geringe Ozonzehrung in den ersten Sekunden auf und reagiert dann gemäßigt weiter bis auf eine Konzentration von 4 mg/L nach 10 min. Die Reaktion von pCBA verläuft sehr ähnlich in den drei Wässern. Nach einer anfänglichen sehr schnellen Reaktion in den ersten Sekunden auf Konzentrationen um 0,1 mg/L verlangsamt sich die pCBA Abnahme, so dass nach 2 min das zudosierte pCBA verbraucht ist.

Vor allem bei den Wässern mit einem hohen DOC finden in den ersten 10 Reaktionssekunden entscheidende Reaktionen statt. In dieser Zeit wird ein Großteil des Ozons umgesetzt und gleichzeitig werden sehr viele OH-Radikale gebildet. Dagegen ist diese Phase für den Verlauf der Ozon- und pCBA-Konzentration bei der Ozonung von relativ DOC-armen Grund- und Oberflächengewässern nicht übermäßig entscheidend im Vergleich zur Gesamtreaktion [Vgl. Acero & Gunten 2001]. Über die Abnahme der pCBA-Konzentration kann die durchschnittliche OH-Radikalkonzentration in dem entsprechenden Zeitfenster berechnet werden. Zwischen 0 und 10 s beträgt sie durchschnittlich 0,011 nM für das Kressbronner Wasser und 0,02 nM für den Braunschweiger Klarlauf und das Berliner MBR Permeat. Damit liegt sie deutlich über den Konzentrationen, die für OH-Radikale mit einer Kombination von UV/H_2O_2 (0,001 nM, Rosenfeldt & Linden 2004) oder $Ozon/H_2O_2$ (0,0012 nM, Acero & von Gunten

2001) in natürlichen Wässern erzielt worden sind. Da die OH-Radikalkonzentration über die Zeit hinweg abnimmt, kann davon ausgegangen werden, dass sie vor allem in den ersten Reaktionssekunden noch höher ist.

Mit Hilfe eines Quench Flow Systems (CQFS) ist es möglich, die Reaktion von Ozon und OH-Radikalen in den ersten Reaktionssekunden näher zu betrachten. Dies ist für den Klarlauf Ruhleben in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Verlauf der Ozonkonzentration in den ersten Reaktionssekunden ähnelt auf den ersten Blick dem Verlauf aus den Batchergebnissen über längere Versuchszeiten. Die größte Zehrung findet innerhalb der ersten 0,35 s statt. Hier werden unmittelbar 60 % der Ozondosis von 4,0 mg/L verbraucht. Daran schließt sich eine verlangsamte Zehrung an, so dass nach 10 s das Ozon fast vollständig verbraucht ist. In den ersten 0,35 s werden die meisten OH-Radikale gebildet. Die pCBA Konzentration sinkt hier um fast 0,05 mg/L während in den folgenden Reaktionssekunden nur noch 0,02 mg/L pCBA reagieren. Daraus kann eine durchschnittliche OH-Radikalkonzentration von 0,2 nM in den ersten 0,35 s berechnet werden. Die OH-Radikalkonzentration ist in den ersten 35 ms mehr als eine Größenordnung höher, als die durchschnittliche OH-Radikalkonzentration in den ersten 10 s. Eine Begründung für diese hohen OH-Radikalkonzentrationen liefern die Arbeiten von Muñoz & von Sonntag [2000] bzw. Mvula & von Sonntag [2003]. Danach werden bei der direkten Reaktion von Ozon mit Phenolen und Aminen, die in der natürlichen organischen Matrix reichlich vorhanden sind, $O_3^{\bullet-}$ Radikale gebildet, die nach Gleichung 2.4 und Gleichung 2.5 protoniert werden und OH-Radikale bilden. Eine genauere Betrachtung der Reaktion in den ersten 0,35 s ist mit diesem System nicht möglich.

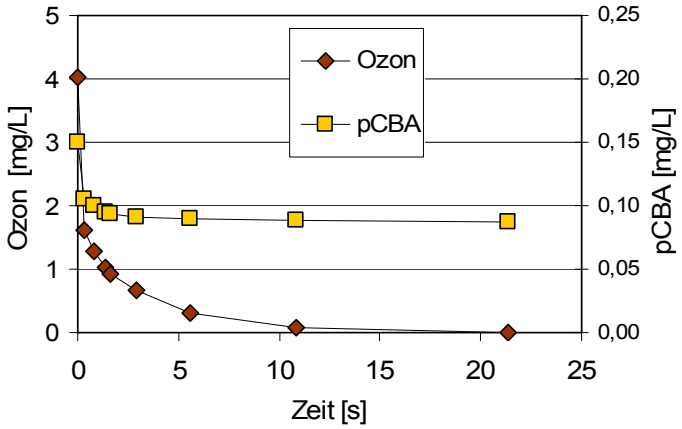


Abbildung 4.2: Entwicklung von Ozon und pCBA Konzentration in den ersten Reaktionssekunden für Klarlauf Ruhleben (T = 20°C).

Um zu zeigen, dass die Ergebnisse aus dem CQFS Versuch zu den Konzentrationsverläufen im Batchversuch passen, wurde versucht, die CQFS und Batchversuche unter gleichen Bedingungen durchzuführen. Abbildung 4.3 stellt den Verlauf der Ozonkonzentration in einem Batchversuch für den Klarlauf Opfikon mit einer Ozondosis von 4 mg/L und für den Klarlauf Ruhleben mit einer Ozondosis von 6 mg/L dar. In dieses Diagramm sind die Ergebnisse für die gleichen Wässer aus den CQFS eingefügt. Für den Klarlauf Opfikon können die CQFS Ergebnisse direkt übernommen werden. Sie passen optisch in den Verlauf der Batchversuche. In der CQFS Anlage ist die Ozonkonzentration systembedingt auf 4 mg/L limitiert. Ein Batchtest in dieser Ozonkonzentration kann beim Klarlauf Ruhleben über 20 s hinaus nicht verfolgt werden, da die Ozonzehrung durch die hohe DOC Konzentration zu hoch ist. Die CQFS Ergebnisse müssen für den Klarlauf Ruhleben von 4 mg/L Ozondosis auf

6 mg/L über einen Faktor extrapoliert werden. Durch die Extrapolation der CQFS Ergebnisse für den Klarlauf Ruhleben ergibt sich aber insgesamt ein stetig abfallender, sehr anschaulicher Konzentrationsverlauf für Ozon in den ersten 60 Reaktionssekunden.

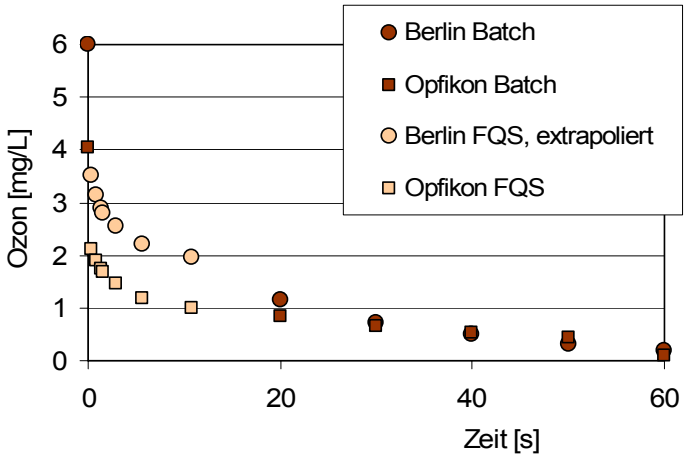


Abbildung 4.3: Ergänzung der Batchdaten mit Hilfe des CQFS für Klarlauf Ruhleben und Klarlauf Opfikon (T = 20°C).

4.1.2 Nutzung des R_{ct}-Konzeptes zur Beschreibung der Ozonung von Klarlauf

Mit Hilfe des R_{ct}-Konzeptes kann die Ozon- und OH-Radikalreaktion von Grund- und Oberflächengewässern beschrieben werden [Elovitz & von Gunten 1999, Elovitz et al. 2000, Gallard et al. 2003]. Dabei wird die Ozonreaktion als Reaktionskonstante erster Ordnung und die OH-Radikalreaktion über das Verhältnis von Ozon- und OH-Radikalexposition dargestellt. Im Folgenden soll untersucht werden, inwiefern das R_{ct}-Konzept auch für die Charakterisierung der Ozonung von Kläranlagenabläufen genutzt werden kann. Dafür muss die Ozonreaktion als Reaktion erster Ordnung dargestellt werden können und der R_{ct}-Wert über den untersuchten Abschnitt konstant sein [Elovitz & von Gunten 1999].

4.1.2.1 Beschreibung der Ozonreaktion

Zur Darstellung einer Reaktion erster Ordnung wird die auf die Ausgangskonzentration bezogene logarithmierte Ozonkonzentration über der Zeit in s für die im Batchversuch (Abbildung 4.1) ermittelten Ozonkonzentrationen in Abbildung 4.4 aufgetragen. Nach einer beschleunigten Ozonreaktion in den ersten Reaktionssekunden stellt sich ein konstanter Verlauf im dargestellten Diagramm ein, der mit einer Gerade beschrieben werden kann. Für die Wässer ergeben sich Geradensteigungen von $-2{,}7 \times 10^{-3}$ (R^2= 1,0) für den Kressbron-

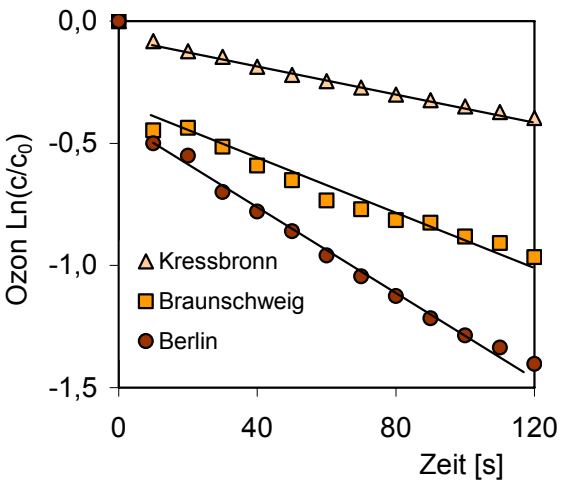


Abbildung 4.4: Berechnung der Reaktionskonstante erster Ordnung.

ner Klarlauf, -5,0 x 10^{-3} (R^2= 0,97) für den Braunschweiger Klarlauf und –8,7 x 10^{-3} (R^2= 0,97) für das Berliner MBR Permeat. Nach Gleichung 2.19 entspricht die negative Steigung in diesem Diagramm der Reaktionskonstante erster Ordnung in [s^{-1}] der Ozonreaktion. Folglich kann die Ozonreaktion mit den Daten der Batchversuche nach der ersten schnellen Reaktionsphase als Reaktion erster Ordnung gut beschrieben werden.

In den ersten Reaktionssekunden lässt sich die Ozonreaktion nicht mit einer Reaktion erster Ordnung beschreiben (Abbildung 4.5). Nach einer schnellen Reaktion in den ersten 0,35 s zeigt sich, dass die Ozonkonzentration im semilogarithmierten Diagramm für den Klarlauf Opfikon noch linear verläuft, dann aber abflacht. Dies ist etwas abgeschwächter auch für den Klarlauf Ruhleben erkennbar. Ansätze zur Beschreibung der Reaktion mit einem Ansatz zweiter Ordnung zeigen, dass nach der Reaktion in den ersten 0,35 s die Reaktionsordnung mit einem Ansatz zwischen der ersten und zweiten Reaktionsordnung beschrieben werden kann.

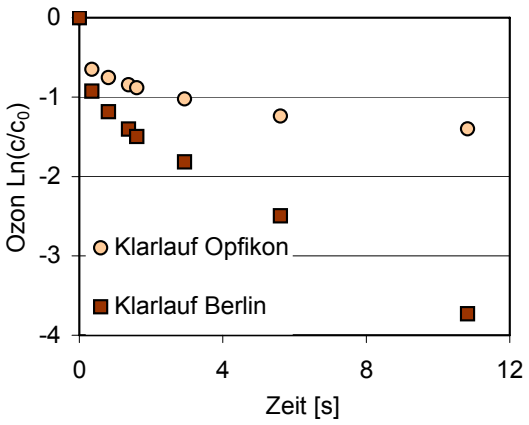


Abbildung 4.5: Ozonreaktion in den ersten Reaktionssekunden.

In den ersten Reaktionssekunden findet eine Vielzahl von direkten Reaktionen von Ozon mit Wasserinhaltsstoffen statt. Man kann davon ausgehen, dass Wasserinhaltsstoffe mit sehr hohen Reaktionsraten zuerst mit Ozon reagieren. Ist diese Reaktion zum größten Teil abgeschlossen, reagieren nach und nach Verbindungen mit niedrigeren Reaktionskonstanten. Sind diese Reaktionen abgeschlossen, so findet hauptsächlich ein Ozonzerfall statt, der durch die vorliegenden Initiatoren, Promotoren und Scavenger gesteuert wird (Abschnitt 2.2.2). Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionsordnung von einem Ansatz zweiter Ordnung auf eine Reaktion erster Ordnung zurückgeht.

4.1.2.2 Beschreibung der OH-Radikalreaktion durch den R_{ct}-Wert

In Abbildung 4.7 sind für die drei Ausgangswässer die R_{ct}-Werte in Abhängigkeit von der Zeit aus den in Abbildung 4.1 ermittelten Ozon- und pCBA Konzentrationsverläufen berechneten OH-Radikal- und Ozonexpositionen dargestellt. In allen drei untersuchten Wässern sinkt der R_{ct}-Wert in den ersten 30 bis 60 s und zeigt dann konstante Werte. Das Berliner MBR-Permeat und der Braunschweiger Klarlauf haben einen hohen R_{ct}-Wert von 1,12 x 10^{-7} in den ersten 10 s, der sich nach ca. 50 s bei Werten um 6,0 x 10^{-8} (MBR Permeat) bzw. 5,3 x 10^{-8} einpendelt. Der Kressbronner Klarlauf beginnt bei R_{ct} = 5,1 x 10^{-8} und erreicht nach ca. 30 s Werte um 3,3 x 10^{-8}. Folglich ergibt sich erst nach 60 s ein konstanter R_{ct}-Wert in allen Wässern. Danach kann ein einheitlicher R_{ct}-Wert ermittelt werden. In den ersten 60 s sind im Braunschweiger Klarlauf und im Berliner MBR Permeat bereits mehr als 50 % der Anfangsozon- und fast 90 % der pCBA-Konzentration verbraucht, so dass der R_{ct}-Wert nach

diesem Zeitpunkt die entscheidende OH-Radikalreaktion in der ersten Reaktionsphase nicht mehr genügend beschreibt.

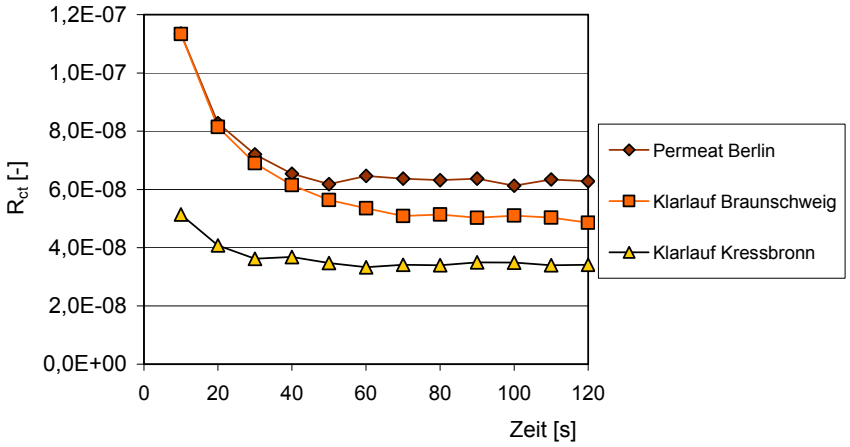


Abbildung 4.7: R_{ct}-Werte der untersuchten Wässer über der Reaktionszeit.

Die Entwicklung des R_{ct}-Wertes in den ersten Reaktionssekunden wird durch die CQFS Versuche verdeutlicht. In Abbildung 4.6 werden diese für den Klarlauf Berlin und den Klarlauf Opfikon dargestellt. In den ersten 5 Reaktionssekunden sinkt der R_{ct}-Wert im Klarlauf Ruhleben von 3,3 x 10^{-6} auf 9,3 x 10^{-7}. Der Klarlauf Opfikon zeigt etwas geringere R_{ct}-Werte, die sich aber ähnlich wie der Klarlauf Berlin entwickeln. Folglich verändert sich das Verhältnis von Ozon zu OH-Radikalexposition vor allem in der Anfangsphase sehr stark. In diesen Versuchen reicht die Ozonkonzentration nicht aus, dass sich ein konstanter R_{ct}-Wert einstellen kann. Die R_{ct}-Werte sind sehr hoch und liegen in der ersten Reaktionsphase bei 10^{-6}. Nach Acero & von Gunten [2000] sind sie damit in dem Bereich eines AOP. Allerdings hängt der R_{ct}-Wert hier ebenfalls von der Ozondosis ab. Eine höhere Ozondosis würde die Ozonexposition vergrößern und damit den R_{ct}-Wert verkleinern. Buffle et al. [2005a] beschreiben die Veränderung des R_{ct}-Wertes über die Zeit hinweg. Dieser änderte sich für Züricher See Wasser mit einem DOC von 1,4 mg/L in der Zeitspanne von 0,35 s bis 200 s von 2 x 10^{-6} auf 3 x 10^{-8} bei einer Ozondosis von 2,4 mg/L. Daraus kann gefolgert werden, dass auch bei der Ozonung von DOC armen Wässern der R_{ct}-Wert in der Anfangsphase nicht konstant ist. Wegen der längeren Reaktionszeit ist diese Phase, verglichen mit der Gesamtreaktion bei der Ozonung von Grund- und Oberflächengewässern, aber vernachlässigbar.

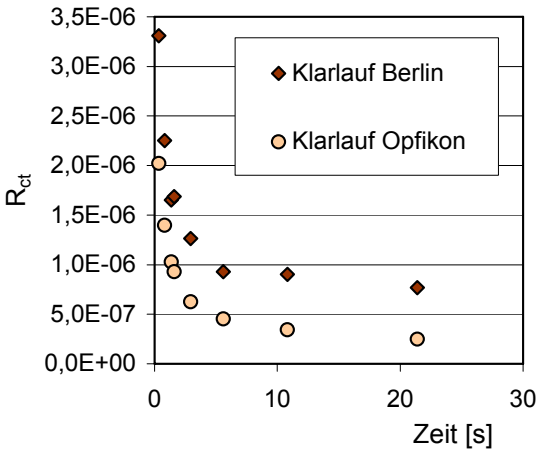


Abbildung 4.6: Entwicklung des R_{ct}-Wertes in den ersten Reaktionssekunden. (O_3 ini: 4,2 mg/L)

In diesem Abschnitt hat sich gezeigt, dass die Anwendung des R_{ct}-Konzeptes für Kläranlagenabläufe beschränkt ist, da der R_{ct}-Wert auch bei höheren Ozonkonzentrationen in der ersten Reaktionsminute nicht als konstant angenommen werden kann. Dies ist aber für Kläranlagenabläufe die entscheidende Reaktionsphase. Des Weiteren ergeben sich Unsicherheiten bei der Aussagekraft des R_{ct}-Wertes für Kläranlagenablauf. Hohe R_{ct}-Werte können einerseits aus einer hohen OH-Radikalexposition herrühren. Wenn aber der Ozonverbrauch durch z. B. viele direkte Reaktionen hoch ist, ergeben sich gleichermaßen hohe R_{ct}-Werte ohne dass unbedingt mehr OH-Radikale gebildet werden.

Ohne den Vergleich der k_{O3} Werte oder der Berechnung der tatsächlichen OH-Radikalexposition kann durch den R_{ct}-Wert keine Aussage über eine vermehrte Produktion oder ein stärkeres Scavenging von OH-Radikalen gemacht werden. Nach Gallard et al. [2003] gibt es eine starke Korrelation zwischen k_{O3} und R_{ct} für verschiedene Schweizer Grund und Oberflächengewässer mit $R_{ct} = 8{,}0 \times 10^{-6}\ k_{O3}$. Das heißt, dass der R_{ct}-Wert stark von der Ozonreaktion und weniger von der OH-Radikalexposition abhängt. Eine schnelle Ozonreaktion hat eine geringe Ozonexposition zur Folge. Folglich steigt auch der R_{ct}-Wert, wenn nicht entsprechend mehr OH-Radikale gebildet werden.

4.1.3 Die O_3 – OH• Transformationseffizienz

Die Ozonreaktion lässt sich mit einem Ansatz erster Ordnung in zwei Reaktionsphasen beschreiben. Dies spiegelt in der ersten Reaktionsphase nicht die tatsächliche Reaktion wieder, jedoch können mit den gewonnenen Daten die Versuche verglichen und charakterisiert werden. In Abbildung 4.8 ist die Ozonreaktion für die Reaktionen aus Abbildung 4.1 dargestellt.

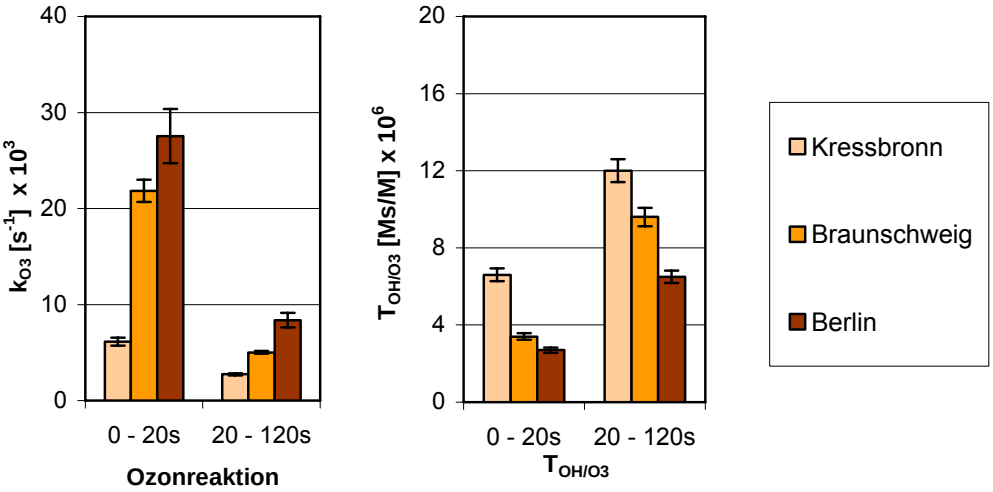


Abbildung 4.8: Reaktionskonstanten für die Ozonreaktion und $T_{OH/O3}$ für drei verschiedene Kläranlagenabläufe (Abbildung 4.1).

Die OH• Reaktion ist mit Hilfe von Gleichung 2.24 auf Seite 24 entsprechend von 0-20 s und 20 – 120 s als Transformation von produzierter OH• Exposition in [Ms] zum dafür verbrauchten Ozon in [M] gezeigt. Die Ozonkonzentration nach 20 s entspricht der

Ozonanfangskonzentration in der Phase von 20 – 120 s. Der Ablauf der Kläranlage Kressbronn zeigt eine geringe Abnahme der Ozonkonzentration und eine sehr effiziente Umwandlung von Ozon in OH-Radikale. In den ersten 20 s werden aus einem Mol verbrauchtem Ozon 6,6 x 10^{-6} Ms OH-Radikale gebildet. In der zweiten Reaktionsphase zwischen 20 und 120 s sogar 12,0 x 10^{-6} Ms/M. Die Abläufe von Braunschweig und Berlin zeigen eine geringere Transformation. In der ersten Phase erbringt der Klarlauf Braunschweig nur 50 % und das Berliner MBR Permeat nur 40 % der OH-Radikalexposition pro Mol Ozon von Kressbronner Klarlauf. In der zweiten Phase ist die Effizienz etwas besser und liegt bei ungefähr 70 % bzw. 50 % des Kressbronner Klarlaufs. Deshalb ist der Klarlauf Kressbronn am Besten für eine weitergehende Behandlung mit Ozon geeignet. Die langsame Ozonreaktion und die effiziente Umwandlung in OH-Radikale ergeben hohe freie Ozon- und OH-Radikalkonzentrationen.

Die Ausgangswässer unterscheiden sich deutlich in der DOC und TIC Konzentration. Temperatur und pH sind während des Versuches konstant gehalten worden. Hier zeigt sich, dass der DOC einen entscheidenden Einfluss auf die Ozonreaktion hat. Mit steigendem DOC wird die Ozonreaktion beschleunigt und die Effizienz der Transformation von Ozon in OH• verschlechtert. Der TIC hat offensichtlich keinen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion.

Mit Hilfe dieser Beschreibung kann sowohl die Ozonreaktion beschrieben werden, als auch die Umsetzung von Ozon in OH•. Da für die Berechnung von $T_{OH/O3}$ die Ozon und pCBA Konzentration am Anfang, nach 20 s und nach 120 s ausreichen, wird die genauere kinetische Betrachtung nicht berücksichtigt. Deshalb entspricht dieser Ansatz im Prinzip dem Ω-Konzept, bei dem die Menge an Ozon angegeben wird, die in Abhängigkeit von den Wasserparametern 37 % der dosierten pCBA verbraucht. Da für das Ω-Konzept eine andere Versuchsdurchführung notwendig ist, wurde es hier nicht angewendet.

4.1.4 Untersuchung der Abhängigkeiten bei der Versuchsdurchführung

Um die Charakterisierung für Kläranlagenablauf durchführen zu können, müssen wegen der erhöhten Ozonzehrung und der gesteigerten OH• Produktion im Vergleich zur Charakterisierung von Grund- und Oberflächengewässer nach Elovitz & von Gunten [1999] die Ozondosis und die pCBA Konzentration angepasst werden. Da die Ozonanreicherung in der Stammlösung auf max. 80 mg/L beschränkt ist, muss der Klarlauf verdünnt werden, um ausreichend hohe Ozonkonzentrationen im Batchtest zu erreichen. Eine Erhöhung der pCBA Konzentration kann unter Umständen die Reaktion beeinflussen. Im Folgenden wird der Einfluss einer veränderten Anfangsozonkonzentration, der damit verbundenen Verdünnung und unterschiedlicher pCBA Konzentrationen untersucht. Als Ausgangswasser wird das in Bodensäulen biologisch stabilisierte MBR Permeat verwendet.

4.1.4.1 Änderung der Anfangsozonkonzentration (Ozondosis)

Abbildung 4.9 zeigt die Auswertung dreier Versuche mit unterschiedlicher Anfangsozonkonzentration von 11,2 mg/L, 8,6 mg/L und 6,4 mg/L. Dafür wurde die zugegebene Ozonstammlösung mit Reinstwasser verdünnt, so dass sich unterschiedliche Ozondosen bei gleicher Verdünnung des MBR Permeat ergeben. Da die doppelt durchge-

führten Versuche sehr einheitlich verliefen, sind in Abbildung 4.9 die Mittelwerte der sich entsprechenden Konzentrationen beider Ansätze dargestellt.

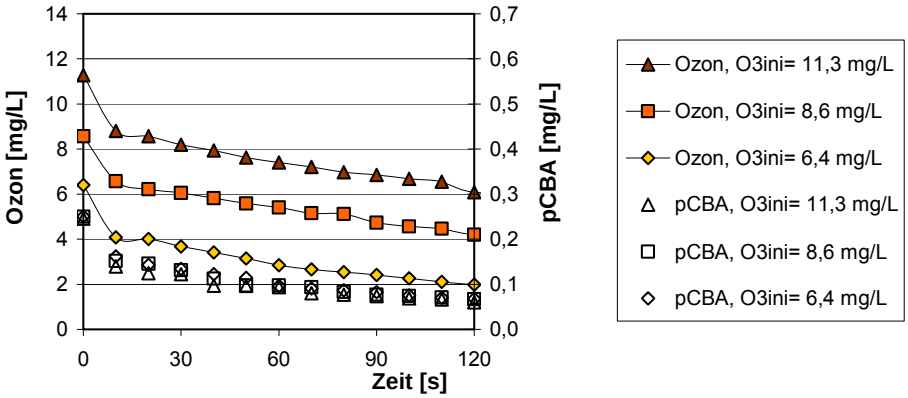


Abbildung 4.9: Entwicklung der Ozon- und pCBA Konzentration in Abhängigkeit von der Ozondosis (Biostabilisiertes MBR Permeat: DOC_0: 4.2 mg/L¸ TIC= 25 mg/L; pH=8; T=15°C, $pCBA_0$=0,25 mg/L).

Die Kurven für die Ozonkonzentration verlaufen fast parallel um die jeweilige Differenz der Ozondosis verschoben. Die pCBA Reaktion und damit auch die OH-Radikalexposition ist in allen Fällen gleich. Folglich wird die Reaktion in dem beobachteten Bereich nicht durch die Ozondosis beeinflusst. Der Stofftransport kann vernachlässigt werden. Da die verbrauchte Menge an Ozon in allen Fällen vergleichbar ist, der Bezugspunkt als Anfangskonzentration aber unterschiedlich, ergibt sich mit geringer werdender Ozondosis eine steigende Ozonreaktionskonstante.

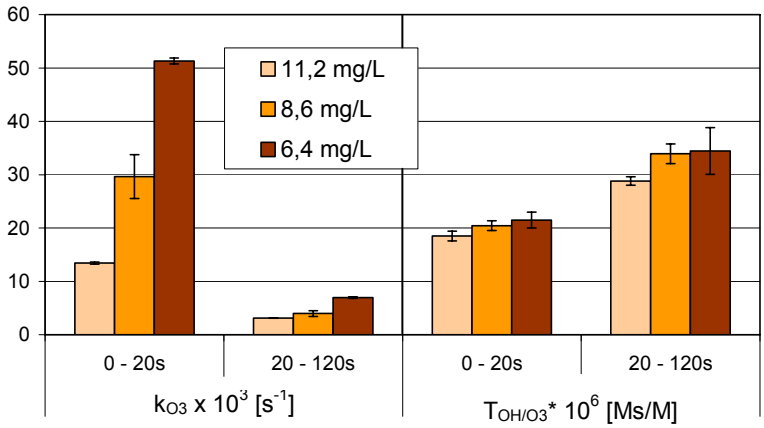


Abbildung 4.10: Einfluss unterschiedlicher Ozonzentrationen auf k_{O3} und $T_{OH/O3}$.

Wie in Abbildung 4.10 dargestellt, verfünffacht sich die Reaktionskonstante erster Ordnung für die Ozonreaktion in den ersten Sekunden bei einer Reduktion der Anfangsozonkonzentration von 11,2 mg/L auf 6,4 mg/L. Unter den gleichen Bedingungen findet in der zweiten Reaktionsphase ungefähr eine Verdopplung der Reaktionskonstante statt. Die Transfor-

mation von Ozon in OH-Radikale ist verglichen mit den Kläranlagenabläufen und dem MBR Permeat (Abbildung 4.8) um einen Faktor von 3-4 größer. Es kann angenommen werden, dass durch den biologischen Abbau des MBR Permeats in Bodensäulen vor allem organische Verbindungen entfernt werden, die einen hohen Ozonverbrauch haben, ohne dabei OH-Radikale zu generieren. Die direkte Reaktion des Ozons wird verringert, bei gleichzeitig hoher Produktion von OH-Radikalen. Bei einer geringeren Ozondosis steigt $T_{OH/O3}$ scheinbar an. Wegen der Überlappung des Fehlerbalkens kann jedoch keine eindeutige Aussage gemacht werden. Wenn verschiedene Versuche miteinander verglichen werden, muss folglich darauf geachtet werden, dass die gleiche Ozondosis gewählt wird.

4.1.4.2 Änderung der Verdünnung

In diesem Kapitel wird untersucht, welchen Einfluss die versuchsbedingte Verdünnung des Klarlaufs auf die Konstante der Ozonreaktion hat. In den Batchversuchen werden normalerweise 400 mL Klarlauf mit 100 mL Ozonstammlösung vermischt. Dadurch ergibt sich eine Verdünnung des Wassers von 4:5. Im folgenden Versuch ist das Ausgangswasser im Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Danach wird eine Verdünnungsreihe mit einer Verdünnung von jeweils 4:5 hergestellt und die einzelnen Proben werden charakterisiert. Abbildung 4.11 zeigt den Einfluss der Verdünnung auf die Reaktionskonstanten der Ozonreaktion. Dabei sind sowohl die Verdünnung als auch die Reaktionskonstante auf den Versuch mit der höchsten DOC-Konzentration bezogen.

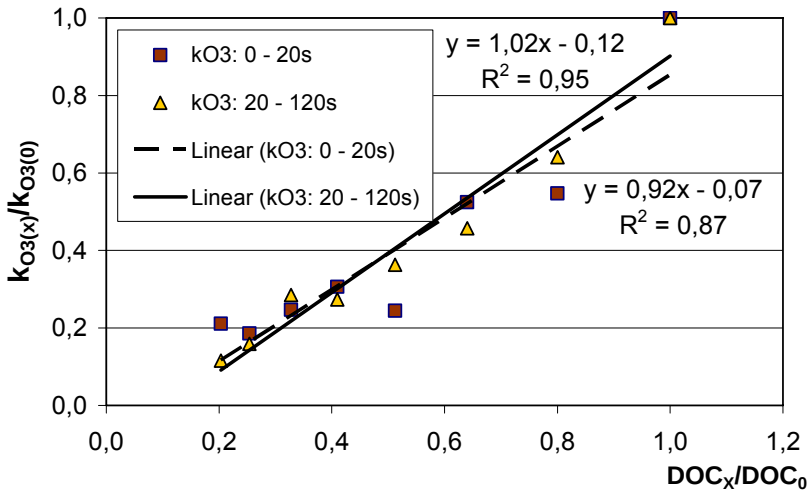


Abbildung 4.11: Bezogene Reaktionskonstante k_{O3} über der Verdünnung für den ersten und zweiten Bereich. ($k_{O3,1\text{-}1}$= 0,057 s^{-1}; $k_{O3,1\text{-}2}$=0,019 s^{-1}; Ausgangswasser: DOC_0=12,4 mg/L; TIC_0=44,3 mg/L; pH=8; T=20°C, pCBA=0,25 mg/L)

Mit steigender Verdünnung sinken die Reaktionskonstanten in der ersten und in der zweiten Reaktionsphase. Die Ergebnisse zeigen, dass man mit einer gewissen Unsicherheit die Verdünnung der Proben mit der Formel: 1/Verdünnung (z.B. 4/5) multipliziert mit der Steigung der jeweiligen Regressionsgeraden herausrechnen kann. Bei zum Teil schwankenden Werten ergeben sich Regressionsgeraden von 0,92 in der ersten und 1,02 in der zweiten Reaktionsphase mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,87 bzw. 0,95. Grund dafür ist die

einheitliche pCBA Konzentration von 0,25 mg/L in allen Batchversuchen, die mit steigender Verdünnung einen steigenden Einfluss auf die Gesamtreaktion hat. Diese wird von der Konzentration an DOC und TIC dominiert. Die Berechnung des jeweiligen Scavengings, ausgedrückt als Produkt aus Konzentration und Reaktionskonstante 2. Ordnung für die Reaktion mit OH-Radikalen[1] kann dies veranschaulichen. Der Anteil der pCBA am Scavenging von DOC und TIC steigt von 3,1 % im unverdünnten Ansatz auf 15,2 % im achtfach verdünnten Ansatz. Folglich müsste in weiteren Versuchen auch die Konzentration der pCBA berücksichtigt werden. Allerdings ist die Verdünnungsreihe dann durch die Detektionsgrenze von pCBA (4 µg/L) beschränkt.

4.1.4.3 Änderung der pCBA Konzentration

para-Chlorbenzoesäure wird dem Ausgangswasser zugegeben, um indirekt die OH-Radikalkonzentration zu messen. Dabei soll die Reaktion nicht beeinflusst werden. Da bei der Reaktion von Ozon mit Kläranlagenablauf vergleichsweise viele OH-Radikale gebildet werden, müssen aber teilweise pCBA Konzentrationen bis zu 0,5 mg/L eingesetzt werden, so dass ein Einfluss der zugegebenen pCBA auf die Reaktion möglich ist. Im Folgenden wird untersucht, inwiefern die Zugabe von pCBA die Ozonreaktion beeinflusst. Abbildung 4.12 zeigt die Änderung der Konstante erster Ordnung der Ozonreaktion bei pCBA Konzentrationen von 0 bis 1,1 mg/L.

Durch eine steigende Zugabe von pCBA werden die Reaktionskonstanten erster Ordnung der Ozonreaktion in beiden Reaktionsphasen beeinflusst. Der berechnete Anteil des pCBA Scavenging am Scavenging von DOC und TIC steigt auf 6,3 %, bzw. 12,7 % und 24,1 % bei einer Zugabe von 0,29 mg/L, 0,57 mg/L und 1,12 mg/L pCBA. Dabei wird die Ausgangsreaktionskonstante in der ersten (zweiten) Reaktionsphase von 0,015 s^{-1} (0,0035 s^{-1}) um 27 %, 34 % bzw. 83 % (16 %, 35 %, bzw. 71 %) gesteigert. Folglich wird durch die Zugabe von pCBA die Ozonreaktion beschleunigt und sollte möglichst gering gehalten werden. Da die OH• Produktion zum Teil sehr hoch ist, müssen Konzentrationen zwischen 0,25 und 0,5 mg/L pCBA zugesetzt werden, um die OH• Reaktion erfassen zu können. Unter diesen Umständen ist die angegebene Reaktionskonstante in der ersten Reaktionsphase um 27 % bzw. 34 % größer als die tatsächliche Reaktionskonstante. Um

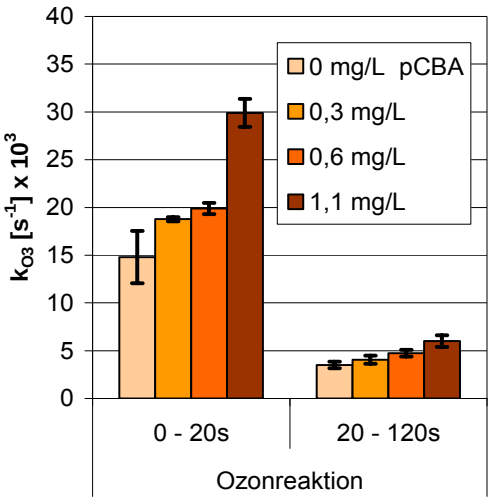


Abbildung 4.12: Entwicklung von k_{O3} in Abhängigkeit von der pCBA Konzentration (Biostab. MBR Permeat, DOC=6,8 mg/L, TIC=39,0 mg/L, pH=8, T=20°C)

[1] Reaktionskonstante pCBA : k_{OH} = 5,2 x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ [Hoigné & Bader 1979]
DOC: k_{OH} = 2,5 x 10^4 $Lmg^{-1}s^{-1}$ [Hoigné 1997]
TIC: k_{OH} = 8,5 x 10^6 $M^{-1}s^{-1}$ [Buxton et al. 1988]

dennoch die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurde innerhalb einer Versuchsreihe stets die gleiche Konzentration an pCBA zugegeben.

