

Teil 4

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI)

Vergleich der Oxidationsverfahren

Förderkennzeichen: 02-WT 9582

zusammengestellt von

G. Kleiser und Prof. Dr. F.H. Frimmel

Danksagung

Wir danken dem BMBF für die Finanzierung des Projektes 02 WT 9582 und Herrn Dr. Rudek für die Projektbetreuung.

Einen besonderen Dank gilt den Mitarbeitern der beteiligten Wasserversorgungsunternehmen Herrn Dr. Stabel, Herrn Schick und Herrn Schramm von der Bodensee-Wasserversorgung, Herrn Andrusch von der Fernwasserversorgung Elbaue-Ostharz und Herrn Dr. Reicherter sowie Herrn Schomaker von den Stadtwerken Essen für die Mithilfe bei der Probenahme, bei der Durchführung der Meßreihen und bei der Diskussion der Ergebnisse. Für die kollegiale Zusammenarbeit und die konstruktive Diskussion der Ergebnisse wollen wir uns auch bei Prof. von Sonntag vom Max-Planck-Institut für Strahlenchemie und bei Dr. Gilbert vom Forschungszentrum Karlsruhe bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung des Teilprojektes.....	IV.5
2	Experimentelle Vorgehensweise	IV.8
2.1	Reaktoren	IV.8
2.1.1	Laboratoriumsversuche	IV.8
2.1.2	Kleintechnische Versuche	IV.9
2.2	Analytische Methoden	IV.11
3	Vergleich verschiedener aktivierter Oxidationsprozesse.....	IV.19
3.1	Energieaufwand zur Erzeugung der Oxidationsmittel.....	IV.19
3.2	Ideale Stoffmengenverhältnisse.....	IV.21
3.3	Oxidationsmittelzugabe bei gleichem Energieeinsatz.....	IV.21
3.4	Umrechnung von der Photonenabsorption in die benötigte Bestrahlungszeit in der Laboranlage.....	IV.23
4	Ergebnisse der Laboratoriumsversuche.....	IV.24
4.1	Vergleich der Oxidationsverfahren hinsichtlich des Abbaus von Mikroverunreinigungen.....	IV.24
4.2	Beeinflussung des Standzeitverhaltens der Wässer durch die verschiedenen Oxidationsverfahren	IV.27
4.2.1	Veränderung der DNP-Bildung durch die Oxidationsverfahren	IV.27
4.2.2	Veränderung der Wiederverkeimungsneigung durch die Oxidationsverfahren	IV.34
4.3	Veränderung der NOM durch die Oxidationsverfahren	IV.38
4.3.1	Ozonung	IV.38
4.3.2	Peroxon-Verfahren.....	IV.40
4.3.3	Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren.....	IV.43
4.4	Einfluß partikulärer Wasserinhaltsstoffe auf die Oxidation und DNP-Bildung.....	IV.44
4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Laboratoriumsversuche	IV.46
5	Ergebnisse der kleintechnischen Versuchsreihen.....	IV.48
5.1	Abbau von Xenobiotika im Ruhrwasser.....	IV.48
5.2	Veränderung der NOM von Ruhrwasser bei der Oxidation - Auswirkung auf die DNP-Bildung	IV.56

5.3	Veränderung der natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe, des Wiederverkeimungspotentials und der DNP-Bildungspotentiale bei Bodenseewasser ..	IV.57
5.4	Veränderung der NOM und der Desinfektionsnebenprodukte bei der Aufbereitung von Rapp-Bode-Talsperrenwasser mit Ozon und AOPs.....	IV.61
6	Zusammenfassung	IV.67
7	Literaturverweise.....	IV.70
8	Formelzeichen und Abkürzungen.....	IV.71

1 Zielsetzung des Teilprojektes

Im Rahmen des Verbundprojektes sollte die Anwendbarkeit von AOPs für die Trinkwasseraufbereitung untersucht und mit der Ozonung verglichen werden. Die Projektstruktur, die eine engen Kooperation von Wasserversorgungsunternehmen mit Forschungseinrichtungen vorsah, garantierte, daß die Forschungsarbeiten mit Hilfe von Laborversuchen, von kleintechnische Versuchsreihen und von Versuchsreihen an den Aufbereitungsanlagen durchgeführt werden konnten.

Ziel des Teilprojektes der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut mit dem Titel „Vergleich der Oxidationsverfahren“ war es, die Auswirkungen der Oxidation mit aktivierten Oxidationsprozessen (AOP) zu ermitteln und mit der konventionellen Technik der Ozonung zu vergleichen. Die Experimente sollten in Versuchsständen im Labor- bzw. im mobilen kleintechnischen Maßstab, die sowohl mit UV-Strahlern, H₂O₂-Dosieranlagen als auch mit Ozonerzeugern ausgerüstet sind, ausgeführt werden. Dabei sollten folgende Punkte besonders berücksichtigt werden:

- Der Einfluß der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe auf die Oxidationsprozesse
- Die Auswirkung der Oxidationsprozesse auf das Standzeitverhalten der Wässer. Hierbei war vor allem die Neigung der Wässer zur Wiederverkeimung und zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten zu untersuchen.
- Die Optimierung des Abbaus von relevanten Spurenstoffen und ein Vergleich der Wirksamkeit der verschiedenen AOPs

Die Versuche sollten die Wirksamkeit und die Grenzen des Peroxon-Verfahren im Vergleich zu anderen Methoden wie z.B. H₂O₂/UV-Verfahren oder O₃/UV-Verfahren unter gleichen Versuchsbedingungen an drei für die Trinkwasseraufbereitung repräsentativen Wässern (Bodenseewasser, Rapp-Bode-Talsperrenwasser und Ruhrwasser) aufzeigen.

Hierzu mußten zunächst die Laboratoriumsanlagen und kleintechnischen Anlagen entwickelt und ihre verfahrenstechnischen Eigenschaften bestimmt werden. Im folgenden galt es, die verschiedenen Oxidationsverfahren mit den Versuchsanlagen an den Realwässer, gegebenenfalls mit dotierten Spurenstoffen, zu optimieren und verschiedene Oxidationsmittelverhältnisse bei den unterschiedlichen AOPs auf ihre Wirksamkeit hin zu untersuchen. Außerdem sollten Möglichkeiten zum Vergleich der AOPs erarbeitet werden.

Zur Untersuchung der Auswirkung auf die Wasserqualität sollten folgende Parameter untersucht werden.