4.1.5 Untersuchung der Reproduzierbarkeit

Zur Feststellung der Reproduzierbarkeit ist der Batchversuch sechsmal mit Klarlauf der Kläranlage Ruhleben durchgeführt worden. Um die Reaktion zu verzögern, wurde die Temperatur auf 5°C eingestellt. Die Ozonstammlösung wurde am Anfang bereitgestellt und die Versuche hintereinander mit derselben Ozonstammlösung durchgeführt. Die Ergebnisse für k_{O3} und R_{ct} sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

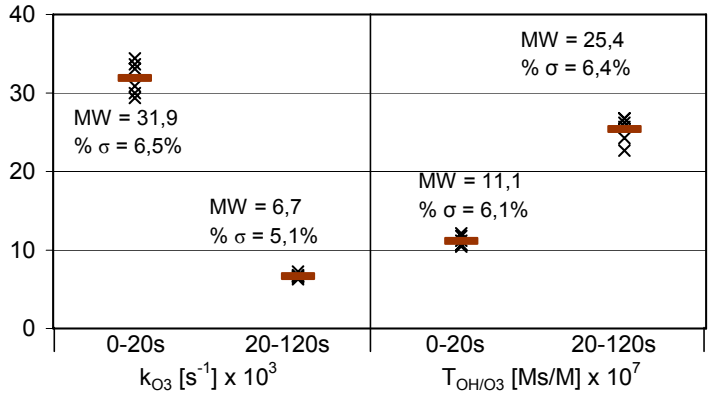


Abbildung 4.13: k_{O3} und $T_{OH/O3}$ Werte von 6 nacheinander durchgeführten Versuchen (pCBA ini = 0,5 mg/L, DOC = 12,4 mg/L, TIC = 59 mg/L T = 5°C, pH=8).

Für die Ozonreaktion in den ersten 20 s ergibt sich eine durchschnittliche Reaktionskonstante von 3,2 x 10^{-2} s^{-1}. Zur Darstellung der Schwankungsbreite wurden die Ergebnisse der Standardabweichung σ auf den Mittelwert bezogen. In diesem Fall ergibt sich eine bezogene Standardabweichung von maximal 6,5 %. Die Abweichungen korrelieren bis auf eine Probe mit der Ozonanfangskonzentration. Bei der Entnahme von Wasser aus der Ozonstammlösung sinkt das Volumen der Lösung in der Anreicherungseinheit, die über eine Fritte mit dem Ozon-Sauerstoffgemisch begast wird. Je weniger Wasser in der Anreicherungseinheit vorliegt, desto höher sind die ermittelten Ozonkonzentrationen. Hier wurde ein Anstieg von 14,1 auf 14,8 mg/L verzeichnet. Je größer die Anfangsozonkonzentration, desto kleiner wird k_{O3}. Die Ozonreaktion in der zweiten Phase und die Umwandlung von Ozon in OH• zeigen unabhängig von der Ozondosis eine ähnliche bezogene Standardabweichung.

Ungenauigkeiten ergeben sich bei der Ozonanreicherung, der Messung der Ozonkonzentration bei sehr hohen Konzentrationen, der Ozonüberführung in den Reaktor und der zeitgenauen Probenahme mit dem Dispenser. Auch nach Anreicherungszeiten von mehr als 2 Stunden konnte nicht immer die gleiche Ozonkonzentration in der Ozonstammlösung erreicht werden. Um ein Optimum zu erreichen wurde für jeden Versuch eine Versuchsreihe durchgeführt und die Ergebnisse nur innerhalb der Versuchsreiche miteinander verglichen. Die Versuche wurden mit Ausnahme von umfangreichen Versuchsreihen doppelt durchgeführt.

4.1.6 Folgerungen

Die Ozon- und OH-Radikalreaktionen von Kläranlagenablauf können mit einem Quench Flow System und einem einfachen Batchtest von 0,35 s bis hin zu mehreren Minuten verfolgt werden. Entscheidend sind die ersten 0,35 bis 30 Reaktionssekunden, in denen eine hohe Ozonzehrung, verbunden mit der Produktion von OH-Radikalen in Konzentrationen von bis zu 0,2 nM, stattfindet. Diese liegt um mehr als zwei Größenordnungen über den gemessenen OH• Konzentrationen bei weitergehenden Oxidationsverfahren (AOP) bei der Oxidation von natürlichen Wässern mit UV/H_2O_2 bzw. Ozon/H_2O_2. Da der R_{ct}-Wert in dieser Zeit nicht konstant ist, kann das R_{ct}-Konzept für die Beschreibung der Ozon- und OH-Radikalreaktion nicht angewendet werden. Stattdessen wird hier die Transformationseffizienz von Ozon in OH-Radikale eingeführt. Damit wird die Umwandlung von Ozon in OH-Radikale beschrieben. Kombiniert mit der Konstante erster Ordnung der Ozonreaktion kann dadurch die Ozon und OH-Radikalreaktion in zwei Reaktionsphasen von 0-20 s und 20-120 s charakterisiert werden. Diese Werte sind von der Ozondosis, der Verdünnung und von der dosierten pCBA-Konzentration abhängig. Bei konstanten Bedingungen sind die Ergebnisse jedoch reproduzierbar.

4.2 Einfluss von Ozon auf organische Wasserinhaltsstoffe

Ziel der Oxidation mit Ozon ist nicht die Mineralisierung der organischen Stoffe, sondern deren Umwandlung. Mit einem minimalen Einsatz von Ozon soll die biologische Verfügbarkeit auf ein Maximum gebracht werden. Persistente organische synthetische Einzelstoffe oder deren Metabolite, die danach nicht in einer biologisch verfügbaren Form vorliegen, sollen wenigstens verändert vorliegen, so dass von ihnen keine nachteilige Wirkung auf die Umwelt ausgehen kann. In diesem Kapitel wird die Veränderung der organischen Matrix durch die Ozonung mit Hilfe der Summenparameter DOC, $SAK_{254,436}$, CSB, BSB_5, der Molekülgrößenverteilung, der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle und der biologischen Verfügbarkeit untersucht. Danach wird mit Hilfe von Berechnungen und Messungen die Entfernung von persistenten Einzelstoffen dargestellt.

4.2.1 Summenparameter

Veränderung von DOC und $SAK_{254,436}$

Abbildung 4.14 zeigt den Einfluss eines steigenden Ozoneintrags auf die Parameter DOC, SAK_{254} und SAK_{436} des MBR-Permeats. Die Ergebnisse basieren auf der Auswertung von 10 verschiedenen Versuchsreihen, die innerhalb eines halben Jahres an zwei verschiedenen Semi-Batchreaktoren durchgeführt worden sind.

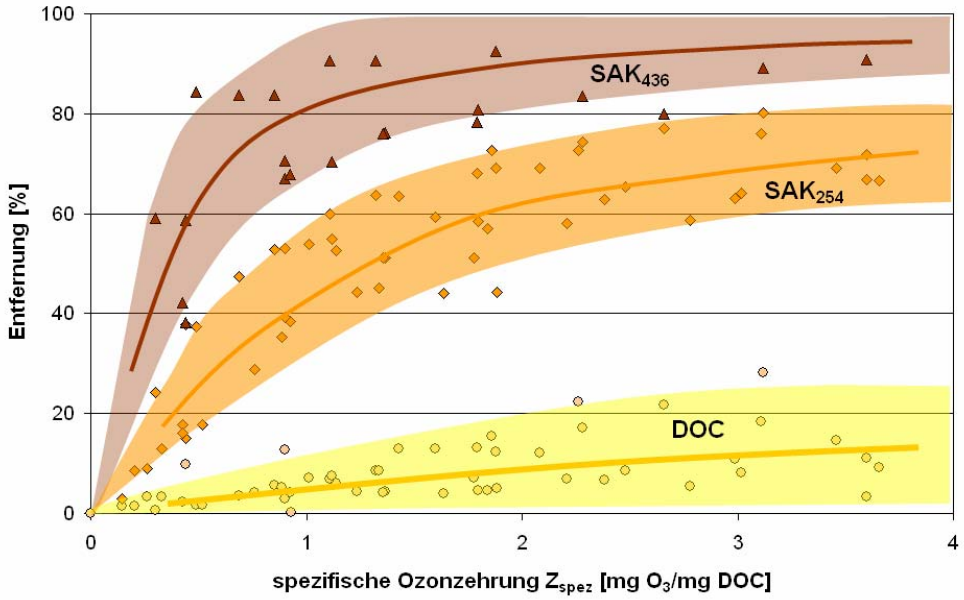


Abbildung 4.14: Entwicklung von SAK_{436}, SAK_{254} und DOC über die spezifische Ozonzehrung, Vergleich verschiedener Versuche für MBR Permeat (2001/2002) pH=8, T=20°C.

Spezifische Ozonzehrungen um 1 mg/mg entfernen die Gelbfärbung bei 436 nm fast vollständig. Gleichzeitig findet eine Aufspaltung aromatischer Systeme durch Ozon statt, wie die Verminderung des SAK_{254} zeigt. Währenddessen sinkt der DOC vergleichsweise wenig. Bei einer spezifischen Ozonzehrung von 2 mg O_3/mg DOC_0 sind hier durchschnittlich 10 % des Ausgangs DOC mineralisiert worden. In einigen Fällen liegt dieser Wert bei 5 %, in

anderen bei fast 20 %. Dies ist von der unterschiedlichen Zusammensetzung der Wässer mit unterschiedlichem TIC und DOC, der Nutzung zweier unterschiedlicher Semi-Batchreaktoren und unterschiedlichen Zugaskonzentrationen abhängig. Der größere Reaktor mit einem Volumen von 5 L zeigte aufgrund der Alterung der Messzellen in den Ozonzu- und Abgasmessgeräten zu geringe Messwerte an. Damit sind die wirklichen Ozonzehrungen höher. Dies wurde bei den weiteren Versuchen berücksichtigt. Die DOC-Mineralisierung ist auch vom Reaktortyp abhängig. Bei Versuchen an einer Pilotanlage mit zweistufiger Blasensäule zeigte sich keine DOC Mineralisierung bei einem spezifischen Ozoneintrag von 2. Die Werte stiegen sogar zunächst an. Dieser Anstieg ist auf die Umwandlung von partikulären zu gelösten organischen Kohlenstoff bei geringen Ozoneinträgen zurückzuführen, da der Klarlauf nicht vorbehandelt war. Versuche mit dem gleichen Ausgangswasser an der gleichen Anlage waren aber sehr gut reproduzierbar.

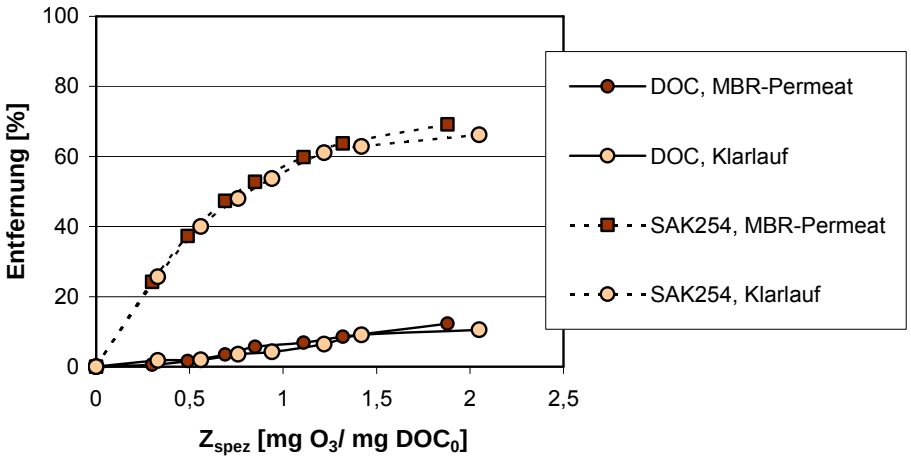


Abbildung 4.15: Entwicklung von SAK_{254} und DOC in Klarlauf und MBR Permeat (MBR: DOC = 12,9 mg/L, TIC = 49,3 mg/L; Klarlauf: DOC = 13,5 mg/L, TIC = 48,3 mg/L, je pH = 8, T = 20°C)

In Abbildung 4.15 ist die Entwicklung von DOC und SAK über die spezifische Ozonzehrung für den Klarlauf Ruhleben und das MBR-Permeat dargestellt. Die Versuche wurden am selben Tag unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Entfernung von DOC und SAK über die Ozonzehrung ist praktisch identisch in beiden Wässern. Die Ozonung von Klarlauf ist mit der Ozonung des MBR-Permeats vergleichbar, wenn der DOC und der TIC eine ähnliche Konzentration aufweisen.

Drewes [1997] zeigte in seinen Untersuchungen praktisch identische Entfernungsgrade beim DOC. Für einen Klarlauf aus der Kläranlage Ruhleben mit einem DOC von 13,5 mg/L werden entsprechend seiner Arbeit bei einer Ozonzehrung von 27 mg/L (Z_{spez}= 2 mg/mg DOC_0) ca. 10 % des DOC mineralisiert, 65 % der UV Absorption bei 254 nm reduziert und ca. 95 % der Gelbfärbung entfärbt. Seine Ergebnisse passen zu den hier dargestellten Daten. Die verbesserte Entfärbung kann damit begründet werden, dass die verursachenden chromophoren Gruppen sich eher an den Randbereichen der Moleküle befinden und damit für das Ozon besser zugänglich sind, als im Kernbereich der Moleküle liegende aromatische

Systeme. Galapate et al. [2001] zeigen wie auch hier ermittelt, dass bei geringen Ozoneinträgen nur ein kleiner Teil des DOC mineralisiert wird, der Großteil der Veränderungen hingegen struktureller Natur ist. Diese Veränderung wird im nächsten Abschnitt durch die Entwicklung von BSB_5 und CSB genauer betrachtet.

Entwicklung von CSB und BSB_5

Abbildung 4.16 stellt die auf die Anfangswerte bezogene Entwicklung von BSB_5 und CSB dar. Mit steigender Ozonzehrung steigt der BSB_5 von 3,8 mg/L auf Werte um 6,5 mg/L bei Z_{spez}= 1,3 mg/mg DOC_0, dabei findet jedoch erst ab Z_{spez} von 1 mg/mg DOC_0 ein deutlicher Anstieg des BSB_5 statt. Insgesamt sind die Werte für den BSB_5 sehr niedrig, sie liegen alle im unteren Messbereich der Methode.

Der CSB sinkt mit steigendem Ozoneintrag. Der Ausgangs CSB von 46,5 mg/L wird bei einer spezifischen Ozonzehrung von 1,3 mg/mg DOC_0 auf 36,5 mg/L reduziert. Daraus ergibt sich ein Bedarf von 1,5 mg Ozon pro mg entfernter CSB. Dieser Wert ist verglichen mit industriellen Abwässern oder Deponiesickerwässern, bei denen Werte bis über 3 normal sind, sehr gering [Kampmann 2003]. Das Verhältnis von BSB_5/CSB steigt im untersuchten Bereich von 0,08 auf 0,18. Dies ist ein Hinweis auf eine verbesserte biologische Abbaubarkeit des DOC nach der Ozonung.

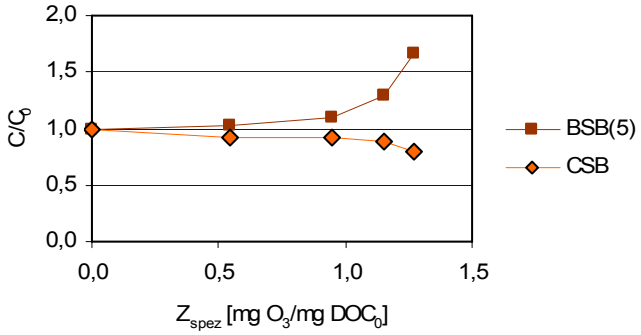


Abbildung 4.16: Bezogene Entwicklung von BSB_5 und CSB über der spezifischen Ozonzehrung ($BSB_{5,0}$= 3,8 mg/L, CSB_0= 46,5 mg/L, DOC_0 = 12,1 mg/L; TIC_0 = 52 mg/L, pH =8, T= 20°C)

4.2.2 Veränderung der Molekülgrößenverteilung

Größenausschlusschromatographie

Mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie kann man die strukturelle Veränderung der Molekülgrößenverteilung und der UV-Absorption bei der Oxidation verfolgen. In Abbildung 4.17 sind diese für ein MBR Permeat dargestellt. Die Chromatogramme sind mit Hilfe von Polyethylenstandards bekannter Molmassen kalibriert. Im Chromatogramm des unbehandelten Klarlaufs Z_{spez}= 0 mg/mg DOC_0 sieht man eine Größenverteilung, wie sie auch für Oberflächengewässer üblich ist, allerdings ohne den Polysaccharidpeak. Nach Laabs [2004] wird dieser bei der Ultrafiltration in Membran Bioreaktoren zurückgehalten.

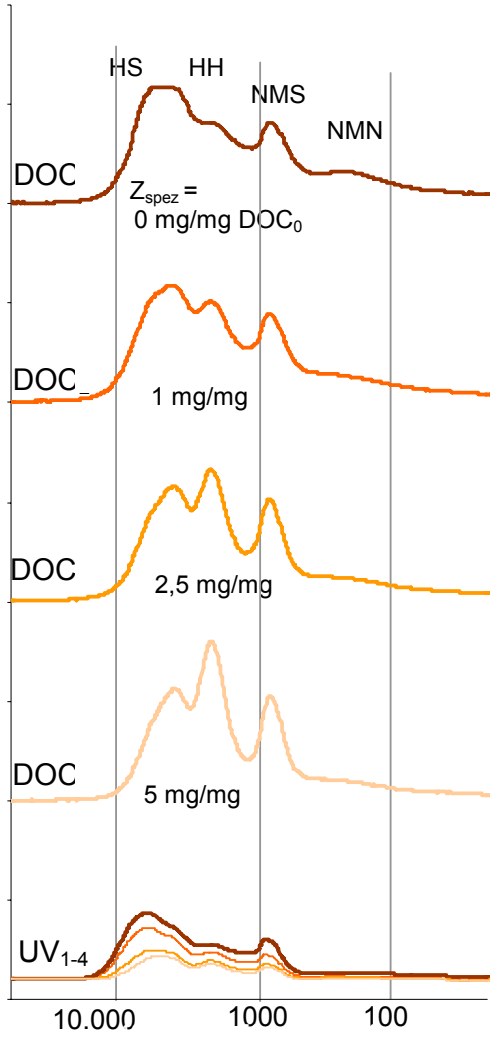


Abbildung 4.17: Entwicklung der Molekülgrößenverteilung bei der Ozonung mittels LC-OCD für DOC und UV (DOC_o= 11,8 mg/L, SAK_{254}=30,7 m^{-1}, TIC= 51 mg/L, pH=8,2) (HS: Huminsäuren, HH: Huminstoffhydrolysate, NMS: Niedermolekulare Säuren, NMN: Niedermolekulare Neutralstoffe)

Mit steigender Ozonzehrung findet eine Verschiebung innerhalb der Chromatogramme statt. Die Gesamtfläche verändert sich jedoch nur geringfügig. Der Huminstoffpeak (HS) wird abgeflacht. Stattdessen bilden sich die Peaks der Huminstoffhydrolysate (HH) und niedermolekularen Säuren (NMS) aus, die mit steigendem Ozoneintrag wachsen. Ein Teil der niedermolekularen neutralen Verbindungen (NMN) wird ebenfalls oxidiert, wird polarer und erscheint im Säurepeak. Es zeigt sich folglich, dass die Oxidationsprodukte eine geringere Molekülgröße als die Ausgangsmoleküle aufweisen und polarer werden. Gleichzeitig findet nur eine geringe Mineralisierung statt.

Die hier dargestellten Ozonzehrungen bis zu Z_{spez}= 5 mg/mg DOC_0 sind Extrembeispiele. Sie zeigen aber die Entwicklung beispielhaft. Bei noch höheren Dosierungen verringert sich der Säurepeak und der Hydrolysatepeak, die Oxidationsprodukte werden folglich mineralisiert.

Im UV-Diagramm ist zu erkennen, dass das Ausgangspermeat eine UV-Aktivität im Bereich des Huminstoffpeaks und der niedermolekularen Säuren aufweist. Die UV-Aktivität im Bereich der niedermolekularen Säuren zeigt, dass hier auch aromatische Systeme eluieren, die normalerweise nicht zu den NMS gezählt werden können (Nicht-ideale Chromatographie). Die Huminstoffhydrolysate treten nicht deutlich hervor. Die niedermolekularen neutralen Verbindungen zeigen keine UV-Aktivität. Mit steigender Ozonzehrung sinkt die UV-Absorption über das gesamte Molekülgrößenspektrum hinweg. Die UV Absorption im Huminstoffpeak und im Säurepeak nehmen vergleichsweise stärker ab, so dass sich im UV-Spektrum der Hydrolysatepeak bei höheren Ozonzehrungen herausbildet.

Ultrafiltration mit Membranen definierter Trenngrenzen

Die Fraktionierung in Verbindungen der Molmassen < 1000, 1000 – 3000, 3000 – 10000 und > 10000 g/Mol mit Hilfe von Ultrafiltrationsmembranen bestätigt die Veränderungen, die bereits mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie gezeigt worden sind. Der Anteil der Fraktion < 1000 g/Mol steigt durch die Ozonung bei einer spezifischen Ozonzehrung von 2,1 mg/mg von 35,4 % auf 49,9 %, wohingegen die Fraktion von 3000 – 10.000 g/Mol von 24 % auf 15,9 % verringert wird. Wegen der geringen DOC-Konzentration von 0,4 mg/L der Fraktion > 10.000 g/Mol im Ausgangswasser und der Unsicherheiten bei der DOC-Messung (~0,2 mg/L) kann die Entwicklung dieser Fraktion nicht gut verfolgt werden (Anhang, Abbildung 7.4).

4.2.3 Veränderung der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle

Die Oxidationsprodukte der Ozonung sind kleiner und polarer. Dadurch können die Moleküle besser in die Poren diffundieren, werden aber durch den polaren Charakter schlechter sorbiert. In Abbildung 4.18 sind Adsorptionsisothermen nach unterschiedlichen Ozonzehrungen dargestellt.

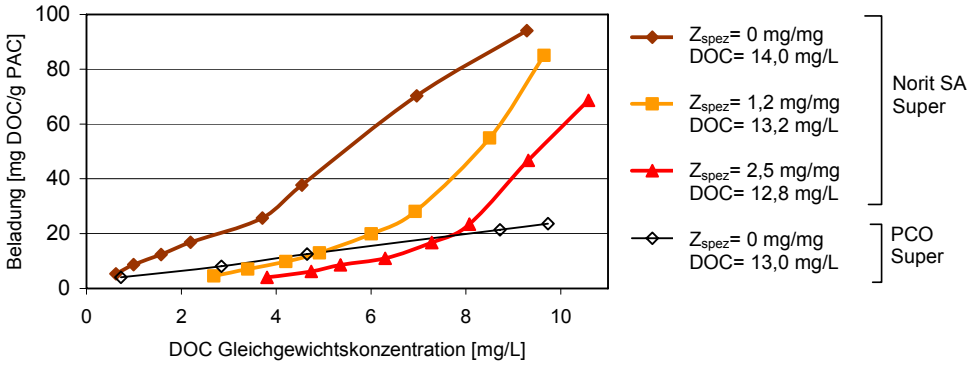


Abbildung 4.18: Veränderung der Adsoprtionsisothermen durch die Ozonung an Norit SA Super. Vergleich mit der A-Kohle PCO Super (pH = 8, T= 20°C).

Durch die Ozonung werden die Sorptionseigenschaften verschlechtert. Vor allem der nichtadsorbierbare DOC steigt nach einer Ozonzehrung von 1,2 bzw. 2,5 mg/mg von 0,7 mg/L auf 2,7 mg/L bzw. 3,8 mg/L. Gleichzeitig nimmt der maximal adsorbierbare Anteil ab. Die Isothermen nach der Oxidation zeigen eine ausgeprägte konkave Krümmung. Dieser Effekt ist aus der konkurrierenden Sorption bekannt und zeigt, dass sich die Adsorption eines organischen Anteils deutlich verschlechtert, wobei gleichzeitig noch gut adsorbierbare Substanzen vorhanden sind [Sontheimer et al. 1985]. Durch die Ozonung kommt es zu einer Teilmineralisierung, so dass der DOC geringfügig abnimmt. In den meisten Veröffentlichungen wird bestätigt, dass die Ozonung zu einer Verschlechterung der Sorption führt [Drewes 1997, Sontheimer 1985, Völker & Sontheimer 1988]. Bei manchen Versuchen führen geringe Ozonkonzentrationen jedoch zu einer Verbesserung der Sorption [Faust & Aly 1987]. Dafür machten die Autoren die spezifischen Eigenschaften der Aktivkohle sowie die Verkleinerung der Molekülgröße verantwortlich.

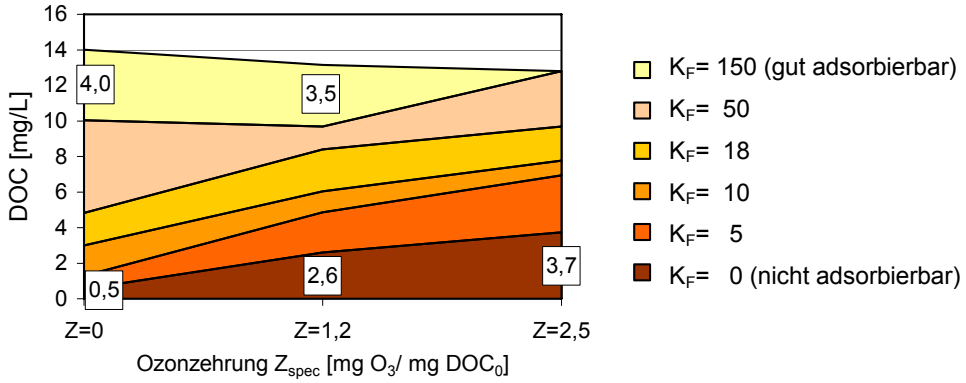


Abbildung 4.19: Auswertung der Isothermen mit Hilfe von ADSA

Für die gezeigten Isothermen wurde eine Adsorptionsanalyse mit Hilfe des Programmes ADSA durchgeführt. Abbildung 4.19 stellt die Ergebnisse graphisch dar.

Der angegebene Satz an K_F-Werten ergab den geringsten Fehler von 0,81 % bei der Anpassung. Der trinkwasserrelevante Anteil mit einem K_F-Wert< 10, der bei der Trinkwasseraufbereitung durch Aktivkohle nicht entfernt werden kann, steigt durch eine Oxidation bei einer Ozonzehrung von Z_{spez} =2,5 mg/mg DOC_0 von 21 % auf 60 %. Gleichzeitig sinkt der sehr gut adsorbierbare Anteil. Drewes [1997] bezeichnet einen Anteil von 50 – 77 % des Klarlaufs Ruhleben mit einem K_F-Wert < 10 an der Aktivkohle PCO Super als trinkwasserrelevant, der bereits bei geringen Ozonzehrungen auf 100 % steigt. Grund dafür ist die Nutzung einer anderen Aktivkohle. Die Aktivkohle auf Kokosbasis PCO Super hat eine deutlich schlechtere Affinität zu der organischen Matrix des Kläranlagenablaufs als die A-Kohle SA Super, die aus Torf als Ausgangsmaterial hergestellt wird (Abbildung 4.18). Des Weiteren wurde als Ausgangswasser für die Versuche MBR Permeat verwendet, bei dem die hochmolekulare Fraktion der Polysaccharide bereits abgetrennt ist. Diese Fraktion kann einen negativen Einfluss auf die Sorption haben, indem sie Oberfläche der Aktivkohle belegt und somit die Sorption in die Poren behindert.

Folglich verschlechtern sich die Sorptionseigenschaften organischer Verbindungen durch eine Ozonung. Dies kann mit dem polareren Charakter der Oxidationsprodukte erklärt werden. Gegebenenfalls bietet dies Vorteile für einen weitergehenden Aufbereitungsprozess. Soll zum Beispiel durch eine spezifische Sorption an Sorbentien die Phosphatkonzentration im Klarlauf reduziert werden, könnte eine Verschlechterung der Sorption organischer Verbindungen durch eine Verminderung der konkurrierenden Sorption die Phosphatsorption verbessern. Dies muss im Einzelfall nachgewiesen werden.

4.2.4 Veränderung der biologischen Verfügbarkeit

Bisher konnte mit Hilfe der Summenparameter gezeigt werden, dass durch die Ozonung eine starke Veränderung der organischen Matrix auftritt, die direkte Entfernung organischer Verbindungen aber vergleichsweise gering ist. Im Folgenden wird mit Hilfe eines Abbautests nach DIN EN ISO 9888 (Zahn-Wellens-Test) gezeigt, wie sich die biologische Verfügbarkeit

von Kläranlagenablauf DOC mit steigendem Ozoneintrag entwickelt. Abbildung 4.20 stellt den auf den DOC_0 bezogenen DOC Abbau nach der Ozonung und der biologischen Behandlung sowie die Differenzkurve über der spezifischen Ozonzehrung dar.

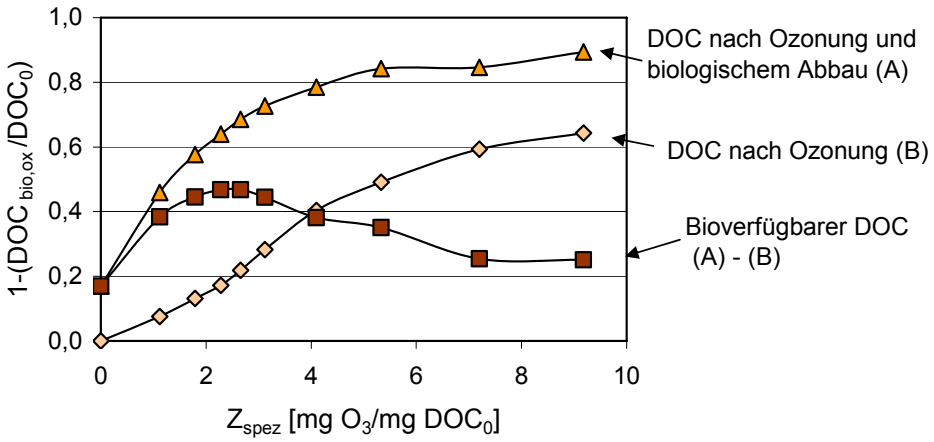


Abbildung 4.20: Entwicklung der DOC Mineralisierung und der biologischen Abbaubarkeit über der spezifischen Ozonzehrung von MBR-Permeat (DOC_0= 11,8 mg/L, TIC= 51 mg/L)

Es zeigt sich, dass sehr hohe spezifische Ozonzehrungen von 9 mg/mg DOC_0 notwendig sind, um mehr als 60 % der organischen Verbindungen im vorliegenden Permeat oxidativ zu mineralisieren. Eine Behandlung mit Ozon und einem folgenden biologischen Abbau führt zu einer insgesamt verbesserten DOC-Entfernung. In diesem Fall reicht eine spezifische Ozonzehrung von 2 – 2,5 mg/mg DOC_0, um ebenfalls 60 % des DOCs zu mineralisieren. Die Differenz der Kurven A (Ozonung und biologischer Abbau) und B (DOC nach Ozonung) ergibt den biologisch abbaubaren DOC Anteil. Bei einem Z_{spez}= 2,5 mg/mg DOC_0 ist dieser Anteil maximal. Wird etwas weniger Ozon eingesetzt, so ist der Wirkungsgrad besser, es wird pro eingesetzter Menge an Ozon eine größere Menge biologisch verfügbarer Verbindungen produziert. Die absolute DOC Entfernung reduziert sich aber entsprechend. Soll die DOC Entfernung über 60 % hinaus erhöht werden, so muss entsprechend mehr Ozon eingesetzt werden. Dabei sinkt der Wirkungsgrad, weil bereits vorliegende, biologisch abbaubare Substanzen weiter aufoxidiert werden (Sekundäroxidation). Effektiver wäre dies in einer mehrstufigen Anlage, in der die Ozonung und der biologische Abbau mit Hilfe eines SBR (sequencing batch reactor) oder einer Ozonung im Bypass wiederholt werden. Dies ist aber bei geringen DOC Belastungen und hohen Volumenströmen, wie sie im Klarlauf kommunaler Kläranlagen vorkommen, praktisch nicht möglich.

Versuche mit konventionellem Kläranlagenablauf der Kläranlage Ruhleben zeigen prinzipiell den gleichen Verlauf. In den durchgeführten Versuchen mit einem DOC_0 von 13,6 mg/L ist der Klarlauf DOC schon ohne Oxidation zu über 30 % biologisch abbaubar. Eine maximale Umwandlung in BDOC liegt hier schon bei spezifischen Ozonzehrungen von ca. 1,5 mg/mg DOC_0 vor [Schlüpmann 2002]. Ernst [2000] hat vergleichbare Versuche mit aufkonzentrierten Retentaten aus der Nanofiltration von biologisch behandelten Kläranlagenabläufen durchgeführt. Eine maximale Menge an biologisch verfügbarer Substanz ergibt sich dabei bei

einer Ozonzehrung Z_{spez} = 1,75. Jochimsen [1997] erreicht eine maximale Umwandlung in biologisch abbaubare Produkte bei der Ozonung von Gerbereiabwässern für Z_{spez} = 2-3. Die ermittelten Werte für Kläranlagenablauf und das MBR Permeat liegen folglich im Bereich der Literaturangaben. Eine verbesserte DOC Entfernung in dieser Kombination muss mit den Kosten für die Bereitstellung von höheren Ozondosen abgewogen werden.

In Abbildung 4.21 sind die LC-OCD Chromatogramme für unbehandeltes und nach einer Ozonung biologisch behandeltes MBR Permeat dargestellt. Zum Vergleich ist ein Chromatogramm von Berliner Leitungswasser herangezogen. Wie in Abbildung 4.17 dargestellt, verschiebt sich die Molekülgrößenverteilung während der Ozonung hin zu kleineren Molekülen, so dass sich vor allem Hydrolysate und niedermolekulare Säuren bilden. Diese sind gut biologisch abbaubar, denn das Chromatogramm nach Ozonung und biologischen Abbau in Batchtests zeigt einen ähnlichen qualitativen Verlauf wie das Ausgangswasser. Es findet eine DOC Reduktion über das gesamte Molekülgrößenspektrum statt.

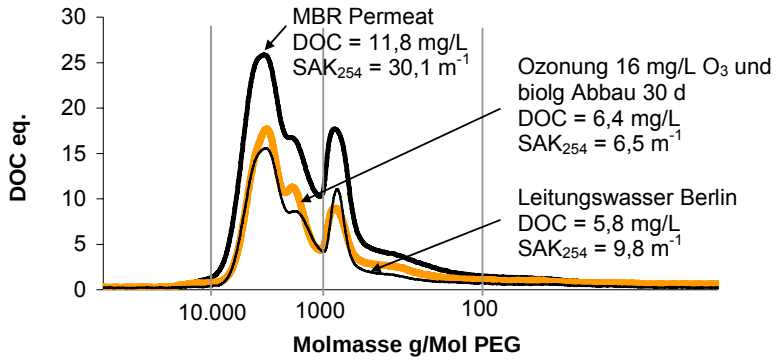


Abbildung 4.21: LC-OCD Chromatogramme von MBR Permeat, ozoniertem und biologisch behandeltem Permeat und Leitungswasser

Im Vergleich zu Berliner Leitungswasser zeigt sich eine hohe qualitative Ähnlichkeit in der Molekülgrößenverteilung. Im Bereich der Huminsäuren, der Hydrolysate und der niedermolekularen Stoffe ist die DOC Konzentration des behandelten Klarlaufs jedoch höher als im Leitungswasser. Unterschiede ergeben sich auch im aromatischen Charakter. Nach Ozonung und biologischer Behandlung wird die Ausgangsaromatizität von 2,5 Lmg^{-1} m^{-1} auf 1,0 $Lmg^{-1}m^{-1}$ gesenkt. Das Leitungswasser hat in diesem Fall eine Aromatizität von 1,7 $Lmg^{-1}m^{-1}$ und liegt deutlich über dem behandelten Permeat. Nach der hier durchgeführten aeroben biologischen Behandlung wird folglich der aromatische Charakter in ozoniertem Wasser nicht wieder in den Bereich des Leitungswassers zurückgebildet. Ein weiterer biologischer Abbau kann jedoch die Aromatizität erhöhen, da hierbei vor allem nicht UV-aktiver DOC abgebaut wird [Grünheid et al. 2005].

4.2.5 Einzelstoffe

Ziel der Ozonung von Kläranlagenabläufen ist insbesondere die Verringerung von persistenten Einzelstoffen, die in der Kläranlage nicht ausreichend entfernt werden und in Oberflächengewässern und zum Teil auch in Grundwässern nachgewiesen worden sind [Heberer

2002]. Mit Hilfe von Ozon und OH-Radikalen sollen diese so verändert werden, dass sie im Vorfluter biologisch abgebaut werden können. Das Mindestziel ist eine oxidative Umwandlung der Verbindungen. Im Folgenden werden zunächst die Reaktionen ausgewählter Einzelstoffe während der Ozonung durch Berechnungen abgeschätzt. Danach werden mit einer ausgewählten Verbindung (Iopromid) Versuche durchgeführt und untersucht, inwiefern die berechneten Daten auch in der Praxis Bedeutung haben.

4.2.5.1 Abschätzung der Oxidation persistenter organischer Stoffe

Huber [2003] hat Reaktionskonstanten ausgewählter Einzelstoffe für die Reaktion mit Ozon und OH-Radikalen bestimmt. Diese sind in Tabelle 2.2 auf Seite 16 dargestellt. Mit Hilfe der ermittelten Ozon- und der OH-Radikalexposition kann nach Gleichung 2.21 die Entfernung dieser Verbindungen berechnet werden. Dies wird in Abbildung 4.22 für Berliner Klarlauf bei einer Ozondosis von 4 mg/L gezeigt. Basis für die Versuche sind die OH-Radikal- und Ozonexpositionen, die aus den Daten in Abbildung 4.2 auf Seite 40 berechnet worden sind. Um die Ergebnisse anschaulicher darstellen zu können, sind die Berechnungen in zwei Diagramme aufgeteilt. In Abbildung 4.22 **A** ist der berechnete Verlauf logarithmisch für Verbindungen mit hohen Reaktionskonstanten mit Ozon $k_{O3} >> 10^4\ M^{-1}s^{-1}$ und in **B** entsprechend mit niedrigen Reaktionskonstanten $k_{O3} << 10^4\ M^{-1}s^{-1}$ nicht logarithmisch dargestellt.

Es wird deutlich, dass Verbindungen mit hohen Reaktionskonstanten bei geringen Ozondosen schon nach wenigen Reaktionssekunden über mehrere Größenordnungen entfernt werden. Diese Verbindungen besitzen Gruppen wie Doppelbindungen (Carbamazepin), dissoziiert vorliegende Amine (Diclofenac, Sulfamethoxazol) oder Phenole (17α-Ethinylestradiol), die sehr schnell mit Ozon reagieren. Die Reaktion mit OH-Radikalen kann vernachlässigt werden. Verbindungen wie Diatrizoat, Iopromid, Clofibrinsäure, Diazepam, Ibuprofen und Bezafibrat, die keine funktionellen Gruppen haben, die mit Ozon direkt und schnell reagieren, müssen durch OH-Radikale oxidiert werden. Dieser Prozess ist sehr viel langsamer. Eine Ozondosis von 4,0 mg/L ist hier ungenügend, so dass nur Entfernungsraten von 8 % (Diatrizoat) bis maximal 60 % (Bezafibrat) erwartet werden können.