1. Abbau von Spurenstoffen: Von Bedeutung waren für diese Untersuchungen EDTA und Diuron

2. Charakterisierung der Wassermatrix

Ziel war es, durch Fraktionierung und Aufklärung des DOC (und Messung anderer Summenparameter) von Rohwässern und der durch Oxidation behandelten Rohwässer einen Zusammenhang zwischen dem Standzeitverhalten (Wiederverkeimung / THM-Bildungspotential / AOX-Bildungspotential) der Wässer und deren Matrix herzustellen.

Die Aufklärung der Zusammenhänge sollte eine Aussage ermöglichen, welches Oxidationsverfahren geeignete bzw. ungeeignete Oxidationsprodukte (DOC-Fraktionen) für ein verbessertes Standzeitverhalten und hygienisch einwandfreies Wasser liefert. Die DOC-Fraktionierung sollte damit wesentliche Informationen zu einer Verfahrensausarbeitung und -optimierung in allen drei Wasserversorgungsunternehmen beitragen und Vorhersagen über den sinnvollen Einsatz von aktivierten Oxidationsverfahren bei Rohwässern anderer Wasserwerke zulassen.

Das Engler-Bunte-Institut plante, im Rahmen dieses Projektes, die LC/DOC-Anlage zu modifizieren und zu automatisieren. Mit Hilfe der Anlage sollte eine Charakterisierung und Quantifizierung von Oxidationsprodukten der einzelnen AOPs aus den Rohwässern der Wasserversorgungsunternehmen möglich werden.

Die Arbeiten teilten sich dabei in vier Arbeitsschwerpunkte auf:

1. Umbau und Inbetriebnahme der modifizierten LC/DOC-Anlage.
2. Standard-Chlorung, Messung von THM-, AOX-Bildungspotential und Messung der Wiederverkeimung der Original Rohwässer und der Oxidationsproben.
3. Durchführung der Fraktionierung und DOC-Analytik (SAK-Analytik) mittels der LC/DOC-Anlage der Original-Rohwässer und der Oxidationsproben.
4. Auswertung und Vergleich zwischen dem Standzeitverhalten und den Fraktionen der Oxidationsprodukte.

Bei der Untersuchung der Parameter des Standzeitverhaltens sollten mit jeder der Oxidationsproben eine Reihe an standardisierten Verfahren durchgeführt werden. Teilweise

sind die angewendeten Verfahren am Engler-Bunte-Institut entwickelt und standardisiert worden:

- Standard-Chlorung mittels NaOCl
- Bestimmung des AOX (an Aktivkohle adsorbierbare org. Halogenverbindungen) nach dem Einheitsverfahren (H 14).
- Bestimmung des THM-Bildungspotentials durch Analyse der leicht flüchtigen THM mittels GC.
- Bestimmung des Wiederverkeimungspotentials durch Messung von Wachstumskurven der Bakterien in den vorbehandelten Wasserproben mittels Trübungsmessung.

Der Vergleich der Standzeitparameter (AOX, THM, Wiederverkeimung) mit den Fraktionen der Oxidationsprodukte sollte einen Zusammenhang zwischen dem eingesetzten Oxidationsverfahren, der Wassermatrix und dem Verhalten bei langen Standzeiten (Fernwasserversorgung) ermöglichen.

2 Experimentelle Vorgehensweise

2.1 Reaktoren

2.1.1 Laboratoriumsversuche

Für die Laborversuche wurde ein Kreislauf-Batchreaktor, bestehend aus einem Photoreaktor und einer Ozonbegasungssäule, verwendet. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanlage. Das Ozon wurde im Ozongenerator (Fa. Anseros, Typ COM/R) erzeugt. Mittels zweier Ozonmeßzellen (Fa. Anseros, Modell 6010 OME) wurde die Ozonkonzentration im Eingangs- und Ausgangsgasstrom permanent erfaßt.

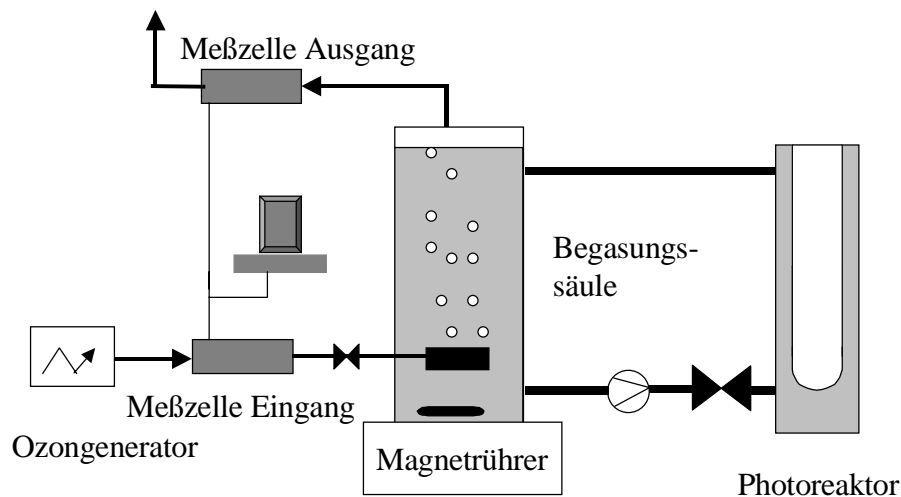


Abbildung 1. Aufbau der Versuchsanlage

Die Berechnung des in die Wasserphase eingetragenen Ozons erfolgte durch eine gaseitige Bilanzierung nach Gleichung 1.

$$N_{\text{eingetr. Ozon}} = V_{\text{gas}} \cdot (c_{\text{Eingang}} - c_{\text{Ausgang}}) - N_{\text{verlust}} \quad (1)$$

Es bezeichnen:

- $N_{\text{eingetr. Ozon}}$: In die Flüssigphase pro Zeiteinheit eingetragenes Ozon (mg/h)
- V_{gas} : Gasvolumenstrom (=22 L/h)
- c_{Eingang} : Eingangskonzentration Ozon (= 7 mg/L)
- c_{Ausgang} : Ausgangskonzentration Ozon (mg/L)

N_{verlust} : zerstörtes und in der Gasphase akkumuliertes Ozon pro Zeiteinheit (mg/h)

Das eingetragene Ozon wurde durch Integration von $N_{\text{eingetr. Ozon}}$ über die Versuchszeit ermittelt und im Zeitabstand von zwei Sekunden aufgezeichnet. Weitere Details der Laboranlage sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das Ozon wurde mit Hilfe einer Fritte in die Blasensäule eingeleitet. Das Wasser zirkulierte während der gesamten Versuchsdauer durch die Blasensäule und den Photoreaktor. Zur Verbesserung der Durchmischung wurde der Inhalt der Blasensäule mit einem Magnetrührer durchmischt. Nach Erreichen des gewünschten Ozoneintrages wurde die Gaszufuhr ausgeschaltet.