Für eine weitere Oxidation dieser Substanzen sind folglich höhere Ozonkonzentrationen mit der Bildung von entsprechend mehr OH-Radikalen notwendig. In Abbildung 4.23 sind die Berechnungen für eine Ozondosis von 11 mg/L für die Verbindungen mit einer geringen Reaktivität ($k_{O3} << 10^4\ M^{-1}s^{-1}$) mit Ozon gezeigt, da die übrigen schon bei geringeren Ozondosen vollständig entfernt werden. Ausgangsbasis ist die Ozon- und OH-Radikalreaktion für Berliner MBR Permeat wie in Abbildung 4.1 auf Seite 39 dargestellt.

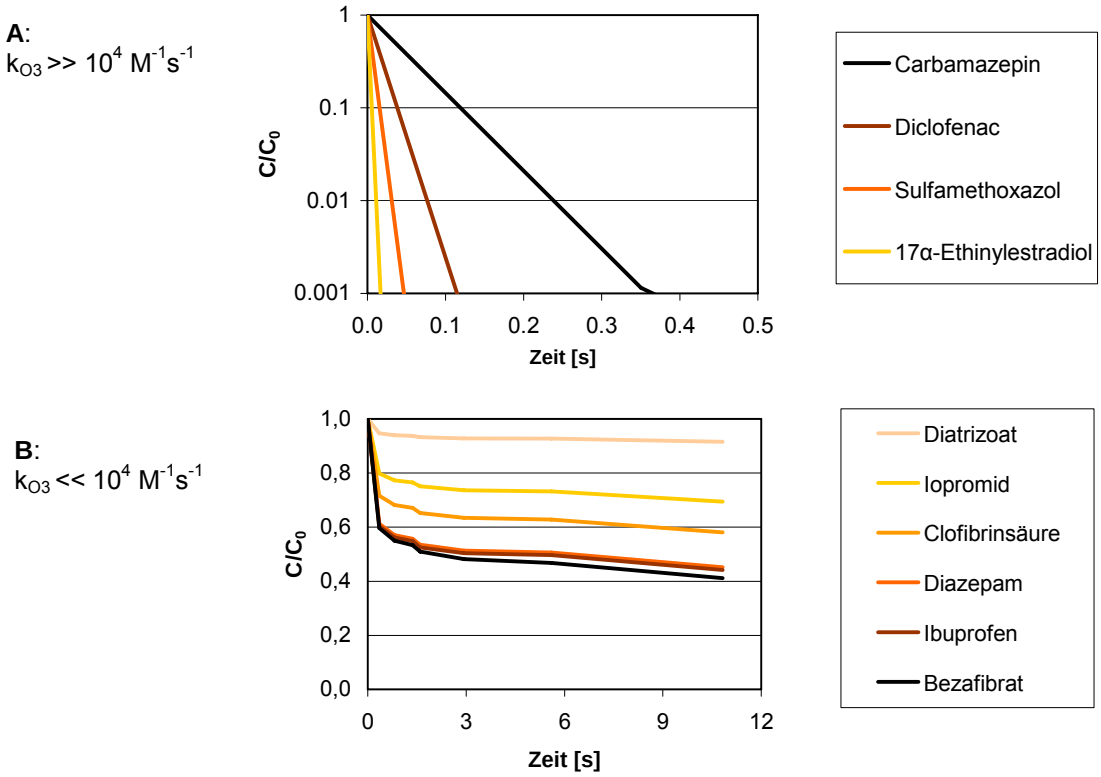


Abbildung 4.22: Berechnete Abnahme der Ausgangskonzentration im Batchtest bei einer Ozondosis von 4 mg/L in den ersten Reaktionssekunden für Verbindungen mit **A** einer hohen Reaktivität mit Ozon (k_{O3}>> 10^4 $M^{-1}s^{-1}$) und **B** einer geringen Reaktivität mit Ozon (k_{O3}<< 10^4 $M^{-1}s^{-1}$). (Klarlauf Berlin: DOC_0 = 8,5 mg/L, TIC = 38,5 mg/L, pH = 8, T = 20°C), Die Reihenfolge in der Legende entspricht der Reihenfolge der Kurven.

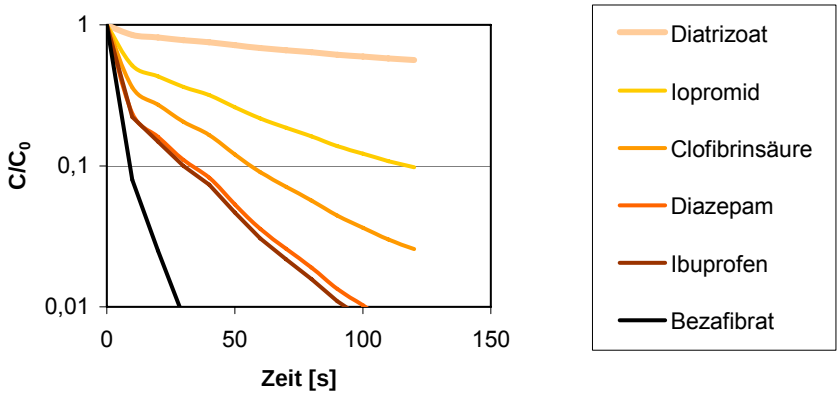


Abbildung 4.23: Berechnete Konzentrationsverläufe im Batchtest für Verbindungen mit einer geringen Reaktivität mit Ozon bei einer Ozondosis von 11 mg/L in Berliner MBR Permeat (DOC_0 = 11,4 mg/L; TIC = 60 mg/L, pH = 8, T = 15°C).

Mit einer Ozondosis von 11 mg/L können Bezafibrat, Ibuprofen und Diazepam um zwei Größenordnungen reduziert werden. Die Konzentrationen des Röntgenkontrastmittels Iopromid und die Clofibrinsäure werden um mehr als eine Größenordnung reduziert. Die Konzentration an Diatrizoat wird hingegen nur um die Hälfte verringert. Die Entfernung ist weitgehend unabhängig von der Ozonexposition. Wird nur die OH-Radikalreaktion betrachtet und damit die Reaktion berechnet, dann sind die berechneten Kurvenverläufe praktisch identisch mit den Verläufen in Abbildung 4.23. Nur Bezafibrat mit einer Reaktionskonstante zweiter Ordnung mit Ozon von 590 $M^{-1}s^{-1}$ würde deutlich langsamer reduziert werden. Die berechnete Kurve ist dann identisch mit der Abnahme von Ibuprofen.

Da die Abnahme nur über 120 s dargestellt ist und zu diesem Zeitpunkt aber noch 2,7 mg/L Ozon gelöst vorliegen, wird die Konzentration bei einer Ozondosis von 11 mg/L noch weiter abnehmen. Die OH-Radikalmesssubstanz pCBA ist nach 120 s aufgebraucht. Somit sind keine Aussagen über die weitere Produktion von OH-Radikalen möglich.

Die CQFS-Versuche erlauben eine sehr genaue Auflösung der Reaktion in den ersten Reaktionssekunden, dafür ist die applizierbare Ozondosis auf 4 mg/L beschränkt. In den Batchversuchen können die Ozondosen erhöht werden, hier ist die Auflösung der Ozonexposition in den ersten 20 Reaktionssekunden jedoch unbefriedigend. Die Konzentrationsverläufe aus Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23 sind zwar hier nicht praktisch verifiziert, sie können jedoch als sehr gute Richtwerte für ein effizientes Analysenprogramm genutzt werden. Buffle et al. [2005a] haben für das CQFS bei geringen Ozonkonzentrationen die gute Übertragbarkeit von berechneten und tatsächlich analysierten Konzentrationen untersucht. Für den Klarlauf Opfikon konnten sie eine sehr gute Übereinstimmung bei der Ozonung von Carbamazepin zeigen. Huber et al. [2003] haben gezeigt, dass die verwendeten Reaktionskonstanten auch praktisch einsetzbar sind. Einzig für Iopromid zeigte sich eine bessere Entfernung in der Praxis als in den Berechnungen. Für diese Abweichung konnten sie keine Gründe angeben.

4.2.5.2 Einfluss auf persistente Einzelstoffe

Iopromid zeigt in den Berechnungen in Abschnitt 4.2.5.1 eine sehr schlechte Oxidierbarkeit. Es reagiert kaum mit Ozon und hat ebenfalls eine vergleichsweise niedrige Reaktionskonstante für die Reaktion mit OH-Radikalen. Wenn der Prozess auf die Entfernung von Iopromid ausgelegt ist, dann kann entsprechend den Ergebnissen aus der Literatur (Huber et al. 2003, Ternes et al. 2003) davon ausgegangen werden, dass fast alle Mikroverunreinigungen, darunter Pharmaka und endokrin wirksame Verbindungen unter die Detektionsgrenze bzw. um mehrere Größenordnungen reduziert werden. Als einzige Verbindungen verbleiben weitere Röntgenkontrastmittel, wie z.B. Diatrizoat, das noch geringere Reaktionskonstanten mit OH-Radikalen als Iopromid aufweist.

Um praktische Messergebnisse zu erhalten, ist Berliner MBR Permeat mit Iopromid dotiert worden und ein Semi-Batchversuch durchgeführt worden. Die Entwicklung von DOC, AOI und Iopromid Konzentration über der spezifischen Ozonzehrung ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Die Ergebnisse aus dem Semi-Batchansatz zeigen, dass sich Iopromid gut reduzieren lässt. Bei Z_{spez} = 2,2 mg/mg DOC_0 sind fast 80 % des Iopromids nicht mehr nachweisbar. Dabei werden allerdings nur 10 % des DOC mineralisiert. Der Summen-

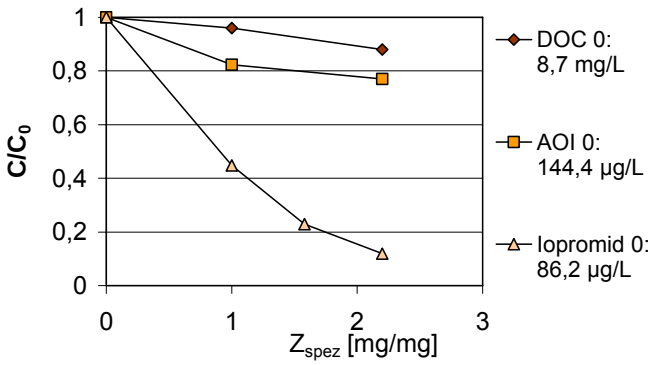


Abbildung 4.24: Bezogene DOC, AOI und Iopromid Reduktion über den Ozoneintrag für dotiertes MBR Permeat (TIC = 50 mg/L, pH = 8, T= 20°C)

parameter adsorbierbares organisches Iod (AOI) ist im gleichen Zeitraum um 20 % gesunken. Folglich findet nur eine geringe Entfernung von organisch gebundenem Iod aus dem System statt. Das Iopromid wird offensichtlich nicht mineralisiert, sondern nur umgewandelt. Bei der Analytik des AOI findet bei pH 2 eine Sorption an Aktivkohle statt. Da durch die Oxidation die organischen Verbindungen noch polarer werden, kann man davon ausgehen, dass die Adsorbierbarkeit mit steigendem Ozoneintrag nachlässt. Folglich kann der sinkende AOI auch durch eine schlechtere Erfassung der organischen Verbindungen während der Analytik verursacht sein.

Die entstehenden Reaktionsprodukte von Iopromid können durch genauere Untersuchungen ermittelt werden. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass der Angriff durch OH-Radikale zunächst auf die organischen Seitenketten erfolgt, die den iodierten Ring sterisch schützen. Wegen der Vielzahl von organischen Verbindungen und den entsprechend vielfältigen Oxidationsprodukten ist die Bestimmung der Reaktionsprodukte aber nicht umfassend sondern nur beispielhaft möglich. Für verschiedene Verbindungen wie Atrazin [Gottschalk 1997, Acero et al. 2000], MTBE [Acero et al. 2001], Carbamazepin und Diclofenac [McDowell et al. 2003] sowie 17α- Ethinylestradiol [Huber et al. 2004] sind bereits eine Vielzahl von Oxidationsprodukten identifiziert.

4.2.5.3 Übertragbarkeit der Berechnungen mit Daten aus dem Batchversuch mit dem tatsächlichen Abbau im Batchversuch und in der Pilotanlage

In diesem Abschnitt wird untersucht, inwiefern die Berechnungen der Abnahme von Einzelstoffen im Klarlauf mit Hilfe der Reaktionskonstanten aus der Literatur und der im Batchversuch ermittelten Ozon- und OH-Radikalexposition mit der tatsächlichen Entfernung im Batchtest und der Blasensäule einer Pilotanlage vergleichbar sind. Die Pilotanlage wurde mit einer Ozondosis von 20 mg/L betrieben, um vor allem die Röntgenkontrastmittel zu oxidieren. Da im Batchtest die Ozondosis auf 10 – 14 mg/L beschränkt ist, wurde ein zweistufiger Batchtest vorbereitet. Deshalb wurde der Braunschweiger Klarlauf einmal direkt im Batchtest behandelt und einmal mit einer Ozonzehrung von 10 mg/L Ozon im Semi-Batchansatz vorozoniert und danach der Batchtest durchgeführt. In Abbildung 4.25 ist der

Verlauf der Ozon- und pCBA- Konzentration aus dem Batchversuch von Braunschweiger Klarlauf mit und ohne Vorozonung dargestellt.

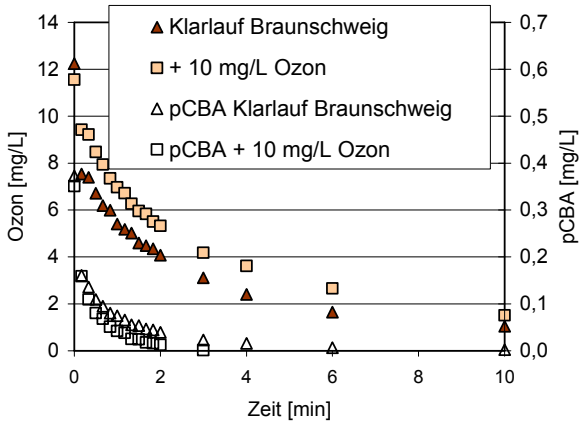


Abbildung 4.25: Entwicklung von Ozon und pCBA Konzentration für den Klarlauf Braunschweig mit und ohne Vorozonung (DOC_0 = 10,1 mg/L, $DOC_{0,+10\ mg/L\ O3}$ = 9,5 mg/L, TIC = 37,7 mg/L, pH= 7,8, T= 15°C).

Durch eine Vorozonung wird die Ozonreaktion in den ersten Reaktionssekunden verlangsamt. Während der weiteren Reaktion verlaufen die Ozonkonzentrationen von ozoniertem und nicht ozoniertem Klarlauf parallel. Mit Hilfe dieser kinetischen Daten lässt sich nach Gleichung 2.25 die prozentuale Entfernung von organischen Einzelstoffen abschätzen. Dies ist allerdings nur soweit möglich wie pCBA vorliegt.

Um eine gewisse Vergleichbarkeit zwischen Batchversuch und Pilotanlage zu gewährleisten, wurde an der Pilotanlage nur die 2. Blasensäule verwendet. In dieser fließt der Wasserstrom parallel mit dem Gasstrom. Ein Wasservolumen von 2 m³ Klarlauf wurde in einem entsprechenden Tank vorgelegt und durch die Pilotanlage gepumpt, wobei nur in der zweiten Säule das Ozon/Sauerstoffgemisch eingeblasen wurde. Nach Durchlauf von 1 m³ Klarlauf zur Spülung wurde die erste Probe genommen und das restliche Wasservolumen aufgefangen. Dieses wurde erneut in die Pilotanlage gepumpt und ozoniert. Die Ozonkonzentration wurde so eingestellt, dass pro m³ Wasser in jedem Durchgang 10 g Ozon eingeblasen werden. In Tabelle 4.2 wird die prozentuale Entfernung von Iopromid und Diatrizoat, die mit Hilfe der kinetischen Daten berechnet wurde, mit den gemessenen Konzentrationen vor und nach dem Batchversuch sowie während der Ozonung in der Pilotanlage verglichen.

In allen Fällen sind die berechneten und gemessenen Entfernungsraten in der gleichen Größenordnung, jedoch liegen die berechneten Daten für die Entfernung für Iopromid und Diatrizoat über der tatsächlich gemessenen Entfernungsleistung in dem Batchtest und in der Pilotanlage. Die Abweichungen sind für Iopromid im Batchtest gering, da hier bereits in den Berechnungen die Konzentration um drei Größenordnungen reduziert wird. Bei einer Konzentration von 14,4 µg/L Iopromid im verdünnten Batchansatz wird die Detektionsgrenze von 0,1 µg/L [Schittko 2003] in der Matrix von Kläranlagenablauf erreicht. Beim Diatrizoat liegen die gemessenen entfernten Anteile im Batchtest und in der Pilotanlage um 22 % bis

Tabelle 4.2: Berechnete und gemessene prozentuale Entfernung von Iopromid und Diatrizoat in Batchtests und in einer Pilotanlage. Dargestellt ist die jeweilige Entfernung im Ausgangswasser und nach einer Vorbehandlung mit 10 mg/L Ozon.

	Iopromid			Diatrizoat		
	Berechnet Batch*	Gemessen Batch**	Gemessen Pilot***	Berechnet Batch*	Gemessen Batch**	Gemessen Pilot***
Ozonung 10 mg/L	n.d.	96%	72%	97%	45%	53%
Ozonung 10 mg/L + Vorozonung	n.d.	n.d.	n.d.	90%	70%	40%

Bedingungen: * Daten aus dem Batchtest nach Abbildung 4.25 von 0-120s

** Probe vor und nach dem Batchtest unter Berücksichtigung der Verdünnung

*** Probe vom Ausgangswasser und nach dem ersten und zweiten Durchgang

n.d. nicht detektierbar

50 % unter den Berechnungen. Diese Ergebnisse zeigen, dass mit Hilfe der Berechnungen die Entfernung von Einzelstoffen bei der Ozonung von Kläranlagenablauf grob abgeschätzt werden kann, die direkte Übertragung der Ergebnisse auf die Entfernungsleistung einer Pilotanlage aber nicht möglich ist.

Es wurde erwartet, dass die Entfernungen aufgrund der Berechnungen eine schlechtere Reduktion als die tatsächlich gemessenen Werte ergibt. Dafür spricht, dass im Batchtest die Entfernung von Einzelstoffen nur berechnet werden kann, wenn die OH-Radikalexposition verfolgt werden kann. Dies ist hier bis zu 180 s hin möglich. Zu diesem Zeitpunkt ist aber noch eine Ozonkonzentration von 3,1 mg/L bzw. 4,2 mg/L im vorozonierten Batchversuch vorhanden, so dass ein weiterer oxidativer Abbau erfolgt, der nicht in die Berechnungen eingeht. Die Arbeit von Huber et al. [2003] zeigt darüber hinaus, dass bei der praktischen Umsetzung der ermittelten Reaktionskonstanten in Leitungswasser deutlich zu geringe Entfernungsraten für Iopromid vorhergesagt wurden. Tatsächlich ist dies im Kläranlagenablauf aber nicht der Fall.

Die Gründe für die deutlich schlechtere Reduktion in der Praxis verglichen mit den berechneten Reduktionen sind noch nicht geklärt. In einer weiteren Arbeit von Huber et al. [2005] wurde versucht, mit Hilfe eines internen Tracers die OH-Radikalexposition während der Ozonung von Kläranlagenablauf in einer ähnlichen Pilotanlage zu ermitteln und damit die Entfernung von anderen Mikroverunreinigungen zu berechnen. Obwohl der Tracer im gleichen System genutzt wurde, waren die berechneten Verminderungen bis zu 30 % höher als die tatsächlich gemessenen Werte. Als Gründe werden eher Reaktionen des Ozons mit Partikeln als Probleme im Stoffübergang Gas-flüssig hervorgehoben.

In Rahmen des PilotoxProjektes [Pilotox 2005] wurden an einer baugleichen Pilotanlage an der Kläranlage Ruhleben der Kläranlagenablauf oxidativ behandelt und die Reduktion von Einzelstoffen aus der medizinischen Therapie, die Desinfektionsleistung, die Bromatbildung und die Toxizität der Reaktionsprodukte untersucht. Bei einer spezifischen Ozonzehrung

Z_{spez} von 0,5 mg O_3/ mg DOC wurden die Konzentrationen an Carbamazepin, Diclofenac und 17α-Ethinylestradiol unter die Nachweisgrenze reduziert. Das Röntgenkontrastmittel Diatrizoat wurde dabei im Vergleich zur Ausgangskonzentration um 18 % (± 12) und Iopromid um 33 % (± 11) reduziert. Die Konzentrationen an Ibuprofen und Bezafibrat wurden um 40 % (± 18) bzw. um 63 % (± 20) gesenkt. In Abbildung 4.22 ist die berechnete Abnahme dieser Verbindungen bei einem Z_{spez} von 0,57 mg O_3/ mg DOC_0 dargestellt für das gleiche Ausgangswasser dargestellt. In diesem Fall passen die berechneten Ergebnisse sehr gut zu den Werten aus dem PilotoxProjekt.

4.2.6 Folgerungen

Durch die Ozonung findet eine strukturelle Veränderung der organischen Verbindungen statt. Die organischen Moleküle werden kleiner und polarer, Doppelbindungen und aromatische Strukturen werden aufgebrochen und die biologische Verfügbarkeit steigt. Am Beispiel von Messungen des iodorganischen Röntgenkontrastmittels Iopromid und dem Summenparameter AOI konnte gezeigt werden, dass dieser Einzelstoff bei spezifischen Ozonzehrungen von 2 mg/mg DOC_0 gut oxidiert werden kann. Die geringe Reduktion des Summenparameters für iodorganische Verbindungen AOI zeigt aber, dass diese Verbindungen zum größten Teil umgewandelt, aber nur geringfügig reduziert werden. Generell werden die organischen Einzelstoffe in Abhängigkeit ihrer Reaktivität mit molekularem Ozon entfernt. Verbindungen mit Doppelbindungen, Phenolgruppen oder dissoziiert vorliegenden Aminen werden praktisch unmittelbar nach der Ozondosierung entfernt. Dagegen werden Verbindungen, die nur mit OH-Radikalen reagieren, vergleichsweise langsam oxidativ umgewandelt und sind in den meisten Fällen nur nach spezifischen Ozonzehrungen von 1-2 mg/mg DOC_0 vollständig entfernbar. Allerdings stützen sich diese Ergebnisse auf Berechnungen. Für Iopromid und Diatrizoat wurden diese Berechnungen mit gemessenen Ergebnissen aus einem Batchtest und einer Pilotanlage verglichen. Generell zeigten die gemessenen Werte eine deutlich schlechtere Entfernbarkeit als die berechneten Werte. Als Ursache dafür kann nach Huber et al. [2005] der Stoffübergang gas-flüssig ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher sind reaktorspezifische Unterschiede sowie der Einfluss von Partikeln, die die Reaktion von Ozon mit Einzelstoffen verzögern können. Um dies zu belegen, müssten Wässer mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen vorgelegt werden und die Versuche durchgeführt werden.

4.3 Prozessrelevante Parameter

In diesem Abschnitt wird gezeigt, in welchem Maße die Parameter DOC, TIC, Temperatur und pH-Wert die Ozonreaktion beeinflussen und wie durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid der Prozess gesteuert werden kann. Zur Charakterisierung werden Batchtests durchgeführt und die k_{O3} und $T_{OH/O3}$-Werte herangezogen.

4.3.1 Tages- und Wochengang Kläranlage Ruhleben

Bei einem Einsatz einer Ozonanlage am Ablauf einer Kläranlage wird diese kontinuierlich betrieben. Ändert sich die Wasserqualität im Ablauf, muss eine Anpassung der Ozondosis erfolgen. Abbildung 4.26 stellt die Entwicklung der Reaktionskonstante erster Ordnung für die Ozonreaktion k_{O3} und den $T_{OH/O3}$-Wert in den zwei beobachteten Reaktionsphasen für 2 Stunden Mischproben im Tagesgang von Mittwoch den 14. auf Donnerstag den 15. April 2004 dar.

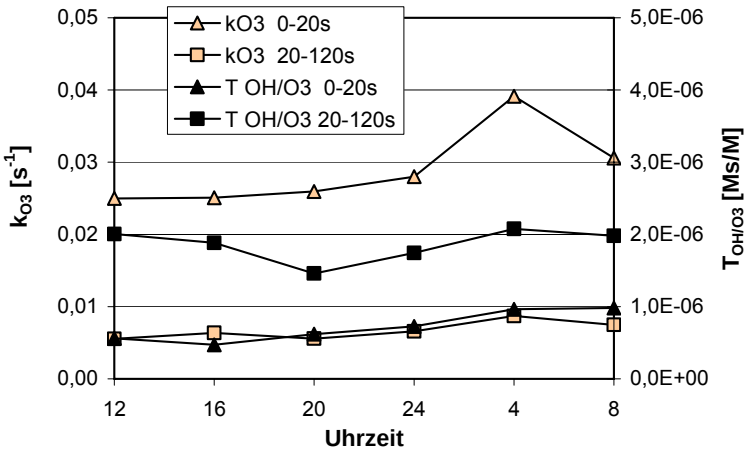


Abbildung 4.26: Entwicklung von k_{O3} und $T_{OH/O3}$ über einen Tag hinweg (2 Stunden Mischproben) Klarlauf Ruhleben (T= 5°C, pH = 8).

Bis auf einen erhöhten Wert bei 4 Uhr verlaufen die Ozonreaktionen sehr ähnlich. k_{O3} liegt in der ersten Reaktionsphase zwischen 0,025 s^{-1} und 0,04 s^{-1}. In der zweiten Reaktionsphase ist sie geringer bei 0,006 s^{-1} bis 0,009 s^{-1}. Für die 4 Uhr Probe ergibt sich ein k_{O3} von 0,04 s^{-1} in der ersten Reaktionsphase. Dieser Wert ist vergleichsweise hoch. Dies ist schwer zu erklären, da der DOC und der TIC in allen Wasserproben sehr konstant bei 12,5 ± 0,2 mg/L DOC und 55,0 ± 0,5 mg/L TIC liegen und pH sowie Temperatur eingestellt sind. Die $T_{OH/O3}$ - Werte verlaufen sehr gleichmäßig und liegen zwischen 1,5 bis 2,1 x 10^{-6} Ms/M in der ersten und 0,5 bis 1,0 x 10^{-6} Ms/M in der zweiten Reaktionsphase. Abbildung 4.27 zeigt die entsprechende Entwicklung von Tagesmischproben im Zeitraum vom 16. bis zum 20. April 2004. Die DOC Werte liegen bei 13,3 ± 0,5 mg/L und die TIC Konzentrationen bei 58 ± 2 mg/L. Die Versuchsergebnisse zeigen sehr stabile Werte für k_{O3} und $T_{OH/O3}$. Für die erste Reaktionsphase liegt k_{O3} etwas über den ermittelten Werten des Tagesganges zwischen 0,03 und 0,035 s^{-1}. In der zweiten Reaktionsphase sind die Werte wiederum etwas tiefer als

die Werte im Tagesganges. Die $T_{OH/O3}$-Werte zeigen ebenfalls eine sehr hohe Konstanz über den untersuchten Zeitraum hinweg.

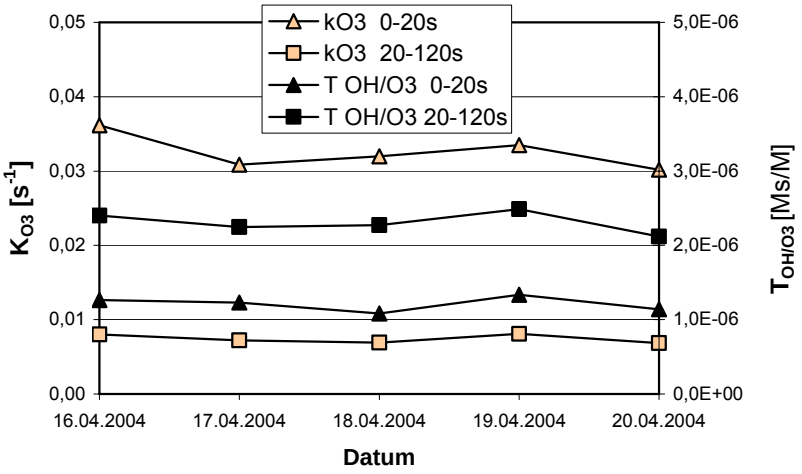


Abbildung 4.27: Entwicklung von k_{O3} und $T_{OH/O3}$ vom 16.04.04 bis zum 20.04.04 bei der Ozonung von Klarlauf Ruhleben.

In Anbetracht der sehr ähnlichen Ablaufwerte für DOC und TIC und den großen Volumenströmen mit einer entsprechenden Durchmischung in der Kläranlage Ruhleben kann man davon ausgehen, dass die Ozonung sehr konstant unter normalem Betriebsbedingungen betrieben werden kann. Kleinere Kläranlagen zeigen sicherlich nicht so konstante Ablaufwerte. Hier muss die Ozonung entsprechend gesteuert werden. Dies kann zum Beispiel über die Erfassung der Ozonkonzentration im Abgas erfolgen, z.B. könnte sobald Ozon im Abgas erfasst werden kann, die Zugaskonzentration reduziert werden.

4.3.2 Einfluss ausgewählter Wasserqualitätsparameter

Im Folgenden wird der Einfluss von DOC, TIC, Temperatur und pH genauer betrachtet. Dazu wurde das MBR Permeat biologisch in Bodensäulen vorbehandelt und jeweils nur ein Parameter geändert. Durch die unterschiedliche Vorbehandlung war das Ausgangswasser jedoch nicht in allen Fällen gleich. Wenn nicht anders angegeben liegt der DOC im unverdünnten Zustand bei 9,5 mg/L und der TIC bei 54,4 mg/L. Vor Versuchsbeginn wurde der pH auf 8 und die Temperatur auf 15°C eingestellt.

4.3.2.1 DOC

Wie aus Abbildung 4.28 hervorgeht, wird die Ozonreaktion in der ersten und in der zweiten Phase durch einen erhöhten DOC beschleunigt. k_{O3} liegt bei einem DOC nach der versuchsbedingten Verdünnung von 5,4 mg/L in der ersten Reaktionsphase bei 0,01 s^{-1} und steigt bei einer DOC Erhöhung auf 7,0 mg/L (+30 %) auf 0,014 s^{-1} was einer Steigerung von 36 % entspricht. Eine weitere Erhöhung des DOC auf 8,6 mg/L resultiert in einer Reaktionskonstante von 0,027 s^{-1}. Unter den Versuchsbedingungen ergibt sich eine durchschnittliche Reaktionskonstante k_{O3} in der ersten Reaktionsphase von 2,3 x 10^{-3} $Ls^{-1}mg^{-1}$ x DOC [mg/L]. In der zweiten Reaktionsphase kann die Beziehung mit k_{O3} = 9,5 x 10^{-4}

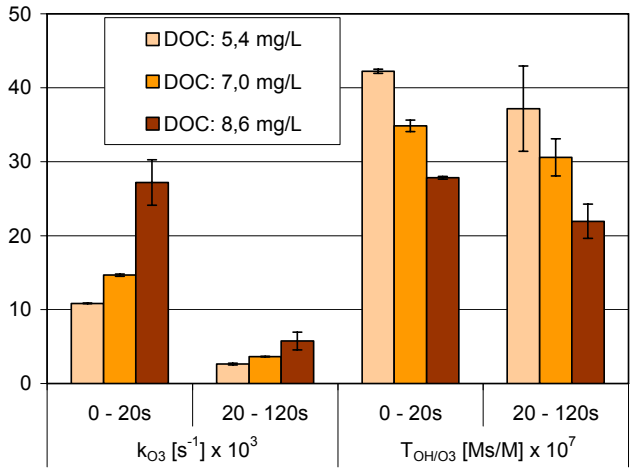


Abbildung 4.28: Einfluss unterschiedlicher DOC Konzentrationen auf k_{O3} und $T_{OH/O3}$.

$Ls^{-1}mg^{-1}$ x DOC [mg/L] beschrieben werden. Je höher der DOC ist, desto schlechter verläuft die Transformation von Ozon in OH-Radikale. Es reagieren mehr Ozonmoleküle direkt mit organischen Inhaltsstoffen, so dass für eine Transformation in OH-Radikale weniger Ozon verbleibt. Mit Hilfe der Formel $T_{OH/O3}$ = 2,36 x 10^{-5} $MsM^{-1}mgL^{-1}$ /DOC [mg/L] lässt sich in diesem Fall die Transformation in Abhängigkeit vom DOC beschreiben. In der zweiten Phase ist die Transformation etwas schlechter bei $T_{OH/O3}$ = 2,0 x 10^{-5} $M_{OH}sM^{-1}mgL^{-1}$ /DOC [mg/L]. Insgesamt fällt auf, dass die DOC Konzentration sich bei der Ozonabnahme und der Ozon-OH• Transformation sehr deutlich bemerkbar macht. Dies kann über das unterschiedliche Scavenging erklärt werden. TIC und DOC sind die Wasserinhaltsstoffe, die bei konstanter Temperatur und konstantem pH den größten Einfluss auf die Ozonreaktion haben. Aus der Konzentration von 41,0 mg/L TIC (nach der Verdünnung) ergibt sich bei pH 8 ein Scavenging S_{TIC} von 2,9 x 10^4 s^{-1}. Demgegenüber ist das Scavenging durch DOC in Abhängigkeit von der Konzentration um 4,6 bis 7,4 Mal größer (S_{DOC} = 1,35 – 2,16 x 10^5 s^{-1}), hat folglich auch einen entsprechend höheren Einfluss auf die Reaktion. Allerdings gelten diese Berechnungen nur für den Bereich, in dem die direkte Reaktion gegenüber der radikalischen Reaktion vernachlässigt werden kann. Dies ist in der ersten Reaktionsminute nicht der Fall.

4.3.2.2 TIC

Abbildung 4.29 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen an anorganischem Kohlenstoff auf die Ozonreaktion und die Transformation von Ozon in OH-Radikale. Der pH-Wert ist auf 8 eingestellt. Somit liegt der TIC fast ausschließlich als Hydrogencarbonat HCO_3^- vor. Eine Steigerung der TIC Konzentration von 19,4 mg/L auf 54,2 mg/L hat in dem untersuchten Wasser keinen Einfluss auf die Ozonreaktion,

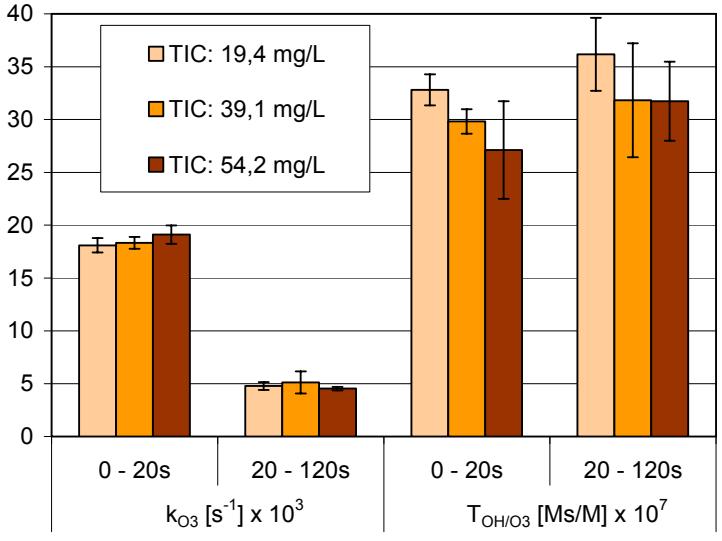


Abbildung 4.29: Einfluss unterschiedlicher TIC Konzentrationen auf k_{O3} und $T_{OH/O3}$.

weder in den ersten Reaktionssekunden, noch in der Phase zwischen 20 und 120 s. Die Fehlerbalken sind jeweils größer als die zu untersuchenden Tendenzen. Dies ist auch für die Transformation von Ozon in OH-Radikale der Fall. Die Mittelwerte zeigen aber in der Tendenz, dass sowohl in der ersten als auch in der zweiten Reaktionsphase die Transformation mit steigender TIC Konzentration schlechter wird. Bei einem TIC von 19,4 mg/L werden in der ersten Reaktionsphase pro verbrauchtem Ozonmolekül 3,3 x 10^{-6} Ms OH-Radikalexposition produziert. Eine Steigerung auf 54,2 mg/L TIC hat eine Absenkung der Transformation auf 2,7 x 10^{-6} Ms/M zur Folge. Die Erhöhung der TIC Konzentration um 180 % führt zur Absenkung der Transformationseffizienz um nur 17 %. Der Einfluss des TIC kann folglich in dieser Matrix als relativ gering eingestuft werden. Berechnungen bestätigen dies, da das Scavenging durch den DOC ca. 6 mal höher ist, als das Scavenging durch den TIC.

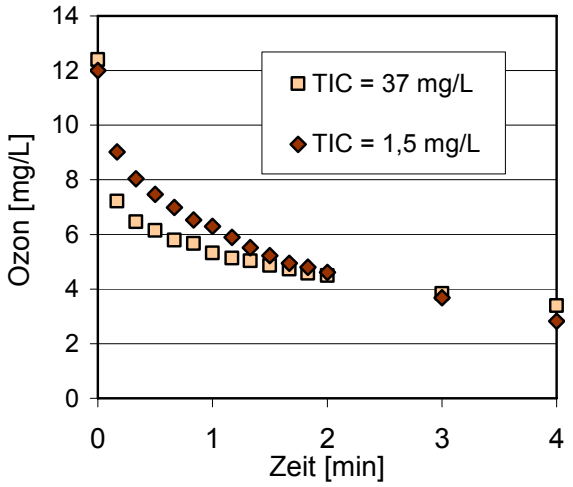


Abbildung 4.31: Ozonreaktion mit und ohne TIC in einem Fulvinsäureextrakt (DOC_0= 2,4 mg/L, pH 8, T= 20°C).

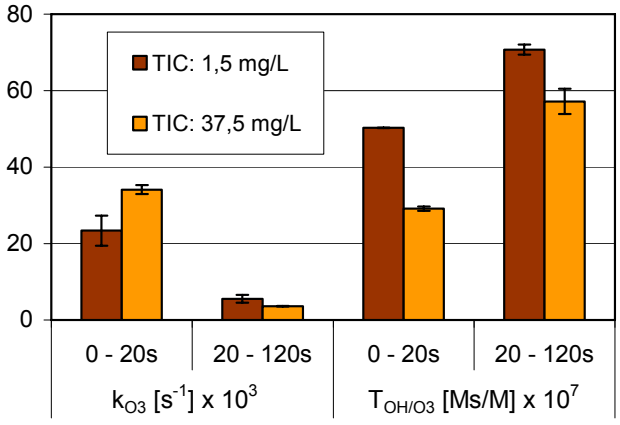


Abbildung 4.30: Charakterisierung der Reaktion aus Abbildung 4.31: Ozonreaktion mit und ohne TIC in einem Fulvinsäureextrakt (DOC0= 2,4 mg/L, pH 8, T= 20°C).

In Abbildung 4.31 ist der Verlauf der Ozonkonzentration in einem Fulvinsäureextrakt bei zwei unterschiedlichen TIC Konzentrationen von 1,5 und 37 mg/L dargestellt. Die Zugabe an $NaHCO_3$ hat eine Beschleunigung der Ozonreaktion in den ersten 20 s zur Folge. Danach wirkt sie stabilisierend auf die Reaktion. Die 1,5 mg/L TIC sind über die Luft eingetragen. pH und Temperatur sind jeweils auf pH 8 und 15°C eingestellt, wobei der pH im Ansatz mit 1,5 mg/L TIC mit 5 mM Boratpuffer eingestellt ist. Der Verlauf der pCBA-Konzentration über die Zeit ist in beiden Fällen sehr ähnlich. Bei einem geringeren TIC ist die pCBA Abnahme aufgrund des geringeren OH• Scavengings durch HCO_3^- etwas ausgeprägter (Daten im Anhang).

Die Charakterisierung der Reaktion ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Der Batchversuch mit einem TIC von 1,5 mg/L zeigt ein k_{O3} von 0,023 s^{-1} in der ersten und von 0,005 s^{-1} in der zweiten Reaktionsphase. Durch eine Zugabe von 37,5 mg/L TIC steigt die Reaktionskonstante des Ozon-

zerfalls in der ersten Phase auf 0,034 s^{-1} und sinkt in der zweiten Reaktionsphase auf 0,0035 s^{-1}. Wie in Abbildung 4.31 schon beschrieben spiegelt dies die Beschleunigung in der ersten Phase wieder, wohingegen die Reaktion in der zweiten Phase abgebremst wird. Dabei zeigt die Transformation von Ozon in OH-Radikale, dass in der ersten und in der zweiten Phase durch das zugegebene Hydrogenkarbonat OH-Radikale eingefangen werden. Dieser Effekt wird auch bei anderen, ähnlichen Versuchen in dieser Arbeit beobachtet. Trotzdem müssten weitere Versuche durchgeführt werden, um Einflüsse von Verunreinigungen sicher auszuschließen. In den Arbeiten von Hoigné & Bader [1977] wird bei der Beschreibung des Einflusses von anorganischen Kohlenstoff auf die Oxidation von Mikroverunreinigungen nur die zweite Halbwertszeit des Ozons betrachtet, in der die Ozonkonzentration von 50 % auf 25 % der Ozonanfangskonzentration sinkt. Hier zeigt sich der anorganische Kohlenstoff als Radikalfänger und verlangsamt die Reaktion.

Elovitz et al. [2000] zeigen mit steigender Dosierung von Hydrogencarbonat im Züricher Seewasser eine stetige Zunahme der Ozonexposition und eine Abnahme der OH-Radikalexposition so dass der R_{ct}-Wert sinkt. Diese Ergebnisse können hier auch bei geringeren DOC Konzentrationen und längeren Reaktionszeiten beobachtet werden. Für die Reaktion in den ersten Sekunden, die bei der Ozonung von Kläranlagenabläufen relevant ist, kann offensichtlich ein gewisser Anteil des Ozonverbrauchs auf die Reaktion mit anorganischem Kohlenstoff zurückgeführt werden. Wie dargestellt ist dies bei höheren DOC Konzentrationen vernachlässigbar.

4.3.2.3 pH-Wert

Bei höheren pH-Werten liegen mehr Hydroxidionen vor, die den Zerfall von molekularem Ozon anregen. Gleichzeitig verschiebt sich das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht von Hydrogencarbonat zum Carbonat, das sehr viel stärker als OH-Radikalfänger wirkt. Bei höherem pH-Wert liegen die organischen Verbindungen eher deprotoniert vor und können damit leichter von Ozon direkt angegriffen werden [Hoigné & Bader 1983b]. Abbildung 4.32 zeigt die Werte von k_{O3} und $T_{OH/O3}$ bei den pH-Werten, die für Kläranlagenabläufe üblich sind, von 7, 8 und 8,5. Höhere pH-Werte konnten nicht untersucht werden, da es zu Ausfällungen kam. Mit steigendem pH-Wert steigt auch die Reaktionskonstante erster Ordnung in den ersten Reaktionssekunden von 0,012 s^{-1} bei pH 7 auf 0,023 s^{-1} bzw. 0,024 s^{-1} bei pH

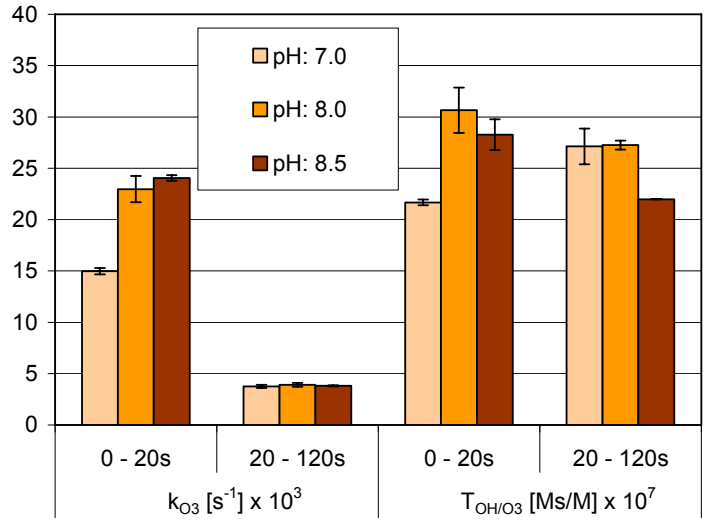


Abbildung 4.32: Einfluss des pH-Wertes auf k_{O3} und $T_{OH/O3}$

8 bzw. 8,5. In der zweiten Reaktionsphase zeigt sich kein Einfluss des pH-Werts. Die Werte von k_{O3} liegen unabhängig vom pH-Wert bei 0,0039 s^{-1} ± 0,0001. Die Transformation von Ozon in OH-Radikale zeigt ebenfalls keine stetige Entwicklung. Von 2,1 x 10^{-6} Ms/M bei pH 7 steigt sie auf 3,0 x 10^{-6} Ms/M bei pH 8 und fällt bei pH 8,5 wieder leicht ab. In der zweiten Reaktionsphase zeigt sich kaum ein Unterschied in der Transformation zwischen pH 7 und pH 8, aber eine Verschlechterung bei pH 8,5. Für die Ozonung von Kläranlagenabläufen bedeutet dies, dass die Ozonreaktion vor allem in der Anfangsphase vom pH-Wert abhängt und bei der Ozonung berücksichtigt werden muss. Bei Versuchen mit einem Quench Flow System machen Buffle et al. [2005b] die Deprotonierung von ozonreaktiven organischen Gruppen für diesen Effekt verantwortlich.

4.3.2.4 Temperatur

Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Bei 10°C ergibt sich für k_{O3} in der ersten Reaktionsphase 0,012 s^{-1}. Eine Erhöhung der Temperatur auf 15°C bzw. auf 20°C beschleunigt die Reaktion um 25 % bzw. 50 %. In der zweiten Reaktionsphase ist dieser Effekt nicht so ausgeprägt. Eine entsprechende Temperaturerhöhung hat nur eine Steigerung von 10 % bzw. 20 % zur Folge bezogen auf den Ausgangswert von 0,003 s^{-1} bei 10°C. Durch die Beschleunigung der Reaktion wird offensichtlich die Transformation von Ozon in OH-Radikale verschlechtert. Bei 10°C werden 2,9 x 10^{-6} Ms OH-Radikalexposition bei der Reaktion von 1 Mol Ozon gebildet, bei 15°C sind dies noch 2,5 x 10^{-6} Ms/M und bei 20°C nur noch 2,3 x 10^{-6} Ms/M. Mit Hilfe der ermittelten Reaktionskonstanten erster Ordnung für die Ozonreaktion werden die Aktivierungsenergien nach Arrhenius berechnet. Für die erste Reaktionsphase ergibt sich eine Aktivierungsenergie E_{akt} von 30,5 kJ/Mol und für die zweite ein E_{akt} von 11,8 kJ/Mol. Diese Werte sind vergleichsweise gering. Hoigné und Bader [1983b] geben Aktivierungsenergien von 35 – 50 kJ/Mol zwischen Ozon und organischen Verbindungen an. Für Reinstwässer und Modellwässer sind Werte zwischen 46 und 112 kJ/Mol ermittelt worden [Sotelo et al. 1987]. Elovitz et al. [2000] haben die Temperaturabhängigkeit von Züricher Seewasser untersucht und eine Aktivierungsenergie von 67 kJ/Mol festgestellt. Dieses Wasser weist aber einen sehr geringen DOC von 1,3 mg/L auf. Die hier vergleichsweise geringen Aktivierungsenergien weisen auf eine hohe Dominanz von OH-Radikalen hin, deren Aktivierungsenergien normalerweise zwischen 5 und 10 kJ/Mol liegen [Elliot & Simsons 1984].

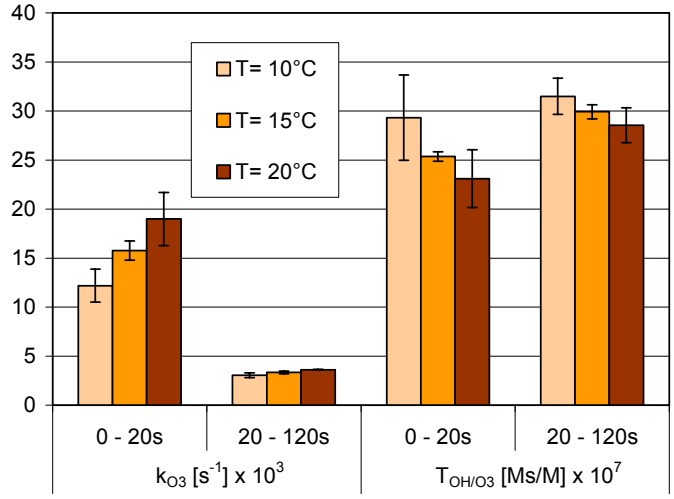


Abbildung 4.33: Einfluss unterschiedlicher Temperaturen auf k_{O3} und $T_{OH/O3}$.

4.3.3 Dosierung von Wasserstoffperoxid

Eine Dosierung von Wasserstoffperoxid kann die Reaktionszeit erheblich verkürzen und zusätzlich unter bestimmten Umständen die Menge an OH-Radikalen erhöhen. In Abbildung 4.34 ist der Einfluss unterschiedlicher H_2O_2 –Dosierungen auf die Ozon und pCBA Reaktion dargestellt.

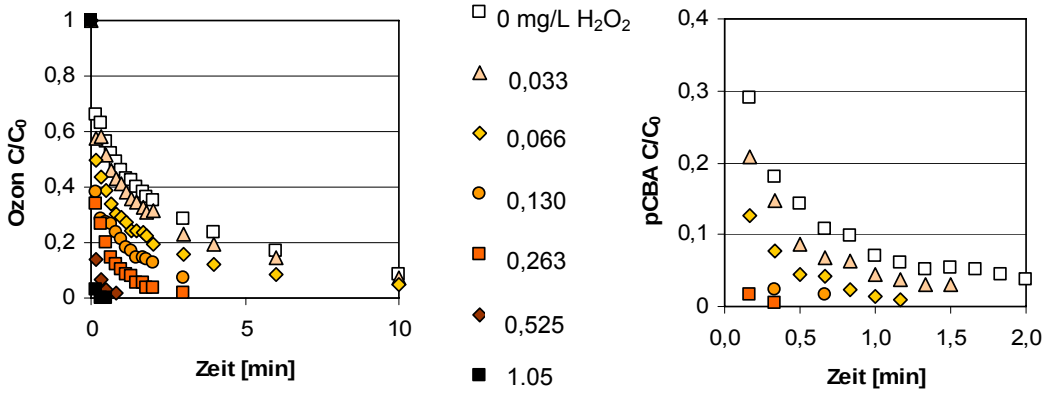


Abbildung 4.34: Entwicklung der Ozon und pCBA Konzentration über die Zeit in Abhängigkeit von der H_2O_2 -Dosierung ($O_{3,0}$ = 13 mg/L, $pCBA_0$ = 0,5 mg/L, DOC_0 = 7,8 mg/L, TIC= 49,5 mg/L, pH=8, T=20°C)

In den Versuchen ist H_20_2 in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 4,2 mg/L jeweils vor der Einmischung der Ozonstammlösung zugegeben worden. Dies entspricht einem molaren H_2O_2/O_3 Verhältnis von 0 bis 1,1. Bei einer Dosierung von 2,1 bzw. 4,2 mg/L H_2O_2 (0,5 bzw. 1,1 M/M) verläuft die Reaktion jedoch so schnell, dass der Verlauf mit dem Batchversuch nicht mehr verfolgt werden kann und hier nicht dargestellt ist. Mit steigender Menge an Wasserstoffperoxid nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die Reaktionszeit wird von über 10 Minuten auf wenige Sekunden reduziert. Im molaren Verhältnis von 0,251 (hier 1,05 mg/L H_2O_2) beträgt die Reaktionszeit weniger als 20 s. Gleichzeitig steigt die Menge der OH-Radikale in den ersten Reaktionssekunden. Trotz einer vergleichsweise hohen Konzentration an pCBA von 0,5 mg/L, mit einem Scavenging von 9,5 % bezogen auf DOC und TIC, kann die pCBA Reaktion nur bis zum H_2O_2/O_3 Verhältnis von 0,058 (0,13 mg/L H_2O_2) beschrieben werden. Dann ist das pCBA innerhalb der ersten 20 Sekunden vollständig verbraucht. Folglich muss für weitergehende Untersuchungen eine andere Verbindung als pCBA, die langsamer mit OH-Radikalen reagiert, verwendet werden.

Die Reaktion kann mit der Reaktionskonstante erster Ordnung und der Ozon-OH-Radikaltransformation beschrieben werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Die Entwicklung von k_{O3} ist vor allem in den ersten Reaktionssekunden mit steigendem Anteil an H_2O_2 sehr schnell. k_{O3} steigt von 0,023 s^{-1} ohne Wasserstoffperoxid auf über 0,060 s^{-1} bei einer Dosierung von 0,03 Mol H_2O_2/Mol O_3 (0,13 mg/L H_2O_2) bis zu über 0,13 s^{-1} bei 0,25 Mol H_2O_2/Mol O_3 (1,05 mg/L H_2O_2). In der zweiten Reaktionsphase von 20 bis 120 s ist der Einfluss von Wasserstoffperoxid eher schwach. Es kommt zu einem moderaten Anstieg der Reaktionskonstante von 0,0055 s^{-1} auf 0,0087 s^{-1} bei einer Zugabe

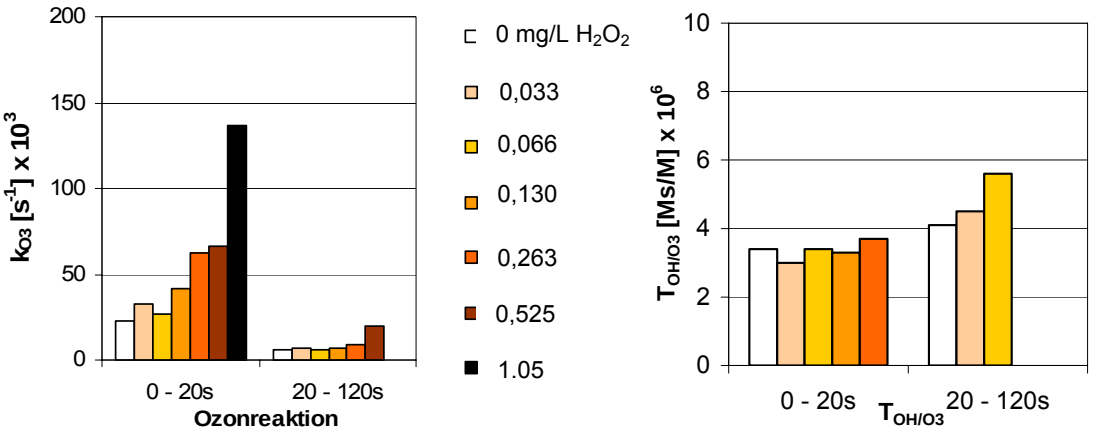


Abbildung 4.35: Reaktionskonstanten für Ozon und $T_{OH/O3}$ -Werte mit steigender H_2O_2 - Dosierung.

von 0,06 Mol H_2O_2/Mol O_3 (0,263 mg/L H_2O_2). Hier stehen aber nicht ausreichend Daten für die Ermittlung der Regressionsgeraden zur Verfügung.

Die starke Beschleunigung der Reaktion durch eine Zugabe von geringen Mengen an Wasserstoffperoxid geht in der ersten Phase nicht mit einer Steigerung der OH-Radikalkonzentration einher. Pro Mol verbrauchtem Ozon werden 3,0 x 10^{-6} bis 3,7 x 10^{-6} Ms OH-Radikalexposition produziert. Erst in der zweiten Reaktionsphase ist eine verstärkte Produktion an OH-Radikalen zu erkennen. $T_{OH/O3}$ steigt von 4,1 x 10^{-6} Ms/M auf 5,6 x 10^{-6} Ms/M bei einer Zugabe von 0,015 M H_2O_2/ M O_3. Mit einer weiteren Dosierung von Wasserstoffperoxid kann unter Umständen die Reaktion in der zweiten Phase weiter beschleunigt werden. In diesem Fall ist jedoch die Menge an pCBA trotz vergleichsweise hoher Dosierungen nicht ausreichend, um die Reaktion zu beschreiben.

Gottschalk [1997] hat das optimale stöchiometrische Verhältnis von Ozon- und Wasserstoffperoxid für verschiedene Wässer für einen Semi-Batchreaktor untersucht. Es hängt stark von den Wasserinhaltsstoffen ab. Für phosphatgepuffertes Reinstwasser bei pH 7 ergibt sich ein stöchiometrisches molares H_2O_2/O_3 Optimum von 0,5. Bei einer 1 mM Carbonatlösung und für Berliner Leitungswasser steigt es auf 1. Folglich ist das Optimum stark von der jeweiligen Wassermatrix abhängig, auf die im Folgenden noch eingegangen wird. Zunächst wird der Einfluss von Wasserstoffperoxid auf die Reaktion in den ersten Reaktionssekunden mit Hilfe eines CQFS beschrieben.

4.3.3.1 Einfluss von H_2O_2 in den ersten Reaktionssekunden

Durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid wird vor allem die Reaktion in den ersten Sekunden entscheidend beschleunigt, wie die Ergebnisse im Batchtest zeigen. Abbildung 4.36: beschreibt den Verlauf der Ozonkonzentration in den ersten Sekunden für den Klarlauf Ruhleben mit einer Zugabe von Propanol bzw. H_2O_2. Das Propanol wirkt als Scavenger. Die zugegebene Menge von 15 mM reicht theoretisch aus, um die hundertfache Menge der entstehenden OH-Radikale zu erfassen. Die Messungen von pCBA zeigen keine Abnahme der Konzentration, so dass die Radikale vollständig weggefangen werden. Deutlich ist zu

erkennen, dass die Zugabe von Propanol die Ozonreaktion verlangsamt. Dies geschieht schon in den ersten Reaktionssekunden und setzt sich über die Versuchszeit fort. Offensichtlich wirken die Radikale bei der Reaktion als Kettenträger der Reaktion. Dieser Effekt hängt von der jeweiligen organischen Matrix ab. Vergleichbare Versuche wurden mit dem Klarlauf der Kläranlage Opfikon durchgeführt [Buffle et al. 2005a,b]. In diesem Fall beeinflusste Propanol die Ozonreaktion nicht. Die Ozonreaktion des Klarlaufs Ruhleben wird offensichtlich durch die Präsenz von OH-Radikalen beschleunigt, wohingegen die Reaktionen des Klarlaufs Opfikon unabhängig von der OH-Radikalexposition sind.

Eine Zugabe von H_2O_2 hat, wie in Abbildung 4.34 gezeigt, die Ozonreaktion in den ersten 20 s stark beschleunigt. In den CQFS Versuchen, dargestellt in Abbildung 4.36, spiegelt sich dies nicht wieder. Die Ozonzehrung in den ersten 0,35 s ist unabhängig von der zugegebenen Menge an H_2O_2 und beträgt 60% der Ozondosis. Bei einem molaren H_2O_2/O_3 Verhältnis von 0,012 ist die weitere Entwicklung der Ozonkonzentration identisch mit dem Verlauf ohne H_2O_2. Eine Steigerung der H_2O_2 Konzentration auf ein molares Verhältnis von 0,12 beschleunigt die Reaktion etwas stärker, was vor allem in der Zeitspanne zwischen 0,35 s und 5,6 s sichtbar ist. Wie in Abschnitt 2.2.2.1 beschrieben, reagieren einige organische Verbindungen wie Phenole und Amine sehr schnell mit Ozon mit Reaktionskonstanten von über 10^7 $M^{-1}s^{-1}$ und liegen anfangs in relativ hohen Konzentrationen vor. H_2O_2 zeigt mit k= 2,8 x 10^6 $M^{-1}s^{-1}$ für die Reaktion von HO_2^- mit Ozon eine vergleichsweise geringe Reaktionskonstante. Folglich reagieren in den ersten 1 – 3 Sekunden zunächst organische Verbindungen mit hohen Reaktionsraten mit Ozon. Danach erst kann das H_2O_2 merklich die Reaktion beeinflussen. In diesem Fall kommt es aber nicht mehr zur vollen Wirkung, da die Ozondosis von 4 mg/L nach 10 s fast aufgebraucht ist. Folglich wird H_2O_2 in der ersten Reaktionsphase bei geringen Ozondosen nicht zu einer Beschleunigung der Reaktion benötigt. Bei höheren Ozondosen kann eine Dosierung von Wasserstoffperoxid aber durchaus Vorteile bringen (Vgl. Abbildung 4.34, 13 mg/L O_3).

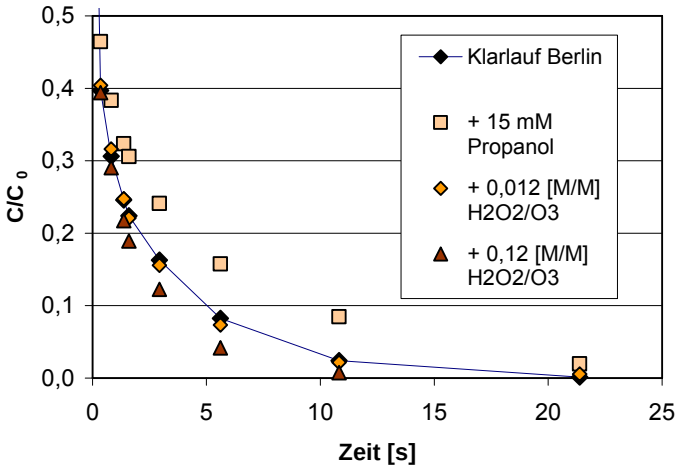


Abbildung 4.36: Entwicklung der Ozonkonzentration in den ersten Reaktionssekunden unter Zugabe von Propanol und Wasserstoffperoxid für den Klarlauf Ruhleben/Berlin ($O_{3,0}$ = 4,2 mg/L, DOC = 8,5 mg/L, TIC = 38,5 mg/L, T= 20°C, pH = 8).

4.3.3.2 Einfluss von Temperatur, pH, und Vorozonung

Die richtige Dosierung von Wasserstoffperoxid ist abhängig von der Wasserqualität des Ausgangswassers, der Temperatur und dem pH-Wert. Dementsprechend muss eine Anpassung erfolgen.

In Abbildung 4.37 ist die Entwicklung der Ozonreaktion und der Ozon-OH-Radikaltransformation bei molaren H_2O_2/Ozon Verhältnissen von 0, 0,057 und 0,11 M/M für 4 unterschiedlich behandelte Wässer dargestellt. Als Ausgangswasser wurde in Bodensäulen behandeltes MBR-Permeat mit einem DOC von 7,5 mg/L bei pH 8 und 20°C genutzt (Basis). Ein Teil dieses Wassers wurde im Semi-Batchreaktor mit Z= 3,1 mg/L vorozoniert. Ein anderer Teil auf 10°C gekühlt und ein weiterer mit Hilfe von HCl auf pH 7 eingestellt. In den drei H_2O_2/ Ozon Verhältnissen sind jeweils die Reaktionskonstanten k_{O3} in der ersten (k_1, 0-20s) und zweiten Reaktionsphase (k_2, 20-120s) sowie wenn möglich noch die Ozon – OH-Radikaltransformation dargestellt.

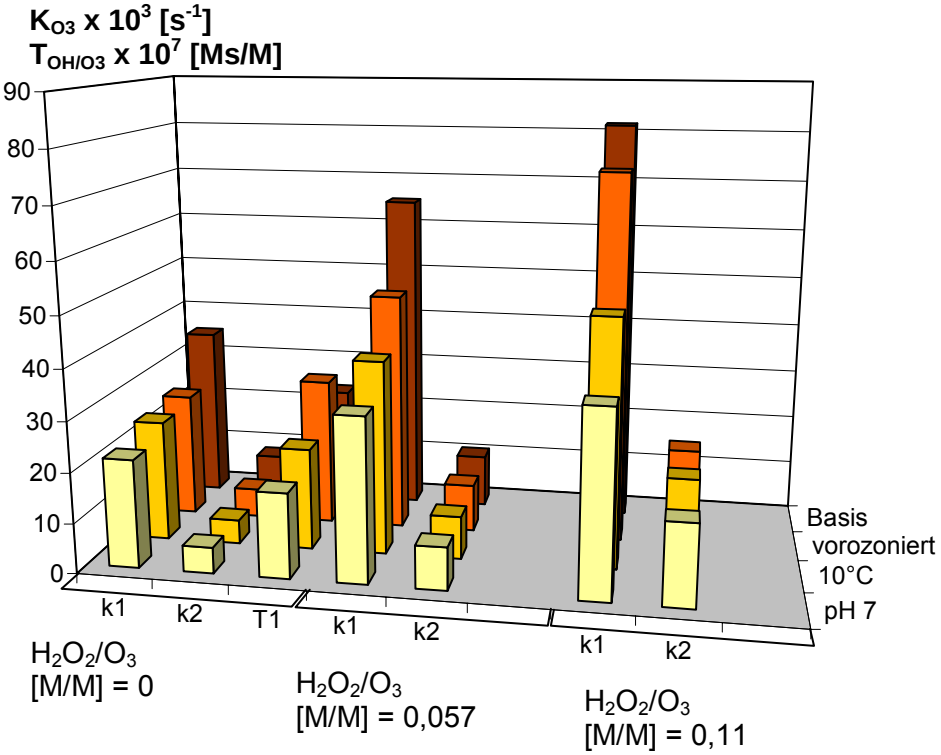


Abbildung 4.37: Einfluss einer Vorozonung, Temperatur- und pH-Absenkung auf die Reaktion von Ozon mit Wasserstoffperoxid. (Ozonreaktionskonstante k_1 von 0-20s, k_2 von 20-120s; Ozon-OH-Radikaltransformation T_1 von 0-20s).

Die durchgeführten Maßnahmen führen alle zu einer Verlangsamung der Ozonreaktion in der ersten und zweiten Reaktionsphase und liegen um 27 % bis 40 % unter den Basiswerten von 0,035 s^{-1} (0-20s) bzw. 0,0081 s^{-1} (20-120s). Durch eine Vorozonung mit 3,1 mg/L O_3 wird die Transformation von Ozon in OH-Radikale verbessert, da viele Verbindungen bereits oxidiert sind. $T_{OH/O3}$ steigt in der Anfangsphase um 27 % auf 2,99 x 10^7 Ms/M. Eine

Temperaturabsenkung hat nur einen geringen Effekt auf $T_{OH/O3}$, dafür zeigt sich bei einer pH-Wert Absenkung auf pH 7 eine deutliche Verschlechterung der Umwandlung von Ozon in OH-Radikale, da die Initiierung durch OH^- verringert ist.

Eine Zugabe von Wasserstoffperoxid beschleunigt in allen Fällen die Ozonreaktion. Dabei wird die Reaktion von vorozoniertem Wasser praktisch gleichermaßen wie der Basisversuch beschleunigt. Bei einer niedrigeren Temperatur und einem niedrigeren pH-Wert ist der Einfluss von Wasserstoffperoxid deutlich geringer. Hier müssen höhere Wasserstoffperoxidkonzentrationen eingesetzt werden, um eine vergleichbare Beschleunigung zu erreichen. Die pH-Wert Absenkung verringert die Menge an HO_2^-, die dissoziiert vorliegende, aktive Form von H_2O_2. Damit muss entsprechend mehr dosiert werden um einen gleichen Effekt zu erreichen. Folglich muss die Dosierung von Wasserstoffperoxid an die Wassermatrix im Zufluss angepasst werden.

4.3.4 Untersuchungen an der Pilotanlage

An der Pilotanlage wurde untersucht, ob eine Dosierung von Wasserstoffperoxid positive Auswirkungen auf die Entfernung von Einzelstoffen zeigt. Bei den Versuchen wurde entsprechend Abschnitt 3.2.1.4 (Seite 33) nur die zweite Blasensäule verwendet. Eine Probenahme erfolgte im durchmischten Tank des Ausgangswassers, nach dem ersten und nach dem zweiten Durchgang. Dabei wurden 5 verschiedene Versuche durchgeführt:

A. Versuchsdurchführung ohne H_2O_2 wie im obigen Abschnitt beschrieben
B. stöchimetrische Dosierung von H_2O_2 am Anfang ($c(H_2O_2)$= 5,4 mg/L)
C. stöchiometrische Dosierung von H_2O_2 nach der Vorozonung ($c(H_2O_2)$= 3,0 mg/L)
D. unterstöchiometrische Dosierung von H_2O_2 nach der Vorozonung ($c(H_2O_2)$= 0,7 mg/L)
E. überstöchiometrische Dosierung von H_2O_2 nach der Vorozonung ($c(H_2O_2)$= 6,3 mg/L)

Die Wasserqualitätsparameter der fünf Wasserproben sind in Tabelle 4.3 gezeigt. Insgesamt sind die Ausgangswässer für die durchgeführten Versuche sehr ähnlich. Abweichungen im AOX spiegeln sich in der Tendenz im AOI, aber auch in der Konzentration an Iopromid und im Diatrizoat wieder.

Tabelle 4.3: Untersuchte Wasserqualitätsparameter im Klarlauf Braunschweig (29.07.2003, n= 5)

	T [°C]	pH	DOC [mg/L]	CSB [mg/L]	TIC [mg/L]	SAK [1/m]	AOX [µg Cl/L]	AOI [µg/L]	Iopromid [µg/L]	Diatrizoat [µg/L]
Ø	21,8	7,6	9,7	28,5	37,9	23,8	75,0	39,6	10,0	10,8
Max.	22,6	7,6	9,9	30,5	39,2	23,9	84,5	42,3	13,1	15,5
Min.	21,2	7,5	9,6	27,5	37,1	23,1	63,2	36,8	8,0	7,4

Die genauen Versuchsbedingungen, die Ozon- und Wasserstoffperoxidbilanz und die Entfernungsleistungen für DOC, CSB, SAK, AOX, AOI, Iopromid und Diatrizoat für die

durchgeführten Versuche befinden sich im Anhang unter Abschnitt 7.3.4. Durch die Dosierung von Wasserstoffperoxid verbessert sich die Ausnutzung des zugegebenen Ozons. Ohne Wasserstoffperoxid reagiert durch eine Limitierung des Stoffübergangs und die kurze effektive Reaktionszeit durch das Aufsteigen der Gasblasen in dem Wasserstrom nach oben insgesamt nur 65,5 % der eingesetzten Ozondosis. Der Verlust über die Gasphase ist besonders beim zweiten Durchgang hoch, da die reaktiven organischen Verbindungen bereits aufoxidiert sind. Eine stöchiometrische Dosierung von Wasserstoffperoxid am Anfang und eine überstöchiometrische Dosierung nach der ersten Ozonung verbessern die Umsetzung auf 91,5 % bzw. 92 %. Geringere Wasserstoffperoxiddosierungen (Fall C und D) bringen immer noch eine vergleichsweise gute Umsetzung von 89 % bzw. 81 %.

Die verbesserte Umsetzung des Ozons durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid hatte jedoch nur teilweise eine verbesserte Oxidationswirkung zur Folge. Die Entfernung des DOC erhöhte sich von Werten, die keine Mineralisierung zeigen, auf eine Verringerung zwischen 5 % und 10 % in Abhängigkeit von der Menge der Dosierung an Wasserstoffperoxid. Der CSB wurde durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid um ca. 5 % stärker reduziert als der Ausgangsversuch. Nur eine unterstöchiometrische Dosierung im zweiten Durchlauf zeigte nicht diesen Effekt (Fall D). Für die Reduktion von SAK_{254}, AOX, AOI sowie den Einzelstoffen Iopromid und Diatrizoat zeigt sich trotz der verbesserten Ausnutzung der Ozondosis kein eindeutiger Effekt. Nur im Fall B und E wird Diatrizoat erkennbar besser entfernt als im Ausgangsversuch.

Daraus lässt sich schließen, dass durch eine Dosierung von Wasserstoffperoxid bei hohen Ozondosen die Umsetzung des Ozons beschleunigt wird. Dies gibt aber nur einen geringen positiven Effekt auf die Entfernung von organischen Einzelstoffen. In Abbildung 4.34 auf Seite 72 sind die Verläufe der Ozon– und pCBA Konzentration in Abhängigkeit von der Dosierung von Wasserstoffperoxid dargestellt. Mit steigender Dosierung wird die Reaktion beschleunigt, sowohl Ozon als auch pCBA werden schneller oxidiert. Deshalb wird die Reduktion eines Einzelstoffs innerhalb einer festgelegten Zeitspanne von z.B. 20 s stark beschleunigt. Dies gilt nicht unbedingt für die gesamte Entfernung während des Versuchs. Da die zugegebene Menge an pCBA in allen Fällen schon vor der vollständigen Ozonreaktion verbraucht ist, kann die OH-Radikalkonzentration nicht über die gesamte Versuchszeit hinweg berechnet werden. Damit ist auch die Abschätzung einer verbesserten Einzelstoffentfernung hier nicht möglich.

4.3.5 Folgerungen

Die Konzentration an DOC hat gegenüber dem TIC einen sehr viel größeren Einfluss auf die Ozon- und OH-Radikalreaktion. Mit steigendem DOC steigt der Ozonverbrauch und auch das Scavenging, so dass pro Mol verbrauchtem Ozon weniger OH-Radikale entstehen. Der TIC bewirkt in einer Fulvinsäurelösung einerseits eine Verlangsamung der Ozonreaktion in der zweiten Reaktionsphase. Gleichzeitig wird aber der Ozonverbrauch in der ersten Reaktionsphase beschleunigt, ohne dass es dabei zu einer zusätzlichen Bildung von OH-Radikalen kommt. Dieser Effekt ist aber bei der Ozonung von Wässern mit einem höheren DOC nicht relevant. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Ozonreaktion zu. Die Transformation von Ozon in OH-Radikale wird dabei verschlechtert. Ein steigender

pH-Wert beschleunigt die Ozonreaktion in der ersten Reaktionsphase. Hier ist die gesteigerte Initiierung durch OH^- und die stärkere Reaktivität von deprotonierten organischen Gruppen gegenüber Ozon verantwortlich.

Durch eine zusätzliche Dosierung von Wasserstoffperoxid kann die Ozonreaktion und die Bildung von OH-Radikalen beschleunigt werden. Es konnte jedoch keine vermehrte Bildung von OH-Radikalen beobachtet werden. Die Dosierung muss auf den pH-Wert, die Temperatur und die Reaktivität der organischen Matrix abgestimmt werden. Wasserstoffperoxid hat eine starke Wirkung bei höheren Ozondosen in den ersten 20 Reaktionssekunden. Versuche mit Hilfe eines CQFS zeigen aber, dass erst sehr reaktive organische Gruppen mit dem Ozon reagieren, bevor das dosierte Wasserstoffperoxid die Reaktion beschleunigen kann.

4.4 Weitergehende Untersuchungen

In diesem Kapitel werden übergreifend weitere Ergebnisse zur Bildung und Vermeidung von Bromat, zur Kombination einer Ozonung von Klarlauf mit einer Bodenpassage, zur Desinfektion, zur Wiederverkeimung und zur Toxizität dargestellt. Abschließend werden Berechnungen zur Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten für die Umsetzung der Ozonung von Kläranlagenabläufen bei unterschiedlichen Reinigungszielen aufgezeigt.

4.4.1 Bildung von Bromat

Bromat ist das einzige Produkt der Ozonung, für das es bei der Trinkwasseraufbereitung einen Grenzwert gibt. Deshalb sollte versucht werden, auch bei der Ozonung von Kläranlagenabläufen die Entstehung von Bromat zu minimieren. Abbildung 4.38 zeigt die Entwicklung der Bromatkonzentration in Abhängigkeit von der Bromidkonzentration für zwei unterschiedliche Ozondosen von 20 mg/L und 10 mg/L. Dafür wurden dem Kläranlagenablauf Ruhleben Bromid in steigender Konzentration zugegeben und Batchtests durchgeführt.

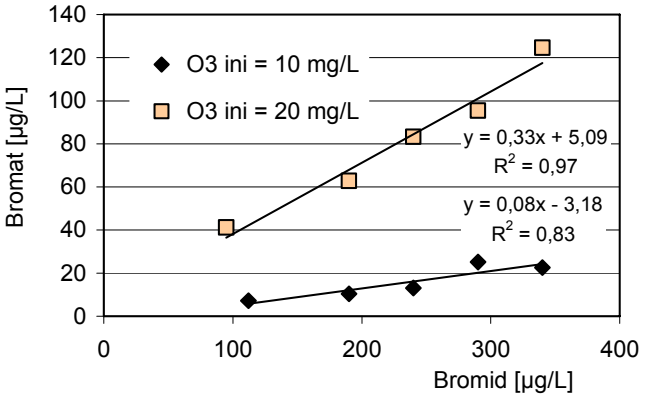


Abbildung 4.38: Einfluss der Bromidkonzentration auf die Bildung von Bromat bei der Ozonung von Kläranlagenablauf (DOC_0 = 14,2 mg/L, TIC= 45 mg/L, pH= 8, T= 20°C).

Bei einer Ozondosis von 10 mg/L kommt es für das untersuchte Wasser zu einer relativ geringen Umsetzung des Bromids. Bei der Konzentration an Bromid ohne eine weitere Zugabe von 112 µg/L entstehen 7,2 µg/L Bromat. Bei höheren Bromidkonzentrationen steigt die produzierte Bromatkonzentration an. Es werden ungefähr 5 % des vorliegenden Bromids umgesetzt. Dies ist vergleichsweise wenig. Driedger et al. [2001] geben Umsetzungsverhältnisse von fast 20 % für die Ozonung von Trinkwasser bei sehr viel geringeren Ozondosen an. Nach Amy [2004] können zwischen 5 und 35 % des Bromids zu Bromat umgesetzt werden. Durch die relativ hohen DOC Konzentrationen im Klarlauf ergibt sich eine hohe Ozonzehrung. Dadurch ist die Ozonexposition gering, die nach von Gunten & Hoigné [1994] entscheidend für die Bromatbildung ist.

Weitere Versuche im Rahmen einer Diplomarbeit am Fachgebiet Wasserreinhaltung der TU Berlin [Remy 2004] stützen diese These. Bei der Ozonung in einem Semi-Batchansatz wurde während der Ozonung von Tegler See Wasser bei einem Ozoneintrag von 5 mg/L

kein Bromat gebildet. Im Batchtest hingegen kam es zu einer Umsetzung von 5 % des Bromids zu Bromat bei der gleichen Ozondosis. Im Semi-Batchansatz konnte erst kurz vor Abschluss des Versuchs Ozon in der Flüssigphase gemessen werden, so dass nur wenig Ozon gelöst vorlag.