Tabelle 1. Daten der Laboranlage.

Füllvolumen	1,4 L
Kreislaufvolumenstrom	200 L·h ⁻¹
Gasvolumenstrom	22 L·h ⁻¹ (p=1,013 bar, T=20°C)
Rührerleistung	6 W Leistungsaufnahme
Höhe Blasensäule	25 cm
Durchmesser Begasungssäule	8 cm
Spaltbreite Photoreaktor	1 cm
Nennleistung Hg-Strahler	15 Watt
Emittierte Strahlung*	3,3 Watt
Probentemperatur	10°C

*bestimmt mit Eisenoxalatactinometrie

Für die Versuche wurde, wenn nicht gesondert auf eine andere Vorgehensweise hingewiesen wird, filtriertes Rohwasser (Porengröße des Filters: 0,45 µm) verwendet und Wasserstoffperoxid wurde vor dem Ozoneintrag dem Wasser zugegeben. Die Oxidation wurde, wenn nicht etwas anderes vermerkt ist, nicht mit Reduktionsmittel nach Fertigstellung des Versuches gestoppt, sondern stets bis zur vollständigen Zehrung des Ozons fortgeführt.

2.1.2 Kleintechnische Versuche

Abbildung 2 zeigt das Verfahrensflißbild der kleintechnischen Oxidationsanlage. Das Wasser durchlief zunächst mit dem Volumenstrom 60 L/h die Ozonsättigungssäule 1 (Inhalt 10 L, Verweilzeit 10 min) und anschließend drei UV-Reaktoren (UV-Einheit 1-3 mit je 15 Watt

Hg-Niederdruckstrahler, Hersteller: Heraeus Noblelight; Spaltbreite Photoreaktor: 1 cm). Für spezielle Versuche konnte der Wasserstrom zusätzlich durch die Ozonsättigungssäule 2 (Inhalt 5 L, Verweilzeit 5 min) und den großen UV-Reaktor (UV-Einheit 4 mit Hg-Niederdruckstrahler 64 Watt, Hersteller: Katadyn; Spaltbreite Photoreaktor: 1 cm) geleitet werden. Im Regelfall wurde das Wasser nach der UV-Einheit 3 jedoch direkt in die Nachreaktionskolonnen geführt. Vor den Sättigungssäulen und UV-Reaktoren konnte mittels Dosierpumpen Wasserstoffperoxid zugegeben werden. Zur Untersuchung von nachträglich ablaufenden Reaktionen standen vier Kolonnen mit einer Verweilzeit von je 10 min zur Verfügung. Die Anlage erlaubte die Durchführung der Ozonung, des Peroxon-Verfahrens, des Wasserstoffperoxid/UV- sowie des Ozon/UV-Verfahrens.

Das benötigte Ozon wurde aus getrockneter Luft durch stille elektrische Entladung im Ozongenerator (Anseros, Typ: COMCDHF2) erzeugt. Der Ozoneintrag erfolgte mit Glasfritten in den Ozonsättigungssäulen. Der Verlust von Ozon an den Glasfritten wurde experimentell bestimmt und in die Berechnung des Ozoneintrags einbezogen. Die Ozonkonzentration im Gasstrom vor und nach den Sättigungssäulen wurden mit Meßzellen (Anseros, Typ GM-6000-OEM) bestimmt. Aus der Differenz der Meßzellen wurde unter Berücksichtigung der Volumenströme und der Verluste an den Glasfritten der Ozoneintrag in das Wasser ermittelt.

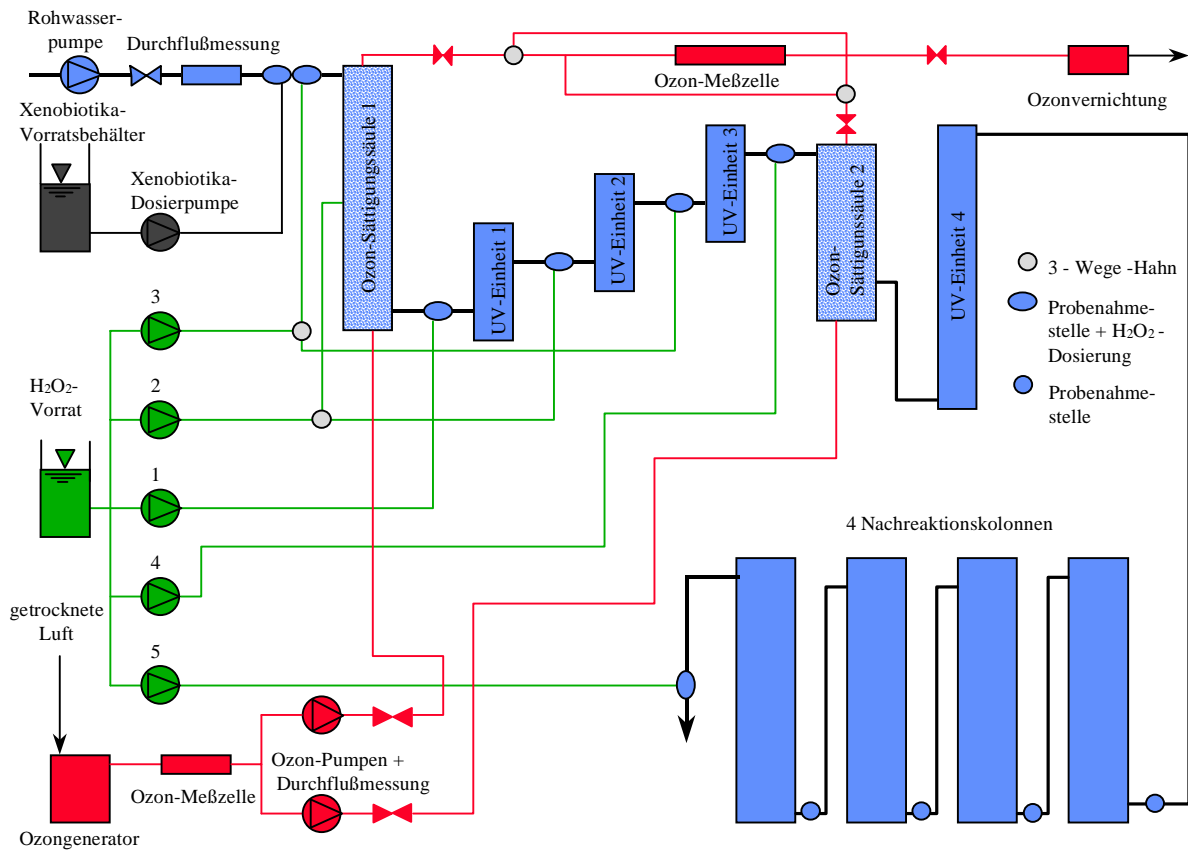


Abbildung 2. Fließbild der kleintechnischen Oxidationsanlage.