Bei einer höheren Ozondosis von 20 mg/L kam es zu einer verstärkten Bildung von Bromat. Bei einer Konzentration von 95 µg/L Bromid werden 41,2 µg/L Bromat gebildet. Bei höheren Bromidkonzentrationen wächst die Bromatbildung linear an. Durchschnittlich 21 % des Bromids wird in Bromat umgewandelt. In diesem Fall musste das Ausgangswasser stärker verdünnt werden, um die entsprechende Ozondosis applizieren zu können. Dadurch wird die Ozonreaktion mit Wasserinhaltsstoffen verlangsamt und die Ozonexposition erhöht. Im unverdünnten Fall können wir davon ausgehen, dass die Bildung von Bromat bei einer Ozondosis von 20 mg/L sehr viel höher als bei einer Ozondosis von 10 mg/L, aber nicht so hoch wie im dargestellten Fall ist. Die Bromatbildung ist stark abhängig von der Reaktorkonfiguration [Remy 2004, van der Helm et al. 2005]. Inwiefern die Ergebnisse auf Versuche an einer Blasensäule übertragen werden können, muss in der Praxis getestet werden.

In Abschnitt 2.2.3 auf Seite 19 sind verschiedene Vermeidungsstrategien aufgeführt. Dazu gehören die Verringerung des pH-Wertes, die Zugabe von Ammonium und die Dosierung von Wasserstoffperoxid.

Eine pH-Wert Reduktion von pH 8 auf pH 7 bringt unter den gleichen Bedingungen wie in Abbildung 4.38 bei einer Ozondosis von 13,2 mg/L eine Reduktion der Bromatentstehung von 28,5 % (Abbildung 4.39). In der Praxis ist dies sicherlich nur in besonderen Fällen durchführbar. Eine Absenkung des pH-Wertes ist großtechnisch nicht aufwändig aber bei so großen Volumenströmen für Wässer mit einer hohen Pufferungskapazität, wie sie in Kläranlagen vorkommen, kaum vorstellbar. Durch den geringeren pH-Wert wird zusätzlich die Reaktion verlangsamt, so dass längere Reaktionszeiten oder die Dosierung von H_2O_2 notwendig sind.

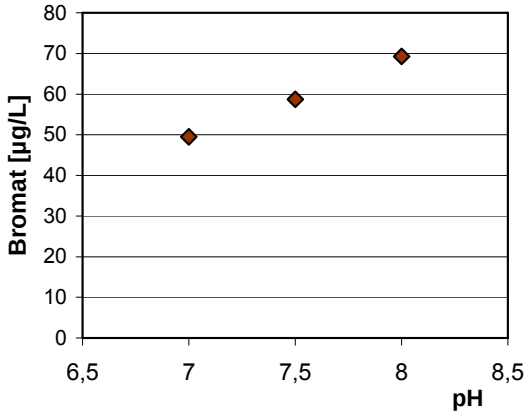


Abbildung 4.39: Bromatentwicklung in Abhängigkeit vom pH-Wert (DOC_0 = 11,7 mg/L, TIC= 67,6 mg/L, $O_{3,0}$= 13,2 mg/L, Br^- = 371 µg/L, T= 20°C)

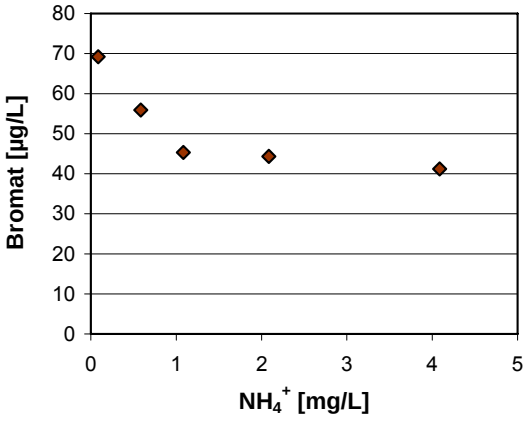


Abbildung 4.40: Bromatentwicklung in Abhängigkeit von der Ammoniumkonzentration (pH = 8, sonst. Bed. siehe Abbildung 4.39).

Eine Zugabe von Ammonium kann die unterbromige Säure durch eine Reaktion mit Ammoniak als Monobromamin aus der Entstehungskette des Broms zum Bromat entfernen. Bei Batchversuchen mit unterschiedlichen Dotierungen von Ammonium zeigt sich, dass durch eine Zugabe von 1 mg/L Ammonium die Bildung von Bromat um 35,7 % verringert werden kann (Abbildung 4.40). Eine weitere Dosierung reduziert die Bromatentstehung nicht wesentlich. Diese Option der Bromatvermeidung ist für den Einsatz in einer Kläranlage interessant. Durch eine gezielte Steuerung der biologischen Stufe kann die Ammoniumkonzentration im Klarlauf geringfügig erhöht werden. Dadurch dass Ammonium kaum mit Ozon reagiert (k_{O3} = < 20 $M^{-1}s^{-1}$) wird die Ozonung nicht beeinflusst. Nach von Gunten & Pinkernell [2000] kann durch eine pH-Wert Reduktion oder eine Ammoniumzugabe die Bromatbildung bei der Ozonung von Oberflächengewässern um 50 % reduziert werden.

Durch eine Zugabe von H_2O_2 kommt es zu einer Reduktion des Hypobromits zu Bromid (Gleichung 2.16). Abbildung 4.41 stellt diesen Effekt beispielhaft dar. Bei einer Dosierung von 0,19 Mol H_2O_2/O_3 am Anfang der Reaktion kann die Bromatentstehung um 35 % reduziert werden. Eine weitere Zugabe bringt keine Verbesserung der Bromatreduktion mit sich. Da durch OH-Radikale Bromidradikale entstehen, die dann zu Bromat aufoxidiert werden, dürfte nach von Gunten & Oliveras [1998] die Dosierung von Wasserstoffperoxid keinen eindeutig positiven Effekt haben. In diesem Fall ist die Ozonexposition aber sehr gering, so dass evtl. die weitere Oxidation des Bromidradikals durch Ozon gehemmt ist.

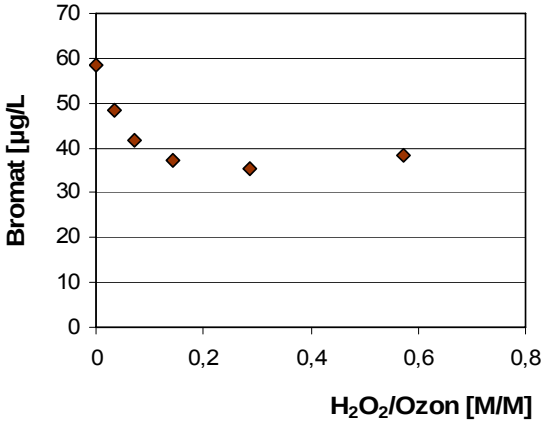


Abbildung 4.41: Bromatentwicklung in Abhängigkeit von der H_2O_2 Dosierung ($O_{3,0}$ = 12,6 mg/L, pH = 8, sonst. Bed. siehe Abbildung 4.39).

Die verschiedenen Möglichkeiten wurden hier nicht miteinander kombiniert. Da die Wirkungsmechanismen jedoch unterschiedlich sind, ist die Kombination einer Dosierung von Wasserstoffperoxid und Ammonium vielversprechend. Den größten Einfluss haben die Bromidkonzentration im Klarlauf und die Ozondosierung. Analysen von Bahr [2005] haben gezeigt, dass die Bromidkonzentration im Klarlauf Ruhleben im Winter stark schwankt und bis zu 0,7 mg/L betragen kann. Grund dafür können Verunreinigungen im Auftausalz sein, das im Winterdienst eingesetzt wird. Hier kommt Bromid als natürliches Begleitmineral von Natriumchlorid in Konzentrationen im ppm Bereich vor [Baier 2005]. Leider wurde die Steigerung der Leitfähigkeit nicht gemessen, die eine Aussage über den Salzgehalt möglich macht.

4.4.1.1 Bromatsenke Bodenpassage

Mit Hilfe von sandgefüllten Bodensäulen wird die Bromatreduktion während der Bodenpassage untersucht. Als Ausgangswasser wird Wasser vom Tegeler See mit einer DOC Konzentration von 7,0 ± 0,5 mg/L verwendet. Nach Mikrosiebung (30 µm) und einer

Ozonung im Semi-Batchreaktor mit einem Ozoneintrag von 5 mg/L wird 98 µg/L Bromat dotiert und das Wasser mit einem Volumenstrom von 1 L/d über die Säulen mit einer Aufenthaltszeit von 16,5 Tagen geführt. Nach einer ausreichend langen Einlaufzeit ergeben sich stabile Bedingungen. Tabelle 4.4 zeigt die Reduktion von Bromat und DOC an 5 verschiedenen Tagen.

Tabelle 4.4: Reduktion von DOC und Bromat in Bodensäulen (DOC_{Zulauf} = 6,9 +/- 0,3 mg/L, BrO_3^-= 98 µg/L, 16,5 d) nach Ozoneintrag von 5 mg/L und Bromatdotierung von Wasser des Tegler Sees ($DOC_{org.}$= 7,0 +/-0,5 mg/L, BrO_3^- < 2 µg/L).

	DOC Entfernung [%]	Bromatentfernung [%]
30.07.2004	50 %	> 98 %
09.08.2004	57 %	> 98 %
18.08.2004	47 %	> 98 %
27.08.2004	45 %	> 98 %
07.09.2004	46 %	> 98 %

Bei allen Messungen ergibt sich eine durchschnittliche DOC Entfernung von 50 %. Bromat kann im Ablauf nicht nachgewiesen werden. Wegen der Nachweisgrenze von 2 µg/L ergibt sich in allen Fällen eine Reduktion über 98 %. Die Redoxverhältnisse sind in dieser Zeit an unterschiedlichen Stellen der Bodensäulen aufgezeichnet worden. Nach 3,3 Tagen ergibt sich eine Redoxpotential E_H von 250 bis 260 mV, nach 13,2 Tagen ein Redoxpotential von -260 bis -230 mV und nach 16 Tagen von -270 bis -240 mV (pH= 7,5; T=20°C). Die Redoxverhältnisse erstrecken sich folglich von aerob über anoxisch bis anaerob. Offensichtlich findet eine Reduktion von Bromat statt. Mögliche Reduktionsprodukte wurden hier nicht erfasst. Nach dem Verbrauch von Sauerstoff und Nitrat wird Bromat als Elektronenakzeptor genutzt. In den Proben nach 3,3, 6,6, 10 und 13,2 Tagen Aufenthalt in den Säulen wurde am Ende des Versuchs ebenfalls kein Bromat wieder gefunden. Daraus folgt, dass die Bromatreduktion schon unter aeroben oder anoxischen Bedingungen stattfinden muss. Der Mechanismus kann hier nicht geklärt werden. Entscheidend ist jedoch, dass für Bromat als Nebenprodukt der Ozonung mit der Bodenpassage eine Senke existiert.

4.4.2 Kombination von Ozonung und Bodenpassage

In vielen Großstädten werden die Grundwasservorräte übernutzt, so dass nach einer entsprechenden Aufbereitung an eine Wiederverwendung von Kläranlagenablauf für eine Grundwasseranreicherung gedacht wird. Die Ozonung kann dabei eingesetzt werden, um sehr persistente organische Verbindungen in biologisch verfügbare Verbindungen umzuwandeln. Dies soll im Folgenden an zwei Bodensäulensystemen untersucht werden, die mit MBR Permeat mit und ohne Vorbehandlung durch Ozon kontinuierlich beaufschlagt werden.

4.4.2.1 Abbau in Bodensäulen ohne Vorozonung

In Tabelle 4.5 ist die durchschnittliche Entwicklung von DOC, SAK und AOI von MBR Permeat vor und nach einer Bodenpassage von 8,4 Tagen (simuliert in Bodensäulen) dargestellt. Für DOC und SAK sind jeweils 24 Proben Basis, für den AOI fünf. Es zeigt sich, dass der DOC in dieser Zeit um 16 % abnimmt. SAK_{254} und SAK_{436} werden um 28 % bzw. 15 % verringert. Trotz anoxischer Verhältnisse (E_H= ~ 50 mV bei pH 7,8) am Ablauf der Bodensäulen findet nur eine geringe Reduktion des AOI von 2,7 % statt.

Tabelle 4.5: Entwicklung von DOC, SAK und AOI in einer Bodensäule ohne Ozonung (DOC: n = 24 , Stabw. 0,91 zu, 0,97 ab; AOI: n= 5)

	DOC [mg/L]	SAK_{254} [1/m]	SAK_{436} [1/m]	AOI [µg/L]
Zulauf	11,8	31,1	1,7	143,3
Ablauf	9,9	26,4	1,2	139,4
Entfernung in %	15,9	15,0	27,9	2,7

Drewes & Jekel [1998] haben in einem identischen System von Bodensäulen die DOC Entfernung aus konventionellem Klarlauf Ruhleben untersucht. Die Zulaufkonzentration lag bei 15,2 mg/L und wurde in den Bodensäulen um 35 % auf durchschnittlich 9,8 mg/L reduziert. Dieser Wert entspricht der Ablaufkonzentration in Tabelle 4.5 für MBR Permeat. Daraus kann geschlossen werden, dass im Kläranlagenablauf eine sehr persistente organische Fraktion vorliegt. Diese kann auch in einem MBR System nicht besser als in der Kläranlage abgebaut werden. Drewes & Jekel [1998] finden eine AOI Abnahme von 14 % und 22 % an zwei unterschiedlichen Versuchstagen. Hier führen längere Aufenthaltszeiten und anoxische Redoxbedingungen zu einer besseren AOI Reduktion. Grünheid & Jekel [2004] konnten auch nach längeren Bodenpassagen in Bodensäulen von bis zu 30 Tagen keine AOI Reduktion unter aeroben Bedingungen feststellen. Offensichtlich ist vor allem das Redoxmilieu für eine AOI Mineralisierung während der Bodenpassage wichtig.

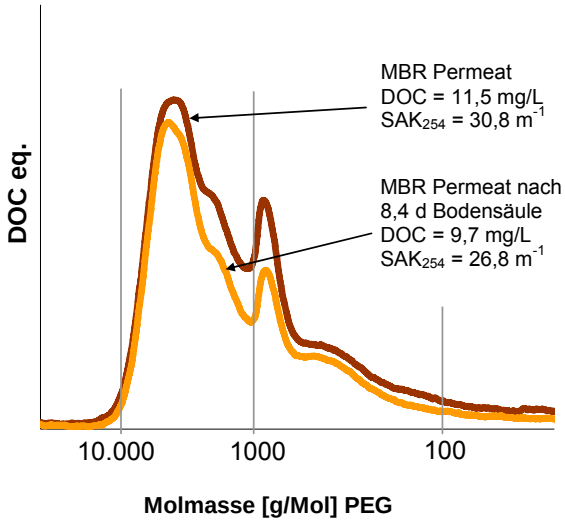


Abbildung 4.42: LC-OCD Chromatogramme von MBR Permeat vor und nach einer Behandlung in Bodensäulen

Wie in Abbildung 4.42 dargestellt, wird der DOC des MBR Permeats während der Bodenpassage über das gesamte Molekülgrößenspektrum hinweg reduziert. Dies entspricht den Beobachtungen von Grünheid et al. [2005] während der

Bodenpassage von Oberflächengewässern. Sie zeigen, dass vor allem die hochmolekulare Fraktion der Polysaccharide sehr schnell biologisch abgebaut wird. In diesem Fall sind die Polysaccharide bereits durch die Membranfiltration im MBR-System abgetrennt. Grünheid et al. [2005] zeigen des Weiteren an Transsekten von Beobachtungsbrunnen, dass während der Bodenpassage von Oberflächenwasser eine weitere Reduktion von DOC und AOI möglich ist. Die DOC Werte sinken auf durchschnittlich 4,5 mg/L und der AOI wird auf Werte um 5 µg/L reduziert.

4.4.2.2 Abbau in Bodensäulen mit Vorozonung

Tabelle 4.6 stellt die Entwicklung von DOC, SAK und AOI bei der Behandlung von MBR Permeat in Bodensäulen mit einer Vorozonung dar. Die Bodenpassage wurde mit einer Laufzeit von 15,5 Tagen bei einem Volumenstrom von 1 L/d durchgeführt. Der Ozoneintrag betrug 25 mg/L (Z_{spez}= 2 mg/mg).

Tabelle 4.6: Entwicklung von DOC, SAK und AOI in Bodensäulen mit Ozonung (DOC n= 24, AOI n= 5; Leitungswasser n= 1)

	DOC [mg/L]	SAK_{254} [1/m]	SAK_{436} [1/m]	AOI [µg/L]
MBR	11,8	31,1	1,7	143,3
Zulauf nach Ozon	10,6	11,1	0,53	120,6
Ablauf	4,6	7,8	0,44	92,3
Leitungswasser	5,3	10,0	0,47	2,2
Entf. (Ablauf-MBR) in %	61,0	74,9	72,3	35,6

Der DOC wird durch die Ozonung geringfügig reduziert. SAK_{254} und SAK_{436} werden um fast 60 % bzw. 70 % reduziert. Dies entspricht der DOC Verminderung aus dem Abschnitt 4.2.4. für den biolgischen Abbau mittels des Zahn-Wellens-Tests. Der AOI wird um 16 % vermindert. Gegenüber der Ausgangskonzentration vermindert sich der DOC um 61 %, SAK_{254} und SAK_{436} um 75 bzw. 72 % und der AOI um 35 %. Damit sind die Ablaufwerte nach der Bodenpassage mit Ausnahme des AOI geringer als die gemessenen Werte für das Leitungswasser in Berlin. Interessant ist auch die Veränderung der Aromatizität. Der Klarlauf hat ein SAK_{254}/DOC Verhältnis von 2,6 $Lmg^{-1}m^{-1}$. Durch Ozon werden vor allem aromatische Gruppen angegriffen, die Aromatizität sinkt auf 1,1, steigt aber während der Bodenpassage wieder auf 1,7 $Lmg^{-1}m^{-1}$. Dies ähnelt dem Leitungswasser mit einer Aromatizität von 1,9 $Lmg^{-1}m^{-1}$. Die Simulation der Bodenpassage ist hier durchgehend aerob. Das Redoxpotential liegt in einem Bereich von E_H = +710 mV am Zulauf bis E_H= +340 mV am Ablauf. Unter anaeroben Verhältnissen kann man erwarten, dass der AOI besser abgebaut wird [Grünheid et al. 2005].

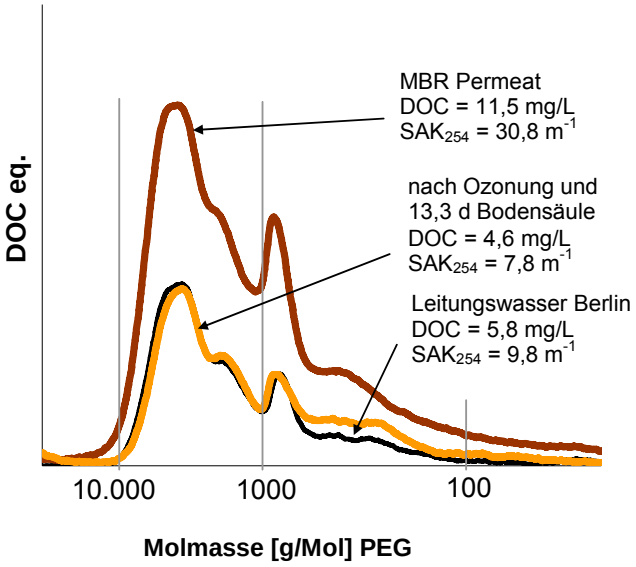


Abbildung 4.43: LC-OCD Chromatogramme von MBR Permeat, nach Ozonung und Bodenpassage und Berliner Leitungswasser

Abbildung 4.43 zeigt die Molekülgrößenverteilung von MBR-Permeat vor und nach der Behandlung durch Ozonung und Bodenpassage sowie von Berliner Leitungswasser. Durch die Kombination von Ozonung und Bodenpassage wird die Molekülgrößenverteilung qualitativ kaum verändert, jedoch sinkt der DOC quantitativ über das gesamte Spektrum. Dies ist vor allem interessant, da nach der Ozonung eine Verschiebung zu kleineren Molekülen auftritt. Diese Verschiebung wird offensichtlich durch die Bodenpassage wieder ausgeglichen. Danach entspricht das Molekülgrößenspektrum dem des Berliner Trinkwassers. Lediglich die niedermolekularen neutralen Verbindungen sind leicht erhöht.

Drewes [1997] hat Klarlauf der Kläranlage Ruhleben ozoniert und dann über Bodensäulen geleitet. Bei einem spezifischen Ozoneintrag von 0,86 mg/mg erreicht er nach einer Bodenpassage von 3 Tagen eine Reduktion des DOC von 15,8 mg/L auf 7,8 mg/L (51 %). Durch eine Erhöhung des spezifischen Ozoneintrages auf 1,89 mg/mg wird eine DOC Konzentration nach der Bodensäule von 6,5 mg/L (59 %) erreicht. Die Ergebnisse von Drewes zeigen, dass mit einer kürzeren Bodenpassage die gleichen Abbauraten erreicht werden.

4.4.2.3 Biologischer Abbau im Vorlagebehälter

In Abbildung 4.44 ist die DOC Entfernung aus MBR Permeat in Bodensäulen mit einer Aufenthaltszeit von jeweils 3,3 Tagen ohne Vorbehandlung und mit einem spezifischen Ozoneintrag von 0,5, 1,5 und 2,5 mg/mg aufgezeigt. Der DOC wurde jeweils vom Orginalwasser, nach der Ozonung sowie nach 14 Tagen im Ablauf der Säule und im Vorlagebehälter gemessen. Danach wurden die Vorlagebehälter frisch gefüllt. Der im Vorlagebehälter abgebaute DOC entspricht einer sehr schnell abbaubaren Fraktion, die ohne eine Adaption von Mikroorganismen metabolisiert werden kann.

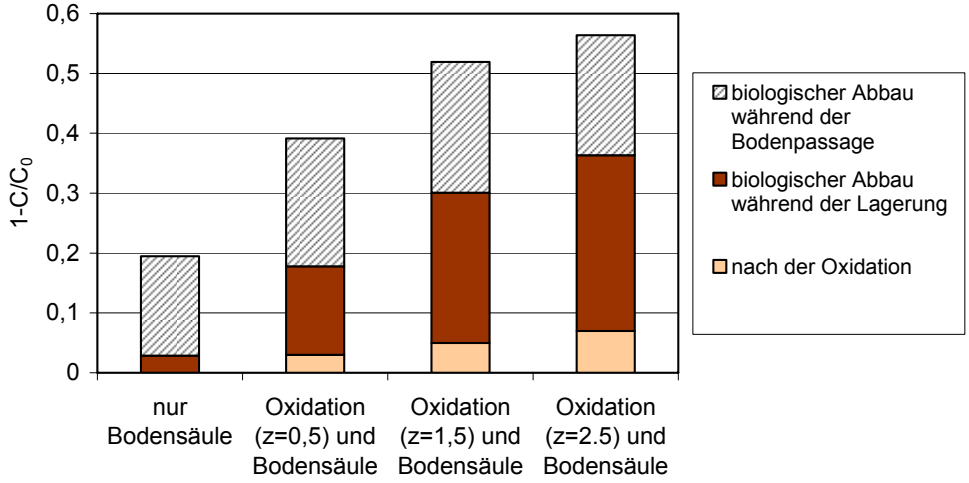


Abbildung 4.44: DOC Entfernung aus MBR Permeat in Bodensäulen ohne und mit unterschiedlichen Ozoneinträgen (n= 10).

Die Gesamtentfernung des DOC entspricht den ermittelten Werten im Batchtest nach Zahn-Wellens. Ohne eine Dosierung von Ozon werden knapp 20 % des DOCs biologisch abgebaut. Ein Anteil von 3 % ist bereits im Vorlagebehälter abgebaut. Der Rest wird während der Bodenpassage reduziert. Im Abbautest nach Zahn-Wellens werden vergleichbare Reduktionsraten von 17 %, allerdings erst nach 30 Tagen, erreicht. Mit steigender Ozondosis ergibt sich eine verbesserte biologische Verfügbarkeit. Eine Ozonung mit einem Ozoneintrag von 6 mg/L ($Z_{spez.}$= 0,5 mg/mg) verdoppelt die Abbaubarkeit in der Bodensäule auf 40 % des DOC_0. Eine Erhöhung des Ozoneintrages auf 18 mg/L bzw. 30 mg/L führt zu einer weiteren Verbesserung der Abbaubarkeit.

Wichtig ist, dass mit steigendem Ozoneintrag der Anteil am DOC, der in der Bodensäule umgesetzt wird, fast konstant bleibt. Demgegenüber steigt der Anteil an leicht abbaubarem DOC, der bereits im Vorlagebehälter mineralisiert wird. Dies ist ein Hinweis auf die sehr gute Abbaubarkeit der Oxidationsprodukte der Ozonung.

4.4.2.4 Adsorptionsverhalten nach Ozonung und Bodenpassage

Wird die Ozonung zur Behandlung von Klarlauf vor einer Grundwasseranreicherung eingesetzt und das Grundwasser zur Trinkwasserversorgung herangezogen, so müsste es nach der Entnahme unter Umständen mit Hilfe einer Aktivkohlefiltration weiter aufbereitet werden. Wie bereits in Kapitel 4.2.3 beschrieben wird die Sorption an Aktivkohle direkt nach einer Ozonung verschlechtert. Durch den biologischen Abbau während der nachgeschalteten Bodenpassage werden die Adsorptionseigenschaften aber ebenfalls verändert. In Abbildung 4.45 sind die Adsorptionsisothermen von Leitungswasser, MBR Permeat und MBR Permeat nach einer Ozonung und Bodenpassage dargestellt. Das MBR Permeat wurde in den DOC Bereich der anderen Wässer verdünnt, um Verdünnungseffekte auszuschließen.

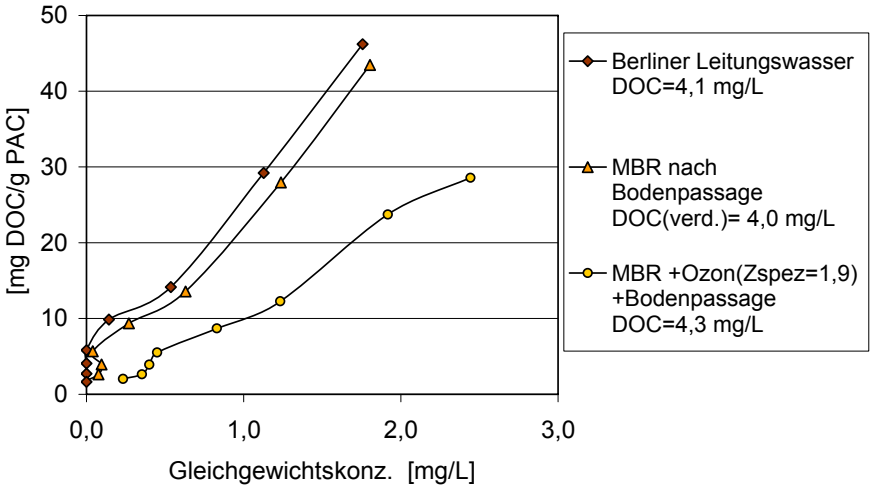


Abbildung 4.45: Adsorptionsisothermen von Leitungswasser, verdünntem MBR Permeat nach einer Bodenpassage und MBR Permeat nach Ozonung und Bodenpassage (pH=8, T= 20°C)

Die Adsorptionsisothermen von Leitungswasser und MBR Permeat verlaufen fast identisch, das Leitungswasser ist geringfügig besser sorbierbar. Nach einer Ozonung und Bodenpassage sind die Adsorptionseigenschaften der organischen Matrix aber schlechter. Die Isotherme ist nach rechts verschoben und verläuft flacher. Die Ozonung und Bodenpassage sollte wenn möglich so ausgelegt werden, dass keine weitere adsorptive Aufbereitung nach der Grundwasserentnahme notwendig ist.

4.4.3 Desinfektionswirkung/Wiederverkeimungsgefahr

Neben der Oxidation von organischen Spurenstoffen ist auch die Desinfektion des Kläranlagenablaufs ein Ziel der Aufbereitung. Im Folgenden werden die Ergebnisse von vereinfachten Berechnungen der Desinfektionswirkung mit Hilfe von Reaktionskonstanten (siehe Tabelle 2.4) dargestellt. Diese werden dann in Abhängigkeit von der Ozondosis und dem Zusatz von Wasserstoffperoxid mit Hilfe des Parameters KBE (Kolonie bildende Einheiten) überprüft. Unter Umständen könnte durch die Erhöhung der biologischen Verfügbarkeit organischer Verbindungen bei der Ozonung die Wiederverkeimung gefördert werden und dadurch die Keimbelastung nach der Desinfektion im Vorfluter anwachsen. Dafür werden die Ergebnisse von Untersuchungen zur Wiederverkeimung dargestellt.

4.4.3.1 Abschätzung der Desinfektion ausgewählter Mikroorganismen

Zur Abschätzung der Desinfektion wird angenommen, dass die Reaktion ausschließlich durch Ozon erfolgt und dass die Reaktionskonstanten wie in Tabelle 2.4 dargestellt, gültig sind. Bei der Anwendung dieser Daten für den Versuch in Abbildung 4.2 auf Seite 40 ergibt sich folgende Entwicklung.

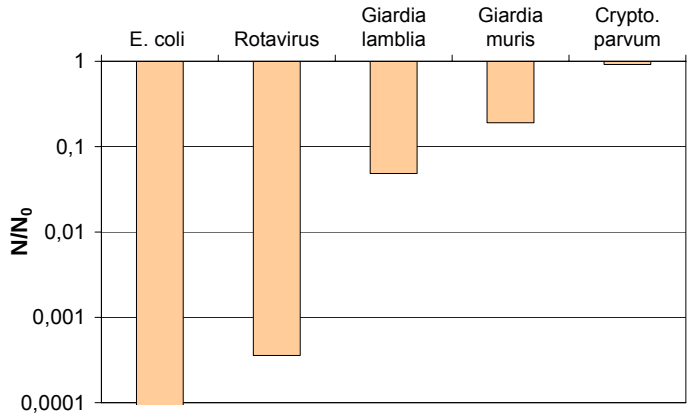


Abbildung 4.46: Berechnete Desinfektion für Klarlauf Ruhleben bei einer Ozondosis von 4 mg/L, basierend auf einer Propfströmung (siehe Abbildung 4.2 auf Seite 40 und Tabelle 2.4 auf Seite 21).

Entsprechend der Berechnungen reicht schon eine geringe Ozondosis von 4 mg/L aus, um *E. coli* um mehr als 4 Größenordnungen und Rotaviren um mehr als 3 Größenordnungen zu reduzieren. Selbst Zysten von Giardien und Oozysten von Cryptosporidien werden vermindert, wenn auch vergleichsweise nur geringfügig. Bei diesem Versuch muss angemerkt werden, dass die Konzentration an DOC mit 8,5 mg/L in dieser Einzelprobe des Klarlaufs Ruhleben im Vergleich zu den durchschnittlich gemessenen DOC Konzentrationen im Ablauf Ruhleben sehr gering ist. Auch werden bei diesen Berechnungen die Partikelkonzentrationen nicht berücksichtig, die die Desinfektion erschweren [Huber et al. 2005]. Bei höheren DOC Konzentrationen ist die Ozonzehrung sehr viel höher. Damit sinkt die Ozonexposition und die Desinfektionsleistung. Werden höhere Ozonkonzentrationen eingesetzt, so verbessert sich entsprechend die Desinfektionsleistung, so dass nur noch die Entfernung von Giardien und Cryptosporidien dargestellt werden muss. Wird die Ozonexposition von MBR Permeat entsprechend Abbildung 4.1 auf Seite 40 bei einer Ozondosis von ~ 11 mg/L angesetzt, so ergibt sich selbst für *Cryptosporidium parvum* Oozysten eine berechnete Reduktion von mehr als 6 Größenordnungen.

4.4.3.2 Wirkung unterschiedlicher Ozondosen auf die Desinfektion

Die Berechnungen müssen durch entsprechende praktische Versuche abgesichert werden. Dafür wurden Batchversuche durchgeführt und die Ozonexposition durch die Messung der Ozonkonzentration verfolgt. Nach der Ozonung wurde der Parameter Koloniebildende Einheiten (KBE) bestimmt und mit der berechneten Ozonexposition verglichen. Abbildung 4.47 stellt die Entwicklung der Ozonkonzentration bei unterschiedlichen Ozondosen für den Klarlauf Ruhleben dar. Bei einer Ozondosis von 15,2 mg/L werden über 70 % des Ozons schon in den ersten 10 s gezehrt. Danach nimmt die Ozonkonzentration langsam weiter ab. Aus den Untersuchungen mit dem CQFS in Kapitel 4.1.1 auf Seite 40 kann geschlossen werden, dass schon nach 1 bis 2 s 60 % der Ozondosis verbraucht ist. Die eingetragene Linie stellt die angenommene Ozonzehrung über die Zeit dar. Eine Ozondosis von 8,0 mg/L ist nach 10 s zu über 95 % gezehrt. Die noch geringere Ozondosis von 5,4 mg/L wird in

dieser Zeit vollständig verbraucht. Auch hier sind jeweils angenommenen Zehrungskurven eingetragen.

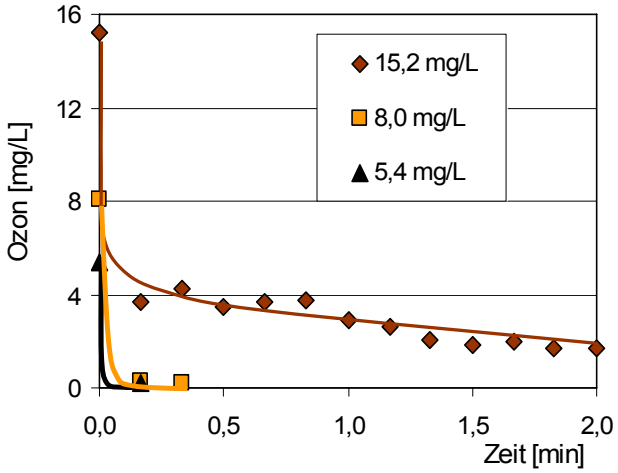


Abbildung 4.47: Verlauf der Ozonkonzentration bei unterschiedlichen Ozondosen (DOC_0 = 10,3 mg/L, TIC = 46,2 mg/L, pH= 8, T= 20°C).

In Abhängigkeit von der Ozondosis verändert sich die Ozonexposition und damit auch die Desinfektionsleistung. Dies zeigt Tabelle 4.7. Bei einer Ozondosis von 15,3 mg/L ergibt sich eine berechnete Ozonexposition von 8,2 mg L^{-1} min. Diese resultiert aus den aufsummierten Flächen zwischen zwei Konzentrationen. Zusätzlich wird die minimale Ozonexposition, bei der die Ozonexposition oberhalb der waagerechten Linie zwischen der y-Achse und der 10 s Ozonkonzentration nicht berücksichtigt wird, angegeben. Die tatsächliche Exposition liegt dazwischen und wird hier mit Hilfe von Erfahrungswerten aus dem Verlauf der Ozonkonzentration in den ersten Sekunden entsprechend den Ergebnissen aus dem CQFS abgeschätzt. Diese ist bei einer Dosierung von 15,2 mg/L ungefähr 7,5 mg L^{-1} min. Damit ist die Anzahl von 9,5 x 10^6 KBE/100 mL im Klarlauf vollständig reduziert. Eine Ozondosis von 8,5 mg/L führt wegen der starken Zehrung in den ersten Sekunden zu einer berechneten maximalen Exposition von 0,92, die tatsächlich in einem Bereich < 0,34 mg L^{-1} min liegt. Eine Desinfektion ist nicht mehr möglich, die KBE liegen nur eine Größenordnung unter der des Ausgangswassers. Eine geringere Ozondosis von 5,4 mg/L hat eine geringe Auswirkung auf die KBE.

Tabelle 4.7: Berechnete maximale, minimale und geschätzte Ozonexposition mit den KBE Ergebnissen bei unterschiedlichen Ozondosen.

Ozondosis [mg/L]	0	5,4	8,5	15,3
c x t (berechnet) [mg L^{-1} min] max.*		0,46	0,92	8,2
c x t (berechnet) [mg L^{-1} min] min.**		0,03	0,34	7,2
c x t (geschätzt) [mg L^{-1} min] +		< 0,11	< 0,42	< 7,5
KBE [/100 mL]	9,5 x 10^6	3,5 x 10^6	3,9 x 10^5	0

* Berücksichtigung der aufsummierten Fläche unter der Ozonkonzentration

** wie *, aber ohne die Ozonexposition oberhalb der waagerechten Linie zw. Y-Achse und Ozonkonzentration bei 10s.

\+ aus den Erfahrungen im CQFS geschätzte Fläche

4.4.3.3 Wirkung einer Wasserstoffperoxiddosierung auf die Desinfektion

Durch eine Dosierung von Wasserstoffperoxid wird die Reaktion beschleunigt und folglich die Ozonexposition kleiner. Damit müsste sich auch die Desinfektionsleistung verringern, da weniger Ozon für eine direkte Reaktion zur Verfügung steht, was im Folgenden untersucht wird. In Abbildung 4.48 ist die Entwicklung der Ozonkonzentration über die Zeit bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen von H_2O_2/O_3 dargestellt.

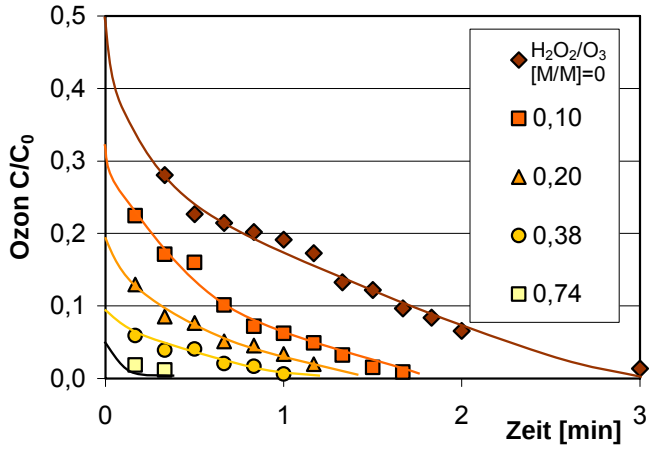


Abbildung 4.48: Entwicklung der bezogenen Ozonkonzentration über die Zeit in Abhängigkeit von der Dosierung von $H_2O_2/O_{3,0}$; $O_{3,0}$ = 14,5 mg/L, Klarlauf Ruhleben (DOC_0 = 13,8 mg/L, TIC = 55,8 mg/L, pH = 8, T = 15°C).

Mit steigendem H_2O_2/ Ozon Verhältnis sinkt die Ozonexposition. Tabelle 4.8 zeigt die entsprechenden maximalen, minimalen und geschätzten Ozonexpositionen und die Ergebnisse der KBE Bestimmungen nach der Ozonung.

Tabelle 4.8: Berechnete maximale, minimale und geschätzte Ozonexposition mit den KBE Ergebnissen in Abhängigkeit von der H_2O_2 Dosierung.