2.2 Analytische Methoden

Ozonkonzentration in der Flüssigphase

Die Bestimmung von Ozon im Wasser erfolgte nach DIN 38 408 - G 3-3 mittels Entfärbung von Indigotrisulfonat.

Ozon in der Gasphase

Ozon in der Gasphase wurde durch Detektion der UV-Absorption ermittelt. Verwendet wurden Ozonmeßzellen von Anseros, Modell 6010 OME. Nach Herstellerangaben ist die Meßgenauigkeit kleiner als 1%.

Wasserstoffperoxidkonzentration

Die Bestimmung von Wasserstoffperoxid erfolgte mit Titanreagenzlösung und photometrischer Detektion des entstandenen Peroxotitanylkations angelehnt an DIN 38 409 Teil 15.

Zur Herstellung der Titanreagenzlösung wurden 232 mL Titan-tetrachlorid in sauerstofffreier Atmosphäre zu 1 L rauchender Salzsäure gegeben.

Zu den Bestimmungen wurden 2,5 mL Titanreagenz mit 7,5 mL Probe durchmischt. Die photometrische Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von $\lambda=415$ nm.

DOC-Konzentration

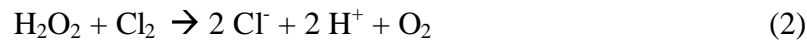
Die DOC-Konzentration wurde am Dohrmann-Carbon-Analyser DC 80 gemessen. Die organischen Wasserinhaltsstoffe werden bei diesem Verfahren naßchemisch (mit Kaliumperoxodisulfat und UV-Strahlung) oxidiert und das entstehende Kohlendioxid detektiert. Die Meßgenauigkeit des Analysengerätes beträgt $\pm 0,02$ mg/L.

Chlorung für THM- und AOX-Bildungspotentiale

Alle Proben wurden mit einer Chlorkonzentration von 10 mg/L gechlort (nach DVGW-Arbeitsblatt W295 „Maximales THM-Bildungspotential“). Die im Antrag vorgesehene Chlorungsmethode, bei der die Chlorkonzentration proportional zum DOC-Wert eingestellt wird, wurde nicht angewandt, da zwischenzeitlich vom DVGW das oben zitierte Regelwerk zur Bestimmung des THM-Bildungspotential vorgelegt wurde und zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse die Einhaltung der nationalen Normen als sinnvoll erachtet wurde. Zur Durchführung der Chlorung wurde das Wasser in ausgelitterte braune Steilbrustflaschen mit 575 mL Inhalt gefüllt, mit Phosphatpuffer (pH 6,8) versetzt und die benötigte Menge an Hypochloridlösung zur Einstellung einer Konzentration von 10 mg/L zupipettiert. Die Flaschen blieben zur Reaktion 48 Stunden gasfrei verschlossen. Nach der Reaktionszeit wurde die Chlorung mit Natriumsulfit gestoppt.

Um das Volumen an Hypochloridlösung zu ermitteln, mußte deren Chlorgehalt gemessen werden. Hierzu wurde eine Verdünnung von 1:100 der Stammlösung benutzt. Von dieser wurden jeweils 10 mL im Meßkolben auf 100 mL verdünnt und mit einer Reagenzlösung bestehend aus 5 mL Pufferlösung (Phosphatpuffer pH-Wert von 6,5) und 5 mL DPD-Reagenzlösung (1,1 g/L N,N-Diethyl-1,4-phenylen-diammoniumsulfat) zusammengegeben. Die sich einstellende rötliche Färbung wurde photometrisch bei der Wellenlänge $\lambda=510$ nm in Küvetten der Länge 1 cm gemessen.

Nach Durchführung der AOP verbleibt nach der Oxidation teilweise ein Restgehalt an H_2O_2 im Wasser. Da H_2O_2 mit Chlor nach Gleichung 2 reagiert, muß entsprechend mehr Chlor dosiert werden, um die geforderte Start-Konzentration von 10 mg/L Chlor zu erreichen. Hierzu wurde bei den Proben die Restkonzentration von H_2O_2 bestimmt.



Nach obiger Gleichung wurde zusätzlich zu den 10 mg/L Chlor eine der Wasserstoffperoxidkonzentration äquivalente Menge an Chlor zugegeben. Blindversuche mit Rohwasserproben, denen kontinuierlich steigende Mengen an Wasserstoffperoxid zugesetzt wurden und die nach obigem Verfahren gechlort wurden, zeigten kein verändertes THM- und AOX-Bildungspotential gegenüber den Proben ohne Wasserstoffperoxid.

AOX-Wert

Die Messung des AOX-Wertes geschah nach dem „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung“ Nummer H14. Bei dieser Methode werden die Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle adsorbiert und im Sauerstoffstrom verbrannt. Die organisch gebundenen Halogene werden so zu Halogenwasserstoffen umgesetzt. Diese werden in der Coulometerzelle bestimmt. Der AOX-Wert setzt sich aus den Chlor-, Brom- und Iodverbindungen zusammen. Da eine Auftrennung der Halogene nicht möglich ist, werden die Werte auf Chlorid umgerechnet.

Für jeden Oxidationsversuch wurden 2 Ansätze zur AOX-Bestimmung gemacht. Bevor die Proben abgefüllt wurden, wurde die Probe mit Stickstoff 30 Minuten begast, um die leichtflüchtigen Halogen-Verbindungen auszutreiben.

THM-Messung

Die einzelnen Verbindungen wurden quantitativ bestimmt. Um den THM-Wert zu erhalten, wurden alle Verbindungen molar auf Chloroform umgerechnet und in mg/L Chloroform angegeben.

Für die THM-Messungen wurden jeweils zwei Messungen durchgeführt. Die Messung erfolgte gaschromatographisch (GC Chrompack CP 9000) mit „Purge and Trap“-Injektion und Elektroneneinfangdetektion (Trennsäule: 25 m x 0,32 mm fused silica WCOT CP-Sil 13 CB DF=5).

Wiederverkeimung

Die Messung des Wiederverkeimungspotentials von Wasserinhaltsstoffen wird mit einem Batchversuch nach der Methode von Werner simuliert [Hamsch et al. 1992]. Zur Durchführung der Wiederverkeimung wurde das Wasser zunächst sterilfiltriert. Dann wurde es mit einer Nährsalzlösung im Verhältnis 10:1 und mit einer definierten Menge von Mikroorganismen (Inokulum) versetzt. Die Zugabe der Nährsalzlösung erfolgte, um eine Limitierung des Bakterienwachstums durch einen Mangel an anorganischen Bestandteilen auszuschließen. Danach wurde die Biomassenzunahme durch Aufnahme einer Wachstumskurve bestimmt. Die Biomassenzunahme wird anhand von Trübungsmessungen (12° Vorwärtsstreuung) quasi-kontinuierlich verfolgt. Das Gerät zur Trübungsmessung Monitech 251-4 wurde zuvor mit einem Glasstandard einheitlicher Trübung kalibriert.

Die Auswertung der Kurve, das heißt die Bestimmung der Wachstumsrate μ durch Berechnung der Steigung der logarithmischen Wachstumsphase als Differenzenquotient an der Stelle der größten Steigung, sowie die Bestimmung des Vermehrungsfaktors f aus dem Verhältnis der Trübung am Ende ($Trüb_{max}$) und zu Beginn ($Trüb_0$) der Wachstumsphase, erfolgte manuell.

$$\mu = \frac{\ln(Trüb_2) - \ln(Trüb_1)}{t_2 - t_1} \quad (3)$$

$$f = \frac{Trüb_{max}}{Trüb_0} \quad (4)$$

Die Substrateigenschaften der organischen Wasserinhaltsstoffe werden sowohl durch die Wachstumsrate μ , als auch durch den Biomassertrag gekennzeichnet, der proportional zum Vermehrungsfaktor f ist. Die Abhängigkeit von der Substratkonzentration ist nach dem Modell von Monot linear. Da mit der Substratkonzentration die Biomassenzunahme linear zunimmt, ist vor allem der Biomassertrag (oder Vermehrungsfaktor f) die entscheidende Maßzahl für die Menge, die während der Beobachtungszeit neu gebildeten Biomasse. Die Geschwindigkeit der Biomassezunahme spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle, da die exponentielle Phase nur wenige Stunden dauert, so daß diese im Vergleich zur deutlich längeren Verweilzeit im Netz auf jeden Fall abgeschlossen ist. Bei diesem Versuch ist zu beachten, daß nur der im Wasser gelöste Anteil an Substrat zur Wiederverkeimung beiträgt, und somit Trübstoffe nicht in die Analyse mit eingehen. Die Messung der Wachstumskurven von Mikroorganismen ist ein aussagekräftiger Parameter zur Beurteilung der Wirksamkeit von Wasseraufbereitungsverfahren in Bezug auf leicht abbaubare organische Inhaltsstoffe und

erlaubt im Labormaßstab in kurzer Zeit Aussagen über die Verkeimungsneigung eines Trinkwassers.

LC-DOC-Untersuchungen

Die am Engler-Bunte-Institut entwickelte LC-DOC-Technik erlaubt eine Trennung der natürlichen Wasserinhaltsstoffe, wobei die Auftrennung hauptsächlich von der Molekülgröße (size exclusion chromatography) beeinflusst wird. Neben der Molekülgröße kann jedoch auch die Hydrophobizität und die Ladung der Moleküle die Auftrennung beeinflussen. Detektiert wird nach der chromatographischen Auftrennung die Strahlungsabsorption im UV- und im sichtbaren Bereich sowie die DOC-Konzentration.

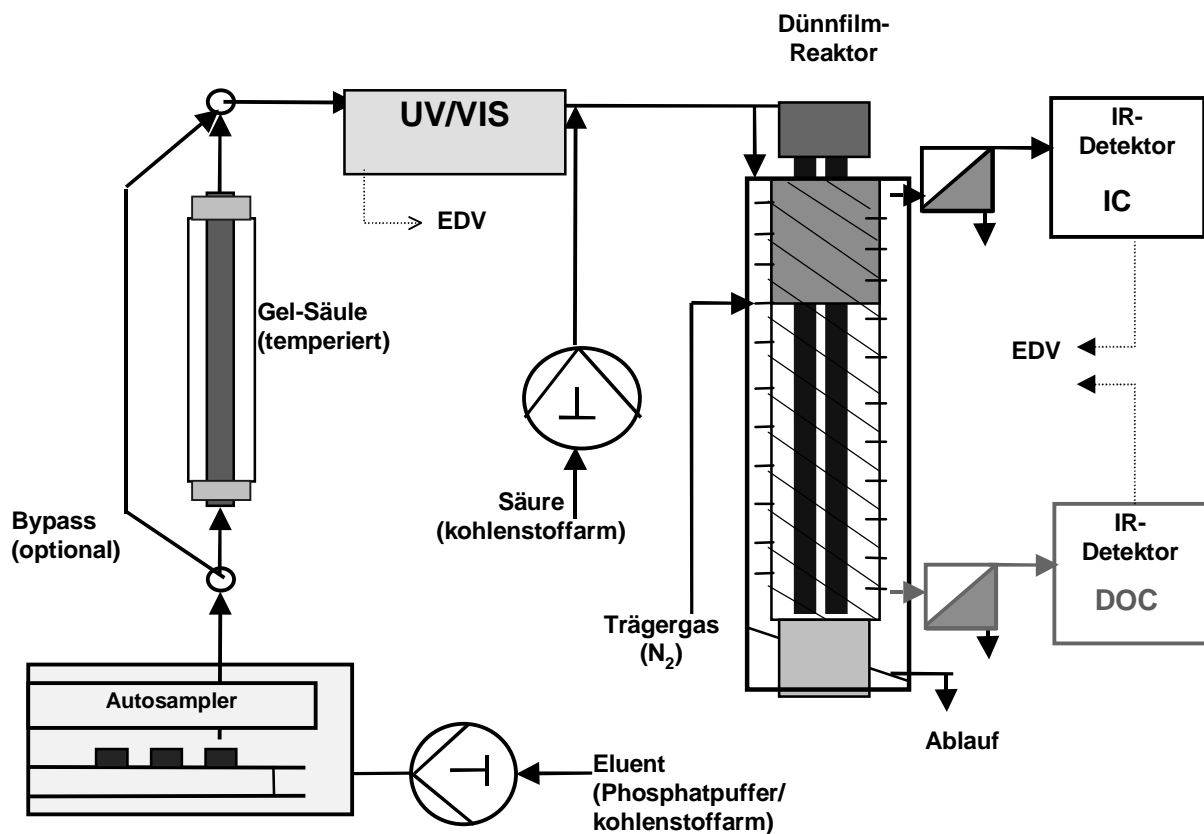


Abbildung 3. Verfahrensschema LC-DOC-Analyse.