H_2O_2/O_3 [M/M]	0	0,10	0,20	0,38	0,74
c x t (berechnet) [mg L^{-1} min] max.*	7,1	3,25	2,18	1,68	1,33
c x t (berechnet) [mg L^{-1} min] min.**	6,2	2,35	1,12	0,45	0,10
c x t (geschätzt) [mg L^{-1} min]$^{+}$	< 6,6	< 2,6	< 1,4	< 0,6	< 0,2
KBE [/100 mL]$^{++}$	0	0	0	0	0

* Berücksichtigung der vollen graphisch integrierten Fläche

** wie *, aber ohne die Ozonexposition oberhalb der waagerechten Linie zw. Y-Achse und Ozonkonzentration bei 10s

\+ aus den Erfahrungen im CQFS geschätzte Fläche

++ KBE im Klarlauf: 9,5 x 10^6 [/100 mL]

Bei einer Ozondosis von 14,5 mg/L sind unabhängig von der Menge an eingesetztem Wasserstoffperoxid keine KBE mehr nachweisbar. Die Ausgangsmenge von 9,5 x 10^6 /100 mL wird auch bei sehr geringen Ozonexpositionen von < 0,2 mg L^{-1} min vollständig reduziert.

Dies zeigt, dass bei höheren Ozondosen die Desinfektionsleistung ausreichend ist, auch wenn die Ozonexposition durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid im gleichen Bereich wie bei geringeren Ozondosen ohne Wasserstoffperoxid liegt. Durch höhere Ozonkonzentrationen kann eine bessere Desinfektion erreicht werden. Dies kann aber auch vom Reaktortyp abhängen. Untersuchungen von Ried et al. [2003] an einer Pilotanlage zeigen, dass bei einer Dosierung von Wasserstoffperoxid die Keimzahl gegenüber der Ozonung ohne Wasserstoffperoxid sich um einen Faktor 10 verschlechtert. Die Dosierung von Wasserstoffperoxid von 10 mg/L ist aber im Vergleich zur eingesetzten Ozondosis von 15 mg/L sehr hoch.

Geht man davon aus, dass im Batchtest das gesamte Ozon mit Wasserinhaltsstoffen reagiert, so kann die zugegebene Ozondosis als Ozonzehrung ausgedrückt werden. Bei Bezug auf den DOC_0 kann auch die spezifische Ozonzehrung angegeben werden. Ausgehend von den Ergebnissen in Tabelle 4.7 reicht eine spezifische Ozonzehrung von 0,8 mg/mg DOC_0 nicht aus, um eine vollständige Desinfektion zu erreichen. Andererseits können pathogene Keime entsprechend den Richtlinien der EU-Badegewässerrichtlinie bereits ausreichend reduziert sein. Folglich sollten an einer Pilotanlage Versuche mit spezifische Ozonzehrungen zwischen 0,5 und 1 mg/mg DOC_0 durchgeführt werden, und die Parameter coliforme und fäkalcoliforme Keime erfasst werden. Dies geschieht zur Zeit im Rahmen des Projektes Pilotox [2005]. Vorläufige Ergebnisse zeigen, dass bereits spezifische Ozonzehrungen um 0,5 mg/mg DOC_0 für eine Desinfektion entsprechend der EU-Badegewässerrichtlinie ausreichen [Bahr & Jekel 2005].

4.4.3.4 Wiederverkeimung von Kläranlagenablauf

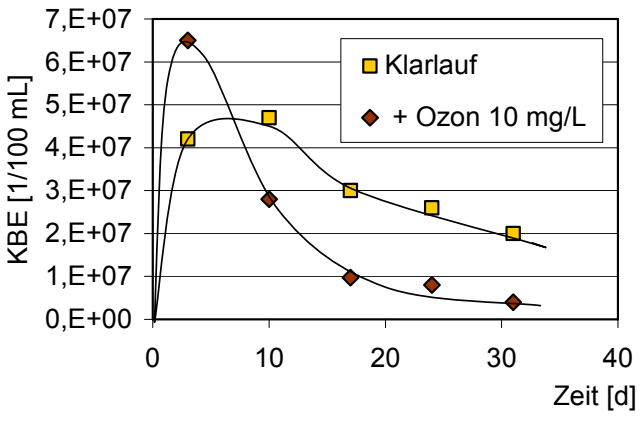


Abbildung 4.49: Entwicklung der KBE nach Sterilfiltration und Animpfung mit ~30 KBE/100mL (Klarlauf) von ozoniertem und nicht ozoniertem Klarlauf (DOC_0 = 12,4 mg/L).

Da die biologische Verfügbarkeit organischer Verbindungen steigt, besteht bei der Ozonung von Trinkwasser die Gefahr einer Wiederverkeimung im Versorgungsnetz. Deshalb erfolgt nach der Ozonung von Trinkwasser immer eine biologische Behandlung und gegebenenfalls eine Chlorung. Es bestehen Bedenken, dass durch einen Einsatz von Ozon bei der Behandlung von Klarläufen mit deutlich höheren Ozondosen, die mikrobiologische Belastung im Vorfluter

nach der Desinfektion steigen könnte. Abbildung 4.49 zeigt die Entwicklung der KBE nach einer Sterilfiltration und Animpfung von ozoniertem und unbehandeltem Klarlauf. Durch das Animpfen der 2 Liter Probegefäße mit 1 mL Klarlauf (KBE von 5,93 x 10^6 /100 mL) ergibt sich ein theoretischer KBE von 30 /100 mL, der durch eine Messung bestätigt wurde. Im Klarlauf findet ein Anstieg der KBE statt, der nach 10 Tagen ein Maximum von 4,8 x 10^7 /100 mL erreicht und dann wieder zurückgeht. Durch eine Behandlung mittels Ozon ist der Anstieg innerhalb der ersten drei Tage ausgeprägter und erreicht Werte um 6,6 x 10^7 /100 mL. Danach ist der Rückgang aber stärker als bei dem Ansatz, der nicht mit Ozon behandelt wurde. Daraus kann geschlossen werden, dass durch die Ozonung die Wiederverkeimung in den ersten Tagen geringfügig stärker ist als der Klarlauf. Allerdings sinkt die Keimbelastung auch wieder schneller. Bei Versuchen ohne Sterilfiltration ist die Vergleichbarkeit nicht so gut gegeben. Allerdings geben sie ein realistischeres Bild, weil die Vorteile der Desinfektion durch Ozon gegenüber dem nicht desinfiziertem Wasser besser zur Geltung kommen. Diese Versuche werden noch im Rahmen des Projektes Pilotox [2005] durchgeführt.

4.4.4 Toxizität

Da bei der Ozonung die organischen Verbindungen oxidiert werden und viele neue Verbindungen entstehen, wird in Diskussionen immer wieder auf mögliche unbekannte toxische Produkte hingewiesen. Dabei ist zu bedenken, dass viele Oxidationsprodukte nicht stabil sind und sehr schnell biologisch umgesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Tests mit Leuchtbakterien (*vibrio fischeri*) und Fischeiern des Zebrabärblings (*dario rerio*) durchgeführt.

Zur Beurteilung der Toxizität wurden in der Arbeitsgruppe Umwelthygiene Leuchtbakterientests nach DIN 38412-L34/341 mit Klarlauf Ruhleben und drei ozonierten Proben durchgeführt. In Abbildung 4.50 sind die Ergebnisse dargestellt.

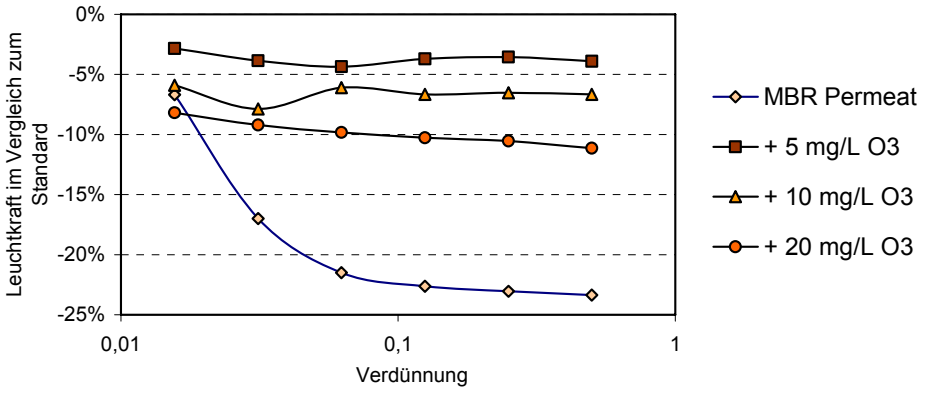


Abbildung 4.50: Ergebnisse aus dem Lumineszenstest.

Auf den ersten Blick zeigen die Ergebnisse, dass durch die Ozonung die Hemmung der Leuchtkraft im Vergleich zum Ausgangswasser verringert wird. Tatsächlich ist das Testergebnis nicht ausreichend eindeutig um die Entstehung oder die Reduktion von

toxischen Produkten aufzuzeigen, da die Hemmung der Leuchtkraft beim MBR-Permeat entsprechend der Auswertung nach DIN 38412-L34/341 ausgeprägter sein müsste.

Des Weiteren wurde am Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei Berlin Friedrichshagen (IGB) ein Toxizitätstest nach DIN 38415-6T6 (Test an Zebrabärblingseiern) durchgeführt. Da die Entwicklung der Eizellen unter dem Einfluss der Probe untersucht wird, können vor allem teratogene Einflüsse herausgestellt werden. Auch hier ist der Test nicht ausreichend sensitiv, um die Entstehung oder Verminderung der Toxizität aufzuzeigen.

Andreozzi et al. [2004] haben mit Hilfe von Algentests an *Ankistrodesmus braunii* und *Selenastrum capricornutum* Untersuchungen zur Toxizität von Lösungen mit Carbamazepin vor und nach einer Ozonung durchgeführt. Der Test erwies sich ebenfalls als nicht ausreichend sensitiv, so dass keine Effekte erkennbar waren. Dagegen konnten Huber et al. [2004] zeigen, dass durch den Einsatz von Ozon in Konzentrationen, die im Trinkwasser üblich sind, die estrogene Wirkung von 17α-Ehtinylestradiol im Yeast Estrogen Screen (YES) um einen Faktor 200 zurückgeht.

4.4.5 Wirtschaftliche Betrachtung

Die Betrachtung der Aufbereitungskosten für eine Behandlung von Kläranlagenablauf mit Hilfe von Ozon wurden in Rücksprache mit Herrn Dr. Ried von der Firma Wedeco [Ried 2005] durchgeführt. Es wurden folgende Annahmen gemacht.

- Die Kläranlage hat eine Kapazität von 200.000 m³/d. Die durchschnittliche DOC Konzentration beträgt 12 mg/L. Die Reaktion mit abfiltrierbaren Stoffen wird nicht berücksichtigt.
- Das Ozon wird aus Sauerstoff gewonnen, das direkt vor Ort mittels „pressure swing adsorption“ (PSA)[1] mit einem Wirkungsgrad von 90 % hergestellt wird. Dafür muss eine Energie von 1,2 – 2,1 kWh/m³ aufgewendet werden. Dies ist zwar aufwändiger als die Gewinnung von Ozon über die Luft, jedoch ist der Wirkungsgrad des Ozongenerators besser und es können höhere Ozonkonzentrationen erreicht werden. Dadurch können die Eintragssysteme für den Gas- in den Wasserstrom klein gehalten und der Stoffübergang verbessert werden.
- Der Ozongenerator kann 100 - 180 g Ozon/ m³ Sauerstoff generieren. Dabei wird eine Energie von 7 – 10 kWh/kg Ozon benötigt.
- Die Betreuung der Anlage kann nach einer Einweisung durch das Personal vor Ort sichergestellt werden.
- Der Strompreis wird mit 0,06 - 0,08 €/kWh angenommen. Wasserstoffperoxid kostet 0,4 €/kg.
- Die Investitionskosten liegen bei ca. 2 Mio. € für die komplette Ozonanlage und 0,75 Mio. € für die PSA. Die Abschreibung erfolgt über 10 Jahre. Der Bau der Becken wird nicht berücksichtigt.
- Für die Personalkosten zur Wartung der Anlage werden jährlich 2,5 % der Investitionskosten veranschlagt.

[1] Luft enthält 78% Stickstoff, 21% Sauerstoff und 1% sonstige Gase. Bei der PSA wird Stickstoff selektiv bei hohem Druck an Zeoliten adsorbiert und dadurch die Konzentration des verbleibenden Sauerstoffs erhöht. Bei niedrigem Druck desorbiert der Stickstoff wieder. In einem System aus zwei Einheiten erfolgt parallel die Adsorption von Stickstoff und die Regeneration.

Die Kosten zur Abschreibung der Investitionen (2,5 Mio. € über 10 Jahre) und die Personalkosten (jährlich 2,5 % der Investitionskosten) belaufen sich auf 0,52 €-Cent/m^3 Klarlauf (bei 200.000 m³/d). Zusätzlich müssen die Energiekosten für die Bereitstellung von Sauerstoff und Ozon berechnet werden.

Aus den Annahmen ergibt sich ein Energiebedarf von 14,4 bis 33,4 kWh für die Bereitstellung von 1 kg Ozon. Vereinfacht wird hier mit 20 kWh/kg Ozon gerechnet. In Abhängigkeit vom Strompreis kostet 1 kg Ozon zwischen 1,2 und 1,6 €.

Es werden folgende Varianten dargestellt und davon ausgegangen, dass das eingesetzte Ozon zu 100 % reagiert.

1. Ozonung mit dem Ziel der Reduktion von Einzelstoffen, die eine hohe Reaktivität gegenüber molekularem Ozon zeigen: 6 mg/L Ozon. Daraus ergeben sich Betriebskosten von 0,7 – 0,9 €-Cent/m³
2. Ozonung mit dem Ziel der verbesserten Reduktion von Einzelstoffen und der Desinfektion: 12 mg/L Ozon. Daraus ergeben sich Betriebskosten von 1,4 bis 1,8 €-Cent/m³.
3. Ozonung mit dem Ziel auch Röntgenkontrastmittel oxidativ (Iopromid zu 90 %) umzuwandeln: 24 mg/L Ozon und 8 mg/L Wasserstoffperoxid. Daraus ergeben sich Betriebskosten von 3,2 bis 4,1 €-Cent/m^3.

Für die vollständige Behandlung von 200.000 m³/d liegen die täglichen Betriebskosten in einem Spektrum zwischen 1.400 € und 8.200 € in Abhängigkeit von der Ozondosis und den Stromkosten. Wenn höhere Ozondosen appliziert werden, kann der CSB um 5-10 mg/L verringert werden. Dadurch verringert sich die tägliche CSB Fracht um 1-2 t. Dies vermindert die Kosten für die Abwasserabgabe[1] geringfügig (~700 – 1400 €/d) [AbwAG 2005].

4.4.6 Folgerungen

Bei der Ozonung von Kläranlagenablauf wird Bromat gebildet. Haupteinflussgrößen sind die Bromidkonzentration und die Ozondosis. Die Bromatbildung kann durch eine pH-Wert Absenkung sowie durch eine Dosierung von Wasserstoffperoxid und Ammonium gehemmt, jedoch nicht völlig vermieden werden. Dagegen findet während der Bodenpassage auch unter anoxischen Bedingungen eine Reduktion des Bromats statt.

Eine Ozonung ist als Aufbereitungsstufe vor der Infiltration von Kläranlagenablauf für eine Grundwasseranreicherung sehr effektiv. Bei einer spezifischen Ozondosis von 2 mg/mg DOC_0 und einer fünfzehntägigen Bodenpassage von Berliner MBR Permeat wird die Konzentration an DOC und SAK und die Charakteristik der Molekülgrößenverteilung entsprechend der Größenausschlusschromatographie von Berliner Trinkwasser erreicht.

[1] Entsprechend dem Abwasserabgabengesetz entsprechen 50 kg CSB einer Schadeinheit. Pro Schadeinheit müssen zur Zeit 35,8 € Abwasserabgabe bezahlt werden.

Selbst der sehr persistente AOI kann um 35 % reduziert werden, wohingegen während einer aeroben Bodenpassage ohne Vorozonung des Wassers nur ca. 2 % entfernt werden.

Mit Hilfe der Ozonung kann eine vollständige Desinfektion erreicht werden. Dazu müssen spezifische Ozonzehrungen von > 1 mg/mg DOC_0 aufgewendet werden. Bei diesen spezifischen Ozonzehrungen hat die zusätzliche Dosierung von Wasserstoffperoxid keinen negativen Einfluss auf die Desinfektion, obwohl die Ozonexposition sehr gering wird. Ein Anstieg der Wiederverkeimung durch die Ozonung, der deutlich über die Wiederverkeimung des unbehandelten Klarlaufs hinausgeht, ist nicht zu erwarten. Weil die Verfahren nicht ausreichend sensitiv für Kläranlagenablauf sind, konnten aus den Ergebnissen von Toxizitätstests mit Leuchtbakterien und Zebrafischeiern keine Aussagen über die Verbesserung oder Verschlechterung der Toxizität gemacht werden.

Die Kosten für die Behandlung von Klarlauf mit Ozon an einer Großkläranlage mit einer Kapazität von 200.000 m³/d mit einem durchschnittlichen DOC von 12 mg/L können mit Investitionskosten (Ozonanlage ohne Becken) von 0,52 €-Cent/m³ Wasser und Betriebskosten von 0,7 bis 4,1 €-Cent in Abhängigkeit von den Stromkosten und dem Reinigungsziel veranschlagt werden.

5 Abschließende Diskussion

Die Ozonung ist ein geeignetes Verfahren, um organische Einzelstoffe in Kläranlagenabläufen sicher umzuwandeln und Mikroorganismen abzutöten. Die Versuche haben gezeigt, dass die Ozondosis in Abhängigkeit vom Reinigungsziel und der Hintergrundkonzentration an DOC gewählt werden muss. Persistente Einzelstoffe wie Carbamazepin und Sulfamethoxazol, die eine hohe Reaktivität mit Ozon zeigen, können schon bei einer spezifischen Ozonzehrung Z_{spez} = 0,5 mg Ozon pro mg DOC_0 vollständig umgewandelt werden. Für eine Desinfektion muss eine Ozonexposition gewährleistet sein, so dass die spezifische Ozonzehrung auf ca. 1 mg Ozon pro mg DOC_0 erhöht werden muss, um die Bildung von Bakterienkolonien (KBE) zu unterbinden. Zur Oxidation von Verbindungen wie den iodorganischen Röntgenkontrastmittel, die nicht mit Ozon direkt reagieren, werden hohe OH-Radikalexpositionen benötigt, so dass diese nur durch eine weitere Erhöhung des Ozoneintrages deutlich reduziert werden können.

Beschreibung der Ozonung von Kläranlagenabläufen

Im Gegensatz zur Ozonung von DOC-armen Grund- und Oberflächengewässern für die Trinkwasseraufbereitung findet bei der Ozonung von Kläranlagenablauf ein wichtiger Teil der Reaktion in den ersten 10 bis 20 Reaktionssekunden statt. In dieser Zeit reagiert bei spezifischen Ozonzehrungen von 1 mg /mg DOC_0 im Verhältnis zur Gesamtreaktion der größte Teil des Ozons (50 – 60 %). Dabei entstehen OH-Radikale in hohen Konzentrationen bis zu 0,02 nM. In den ersten 0,35 s konnte sogar eine durchschnittliche OH-Radikalkonzentration von 0,2 nM gemessen werden. Diese Werte liegen deutlich über den Konzentrationen um 0,001 nM, die bei weitergehenden Oxidationsverfahren an natürlichen Wässern gemessen wurden [Rosenfeldt & Linden 2004, Acero & von Gunten 2001]. Als Grund für die starke Bildung von Radikalen können Reaktionen mit Phenolen und Aminen genannt werden [Mvula & von Sonntag 2003, Muñoz & von Sonntag 2000]. Diese kommen als funktionelle Gruppen von Huminstoffen vor, die den größten Anteil des DOC im Klarlauf bilden [Link et al. 1989, Drewes & Fox 2000].

Wegen der ausgeprägten Reaktionen in der ersten Minute lassen sich Kläranlagenabläufe nur bei sehr geringen DOC-Konzentrationen mit Hilfe des R_{ct}-Konzepts charakterisieren, das für die Charakterisierung der Ozonung von Grund- und Oberflächengewässern entwickelt worden ist [Elovitz & von Gunten 1999]. In Abhängigkeit von der DOC-Konzentration ergibt sich eine Reaktionsphase von bis zu 60 s, in der der R_{ct}-Wert stetig sinkt, bis er sich je nach Ausgangswasser bei Werten um 3,5 bis 6,4 x 10^{-8} stabilisiert. Diese Werte werden auch für Oberflächengewässer mit einem höheren DOC erreicht, allerdings bei sehr viel geringeren Ozondosen [Elovitz et al. 2000]. Alternativ kann mit einer Kombination aus Reaktionskonstanten erster Ordnung und Transformation von Ozon in OH-Radikale die Reaktion in zwei Reaktionsphasen von 0 bis 20 s und 20 bis 120 s beschrieben werden. Damit kann die Ozonreaktion und die produzierte Menge an OH-Radikalexposition mit Hilfe der vorliegenden kinetischen Daten beschrieben werden, ohne weitere Versuche nach dem Ω-Konzept durchführen zu müssen [Hoigné & Bader 1979]. Dabei müssen die Versuche unter den gleichen

Versuchsbedingungen in Bezug auf Ozondosis, Dosierung von pCBA und Verdünnung durch die Ozonstammlösung durchgeführt werden, um die Ergebnisse vergleichen zu können.

Einfluss auf organische Wasserinhaltsstoffe

Der organische Kohlenstoff wird durch die applizierten Ozondosen quantitativ nur geringfügig reduziert, jedoch finden strukturelle Veränderungen der organischen Matrix durch die Reaktionen mit Ozon und OH-Radikalen statt. Die Verringerung der Summenparameter SAK_{254}, SAK_{436} und CSB sowie die verschlechterte Adsorbierbarkeit an Aktivkohle und die Verschiebung in der Molekülgrößenverteilung zeigen, dass die organischen Oxidationsprodukte kleiner und polarer sind sowie eine geringere Färbung und einen weniger aromatischen Charakter aufweisen. Der BSB_5 steigt bei einer spezifischen Ozonzehrung von 1 mg/mg geringfügig von 4-5 mg/L auf 6-7 mg/L. Folglich wird die Sauerstoffzehrung praktisch nicht erhöht. Gleichzeitig verbessert sich der biologisch abbaubare Anteil von MBR-Permeat von 19 % auf ca. 40 %. Ist das Ziel der Aufbereitung eine effiziente DOC-Reduktion, dann sollten spezifische Ozonzehrungen von 2-3 mg/mg eingesetzt werden. In diesem Bereich ist der bei der Ozonung entstehende biologisch abbaubare DOC-Anteil maximal.

Einzelstoffe mit funktionellen Systemen wie Doppelbindungen, Aminen oder Phenolen mit hohen Reaktionskonstanten $>>10^4$ $M^{-1}s^{-1}$ werden entsprechend den Berechnungen fast unmittelbar nach der Ozondosierung oxidiert. Dazu gehören zum Beispiel Carbamazepin, 17α-Ethinylestradiol und Sulfamethoxazol. Vergleiche der Berechnungen mit den tatsächlichen Ergebnissen im Labor und an einer Pilotanlage zeigen, dass die Berechnungen für diese Verbindungen im Vergleich zu den tatsächlichen Entfernungen in einer Pilotanlage zu optimistisch sind, aber als Anhaltspunkt genutzt werden können. Dies wird von Huber et al. [2005] bestätigt, die als Grund für die Abweichungen Interaktionen von Partikeln nennen. Ozonresistente Verbindungen wie Clofibrinsäure, Diazepam und die Röntgenkontrastmittel Diatrizoat und Iopromid werden nur durch OH-Radikale oxidiert. Ihre Entfernbarkeit wird mit steigender Ozondosis verbessert. Die Versuche haben gezeigt, dass Iopromid bei einer spezifischen Ozonzehrung von 2,2 mg/mg DOC_0 zu fast 90 % oxidiert wird. Die Oxidationsprodukte bleiben halogeniert, wie die geringe Verminderung des AOI von 20 % zeigt. Die Ergebnisse von Bahr & Jekel [2005] im Rahmen des Projektes Pilotox [Pilotox 2005] bestätigen die hier durchgeführten Versuche. Demnach sind spezifische Ozonzehrungen > 1,2 mg/mg DOC_0 notwendig, um Iopromid deutlich (> 60 %) zu reduzieren. Die Konzentration an Diatrizoat und AOI wird dabei aber nur geringfügig verringert (< 20 %). Allerdings geht von den hier genutzten Röntgenkontrastmitteln keine akute Toxizität aus. Folglich muss abgewägt werden, ob ihre vollständige Entfernung Ziel einer weitergehenden Aufbereitung ist.

Prozessrelevante Parameter

DOC, TIC, pH-Wert und die Reaktionstemperatur haben einen Einfluss auf die Ozonreaktion. Bei den im Klarlauf vorliegenden DOC Konzentrationen zwischen 4,2 und 15 mg/L kann der Einfluss von anorganischem Kohlenstoff vernachlässigt werden. In Versuchen mit Modelwässern zeigte sich jedoch ein erhöhter Ozonverbrauch in den ersten Reaktionssekunden und danach erst eine Stabilisierung der Ozonreaktion mit steigender TIC Konzentration. Mit steigendem pH-Wert und steigender Reaktionstemperatur wird die

Ozonreaktion beschleunigt. Die Versuche zeigen, dass die Aktivierungsenergie mit 30,5 kJ/Mol in der ersten und 11,8 kJ/Mol in der zweiten Reaktionsphase vergleichsweise gering ist [Elovitz et al. 2000], was auf eine radikaldominierte Reaktion hinweist. Im Vergleich zur Trinkwasseraufbereitung werden die Effekte von Temperatur und TIC durch den höheren DOC überlagert.

Die Reaktionszeit kann durch eine Dosierung von Wasserstoffperoxid beschleunigt werden, so dass auch bei höheren Ozondosen die Reaktionsbecken klein gehalten werden können. Die Dosierung von Wasserstoffperoxid bringt eine Beschleunigung der Reaktion auf wenige Sekunden, aber insgesamt keine vermehrte Bildung von OH-Radikalen. Die Dosierung von Wasserstoffperoxid muss entsprechend der Konzentration an organischem Kohlenstoff, dem pH-Wert und der Temperatur gewählt werden, weniger nach dem stöchiometrischen Optimum. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Acero & von Gunten [2001] kann auch bei höheren DOC-Konzentrationen ein Einsatz von Wasserstoffperoxid sinnvoll sein.

Desinfektion

Für eine vollständige Entfernung der KBE muss eine Ozondosis verwendet werden, die größer als die DOC-Konzentration ist (Z_{spez} >1 mg/mg DOC_0). Versuche von Bahr & Jekel [2005] an einer Pilotanlage zeigen jedoch, dass auch mit deutlich geringeren Ozondosen von Z_{spez} = 0,3 mg/mg DOC_0 die Zahl der fäkalcoliformen Keime auf Werte unter 2000 /100 mL reduziert werden kann, so dass der Grenzwert der EU-Badegewässerrichtlinie eingehalten werden kann. Obwohl laut von Gunten [2003b] die Desinfektion nur durch Ozon und nicht über OH-Radikale erfolgt, hatte die Zugabe von Wasserstoffperoxid, bei der die Ozonexposition auf < 0,2 $mgL^{-1}min$ sank, keinen negativen Einfluss auf die KBE bei einer Ozondosis von 14,5 mg/L und einem DOC von 13,8 mg/L. Hier ist die Ausgangskonzentration an Ozon zu hoch. Bahr & Jekel [2005] zeigten bei geringeren spezifischen Ozonzehrungen von 0,5 mg/mg DOC_0, dass durch die Dosierung von Wasserstoffperoxid eine deutliche Verschlechterung (25 – 30 %) der Reduktion von coliformen und fäkalcoliformen Keimen eintritt. Die Grenzwerte der EU-Badegewässerrichtlinie konnten jedoch eingehalten werden. Nach Schätzungen von Ried et al. [2003] wird aber bei einer Kombination von Ozon mit Wasserstoffperoxid die Desinfektionsleistung um einen Faktor 10 verschlechtert. Die Versuche zeigen, dass trotz einer Erhöhung der biologisch abbaubaren organischen Verbindungen, die Wiederverkeimung nach Animpfung von sterilfiltriertem ozoniertem und nicht ozoniertem Klarlauf praktisch identisch verläuft. Nach wenigen Tagen steigt die Keimbelastung von 30 KBE/100 mL auf Werte um 10^7 /100 mL und sinkt dann stetig ab. Folglich ist kein negativer Einfluss der Ozonung auf die hygienische Belastung im Vorfluter zu erwarten.

Bromat

Bei einer spezifischen Ozonzehrung Z_{spez}= 0,7 mg/mg DOC_0 werden im reinen Batchversuch 5 % des vorliegenden Bromids im Klarlauf zu Bromat aufoxidiert. Dies ist vergleichsweise wenig, jedoch sind die Bromidkonzentrationen im Klarlauf zum Teil sehr hoch. In dieser Arbeit wurden 120 bis 340 µg/L Bromid im Klarlauf gemessen, Bahr [2005] berichtet von bis zu 0,7 mg/L. Die Dosierung von Ammonium und von Wasserstoffperoxid hemmt die Bildung von Bromat. Versuche von Remy [2004] im Rahmen dieses Projektes zeigen jedoch, dass es nur zu einer Bildung von Bromat kommt, wenn Ozon im Wasser gelöst vorliegt. Dies wird

auch in den Versuchen von Bahr & Jekel [2005] deutlich. Sie zeigten, dass es in einer Pilotanlage mit Blasensäule erst ab Z_{spez} > 1,1 mg/mg DOC_0 zu einer Bildung von Bromat kommt, so dass der Grenzwert von 10 µg/L aus der Trinkwasserverordnung [TVO 2001] überschritten wird. Im Wasserkreislauf existieren aber auch Senken für Bromat. Während der Bodenpassage wird Bromat bereits unter anoxischen Redoxbedingungen reduziert.

Ozonung zur Aufbereitung von Klarlauf für eine Grundwasseranreicherung

Eine vorgeschaltete Ozonung verbessert die Reinigungsleistung der Bodenpassage bei einer Nutzung von Kläranlagenablauf für eine Grundwasseranreicherung erheblich. Eine spezifische Ozonzehrung von 1,9 mg/mg DOC_0 erhöht die Entfernungsleistung organischer Verbindungen aus MBR Permeat während der Bodenpassage von 20 % auf 60 %. Nach einer Behandlung von Kläranlagenablauf mit Ozon und einer Bodenpassage können die Chromatogramme der Größenausschlusschromatographie nicht mehr deutlich vom Chromatogramm des Leitungswassers unterschieden werden. Die Messungen der DOC-Konzentration im Vorlagebehälter zeigen, dass durch die Ozonung sehr leicht abbaubare organische Substanzen entstehen. Mit steigender Ozondosis steigt der DOC-Anteil, der bereits im Vorlagebehälter abgebaut wird. Der Anteil am DOC der effektiv in den Bodensäulen abgebaut wird, ist aber fast unabhängig von der Ozondosis.

Toxizität

Die Oxidationsprodukte sind vielfältig und nur für einzelne Verbindungen bekannt. Es bestehen Bedenken, dass bei der Ozonung von Kläranlagenablauf toxische organische Verbindungen entstehen. Tests mit Leuchtbakterien und Eiern des Zebrabärblings sind nicht sensitiv genug, um eine Aussage über die Toxizität der Reaktionsprodukte zu erhalten. Jedoch zeigen sie auch keine Verschlechterung an. Trotz einer sehr breit angelegten Testreihe konnte im Pilotox-Projekt bisher (August 2005) keine eindeutige Aussage zur Auswirkung der Ozonung auf die Ökotoxizität gemacht werden. Huber et al. [2004] konnten mit Hilfe des YES-Ansatzes eine deutliche Verminderung der endokrinen Wirksamkeit von 17α-Ethinylestradiol während der Ozonung zeigen.

Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

Weil sowohl die Aufkonzentrierung des Sauerstoffs aus der Luft als auch die Produktion von Ozon in einem Ozongenerator durch elektrische Energie erfolgen, ist der Strompreis eine entscheidende Größe für die anfallenden Kosten. Bei einem berechneten Bedarf von 20 kWh für die Bereitstellung von 1 kg Ozon ergeben sich bei einem Ozoneintrag von 12 g/m³ und einem Strompreis von 8 €-Cent Betriebskosten von 1,8 €-Cent /m³. Bei einer Anlage mit einer Kapazität von 200.000 m³/d würden sich die Investitionskosten für die Ozonanlage und die Eintragssysteme auf ca. 0,52 €-Cent/m³ belaufen. Mit Ausnahme der Investitionskosten fallen keine weiteren Gebühren für die Bereitstellungen von Verbrauchsmaterialien oder die Entsorgung von separierten Stoffströmen an. Über die Reduktion des CSB können dagegen im geringen Umfang Kosten bei der Berechnung der Abwasserabgaben gespart werden.

Ausblick

Da zur Zeit die Entfernung von organischen Verbindungen aus der medizinischen Therapie nicht im Vordergrund der Diskussion steht, sondern die Minimierung der Phosphatfrachten und der hygienischen Belastung von Klarläufen [ABS Berlin 2001], wird die Ozonung kurz-

und mittelfristig nicht zur Behandlung des Klarlaufs im Berliner Raum eingesetzt werden. Interessant ist aber eine Anwendung der Ozonung von Klarlauf in Kombination mit einer direkten Grundwasseranreicherung. In dieser Kombination können rückstandsfrei die Konzentration an organischen Verbindungen, die mikrobiologische Belastung und auch die Phosphatfrachten reduziert werden. Langfristig kann deshalb die Ozonung von Klarlauf mit einer direkten Infiltration eine Option für die Sicherstellung der Wasserversorgung in Berlin sein, wenn die rechtliche Situation geklärt ist.

Ansätze für weitere Untersuchungen

In weiteren Untersuchungen muss der Reaktor speziell für die Ozonung von Kläranlagenablauf optimiert werden. Die entscheidende Reaktionszeit erstreckt sich in Abhängigkeit von der Ozondosierung, der Wassermatrix und einer zusätzlichen Dosierung von Wasserstoffperoxid über einen Zeitrahmen von einigen Sekunden bis zu wenigen Minuten. Um bei den großen Volumenströmen den Platzbedarf zu minimieren, wird das Ziel sein, die Reaktionszeit möglichst kurz zu halten. Dies erfordert eine gleichmäßige Dosierung des Ozons in den Wasserstrom, da eine spätere Durchmischung aufgrund der schnellen Reaktion nicht mehr möglich ist. Die Anreicherung eines Teilstroms über ein Injektorsystem und Einmischung in den Hauptwasserstrom ist mit hohen Ozonverlusten verbunden, da zunächst die organischen Verbindungen oxidiert werden müssen, bevor das Ozon im Teilstrom gelöst vorliegt. Ein möglicher Ansatz könnte die direkte Injektion des Ozons in den Hauptstrom sein. Verglichen mit einem Eintrag über eine Blasensäule ist aber der Energieeinsatz hoch.

Bei der Beschreibung der OH-Radikalreaktion wurde pCBA zugegeben, um die OH-Radikalkonzentration zu erfassen und zu messen. Wegen der sehr hohen OH-Radikalkonzentrationen ist der Einsatz bei hohen Ozon- oder hohen DOC-Konzentrationen jedoch nur beschränkt möglich, da das pCBA zu schnell aufgebraucht ist, um die Reaktion über einen ausreichend langen Zeitraum zu verfolgen. Deshalb sollten Anstrengungen unternommen werden, eine Verbindung zu finden, die wie pCBA selektiv mit OH-Radikalen reagiert, einfach und bei geringen Konzentrationen analysiert werden kann, aber sehr viel resistenter gegenüber OH-Radikalen ist. Dies könnte zum Beispiel eine Verbindung sein, die dem sehr schwer oxidierbaren Röntgenkontrastmittel Diatrizoat ähnelt. Gleichzeitig muss die einfache Analytik im unteren µg/L gewährleistet sein.

6 Literatur

ABS Berlin (2001) Abwasserbeseitigungsplan Berlin, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin, ISBN 3-88961-145-1.

AbwAG (2005) Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer, Fassung vom 18. Januar 2005.

Acero, J.L., Haderlein, S.H., Schmidt, T., Suter, M.J.-F., von Gunten, U. (2001) MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: efficiency of the process and bromate formation. Environmental Science and Technology 35, 4242-4259.

Acero, J.L., Stemmler, K., von Gunten, U. (2000) Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. Environmental Science and Technology 34, 591-597.

Acero, J.L.; von Gunten, U. (2000) Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide-based advanced oxidation process for drinking water treatment. Ozone Science and Engineering 22, 305-328.

Acero, J.L.; von Gunten, U. (2001) Characterization of oxidation processes: Ozonation and the AOP O_3/H_2O_2. Journal of the American Water Works Association. 93 (10), 90-100.

Achili, M.; Romele, L. (2000) Ion chromatographic determination of bromate in drinking water by post column reaction with fuchsin. American Laboratory, Aug., 60-61.

Amy, G. (2004) Persönliche Mitteilung

Andersen, H., Siegrist, H., Halling-Sørensen, Ternes, T. (2003) Fate of Estrogens in a municipal sewage treatment plant. Environmental Science and Technology 37, 4021-4026.

Andreozzi, R., Campanella, L., Fraysse, B., Garric, J., Gonella, A., Lo Giudice, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. (2004) Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. Water Science and Technology 50 (5), 23–28.

Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D. (2003) Paracetamol oxidation from aqueous solution by means of ozonation and H_2O_2/UV system. Water Research 37, 993-1004.

Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. (2002) Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. Water Research 36, 2869-2877.

Arslan-Alaton, I., Kornmüller, A., Jekel, M. (2002) Ozonation of spent reactive dye-baths: effect of HCO_3^-/CO_3^{2-} alkalinity. Journal of Environmental Engineering 128 (8), 689-696.

Bader, H.; Hoigné, J. (1981) Determination of Ozone in Water by the Indigo Method. Water Research 15, 449-456.

Bader, H.; Stuzenegger, V.; Hoigné, J. (1988) Photometric Method for the Determination of Low Concentrations of Hydrogen Peroxide by the Peroxidase Catalyzed Oxidation of N,N-p-Phenylenediamine (DPD). Water Research 22, 1109-1115.

Bahr, C. (2005) persönliche Mitteilung aus dem Projekt „Pilotox“ am Fachgebiet Wasserreinhaltung.

Bahr, C., Jekel, M. (2005) Vortrag am 01.07.2005 am Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Cicerostraße 24, 10709 Berlin.

Baier, K. (2005) Email auf Anfrage an den Verein Deutsche Salzindustrie e.V. www.salzindustrie.de.

Baus , Chr., Sacher, F., Brauch, D. (2004) Oxidation of iodinated X-ray contrast media in water samples – results of laboratory scale experiments. Tagungsband zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 2004 Bad Saarow, 63-66.

BLW (2005) Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft. Internetauftritt http://www.bayern.de/lfw/projekte/abwasser/klaeranl.htm (Zugriff am 10.03.2005).

BSB_5 (1987) Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs in n-Tagen nach dem Verdünnungsprinzip. DIN 38409 Teil 51.

Buffle, M.-O,, Galli, S., von Gunten, U. (2004) Enhanced bromate control during ozonation: the chlorine-ammonia process. Environmental Science and Technology 38, 5187-5195.

Buffle, M.-O., Schumacher, J., Salhi, E., Jekel, M., von Gunten, U. (2005a) Measurements of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench flow system: application to disinfection and pharmaceutical oxidation. Ozone Science and Engineering, in Vorbereitung.