Die Trennung erfolgte mittels einer Gelsäule (Fa. Crom, TSK HW 40). Als Eluent diente ein Phosphatpuffer. Optional konnte auch die Bestimmung des Gesamt-DOCs im Bypass-Betrieb erfolgen. In einem Dünnfilmreaktor wurde zunächst der anorganische Kohlenstoff nach Ansäuerung als Kohlendioxid ausgetrieben. Mittels UV-Bestrahlung erfolgte anschließend die Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe. Das entstehende Kohlendioxid wurde mittels

IR-Detektor erfaßt. Das Einbinden des FTIR-Detektors brachten keinen zusätzlichen Vorteil gegenüber den herkömmlichen IR-Detektoren. Bei den in den Vorversuchen gewählten Bedingungen war nur Kohlendioxid und keine weiteren Absorptionsbanden detektierbar, die auf organischen Verbindungen mit Keto-/Aldehydgruppen zurückzuführen wären. Den Vorüberlegungen zu Folge sollte der FTIR-Detektor eingesetzt werden, um nicht vollständig oxidierte Substanzen (bspw. Formaldehyd oder Aceton), die in die Gasphase gelangen, nachzuweisen. Eine gute Nachweisempfindlichkeit für derartige Verbindungen kann jedoch nur durch eine große optische Weglänge erreicht werden. Beim Einbau in das chromatographische System hat dies zum Nachteil, daß aufgrund der Dispersion die definierte Auftrennung der NOM verschlechtert wird. Es zeigte sich daher schon in Vorversuchen, daß das FTIR-Spektrometer aus diesem Grund nicht sinnvoll in das Anlagensystem integrierbar war.

Das Fließbild der Anlage zeigt Abbildung 3, die Kenndaten der Anlage gibt Tabelle 2 wieder. Eine detaillierte Beschreibung des Systems enthält Frimmel et. al. 1998.

Tabelle 2. Meßbedingungen der LC-DOC-Analyse.

Eluent (isokratisch)	Phosphat-Puffer (0,028 mol/L: 1 mL/min)
Ansäuerung	Phosphorsäure (0,08 Gew %: 1,88 mL/min)
Gelsäule	TSK HW 40 S (250 mm x 20 mm ID; theoretische Bodenzahl > 3.000)
Bestimmungsgrenze	20 µg/L DOC (für 2 mL-Injektionsvolumen)

Anhand von Untersuchungen mit Modellsubstanzen ist bekannt, welche Substanzen zu bestimmten Retentionszeiten eluieren (Huber und Frimmel 1996). Abbildung 4 zeigt das LC-DOC-Chromatogramm eines Flußwassers (Ruhrwasser) mit der Aufteilung in einzelne Fraktionen.

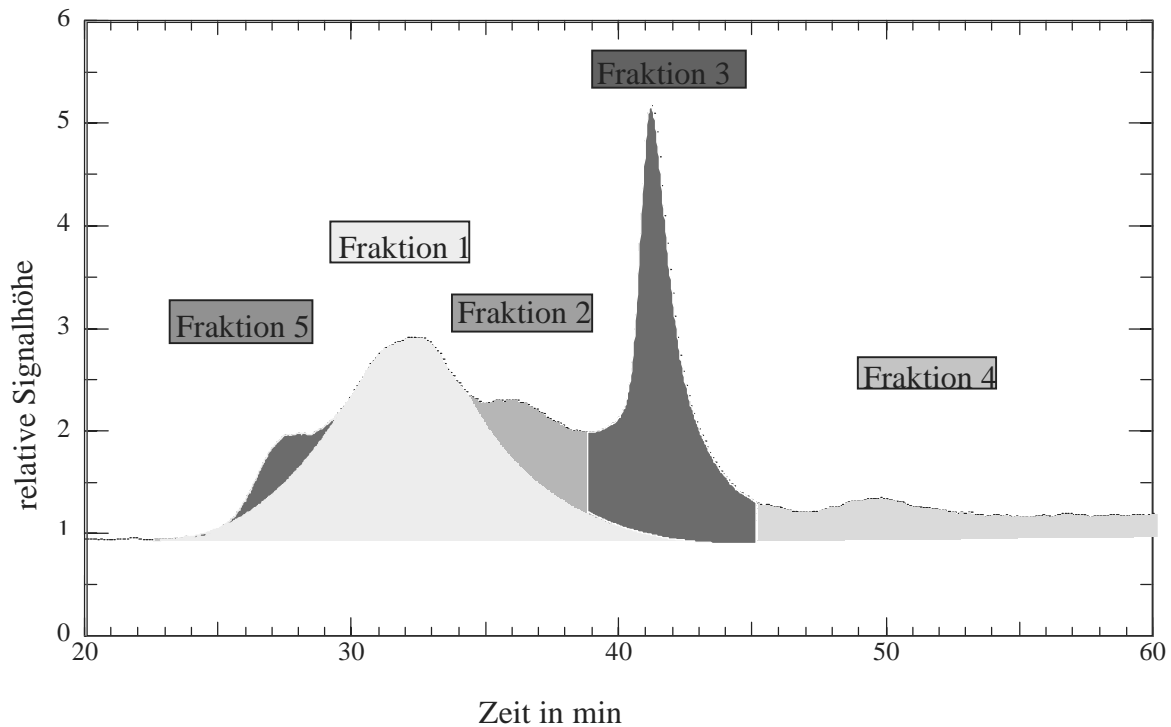


Abbildung 4. Beispiel für die Aufteilung eines LC-DOC-Chromatogramms von Flußwasser (Ruhr) in einzelne Fraktionen.

Fraktion 1 enthält hauptsächlich hochmolekulare Substanzen, die den Huminstoffen zuzuordnen sind. Fraktion 2 besteht aus kleineren Huminstoffbestandteilen, jedoch wurde auch festgestellt, daß in diesem Bereich verschiedene mehrwertige organische Säuren (z.B. Oxalsäure, Malonsäure) eluieren. Fraktion 3 wird als Salzpeak bezeichnet. Hier eluieren zum Großteil niedermolekulare einwertige Säuren (z.B. Essigsäure, Ameisensäure), jedoch auch höhermolekulare geladene Verbindungen. In Fraktion 4 eluieren niedermolekulare ungeladene Substanzen (beispielsweise Aceton und Methanol) und hydrophobe Substanzen, die in starke Wechselwirkung mit der Säule treten. Fraktion 5 besteht aus polysaccharidischen Verbindungen, die als Schulter von Fraktion 1 erkennbar werden.

Neben der Chromatographie wird über eine Bypass-Messung der Gesamt-DOC aufgenommen. Die Differenz aus chromatographierbarem DOC (cDOC) und dem über Bypass-Messung ermittelten DOC wird als hydrophober DOC (HOC) bezeichnet. Er enthält Anteil, die in der zur Verfügung stehenden Chromatographiezeit nicht von der Säule eluieren.

Analytik von Mikroverunreinigungen

Für die Untersuchung des Abbauverhaltens von Diuron in niederen Konzentrationen war ein Anreicherungsschritt notwendig. Die Probe wurde zuvor mit Salzsäure (32%) auf pH 2 eingestellt. Die Säule (400 mg LiChrolut (R) EN) wurde mit Acetonitril gereinigt.

Anschließend wurden 200 mL oder 1.000 mL der Probe über die Säule geleitet. Eluiert wurde mit 2·1,25 mL Acetonitril und das Eluat im 5 mL Kolben mit einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser (Verhältnis 1:1) verdünnt.

Die Analytik von Diuron erfolgte anschließend mit HPLC (ODS Hypersil-Säule 200 × 2,1) und DAD-Detektion. Als Eluent wurden zum einen Eluent 1 (1 mmol/L KH_2PO_4 + 1 mmol/L Na_2HPO_4), zum anderen Eluent 2 (Acetonitril) eingesetzt. Innerhalb 15 min wurde von 100% Eluent 1 auf 100% Eluent 2 gewechselt.

Die Analytik von EDTA erfolgte mit HPLC (Säule: Li-Chrospher 100, 250 × 4,6) und DAD-Detektion. Als Eluent wurde ein Gemisch aus 100 mg/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 0,5 g/L Tetrabutylammoniumnitrat und 8,5 mL 0,1 n HNO_3 gelöst in Wasser eingesetzt.

3 Vergleich verschiedener aktivierter Oxidationsprozesse

Zum Vergleich der Wirkung verschiedener AOPs auf die zu untersuchenden Parameter ist es erforderlich, eine einheitliche Vergleichsbasis zu schaffen. Für diese Untersuchung wurde als Vergleichsbasis der Energieaufwand für das in einem großtechnischen Prozeß ausgeführte Peroxon-Verfahren herangezogen. Zur Ermittlung des Energieaufwandes wurde der Verbrauch an elektrischer Energie sowie der Energieverbrauch zur Erzeugung der Chemikalien berücksichtigt. Die Chemikalien (vorwiegend Wasserstoffperoxid sowie Sauerstoff zur Ozonerzeugung) enthalten chemisch gespeicherte Energie, die aus den Daten für die Herstellungsprozesse ermittelt werden kann. Bei dieser Vergleichsbasis ist zu beachten, daß aufgrund verschiedener technischer Ausführungen der Prozesse zum Teil erhebliche Abweichungen von den im Rahmen dieser Untersuchung aus der Literatur ermittelten Daten existieren können. Der Energievergleich soll und kann nicht exakt einen für jedes Wasserwerk gültigen Vergleich der Energie- und damit auch der Aufbereitungskosten darstellen. Er soll lediglich ermöglichen, daß die durch die verschiedenen Oxidationsverfahren erzielten Veränderung dahingehend überprüft werden können, ob sie bei ungefähr dem gleichen Energieeinsatz oder bei erheblich höheren Energieeinsätzen erzielt wurden. Dieser Vergleich ist deshalb notwendig, da bei AOPs theoretisch der vollständige Abbau der organischen Wasserinhaltsstoffe erreicht werden kann, dies jedoch aus finanzieller Sicht ein nicht anzustrebender Endpunkt der Oxidation darstellt. Weitere Details zur Berechnung des Energieverbrauchs können Kleiser et al. 1999 entnommen werden.

3.1 Energieaufwand zur Erzeugung der Oxidationsmittel

Bei der Ozonerzeugung aus Sauerstoff ist sowohl die Sauerstoffherzeugung als auch die Konvertierung des Sauerstoffs zu Ozon zu berücksichtigen. Für die Erzeugung von Ozon aus Sauerstoff sind 10,3 kWh elektrische Energie pro Kilogramm erzeugtem Ozon notwendig. Für die Erzeugung von Sauerstoff aus Luft benötigt man, unter der Annahme, daß der bei diesem Prozeß anfallende Stickstoff anderweitig verwendet werden kann, 0,19 kWh bezogen auf ein Kilogramm Sauerstoff. Wird vorausgesetzt, daß im Ozongenerator 10% des Sauerstoffs zu Ozon umgesetzt werden, müssen für die Sauerstoffgewinnung zur Erzeugung von 1 kg Ozon 1,9 kWh Energie aufgewendet werden. Daraus resultiert ein Gesamtenergiebedarf für die Erzeugung von 1 kg Ozon von 12,2 kWh.

Bei der Berechnung der Energiemengen für die Herstellung von Wasserstoffperoxid wird zu Grunde gelegt, daß dieses im Antrachinon-Verfahren erzeugt wird. Zur Gewinnung des hierfür benötigten Wasserstoffs wird die Elektrolyse aus Wasser (teuerste Verfahrensvariante) vorgesehen. Die Wasserstoffperoxiderzeugung erfordert damit pro Kilogramm Wasserstoffperoxid 400 Wh elektrische Energie und 611 Wh Prozeßdampf. Für die Erzeugung der äquivalenten Menge an Wasserstoff (diese entspricht $0,0013 \text{ Nm}^3$; Energieverbrauch pro Nm^3 Wasserstoff: 4,75 kWh) werden 6 Wh pro Kilogramm Wasserstoffperoxid benötigt. In der Summe müssen zur Erzeugung von 1 kg Wasserstoffperoxid 1,0 kWh Energie aufgewendet werden.