Buffle, M.-O., Schumacher, J., Jekel, M., von Gunten, U. (2005b) Ozonation and advanced oxidation of wastewater: Effect of O_3 dose, pH, DOC and $HO^{\bullet}$-scavengers on ozone decomposition and $HO^{\bullet}$ generation. Water Research, in Vorbereitung.

Buser, H.-R., Poigner, T., Müller, M.D. (1998) Occurrence of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photo degradation in a lake. Environmental Science and Technology 33, 2529-2535

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. Journal of Physical Chemical Reference Data 17 (2), 513-886.

BWB (2004) Berliner Wasserbetriebe. Internetauftritt http//:www.bwb.de (Zugriff am 20.09.2004).

Chelkowska, K.; Grasso, D.; Fàbiàn, I.; Gordon, G. (1992) Numerical simulations of aqueous ozone decompositions. Ozone Science and Engineering 14, 33-49.

Criegee, R. (1975) Mechanismus der Ozonolyse. Angewandte Chemie Nr. 21.

Crittenden J.C., Luft, P., Hand, D.W., Orawitz J.L., Loper, S.W., Ari, M. (1985) Prediction

of multicomponent adsorption equilibrium using IAS-Theory. Environmental Science and Technology 19, 1037-1043.

Dietze, A., Gnirss, R., Wiesmann, U. (2002) Phosphorus removal with membrane filtration for surface water treatment. Water Science & Technology 46 (4-5), 257-264.

DOC-Labor (2005) Internetauftritt der Firma DOC Labor: www.doc-labor.de (Zugriff am 10.03.2005).

Drewes, J. (1997) Untersuchungen zum Verhalten organischer Abwasserinhaltsstoffe bei der Wiederverwendung kommunaler Kläranlagenabläufe zur künstlichen Grundwasseranreicherung. Dissertation an der Fakultät III – Prozesswissenschaften der TU Berlin. VDI Fortschrittsberichte Reihe 14 Nr. 174.

Drewes, J., Fox, P. (2000) Character and fate of organic matter in domestic effluents used for indirect potable reuse using LC-OCD analysis. Proceedings WEFTEC 2000, Anaheim, California.

Drewes, J., Heberer, T. and Reddersen, K. (2002) Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. Water Science and Technology 46 (3), 73-80.

Drewes, J., Jekel, M. (1998) Behavior of DOC and AOX using advanced treated wastewater for groundwater recharge. Water Research 32 (10), 3125-3133.

Driedger, A., Staub, E., Pinkernell, U., Mariñas, B., Köster, W., von Gunten, U. (2001) Inactivation of *Bacillus subtilis* spores and formation of bromate during ozonation. Water Research 35, 2950-2960.

DVGW (1987) Ozon in der Wasseraufbereitung; Begriffe, Reaktionen, Anwendungsmöglichkeiten. Technische Mitteilungen Merkblatt W 225.

Eichhorn, P., Knepper, T.P., Ventura, F., Diaz, A. (2002) The behavior of polar aromatic sulfonates during drinking water production: a case study on sulfophenyl carboxylates in two European waterworks. Water Research 36, 2179-2186.

Elliot, A.J., Simsons, A.S. (1984) Rate constants for the reactions of hydroxyl radicals as a function of temperature. Radiation Physics and Chemistry 24 (2), 229-231. in Elovitz et al. 2000.

Elovitz, M. S.; von Gunten, U.; Kaiser, H.-P. (2000) Hydroxyl radical / ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity and DOM properties. Ozone Science and Engineering 22, 123-150.

Elovitz, M.S.; von Gunten, U. (1999) Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The R_{ct} Concept. Ozone Science and Engineering 21, 239-260.

Ernst, M. (2000) Abtrennung organischer Verbindungen aus kommunalen Kläranlagenabläufen mittels Nano- und Ultrafiltrationsmembranen mit dem Ziel der künstlichen Grundwasseranreicherung. Dissertation an der Fakultät III – Prozesswissenschaften der TU Berlin.

EU-Badegewässerrichtlinie (1975) Richtlinie 76/160/EWG vom 8. Dezember 1975 über die Qualität der Badegewässer, Änderungen 1991.

EU-Wasserrahmenrichtlinie (2000) Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.

Faust, S.D., Aly, O.M. (1987) Adsorption processes for water treatment.

Ferrari B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., Garrii, J. (2003) Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. Ecotoxicology and Environmental Safety 55 (3), 359-370.

Freundlich, H. (1907) Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie 57, 385-470.

Fromme, T., Otto, T., Pilz, K. (2001) Polycyclic musk fragrances in different environmental compartments in Berlin (Germany). Water Research 35, 121-128.

Galapate, R.P., Baes, U.A., Odada, M. (2001) Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects of trihalomethane formation potential. Water Research 35 (9), 2201-2206.

Gallard, H., von Gunten, U., Kaiser, H.P. (2003) Prediction of the disinfection and oxidation efficiency of full-scale ozone reactors. Journal of Water Supply 52 (4), 277-290.

Genz, A., Kornmüller, A., Jekel, M. (2004) Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. Water Research 38, 3525-3530.

Glaze, W.H., Kang, J.-W. (1989a) Advanced Oxidation Processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semi batch reactor. Industrial & Engineering Chemistry Research 28, 1573–1579.

Glaze, W.H., Kang, J.-W. (1989b) Advanced Oxidation Processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semi batch reactor. Industrial and Engineering Chemistry Research 28, 1580–1587.

Gnirss, R., Lesjean, B., Adam, C., Buisson, H. (2003) Cost effective and advanced phophorus removal in membrane bioreactors for a decentralised wastewater technology. Water Science and Technology 47 (12), 133-139.

Gottschalk, C. (1997) Oxidation organischer Mikroverunreinigungen in natürlichen und synthetischen Wässern mit Ozon und Ozon/Wasserstoffperoxid. Dissertation, TU-Berlin, Shaker Verlag, Aachen.

Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A. (2000) Ozonation of Water and Wastewater. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany.

Grünheid, S., Amy, G., Jekel, M. (2005) Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration. Water Research 39 (14) 3219-3228.

Grünheid, S., Jekel, M. (2004) Behavior of trace pollutants during bank filtration and groundwater recharge of wastewater-impacted surface waters. Veröffentlichung im elektronischen Tagungsband der "4th International conference on pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in water" Hyatt Regency Minneapolis, Minnesota;USA, October 13-15.

Hamelin, C. (1985) Production of single- and double-strand breaks in plasmid DNA by ozone. International Journal of Radiation Oncology, Biology, and Physics 11, 253-257.

Heberer, T., (2002) Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research date. Toxicology Letters 131, 5-17.

Heberer, T., Reddersen, K. and Mechlinski, A. (2002) Fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. Water Science and Technology 46 (3), 81-88.

Heberer, Th., Stan, H.J., (1996) Vorkommen von polaren organischen Kontaminationen im Berliner Trinkwasser. Vom Wasser 86, 19 – 31.

Hegemann, W., Busch, K., Spengler, P., Metzger, J.W. (2002) Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Eliminierung ausgewählter Estrogene und Xenoestrogene in Kläranlagen- ein BMBF Verbundprojekt. Wasser – Abwasser 143, 422-428.

Heinzmann, B. (2000) Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung durch die Berliner Wasserbetriebe. In: Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. Symposium Berlin 13./14. 4. 2000 Wasserforschung e.V.

Hofmann, O., Hoyer, O., Schoenen, D., Wricke, B. (2004) Desinfektion. In: Wasseraufbereitung –Grundlagen und Verfahren. DVGW Lehr- und Handbuch der Wasserversorgung Bd. 6. ISBN 3-486-26365-X.

Hoigné, J. (1982) Mechanisms, rates, and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water. Ann Arbor Science, 341-349.

Hoigné, J. (1997) Intercalibration of HO radical sources and water quality parameters. Water Science Technology 35 (4), 1-8.

Hoigné, J. (1998) Chemistry of aqueous ozone, and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. In: J. Hubrec, editor: The handbook of environmental chemistry quality and treatment of drinking water. Springer-Verlag, Berlin.

Hoigné, J., Bader, H. (1977) Beeinflussung der Oxidationswirkung von Ozon und OH-Radikalen durch Carbonat. Vom Wasser 48, 238-304.

Hoigné, J., Bader, H., Haag, W.R., Staehlin, J. (1985) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – III: Inorganic compounds and radicals. Water Research 19 (8), 993-1004.

Hoigné, J.; Bader, H. (1976) Ozonation of Water: Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions. Water Research 10, 377-386.

Hoigné, J; Bader, H. (1979) Ozonation of water: oxidation-competition values of different types of waters used in Switzerland. Ozone Science and Engineering 1, 357-372.

Hoigné, J; Bader, H. (1983a) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I: non-dissociating organic compounds. Water Research 17, 173-183.

Hoigné, J; Bader, H. (1983b) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – II: dissociating organic compounds. Water Research 17, 185-194.

Huber, M., Canonica, S., Park, G-Y, von Gunten, U. (2003) Oxidation of pharmaceuticals during conventional oxidation and advanced oxidation process (AOP). Environmental Science and Technology 37 (5), 1016-1024.

Huber, M., Göbel, A., Joss, A., Herrmann, N., Löffler, D., McArdell, C., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T., von Gunten, U. (2005) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater treatment plant effluents: a pilot study. Environmental Science and Technology 39 (11), 4290-4299.

Huber, M., Ternes, T., von Gunten, U. (2004) Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17α-Ethinylestradiol. Environmental Science and Technology 38, 5177-5186.

Huber, S. (2002) Organics-significance, origin, and fate of natural organic matter in boiler feedwater preparation using surface water. Ultrapure water, April 2002.

Huber, S., Frimmel, F. (1996) Gelchromatografie mit Kohlenstoffdetektion (LC-OCD) ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe. Vom Wasser 86, 277-290.

IHSS (2005) Internetauftritt der “International Humic Substances Society”: www.ihss.gatech.edu (Zugriff am 10.03.2005).

Ishizaki, K., Sawadaishi, K., Miura, K., Shinriki, M. (1987) Effect of ozone on plasmid DNA of Escherichia coli in situ. Water Research 21, 823 – 827.

Jekel, M. (2004) Flockung, Sedimentation und Flotation. In DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Band 6: Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren, Oldenbourg Industrieverlag.

Jochimsen, J.C. (1997) Einsatz von Oxidationsverfahren bei der kombinierten chemisch-oxidativen und aeroben biologischen Behandlung von Gerbereiabwässern. Dissertation an der Fakultät III – Prozesswissenschaften der TU Berlin. VDI Fortschritt-Berichte Reihe 15 Nr. 190.

Johannsen, K., Roggatz, R., Sontheimer H.; Frimmel, F.H. (1992): Anwendung der Adsorptionsanalyse auf natürliche organische Wasserinhaltsstoffe. Vom Wasser 79, 237-248.

Jones, OA.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N. (2002) Aquatic environmental assessments of the top 25 English prescription pharmaceuticals. Water Research 36, 5013-5022.

Kampmann, Martin: persönliches Gespräch im Juli 2003.

Kläranlage Kloten/Opfikon (2005) www.klaeranlage.ch (Zugriff 10. März 2005).

Klöpfer, A., Gnirss, R., Jekel, M., Reemtsma, T. (2004) Occurrence of benzothiazoles in municipal wastewater and their fate in biological treatment. Water Science and Technology 50 (5), 203-208.

Köhler, M. (2004) Oxidative Umwandlung organischer Stoffe aus Kläranlagenabläufen mit einem UV/H_2O_2-System. Projektarbeit am Fachgebiet Wasserreinhaltung, Technische Universität Berlin.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurmann, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T. (2002) Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. Environmental Science and Technology 36 (6), 1202-1211.

Kornmüller, A. (2001) Ozonisierung von höherkernigen polycylischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Öl/Wasser-Emulsionen. Dissertation an der Fakultät III – Prozesswissenschaften der TU Berlin. VDI Fortschritt-Berichte Reihe 15 Nr. 231.

Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., Kroiss, H. (2004) Relevance of the sludge retention time (SRT) as a design criteria for wastewater treatment plants fort he removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater. Waster Science and Technology 50 (5), 149-156.

Laabs, C. (2004) Fouling of low-pressure membranes by municipal wastewater: identification of principal foulants and underlying fouling mechanisms. Dissertation an der Fakultät III, Prozesswissenschaften der TU Berlin, Fachgebiet Wasserreinhaltung, Logos Verlag Berlin

Langlais, B.; Reckhow, D. A.; Bbrink, D. R. (1991) Ozone in Water Treatment: Applications and Engineering. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA.

Laplanche, A., Orta de Velasquez, M.T., Boisdon, V., Martin, N., Martin, G. (1993) Modelisation of micropollutant removal in drinking water treatment by ozonation or advanced oxidation processes (O_3/H_2O_2). Proceedings of the 11th Ozone World Congress – Ozone in Water and Wastewater Treatment - San Francisco.

Levenspiel, O. (1999) Chemical Reaction Engineering. 3. Ausgabe Verlag John Wiley & Sons ISBN: 0-471-25424-X.

Link, J., Gilbert, E., Eberle, S.H. (1989) Untersuchungen über die Art und Menge der Reststoffe in den Abläufen biologischer Kläranlagen. Vom Wasser 72, 349-370.

Matur, V.K., Kaler, G.V., Mel´Nikova, A.M., Konev, S.V. (1987) Damage to proteins on exposure of protoplasts and isolated E.Coli membranes to ozone. Biofizika 32, 477-481.

McDowell, D.C.M., Huber, M., von Gunten, U., Ternes, T. (2003) Removal of pharmaceuticals with ozonation: identification of oxidation products for carbamazepine and diclofenac. Vortrag beim Poseidon Symposium Braunschweig, 4.-5. November 2003.

Miyamoto, J., Burger, J. (2003) Implications of endocrine active substances for humans and wildlife. Pure Applied Chemistry 75 (11/12).

Müller J.P., Gottschalk, C., Jekel, M. (2001b) Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part II). Water Science and Technology 44 (5), 311–315.

Müller, J.P., Jekel, M. (2001a) Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part I). Water Science and Technology 44 (5), 303–309.

Muñoz, F., von Sonntag, C. (2000) The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution. Perkin 2 (10), 2029-2033.

Mvula, E., von Sonntag, C. (2003) Ozonolysis of phenols in aqueous solution. Organic Biomolecular Chemistriy 1 (10), 1749-1756.

OCWD (2000a) Pressemitteilung des Orange County Water District am 9. Juni 2000: Orange County Water District takes a proactive stance on newly regulated compound- N-nitrosodimethylamine. http://www.ocwd.com/_html/_pr/_pr00/pr00_0609_ndma.htm (Zugriff am 3.3.2005).

OCWD (2000b) Agenda Regular Meeting Board of Directors, Orange County Water District, 1. November 2001, Seite 21. http://www.ocwd.com/_assets/_pdfs/_00agenda/11-01-00.pdf (Zugriff am 3.3.2005).

Olesky-Frenzel, J., Wischnack, S., Jekel, M., (2000) Application of ion-chromatography for the determination of the organic-group parameters AOCl, AOBr, and AOI in water. Fresenius` Journal of Analytical Chemistry 366, 89-94.

Paxéus, N. (1996) Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. Water Research 30, 1115-1122.

Paxéus, N. (2004) Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, β-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. Water Science and Technology 50 (5), 253-260.

Pickering D., Sumpter, J.P. (2003) Comprending endocrine disrupters in aquatic environments. Environmental Science and Technology A-Pages 37 (17), 331A-336A.

Pilotox (2005) Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion. Projekt des Kompetenzzentrums Wasser Berlin, Cicerostr. 24, 10709 Berlin.

Pinkernell, U.; von Gunten, U. (2001) Bromate minimization during ozonation: mechanistic considerations. Environmental Science and Technology 35, 2525-2531.

Putschew, A., Schittko, S., Jekel, M. (2001) Iodierte Röntgenkontrastmittel im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf. Vom Wasser 97, 103–114.

Putschew, A., Wischnak, S., Jekel, M. (2000) Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment. The Science of the Total Environment 255, 129-134.

Remy, C. (2004) The role of ozonation in a bank infiltration system. Diplomarbeit am Fachgebiet Wasserreinhaltung, TU Berlin. Oktober 2004.

Ried, A., Mielcke, J., Kampmann, M., Ternes, T. (2003) Ozonation and advanced oxidation process as an option in waste water treatment for the elimination of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Konferenz AOP Goslar, 18. – 22. Mai 2003. Herausgeber A. Vogelpohl 245-254.

Ried, A. (2005) persönliche Mitteilungen im Juni 2005.

Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G. (2004) Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, Ethinylestradiol, and Estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. Environmental Science and Technology 38 (20), 5476-5483.

Roßknecht, H., Hetzenauer, H. und Ternes, T. (2001) Arzneimittel im Bodensee?. Nachrichten aus der Chemie 49 (2), 12-16.

Schittko, S. (2003) persönliche Mitteilung, Fachgebiet Wasserreinhaltung.

Schlüpmann, O. (2002) Oxidative Aufbereitung von Kläranlagenabläufen: Die Veränderung der organischen Matrix durch Ozon. Diplomarbeit am Fachgebiet Wasserreinhaltung, TU Berlin. Dezember 2002.

Schoenen, D. (1998) Beitrag der Desinfektion zur Sicherung eines seuchenhygienisch einwandfreien Trinkwassers. Gwf Wasser Spezial, 139 (13), 51-58.

Schröder, H. F. (2003) Abwasserreinigungsverfahren zur verbesserten Elimination pharmazeutischer und endokrin wirksamer Reststoffe. In: Track, T. Kreysa, G. Spurenstoffe in Gewässern. Wiley VCH-Verlag.

Schuster, P. (2005) Möglichkeiten der getrennten Erfassung von Arzneimitteln in Krankenhäusern zur Entlastung des Abwassers am Beispiel der iodorganischen Röntgenkontrastmittel und der Zytostatika. Diplomarbeit im Studiengang Technischer Umweltschutz der TU Berlin am Fachgebiet Wasserreinhaltung und am Kompetenz Zentrum Wasser Berlin GmbH, Februar 2005.

Schwartz, T., Kohnen, W., Jansen, B., Obst, U. (2003) Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. FEMS Microbiology Ecology 43 (3), 325-335.

Schwoerbel, J. (1999) Einführung in die Limnologie. Gustav Fischer Verlag 8. Auflage. Seite 337.

Sontheimer, H., Frick, B.R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G. (1985) Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe. ISBN: 3-922 671-11-X.

Sotelo, J.L., Beltrán, F.J., Benítez, F.J., Beltrán-Heredia, J. (1987) Ozone decomposition in water: Kinetic study. Industrial & Engineering Chemical Research 26, 39-43.

Sprehe, M., Geißen, S-U., Vogelpohl, A. (1999) Untersuchungen zur Behandlung von AOX-belastetem Krankenhausabwasser. 4. GVC-Abwasser Kongress 1999: Verfahrenstechnik der Abwasser und Schlammbehandlung – additive und prozeßintegrierte Maßnahmen. 6.-8. September 1999, Concress Centrum Bremen

Staehlin, J., Hoigné, J. (1982) Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydroxide peroxide. Environmental Science and Technology 16, 676-682.

Staehlin, J., Hoigné, J. (1983) Reaktionsmechanismen und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe. Vom Wasser 61, 337-345.

Staehlin, J., Hoigné, J. (1985) Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. Environmental Science and Technology 19, 1206-1212.

Stan, H.J., Heberer, Th., Linkerhägner, M. (1994) Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System – Führt die therapeutsiche Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen, Grund- und Trinkwasser? Vom Wasser 83, 57 – 68.

Stan, H.J., Linkerhägner, M., (1992) Identifizierung von 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methyl-propionsäure im Grundwasser mittels Kapillar-Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektion und Massenspektrometrie. Vom Wasser 79, 75-88.

Storm, T (2002) Aromatische Sulfonate: Untersuchungen zum Stoffverhalten in Industrieabwasser und aquatischer Umwelt mit HPLC-MS. Dissertation an der Fakultät III – Prozesswissenschaften der TU Berlin. Internet: http://edocs.tu-berlin.de/diss/2002/storm_thomas.pdf (Zugriff 04.2005).

Strenn, B., Clara, M., Gans, O., Kreuzinger, N. (2003) Carbamazepine, Diclofenac, Ibuprofen and Bezafibrat – Investigations on the behaviour of selected pharmaceuticals during wastewater treatment. Proceedings of the 4th IWA specialized conference on assessment and control of hazardous substances in water. Aachen Germany, 14-17 September 2003.

SWT (2004) Meldung der Stiftung Warentest vom 7.06.2004 mit Übersichtskarte. Im Internet unter http://www.stiftung-warentest.de/online/freizeit_reise/meldung/1181924.html (Zugriff am 7.03.2005)

Ternes, T. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research 32 (11), 3245–3260.

Ternes, T. (1999) Drugs and hormones as pollutants of the aquatic environment: determination and ecotoxicological impacts. The Science of the Total Environment 225, 1-2.

Ternes, T., Janex-Habibi, M-L., Knacker, T., Kreuzinger, N., Sigrist, H. (2004) Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse. EU Projekt Poseidon No EVK1-CT-2000-00047 Abschlussbericht (www.eu-poseidon.com).

Ternes, T., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, M. (2003) Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? Water Research 37, 1976 – 1982.

Ternes, T.A., Bonerz, M., Schmidt, T. (2001) Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 938, 175–185.

Thorpe, K.L., Cummings, R.I., Hutchinson, T.H., Scholze, M., Brighty, G., Sumpter, J., Tyler, C.R. (2003) Relative potencies and combination effects of steroidal estrogens in fish. Environmental Science and Technology 37, 1142-1149.

Thurman, E.M., Malcolm, R.L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. Environmental Science and Technology 15, 463-466.

TVO (2001) Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001 Anlage 2, Teil 1.

van der Helm, A.W.C., Smeets, P.W.M.H., Baars, E.T., Rietveld, L.C., van Dijk, J.C. (2005) Modelling of ozonation for dissolved ozone dosing with reduced bromate formation. International Ozone Association, World Congress, Straßburg, 22.-25. August.

Völker, E., Sontheimer, H. (1988) Charakterisierung und Beurteilung von Kläranlagen-abläufen aus der Sicht der Trinkwasserversorgung. gwf: Wasser-Abwasser, 129.

von Gunten, U. (2003a) Ozonation of drinking water: Part I: Oxidation kinetics and product formation. Water Research 37, 1443-1467.

von Gunten, U. (2003b) Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. Water Research 37, 1469-1487.

von Gunten, U., Hoigné, J. (1994) Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. Environmental Science and Technology 28, 1234-1242.

von Gunten, U., Oliveras, Y. (1998) Advanced oxidation of bromide-containing water: Bromate formation mechanisms. Environmental Science and Technology 32, 63-70.

von Gunten, U., Pinkernell, U. (2000) Ozonation of bromide-containing drinking waters: A delicate balance between disinfection and bromate formation. Water Science and Technology 41 (7), 53-59.

Wedeco (2004a) Pressenachricht vom 07.05.2004: Wedeco erhält Auftrag zur Ausstattung der Münchner Groß-Kläranlage Gut Mariendorf mit einer UV-Desinfektionsanlage. www.wedecouv.de/de/presse/archiv.php Zugriff am 11.03.2005.

Wedeco (2004b) Poster der Firma Wedeco bei der Konferenz: Advances in Science and Engineering for Industrial Applications of Ozone and Related Oxidants. Barcelona, 10. – 13. März 2004.

Weil, L., Struif, B., Quentin, K.E. (1977) Reaktionsmechanismen beim Abbau organischer Substanzen im Wasser mit Ozon. Wasser, Berlin.

Weiß, S., Reemtsma, T. (2005) Vergleich verschiedener Verfahren zum Abbau stickstoffhaltiger aromatischer Verbindungen in Kommunalabwasser. Tagungsband der GdCh Bereich Wasserchemie, 2.-5. Mai, Bad Mergentheim.

WHO (2004) Guidelines for drinking water quality, Third Edition, vol.1: Recommendations, World Health Organisation, Geneva (http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDWQ2004web.pdf, 14.11.2005).

Wintgens, T., Gallenkemper, C., Mellin, T. (2004) Removal of endocrine disrupting compounds with membrane processes in wastewater treatment and reuse. Water Science and Technology 50 (5), 1 – 8.

Wricke (2001) Desinfektion - Grundlagen. In: DVGW: Kurs 6 – Verfahrenstechnik der Wasseraufbereitung. 6.-8. November 2001 Goslar. Hier: Skript zur Vorlesung Wasserreinhaltung II an der TU Berlin.

Ziegler, D. (2001) Untersuchungen zur nachhaltigen Wirkung der Uferfiltration im Wasserkreislauf Berlins. Dissertation an der Fakultät III – Prozesswissenschaften der TU Berlin. Internet: http://edocs.tu-berlin.de/diss/2001/ziegler_doerte.pdf (Zugriff 04/2005).

7 Anhang

7.1 Kalibrierung der Größenausschlusschromatographie

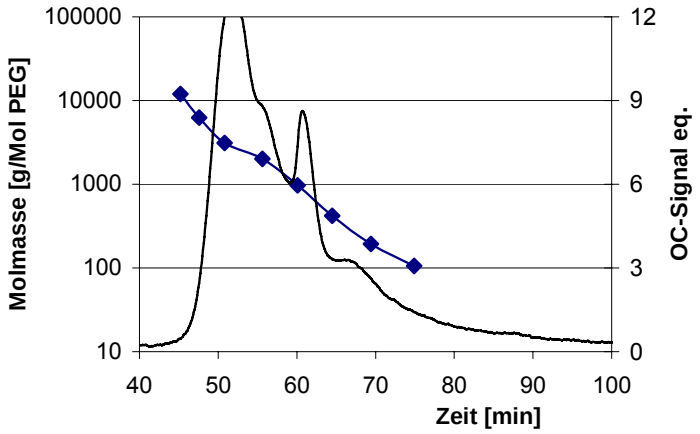


Abbildung 7.1: Kalibrierung eines LC-OCD Chromatogramms (MBR-Permeat) mit Hilfe von Polyethylenglykolstandards.

7.2 Material und Methoden

7.2.1 Pilotanlage

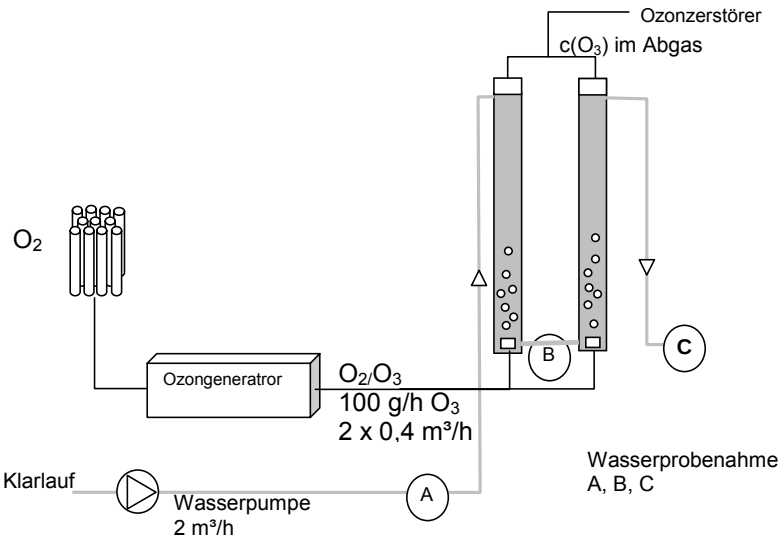


Abbildung 7.2: Schematischer Aufbau der Pilotanlage

7.2.2 Konfiguration der Bodensäulen

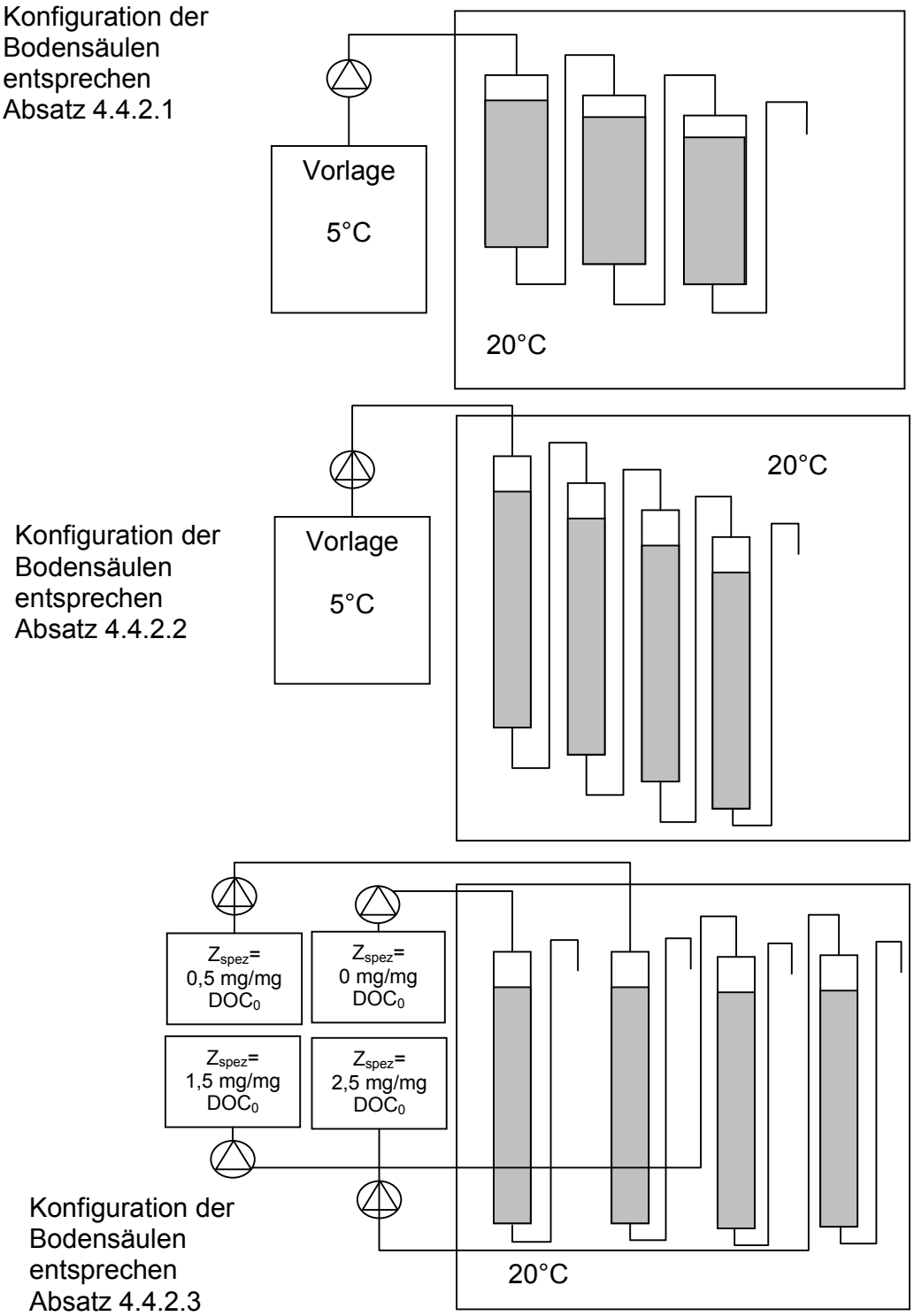


Abbildung 7.3: Konfiguration der Bodensäulen

7.3 Rohdaten zu den Versuchsergebnissen

7.3.1 Daten zu Kapitel 4.1

Klarlauf Kressbronn

Probenahme: 21.04.2003, 30 µm gesiebt

Versuchsdurchführung: 10.07.2003

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original	4,2	31,2	7,7	
Versuchsbeginn	3,4	25,0	8,0	15,0
Versuchsende A	2,9	24,7		
Versuchsende B	2,9	25,1		

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	11,2	10,4	10,0	9,7	9,4	9,1	8,8	8,5	8,3	8,1	7,9	7,8	7,5	6,6	6,1	5,4	4,1
Ozon B [mg/L]	11,4	10,5	10,0	9,9	9,5	9,1	9,0	8,8	8,5	8,4	8,1	7,9	7,7	6,9	6,2	5,3	4,1
pCBA A [µg/L]	216	121	73	55	30	26	25	25	18	12	5	5	3	--	--	--	--
pCBA B [µg/L]	216	114	99	74	49	42	32	26	20	19	17	13	4	3	--	--	--

Klarlauf Braunschweig

Probenahme: 14.06.2003, 30 µm gesiebt

Versuchsdurchführung: 10.07.2003

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original	7,8	24,0	8,3	
Versuchsbeginn	6,2	19,2	8,0	15,0
Versuchsende A	5,8	19,4		
Versuchsende B	5,9	19,4		

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	10,4	6,6	6,5	5,9	5,5	5,2	4,8	4,6	4,4	4,3	4,2	4,1	3,9	3,6	3,2	2,3	1,7
Ozon B [mg/L]	11,4	7,3	7,5	7,1	6,5	6,2	5,6	5,4	5,2	5,2	4,8	4,7	4,4	3,5	2,8	2,0	0,8
pCBA A [µg/L]	238	80	56	41	36	27	21	20	16	5	4	3	--	--	--	--	--
pCBA B [µg/L]	238	80	61	47	33	30	25	20	17	12	7	4	--	--	--	--	--

MBR Permeat Berlin

Probenahme: 09.07.2003, 30 µm gesiebt

Versuchsdurchführung: 10.07.2003

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original	11,4	60,0	8,2	
Versuchsbeginn	9,1	47,7	8,0	15,0
Versuchsende A	8,9	48,1		
Versuchsende B	8,7	48,0		

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	10,4	6,1	5,8	5,1	4,5	4,1	3,8	3,4	3,1	2,9	2,7	2,5	2,3	1,6	1,0	0,6	0,7
Ozon B [mg/L]	11,8	6,7	6,4	5,3	5,2	4,8	4,3	4,0	3,7	3,4	3,2	3,1	3,0	2,0	1,6	1,3	1,0
pCBA A [µg/L]	239	88	69	51	28	32	23	20	14	13	11	11	5	--	--	--	--
pCBA B [µg/L]	249	87	64	51	37	34	22	20	14	12	13	12	8	1	--	--	--

Klarlauf Berlin, FQS

Probenahme: 05.07.2004, 0,45 µm filtriert

Versuchsdurchführung: 26.07.2004

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original	8,5	38,5	8,2	
Versuchsbeginn	7,7	34,7	8,0	22

Zeit [s]	0,00	0,35	0,81	1,37	1,60	2,94	5,61	10,82	21,38
Ozon [mg/L]	4,03	1,61	1,29	1,03	0,93	0,67	0,31	0,07	0,01
pCBA [µg/L]	150	105	100	95	93	91	90	89	87

Klarlauf Opfikon, FQS

Probenahme: 29.06.2004, 0,45 µm filtriert

Versuchsdurchführung: 05.07.2004

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original	4,6	52,2	7,9	
Versuchsbeginn	4,1	47,0	8,0	22

Zeit [s]	0,00	0,35	0,81	1,37	1,60	2,94	5,61	10,82	21,38
Ozon [mg/L]	4,04	2,11	1,90	1,73	1,67	1,45	1,17	1,00	0,58
pCBA [µg/L]	150	119	111	107	107	103	97	87	81

Einfluss der Ozondosis

MBR-Permeat nach Behandlung in Bodensäulen: Probenahme 09.07.2003

Versuchsdurchführung: 11.07.2003

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original	4,2	31,3	7,9	
Versuchsbeginn	3,4	25,0	8,0	15,0

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	11,2	8,8	8,6	8,2	7,8	7,6	7,3	7,2	6,9	6,7	6,5	6,4	6,2	5,6	4,7	3,7	2,7
Ozon B [mg/L]	11,3	8,8	8,5	8,2	8,1	7,7	7,5	7,2	7,1	7,0	6,9	6,7	6,0	5,5	3,8	2,5	2,5
pCBA A [µg/L]	250	152	145	138	105	99	98	93	78	77	75	74	67	60	49	39	23
pCBA B [µg/L]	250	152	147	125	120	97	97	94	88	77	74	69	67	64	58	37	26

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon C [mg/L]	8,8	7,1	6,7	6,7	6,5	6,2	6,1	5,7	5,9	5,4	5,2	5,1	4,8	4,2	3,6	2,3	1,3
Ozon D [mg/L]	8,3	6,1	5,7	5,4	5,2	4,9	4,8	4,6	4,3	4,1	4,0	3,8	3,6	2,9	2,5	1,6	0,9
pCBA C [µg/L]	245	141	136	132	105	104	98	85	84	78	70	68	65	62	56	45	31
pCBA D [µg/L]	245	137	113	113	89	89	89	75	69	69	68	65	54	50	50	31	31

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon E [mg/L]	6,3	4,0	4,0	3,6	3,3	3,0	2,8	2,6	2,5	2,3	2,2	2,1	1,9	1,3	1,0	0,5	0,1
Ozon F [mg/L]	6,5	4,1	4,1	3,7	3,5	3,3	2,9	2,7	2,6	2,5	2,3	2,2	2,1	1,4	1,1	0,6	0,0
pCBA E [µg/L]	250	158	150	138	127	125	110	103	97	96	83	78	76	72	69	41	32
pCBA F [µg/L]	250	166	137	130	118	104	83	79	76	69	68	62	59	57	53	49	42

Einfluss der pCBA Dosierung

MBR-Permeat nach Behandlung in Bodensäulen: Probenahme 09.07.2003

Versuchsdurchführung: 04.02.2004

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original	6,8	39,0	7,9	
Versuchsbeginn	5,4	31,2	8,0	20,0

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	14,9	11,6	10,5	9,7	9,2	8,7	8,3	8,2	7,9	7,6	7,5	7,3	6,8	6,2	5,6	4,6	3,5
Ozon B [mg/L]	14,7	12,1	11,5	10,7	10,2	9,9	9,6	9,2	9,2	8,9	8,4	8,3	8,3	7,5	6,6	5,5	4,3
pCBA A [µg/L]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pCBA B [µg/L]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon C [mg/L]	15,0	10,9	10,3	9,1	8,4	8,1	8,3	7,5	7,2	6,8	6,9	6,5	6,2	5,3	4,9	4,2	3,5
Ozon D [mg/L]	14,4	10,9	9,9	9,1	8,9	8,4	8,2	7,8	7,8	7,7	7,4	6,9	6,4	5,9	6,1	5,5	3,4
pCBA C [µg/L]	292	45	38	33	26	22	20	18	17	16	14	14	14	13	13	--	--
pCBA D [µg/L]	291	58	46	39	31	29	24	22	18	17	16	15	14	14	11	--	--

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon E [mg/L]	13,6	9,9	9,2	8,5	8,3	7,6	7,4	7,0	6,8	6,7	6,3	6,1	5,8	5,2	4,3	3,7	2,6
Ozon F [mg/L]	13,7	9,7	9,1	8,5	8,0	7,3	6,9	6,7	6,6	6,2	5,9	5,5	5,4	4,7	3,9	3,5	2,3
pCBA E [µg/L]	562	111	85	65	54	48	40	33	31	28	25	25	23	19	17	12	0
pCBA F [µg/L]	571	135	87	65	58	46	43	34	33	32	28	26	23	18	15	14	0

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon G [mg/L]	13,9	8,6	7,4	6,8	6,3	6,0	5,4	5,1	4,8	4,7	4,5	4,6	4,2	3,2	2,8	2,0	1,1
Ozon H [mg/L]	13,7	8,6	7,8	7,0	6,3	5,8	5,3	5,2	4,8	4,4	4,2	4,1	4,0	2,6	2,4	1,7	0,7
pCBA G [µg/L]	1309	238	179	147	122	101	92	80	71	66	61	56	52	37	31	18	0
pCBA H [µg/L]	1337	198	151	115	97	81	68	58	54	48	44	42	39	27	21	19	14

Einfluss der Verdünnung

Klarlauf Ruhleben, gesiebt 30 µm: Probenahme 03.03.2004

Versuchsdurchführung: 04.03.2004

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original	12,4	44,3	8	20
Verd. 1	9,9	35,4		
Verd. 0,8	7,9	28,4		
Verd. 0,64	6,3	22,7		
Verd. 0,51	5,1	18,1		
Verd. 0,41	4,1	14,5		
Verd. 0,33	3,3	11,6		
Verd. 0,25	2,6	9,3		
Verd. 0,20	2,1	7,4		

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240
Ozon (1) [mg/L]	17,8	4,1	2,4	1,6	1,1	0,4	0,5	2,9	0,6	0,8	1,7	0,1	0,1	0,2	0,2
Ozon (0,8) [mg/L]	18,9	4,2	3,0	1,7	1,2	1,1	0,4	0,4	0,0	2,8	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
Ozon (0,64) [mg/L]	19,4	6,1	4,3	6,3	3,0	2,6	2,2	1,8	2,1	1,3	0,9	0,8	0,7	0,1	0,0
Ozon (0,51) [mg/L]	21,2	5,7	4,0	5,8	5,2	4,7	4,3	3,7	3,3	3,3	3,0	3,2	3,6	2,8	2,0
Ozon (0,41) [mg/L]	20,4	11,5	10,8	9,7	9,1	11,1	7,8	9,3	6,6	6,4	6,7	7,5	8,7	9,2	5,2
Ozon (0,33) [mg/L]	21,2	11,0	10,1	13,4	8,9	10,7	7,7	10,4	9,5	6,8	7,0	8,2	7,8	8,4	8,5
Ozon (0,25) [mg/L]	20,2	15,4	15,7	11,7	13,2	10,3	10,0	9,4	8,9	8,7	8,5	9,2	10,8	8,2	5,4
Ozon (0,2) [mg/L]	19,3	12,7	12,2	11,5	12,7	10,1	9,8	11,9	10,8	10,3	10,3	10,4	11,0	6,7	7,7

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240
pCBA (1) [µg/L]	234	83	70	56	46	48	44	39	41	41	38	41	40	39	37
pCBA (0,8) [µg/L]	217	89	72	66	53	44	43	40	42	46	38	39	39	37	37
pCBA (0,64) [µg/L]	227	73	54	38	32	0	27	23	22	22	21	21	21	18	17
pCBA (0,51) [µg/L]	226	87	58	37	34	34	29	27	0	22	17	19	17	16	15
pCBA (0,41) [µg/L]	243	98	65	45	33	23	15	14	15	9	10	6	5	0	0
pCBA (0,33) [µg/L]	224	64	50	36	21	15	12	7	7	8	5	4	5	0	0
pCBA (0,25) [µg/L]	245	114	76	61	42	26	14	18	13	13	0	9	9	0	0
pCBA (0,2) [µg/L]	213	120	90	55	49	37	0	26	19	19	12	10	7	0	0

7.3.2 Daten zu Kapitel 4.2

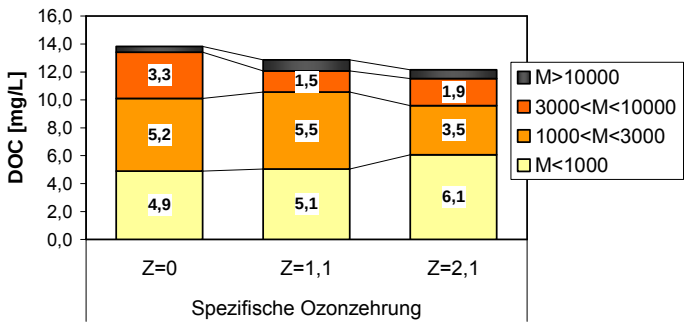


Abbildung 7.4: Änderung der Molekülgrößenverteilung während der Ozonung (Einsatz von Ultrafiltrationsmembranen)

7.3.3 Daten zu Kapitel 4.3

Tages- und Wochengang Ruhleben

Klarlauf Ruhleben, gesiebt 30 µm: Probenahme 14.04.2004 - 20.04.2004

Versuchsdurchführung: 16/21.04.2004

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
A: 14.04. 12-14°°	12,5	55,5	8	20
B: 16-18°°	12,7	55,4		
C: 20-22°°	12,5	54,9		
D: 15.04. 0-2°°	12,4	54,4		
E: 4-6°°	12,4	54,7		
F: 8-10°°	12,4	55,6		
G: 15.04. 12-14°°	12,6	55,8		
H: 16.04. 12-14°°	13,5	57,4		
I: 17.04. 12-14°°	13,2	57,7		
J: 18.04. 12-14°°	13,5	59,0		
K: 19.04. 12-14°°	13,5	59,3		
L: 20.04. 12-14°°	13,7	59,8		

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	14,0	9,0	8,5	7,6	7,4	6,9	6,5	6,1	6,0	5,5	5,2	5,1	4,8	3,4	2,4	1,6	0,4
Ozon B [mg/L]	13,9	9,4	8,4	7,9	7,4	10,0	6,5	4,2	5,7	5,9	5,2	4,9	4,8	3,8	2,5	1,4	1,6
Ozon C [mg/L]	14,3	6,7	8,5	7,9	7,3	7,1	6,7	6,1	6,0	5,7	5,5	4,9	4,8	3,2	2,5	1,3	--
Ozon D [mg/L]	13,9	8,7	7,9	8,1	6,8	6,6	6,3	6,5	5,5	4,9	4,9	4,3	4,4	3,3	2,4	1,4	1,5
Ozon E [mg/L]	13,1	6,9	6,0	5,9	4,8	4,5	4,1	4,0	3,2	3,1	2,9	2,7	2,7	1,9	1,1	0,4	0,0
Ozon F [mg/L]	12,5	7,5	6,8	6,1	5,6	5,0	4,9	4,6	4,0	4,2	3,6	3,3	3,1	2,5	2,6	0,4	0,1
Ozon G [mg/L]	13,4	0,2	0,3	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,3	0,2	0,0
Ozon H [mg/L]	13,5	7,7	6,6	5,8	5,3	4,7	4,5	4,1	3,9	3,4	3,2	3,1	2,9	2,8	1,8	0,8	0,1
Ozon I [mg/L]	13,7	8,0	7,4	6,6	6,1	5,6	5,5	4,9	4,6	4,2	4,0	3,7	3,6	2,5	1,7	1,2	0,1
Ozon J [mg/L]	13,8	8,3	7,3	6,6	6,1	5,7	5,2	5,0	4,5	4,3	4,1	3,8	3,7	2,5	1,8	0,9	0,3
Ozon K [mg/L]	14,0	8,1	7,1	6,3	5,9	5,3	4,9	4,5	4,0	3,7	3,6	3,5	3,1	2,3	1,5	0,7	0,1
Ozon L [mg/L]	14,7	8,6	8,0	7,1	6,6	6,1	5,8	5,4	5,0	4,8	4,4	4,2	4,0	2,8	2,1	1,2	0,3

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
pCBA A [µg/L]	394	297	283	271	230	229	213	211	193	172	170	147	126	124	93	73	53
pCBA B [µg/L]	445	306	272	237	239	230	170	194	165	161	136	145	119	88	64	44	--
pCBA C [µg/L]	392	310	266	265	256	241	213	194	185	181	157	156	149	111	78	60	51
pCBA D [µg/L]	442	328	276	258	249	233	228	191	197	170	159	159	141	99	86	69	53
pCBA E [µg/L]	420	259	200	194	172	151	130	128	111	97	106	99	96	77	63	48	47
pCBA F [µg/L]	438	285	238	223	203	180	168	156	134	138	117	105	108	82	61	46	40
pCBA G [µg/L]	399	384	389	383	390	373	376	389	390	388	377	392	375	374	372	376	368
pCBA H [µg/L]	389	206	150	133	115	100	96	90	77	64	61	46	58	43	36	27	23
pCBA I [µg/L]	402	200	174	154	131	129	116	99	96	87	83	80	69	54	42	32	26
pCBA J [µg/L]	429	237	200	186	149	137	127	120	104	94	88	85	82	60	53	41	38
pCBA K [µg/L]	406	201	151	128	123	103	93	81	73	68	62	57	51	38	34	31	24
pCBA L [µg/L]	416	219	183	153	147	124	113	105	89	91	91	78	72	62	46	32	26

Einfluss des DOC

MBR-Permeat nach Behandlung in Bodensäulen: Probenahme 26.06.2003

Versuchsdurchführung: 27.06.2003

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original AB	6,7	51,0		
verd. AB	5,4	40,8	8,0	15,0
Orginal CD	8,7	50,9		
verd. CD	7,0	40,7	8,0	15,0
Orginal EF	5,4	51,3		
verd. EF	4,3	41,0	8,0	15,0

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	11,4	8,9	9,2	8,5	8,6	8,4	8,3	7,8	7,6	7,7	7,5	7,2	6,9	6,0	5,7	4,7	3,7
Ozon B [mg/L]	11,3	8,9	9,1	9,0	8,7	8,4	8,1	7,9	7,8	7,7	7,4	7,2	6,8	6,7	5,8	4,9	3,6
pCBA A [µg/L]	262	111	90	72	60	54	50	47	49	47	45	40	33	0	--	0	--
pCBA B [µg/L]	262	108	95	93	79	72	72	64	62	59	55	52	43	38	27	26	18

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon C [mg/L]	11,4	8,4	8,5	8,2	7,8	7,6	7,2	6,6	6,6	6,4	6,3	6,1	5,9	4,9	4,4	3,1	1,8
Ozon D [mg/L]	11,3	8,4	8,5	8,3	7,8	7,6	7,3	7,1	6,8	6,5	6,3	6,2	5,8	5,0	4,3	3,3	1,9
pCBA C [µg/L]	260	112	88	75	62	58	56	52	49	46	40	42	36	39	33	20	19
pCBA D [µg/L]	260	116	87	92	88	76	71	69	68	63	62	60	40	35	33	32	19

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon E [mg/L]	10,8	6,3	6,2	5,6	5,6	4,9	4,6	4,2	4,0	3,8	3,4	3,3	3,2	2,5	2,7	1,0	0,3
Ozon F [mg/L]	11,5	6,9	7,0	6,6	6,0	5,6	5,5	5,1	4,9	4,6	4,3	4,8	4,5	3,6	2,4	1,3	0,4
pCBA E [µg/L]	260	99	66	66	58	49	47	45	38	38	30	30	35	24	24	20	18
pCBA F [µg/L]	260	99	66	66	58	49	47	45	38	38	30	30	35	24	24	20	18

Einfluss des TIC I

MBR-Permeat nach Behandlung in Bodensäulen: Probenahme 11.07.2003

Versuchsdurchführung: 16.07.2003

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original AB	9,5			
verd. AB	7,6	19,4	8,0	15,0
verd. CD	7,6	39,2	8,0	15,0
verd. EF	7,6	54,2	8,0	15,0

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	11,4	8,0	8,0	7,5	7,1	6,5	6,1	6,0	5,7	5,4	5,3	5,0	4,7	3,9	3,1	2,1	1,1
Ozon B [mg/L]	11,7	8,0	8,0	7,7	7,5	7,0	6,7	6,4	6,2	5,7	5,6	5,4	5,2	4,2	3,6	2,3	1,2
pCBA A [µg/L]	226	81	65	49	48	40	37	32	29	26	27	26	20	20	11	3	0
pCBA B [µg/L]	226	81	65	49	48	39	36	34	29	28	27	26	20	18	10	3	0

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon C [mg/L]	11,4	8,0	8,0	7,4	7,0	6,7	6,3	5,7	5,5	5,3	5,0	4,9	4,0	3,3	2,3	1,0	0,0
Ozon D [mg/L]	11,3	7,9	8,0	7,6	7,3	6,9	6,5	6,3	6,1	5,7	5,8	5,5	5,3	4,3	3,6	2,4	1,1
pCBA C [µg/L]	237	83	73	65	54	49	47	41	35	32	29	26	25	24	23	14	5
pCBA D [µg/L]	237	83	75	65	54	49	47	40	35	32	28	26	25	24	23	15	7

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon E [mg/L]	11,9	7,9	7,9	7,3	6,8	6,6	6,2	5,9	5,7	5,5	5,3	5,0	4,8	3,9	3,3	2,1	1,1
Ozon F [mg/L]	10,6	8,0	7,8	7,5	6,8	6,4	6,2	5,9	5,7	5,4	5,7	5,1	5,0	4,1	3,6	2,3	1,0
pCBA E [µg/L]	238	96	85	70	57	55	54	43	41	38	37	36	34	30	28	20	13
pCBA F [µg/L]	238	96	87	69	56	55	49	42	40	39	34	31	29	27	25	20	14

Einfluss des TIC II

Suwannee River Fulvic Acid, 5 mg/L

Versuchsdurchführung: 27.11.2003

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original AB	3,0			
verd. AB	2,4	37,0	8,0	15,0
verd. CD	2,4	1,5	8,0	15,0

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	12,8	7,1	6,3	6,1	5,8	5,7	5,3	5,1	5,1	4,8	4,7	4,5	4,4	3,8	3,3	2,6	1,4
Ozon B [mg/L]	12,8	7,4	6,6	6,2	5,8	5,7	5,4	5,2	5,0	4,9	4,8	4,6	4,6	3,8	3,5	2,6	1,4
pCBA A [µg/L]	473	86	63	46	40	34	30	29	23	22	20	19	18	12	--	--	--
pCBA B [µg/L]	473	90	65	54	44	34	30	26	26	23	21	4	20	12	11	8	7

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon C [mg/L]	11,4	8,5	7,4	6,9	6,5	6,0	5,6	5,4	4,8	4,6	4,3	4,1	3,9	2,8	2,1	1,5	0,7
Ozon D [mg/L]	12,2	9,5	8,7	8,0	7,5	7,1	7,0	6,7	6,2	5,9	5,6	6,0	5,4	4,5	3,5	2,6	1,3
pCBA C [µg/L]	524	74	55	44	31	23	22	16	14	12	--	--	--	--	--	--	--
pCBA D [µg/L]	524	87	68	57	49	41	34	30	24	20	16	13	--	--	--	--	--

Einfluss des pH

MBR-Permeat nach Behandlung in Bodensäulen: Probenahme 11.07.2003

Versuchsdurchführung: 25.09.2003

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original AB	8,1	50,6		
verd. AB	6,5	40,5	7,0	15,0
verd. CD	6,5	40,5	8,0	15,0
verd. EF	6,5	40,5	8,5	15,0

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	12,2	9,5	9,1	8,3	8,1	7,7	7,7	7,4	7,1	6,8	6,6	6,3	6,2	5,4	4,5	3,4	2,1
Ozon B [mg/L]	12,2	9,4	9,0	8,4	8,0	7,7	7,4	7,1	6,8	6,5	6,4	6,1	6,0	5,0	4,3	3,3	2,2
pCBA A [µg/L]	261	141	125	96	96	93	87	78	75	72	64	63	50	49	46	35	25
pCBA B [µg/L]	261	139	124	109	97	95	74	73	71	69	66	64	55	51	35	31	20

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon C [mg/L]	11,9	8,5	7,5	6,8	6,5	6,1	5,8	5,6	5,4	5,2	5,2	4,9	4,8	4,2	3,7	2,9	1,9
Ozon D [mg/L]	11,7	8,7	7,9	7,3	6,9	6,6	6,4	6,2	5,8	5,9	5,7	5,5	5,2	4,7	4,1	3,3	2,2
pCBA C [µg/L]	264	85	67	0	50	41	39	37	37	36	31	31	30	29	26	19	14
pCBA D [µg/L]	264	88	67	63	50	43	40	37	37	34	31	31	31	30	27	24	12

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon E [mg/L]	11,9	8,4	7,5	6,9	6,5	6,3	6,1	6,0	5,7	5,5	5,3	5,2	5,0	4,2	3,7	2,9	2,2
Ozon F [mg/L]	11,5	8,4	7,6	7,0	6,6	6,3	6,0	5,8	5,7	5,5	5,4	5,1	5,0	4,2	3,7	2,8	1,9
pCBA E [µg/L]	275	111	73	71	65	56	55	54	51	46	43	42	40	35	33	34	30
pCBA F [µg/L]	275	107	73	72	63	63	53	53	51	48	45	42	40	39	38	37	34

Einfluss der Temperatur

MBR-Permeat nach Behandlung in Bodensäulen: Probenahme 24.06.2003

Versuchsdurchführung: 25.06.2003

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original AB	9,5	54,3		
verd. AB	7,6	43,4	8,0	10,0
verd. CD	7,6	43,4	8,0	15,0
verd. EF	7,6	43,4	8,0	20,0

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	11,1	8,1	8,4	8,0	7,8	7,9	7,2	7,0	6,7	6,6	6,5	6,2	6,1	5,2	4,4	3,8	2,6
Ozon B [mg/L]	10,8	8,3	8,8	8,6	8,3	8,1	7,9	7,7	7,5	7,3	7,1	6,8	6,7	6,0	5,5	4,5	3,1
pCBA A [µg/L]	224	127	108	96	70	76	75	71	66	61	61	53	52	47	41	33	27
pCBA B [µg/L]	221	105	105	101	101	83	83	80	72	61	58	56	49	46	46	35	25

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	150	180	240
Ozon C [mg/L]	10,9	7,6	7,8	7,5	7,1	6,8	6,6	6,5	6,2	6,0	5,7	5,6	5,5	5,1	4,7	4,1
Ozon D [mg/L]	11,6	8,3	8,6	8,4	8,0	7,7	7,5	7,0	6,9	6,8	6,7	6,4	6,2	5,8	5,5	5,5
pCBA C [µg/L]	227	119	96	90	79	81	64	62	54	45	54	43	45	43	39	33
pCBA D [µg/L]	225	125	101	90	83	68	57	63	66	61	56	54	48	50	44	41

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon E [mg/L]	11,5	8,1	8,3	7,9	7,5	7,3	6,9	6,8	6,5	6,3	6,0	5,9	5,7	4,7	4,6	3,6	2,3
Ozon F [mg/L]	12,4	8,0	8,1	7,7	7,5	7,2	6,9	6,5	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6	4,9	4,2	3,2	2,3
pCBA E [µg/L]	231	103	94	79	67	58	52	51	44	37	41	41	40	32	25	24	15
pCBA F [µg/L]	220	102	85	69	69	63	60	63	58	57	52	49	41	39	36	25	19

Dosierung von Wasserstoffperoxid

MBR-Permeat nach Behandlung in Bodensäulen

Versuchsdurchführung: 13.11.2003

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]
Original	7,9	49,5		
verd.	6,3	39,6	8,0	20,0

	A	B	C	D	E	F	G
H_2O_2/O_3 [M/M]	0	0,008	0,015	0,028	0,058	0,119	0,25

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	12,5	8,2	7,9	7,1	6,5	6,2	5,8	5,4	5,3	5,0	4,8	4,6	4,4	3,5	2,9	2,1	1,1
Ozon B [mg/L]	12,3	7,1	7,2	6,3	5,7	5,3	5,1	4,7	4,4	4,3	4,0	3,8	3,9	2,9	2,4	1,8	0,9
Ozon C [mg/L]	12,6	6,2	5,5	4,9	4,3	3,8	3,7	3,5	3,1	3,0	3,0	2,8	2,5	2,0	1,5	1,0	0,6
Ozon D [mg/L]	13,1	5,0	3,8	3,6	3,5	3,1	2,8	2,4	2,2	1,9	1,9	1,9	1,7	0,9	0,7		
Ozon E [mg/L]	12,9	4,4	3,4	2,6	1,9	1,6	1,3	1,1	1,0	0,7	0,7	0,5	0,5	0,2	0,2		
Ozon F [mg/L]	12,5	1,7	0,8	0,4	0,2												
Ozon G [mg/L]	11,8	0,4	0,0														

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
pCBA A [µg/L]	515	150	92	74	55	51	36	32	27	28	26	23	20	13	5	6	1
pCBA B [µg/L]	515	107	76	45	35	32	23	19									
pCBA C [µg/L]	515	65	39	23	22	12	7	5									
pCBA D [µg/L]	515	--	12														
pCBA E [µg/L]	515	9	2														
pCBA F [µg/L]	515	0															
pCBA G [µg/L]	515	0															

Einflüsse auf die Dosierung von Wasserstoffperoxid

MBR-Permeat nach Behandlung in Bodensäulen

Versuchsdurchführung 01.2004

	DOC [mg/L]	TIC [mg/L]	pH	T [°C]	
Original	7,5	49,5			
verd. A	6,0	39,6	8,0	20,0	
verd. B	6,0	39,6	8,0	**10,0**	
verd. C	6,0	39,6	**7,0**	20,0	
verd. D	6,0	39,6	8,0	20,0	**voroz., Z= 3,1 mg/L**

ohne Wasserstoffperoxid

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	13,5	6,6	6,1	5,4	4,9	4,1	4,2	3,7	3,5	3,2	3,0	2,9	2,7	2,0	1,6	1,0	0,4
Ozon B [mg/L]	14,9	9,0	9,2	8,4	7,9	7,6	7,2	6,6	6,3	6,2	6,0	5,9	5,5	4,4	3,9	2,8	1,5
Ozon C [mg/L]	13,8	9,5	8,9	8,3	7,7	7,5	7,1	7,3	6,4	6,1	5,7	5,6	5,2	4,1	3,3	2,6	1,4
Ozon D [mg/L]	14,0	9,1	8,5	7,6	7,1	6,5	6,4	5,8	5,6	5,2	5,0	4,8	4,6	3,7	3,0	2,2	1,6

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
pCBA A [µg/L]	1006	211	153	92	88	59	57	57	46	45	44	40	38	35	28	26	21
pCBA B [µg/L]	980	419	276	212	189	162	115	105	90	100	85	82	75	46	30	28	21
pCBA C [µg/L]	1007	513	413	357	295	253	0	211	190	162	153	144	0	77	59	38	22
pCBA D [µg/L]	965	182	159	106	92	60	61	48	37	36	31	29	27	23	19	16	0

H_2O_2/O_3 [M/M]: 0,057

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	13,9	5,0	3,8	3,6	3,2	2,6	2,4	1,9	2,0	1,9	1,7	1,1	1,6	1,1	0,7		
Ozon B [mg/L]	14,7	8,4	6,8	5,9	5,0	4,6	4,2	4,1	3,6	3,4	3,3	2,9	2,7	1,8	1,5		0,2
Ozon C [mg/L]	14,0	7,9	7,3	6,4	5,8	5,3	4,7	4,4	4,1	3,7	3,5	3,2	3,2	2,0	1,4	0,8	0,4
Ozon D [mg/L]	14,7	6,6	5,5	4,9	4,0	3,4	3,2	2,9	2,5	2,5	2,3	2,0	2,2	1,3	1,1	0,4	0,1

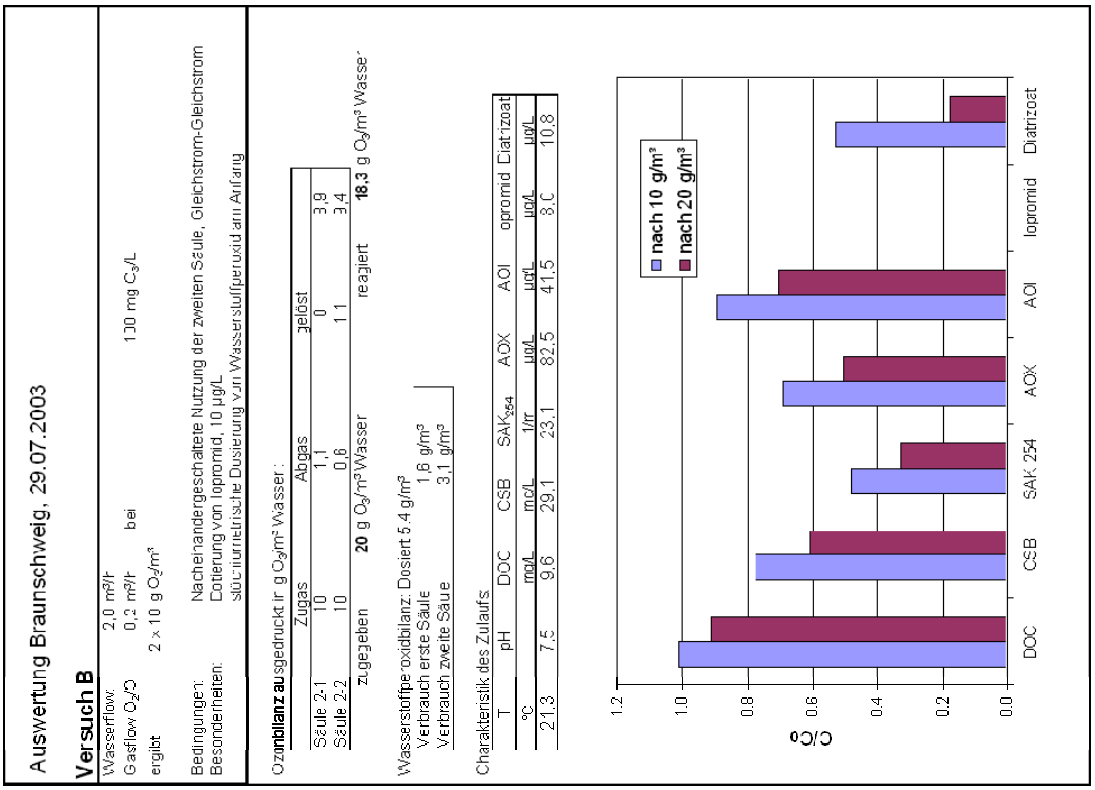
Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
pCBA A [µg/L]	1006	51	26	23	21	19	19	18	17	16	14						
pCBA B [µg/L]	980	187	103	64	38	31	24	21	18	14	16	0	13	11	0		
pCBA C [µg/L]	1007	309	216	138	112	81	62	45	42	33	30	28	25	16	13		
pCBA D [µg/L]	965	40	21	20	15	14	12	0									

H_2O_2/O_3 [M/M]: 0,115

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
Ozon A [mg/L]	13,9	3,9	2,7	2,3	1,9	1,4	1,2	1,2	1,1	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,6		
Ozon B [mg/L]	14,2	5,9	4,5	3,8	2,9	2,4	2,1	1,6	1,4	1,2	1,0	1,0	0,6	0,5	0,2		
Ozon C [mg/L]	14,0	7,4	6,7	5,7	4,0	3,5	3,0	2,1	1,6	1,8	1,7	1,4	1,4	0,9	0,2	0,1	0,0
Ozon D [mg/L]	14,1	4,8	3,4	2,7	2,3	2,0	1,7	1,4	1,2	0,9	0,4	0,7	0,6	0,2			

Zeit [s]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180	240	360	600
pCBA A [µg/L]	1006	25	10	12	12	8	7										
pCBA B [µg/L]	1006	68	9	23	18	12	11										
pCBA C [µg/L]	1007	219	128	0	43	32	27	19	17	17	14	15	0				
pCBA D [µg/L]	965	18	14	14	0												

7.3.4 Daten zu Versuchen an der Pilotanlage in Braunschweig



Auswertung Braunschweig, 29.07.2003

Versuch B

Wasserflow: 2,0 m³/h
Gasflow O_3/O: 0,2 m³/h bei 100 mg C_S/L
ergibt 2 x 10 g O_3/m³

Bedingungen: Nacheinandergeschaltete Nutzung der zweiten Säule, Gleichstrom-Gleichstrom
Besonderheiten: Dotierung von Iopromid, 10 µg/L
säulenintensive Dosierung von Wasserstoffperoxid am Anfang

Ozonbilanz ausgedrückt in g O_3/m³ Wasser:

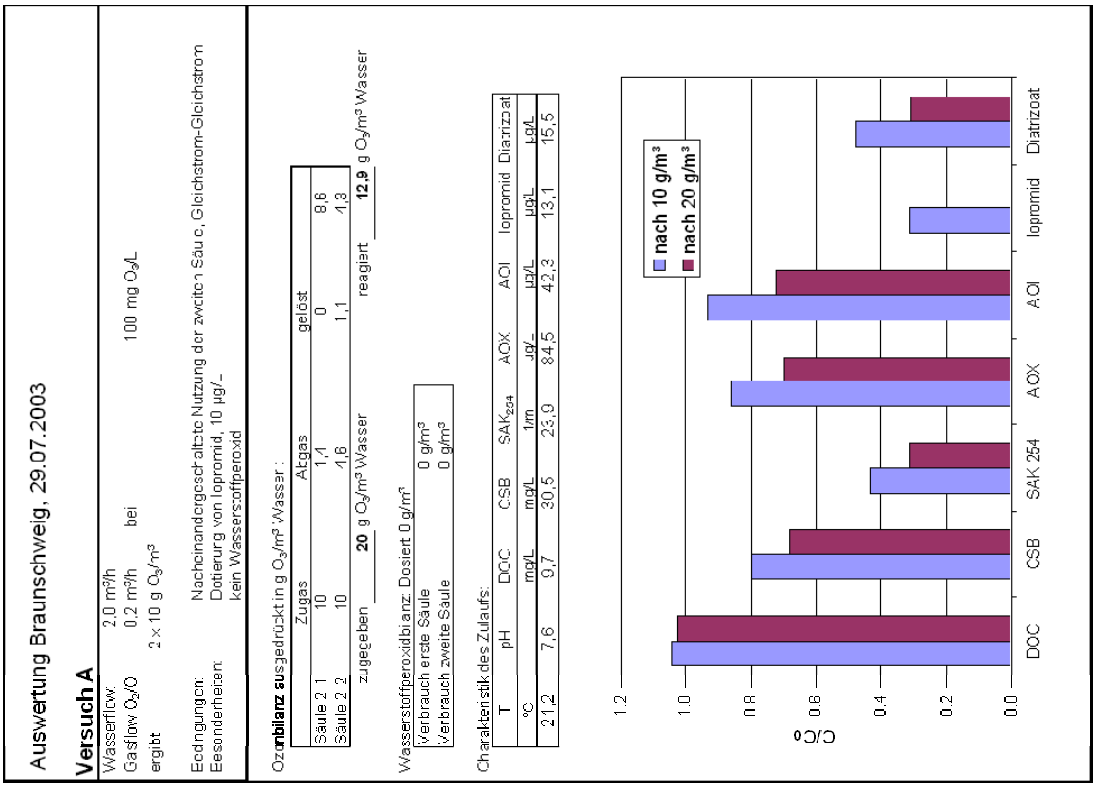
	Zugas	Abgas	gelöst	
Säule 2-1	10	1,1	0	3,9
Säule 2-2	10	0,6	1,1	3,4

zugegeben **20** g O_3/m³ Wasser reagiert **18,3** g O_3/m³ Wasser

Wasserstoffperoxidbilanz: Dosiert 5,4 g/m³
Verbrauch erste Säule 1,6 g/m³
Verbrauch zweite Säule 3,1 g/m³

Charakteristik des Zulaufs:

T	pH	DOC	CSB	SAK_{254}	AOX	AOI	Iopromid	Diatrizoat
°C		mg/L	mg/L	1/m	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
21,3	7,5	9,6	29,1	23,1	82,5	41,5	8,0	10,8



Auswertung Braunschweig, 29.07.2003

Versuch A

Wasserflow: 2,0 m³/h
Gasflow O_3/O: 0,2 m³/h bei 100 mg O_3/L
ergibt 2 x 10 g O_3/m³

Bedingungen: Nacheinandergeschaltete Nutzung der zweiten Säule, Gleichstrom-Gleichstrom
Besonderheiten: Dotierung von Iopromid, 10 µg/L
kein Wasserstoffperoxid

Ozonbilanz ausgedrückt in g O_3/m³ Wasser:

	Zugas	Abgas	gelöst	
Säule 2-1	10	1,1	0	8,6
Säule 2-2	10	1,6	1,1	1,3

zugegeben **20** g O_3/m³ Wasser reagiert **12,9** g O_3/m³ Wasser

Wasserstoffperoxidbilanz: Dosiert 0 g/m³
Verbrauch erste Säule 0 g/m³
Verbrauch zweite Säule 0 g/m³

Charakteristik des Zulaufs:

T	pH	DOC	CSB	SAK_{254}	AOX	AOI	Iopromid	Diatrizoat
°C		mg/L	mg/L	1/m	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
21,2	7,6	9,7	30,5	23,9	84,5	42,3	13,1	15,5

Auswertung Braunschweig, 29.07.2003

Versuch C

Wasserflow: 2,0 m³/h
Gasflow O_2/O_3 0,2 m³/h bei 100 mg O_3/L
ergibt 2 x 10 g O_3/m³

Bedingungen: Nacheinandergeschaltete Nutzung der zweiten Säule, Gleichstrom-Gleichstrom
Besonderheiten: Dotierung von Iopromid, 10 µg/L
stöchiometrische Dosierung von Wasserstoffperoxid nach einer Vorozonung

Ozonbilanz ausgedrückt in g O_3/m³ Wasser:

	Zugas	Abgas	gelöst	
Säule 2-1	10	1,6	0	8,4
Säule 2-2	10	0,6	1,1	9,4

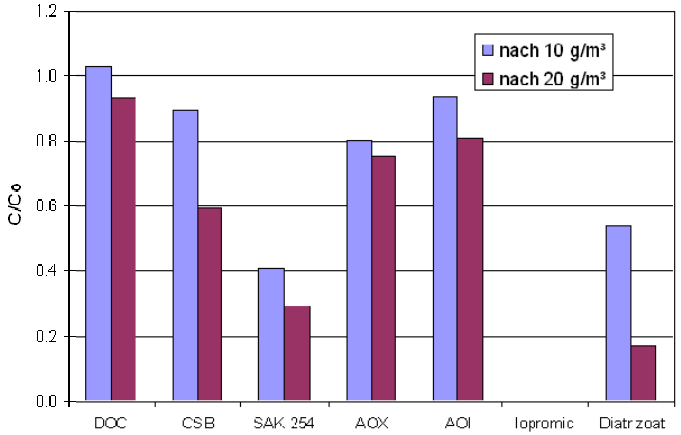
zugegeben **20** g O_3/m³ Wasser reagiert **17,8** g O_3/m³ Wasser

Wasserstoffperoxidbilanz: Dosiert 3,0 g/m³, nach 2-1

Verbrauch erste Säule	- g/m³
Verbrauch zweite Säule	2,3 g/m³

Charakteristik des Zulaufs:

T	pH	DOC	CSB	SAK_{254}	AOX	AOI	Iopromid	Diatrizoat
°C		mg/L	mg/L	1/m	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
22,6	7,5	9,6	28,6	23,1	63,2	36,8	10,6	10,4



Auswertung Braunschweig, 29.07.2003

Versuch D

Wasserflow: 2,0 m³/h
Gasflow O_2/O_3 0,2 m³/h bei 100 mg O_3/L
ergibt 2 x 10 g O_3/m³

Bedingungen: Nacheinandergeschaltete Nutzung der zweiten Säule, Gleichstrom-Gleichstrom
Besonderheiten: Dotierung von Iopromid 10 µg/L
unterstöch. Dosierung von Wasserstoffperoxid nach einer Vorozonung

Ozonbilanz ausgedrückt in g O_3/m³ Wasser:

	Zugas	Abgas	gelöst	
Säule 2-1	10	1,25	0	8,7
Säule 2-2	10	2,2	0,3	7,5

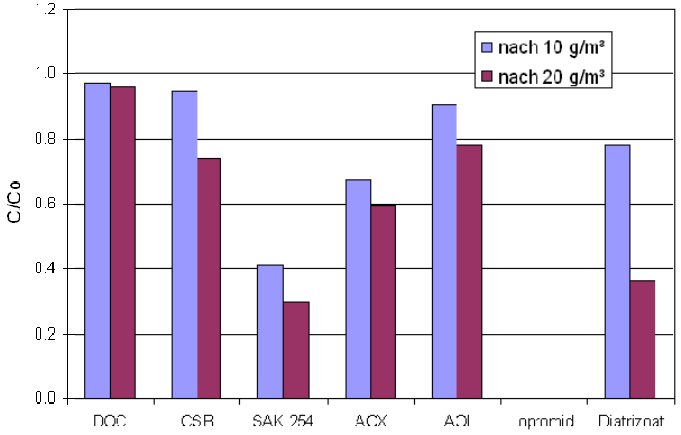
zugegeben **20** g O_3/m³ Wasser reagiert **16,2** g O_3/m³ Wasser

Wasserstoffperoxidbilanz: Dosiert 0,7 g/m³, nach 2-1

Verbrauch erste Säule	- g/m³
Verbrauch zweite Säule	0,7 g/m³

Charakteristik des Zulaufs:

–	pH	DOC	CSB	SAK_{254}	AOX	AOI	Iopromid	Diatrizoat
°C		mg/L	mg/L	1/m	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
22,2	7,5	9,9	28,0	23,9	73,5	39,2	8,7	7,4



Auswertung Braunschweig, 29.07.2003

Versuch E

Wasserflow:	2,0 m³/h		
Gasflow O_2/O_3	0,2 m³/h	bei	100 mg O_3/L
ergibt	2 x 10 g O_3/m^3		

Bedingungen: Nacheinandergeschaltete Nutzung der zweiter Säule, Gleichstrom-Gleichstrom
Besonderheiten: Dotierung von Iopromid 10 µg/L
überstöchiometrische Dosierung von Wasserstoffperoxid nach einer Vorozonung

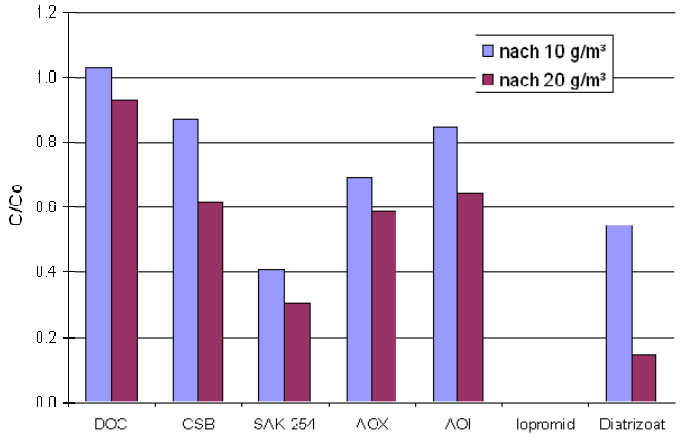
Ozonbilanz ausgedrückt in g O_3/m^3 Wasser:

	Zugas	Abgas	gelöst	
Säule 2-1	10	1,3	0,1	8,7
Säule 2-2	10	0,3	0	9,7

zugegeben **20** g O_3/m^3 Wasser reagiert **18,4** g O_3/m^3 Wasser

Wasserstoffperoxidbilanz: Dosiert 6,3 g/m³, nach 2-1

Verbrauch erste Säule	- g/m³
Verbrauch zweite Säule	3 g/m³

Charakteristik des Zulaufs:

–	pH	DOC	CSB	SAK_{254}	AOX	AOI	Iopromid	Diatrizoat
°C		mg/L	mg/L	1/m	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
21,3	7,6	9,7	27,5	23,9	70,8	38,3	9,6	10,1