Der Berechnung des Energieaufwandes für die UV-Strahlung werden folgende Rahmendaten zugrunde gelegt. Es werden Quecksilberniederdruckstrahler mit einem UVC-Wirkungsgrad von 30% verwendet. Es wird von einer maximalen Bestrahlungsschicht von 1 m ausgegangen. Vereinfachend wird angenommen, daß keine konkurrierende Absorption von anderen Wasserinhaltsstoffen vorliegt.

Beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren ist zu beachten, daß aufgrund des niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten ε von Wasserstoffperoxid ($\lambda=254 \text{ nm}$, $\varepsilon=19,6 \text{ L/mol/cm}$) nur ein geringer Teil der Strahlung zur Spaltung von Wasserstoffperoxidmolekülen beitragen kann.

Die Berechnung des Wirkungsgrades der absorbierten Strahlung wird an einem Beispiel für eine Wasserstoffperoxidkonzentration von 2 mg/L erläutert. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gl. 5) folgt für diese Wasserstoffperoxidkonzentration ($c(\text{H}_2\text{O}_2)=0,059 \text{ mmol/L}$), der Schichtdicke von 1 m und dem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon=19,6 \text{ L/mol/cm}$ eine Absorption von 0,115.

$$A = \varepsilon \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot d \quad (5)$$

Demnach werden nur $\eta=23\%$ der Photonen absorbiert. Hingegen wird bei Ozon ($\varepsilon=3.292 \text{ L/mol/cm}$) bei Konzentrationen über 0,1 mg/L mehr als 99% der Photonen absorbiert, so daß von Totalabsorption ausgegangen werden kann.

Die Berechnung der benötigten Energie E erfolgt nach Gleichung 6:

$$E = \frac{N_A \cdot v \cdot h}{\lambda \cdot 0,3 \cdot \eta} \quad (6)$$

N_A ist die Avogadrokonstante ($6 \cdot 10^{23}$ /mol), v die Lichtgeschwindigkeit ($3,0 \cdot 10^8$ m/s), λ die Wellenlänge 254 nm und h die Planck'sche Konstante ($6,6 \cdot 10^{-34}$ J·s). Der Faktor 0,3 ergibt sich aus dem UVC-Wirkungsgrad der Strahler von 30%.

Im Falle des Wasserstoffperoxids muß demnach mehr Energie aufgewendet werden, damit die gleiche Menge an Photonen im Wasser absorbiert wird. Unter Zugrundelegung der oben getroffenen Annahmen werden für ein Einstein absorbierte Photonen im Fall des Wasserstoffperoxid/UV-Verfahrens 1800 Wh und im Fall des Ozon/UV-Verfahrens 434 Wh Energie benötigt.

Insgesamt zeigt sich, daß der Energieaufwand für die Erzeugung des Wasserstoffperoxids für AOP gegenüber der Ozonerzeugung und der Erzeugung von UV-Strahlung eher eine untergeordnete Rolle spielt.

3.2 Ideale Stoffmengenverhältnisse

Tabelle 3 zeigt die benötigten Stoffmengen zur Bildung von einem Mol OH-Radikale.

Zur Erzeugung eines OH-Radikals werden im Ozon/Wasserstoffperoxid-Prozeß (Peroxon-Prozeß) 1 mol Ozon und 0,5 mol Wasserstoffperoxid, beim Ozon/UV-Verfahren 1,5 mol Ozon und 0,5 Einstein UV-Strahlung und beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren jeweils 0,5 mol Wasserstoffperoxid und 0,5 Einstein UV-Strahlung benötigt.

Tabelle 3: Theoretisch benötigte Stoffmenge zur Bildung von einem Mol OH-Radikale.

System	Ozon in Mol	Wasserstoffperoxid in Mol	UV-Strahlung in Einstein
Ozon/Wasserstoffperoxid	1,0	0,5	
Ozon/UV	1,5		0,5
Wasserstoffperoxid/UV		0,5	0,5

3.3 Oxidationsmittelzugabe bei gleichem Energieeinsatz

Für die folgenden Berechnungen wurde als Basis die in vielen Wasserwerken übliche Dosierung von 1 g Ozon pro g DOC verwendet. Es wird davon ausgegangen, daß für das Peroxon-Verfahren zusätzlich 0,35 g Wasserstoffperoxid zugegeben werden, was dem stöchiometrischen Verhältnis von 0,5 mol Wasserstoffperoxid zu 1,0 mol Ozon entspricht. Tabelle 4 zeigt den Energieaufwand unter Verwendung der in Kapitel 3.1 getroffenen

Annahmen, der benötigt würde, wenn das Ozon/UV-Verfahren mit der gleichen Ozondosierung wie bei der einfachen Ozonung ausgeführt würde. Beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren wurde als Berechnungsbasis eine Wasserstoffperoxid-Dosierung von 2 g pro g DOC festgelegt. Die Anzahl der von dem jeweiligen Oxidationsmittel absorbierten Photonen richtete sich in allen Fällen nach den stöchiometrischen Verhältnissen von Tabelle 3.

Tabelle 4: Energieaufwand für die Produktion der Komponenten der erweiterten Oxidationsverfahren auf der Konzentrationsbasis klassischer Oxidationsverfahren.

Verfahren	Ozon	Wasserstoffperoxid	UV-Strahlung	Gesamt
Ozon/Wasserstoffperoxid	1,0 g/m ³ 12,2 Wh	0,35 g/m ³ 0,4 Wh		12,6 Wh
Ozon/UV	1,0 g/m ³ 12,2 Wh		6,9·10 ⁻³ Einstein/m ³ 3,0 Wh	15,2 Wh
Wasserstoffperoxid/UV		2,0 g/m ³ 2,0 Wh	0,059 Einstein/m ³ 109 Wh	111 Wh

Die Oxidationsmitteldosierungen der einzelnen Prozesse müssen nun zur Erreichung identischer Energieeinsätze unter Beibehaltung der Stöchiometrie so verringert werden, daß sie den gleichen Gesamtenergieaufwand verursachen wie das Peroxonverfahren. Im Falle des Wasserstoffperoxid/UV-Verfahrens ist dabei die Wasserstoffperoxidkonzentration und damit die Absorption der Strahlung so klein, daß nahezu keine Radikale mehr gebildet werden. Aus diesem Grund müssen bei diesem Verfahren überstöchiometrische Wasserstoffperoxid-Dosierungen angewendet werden. Für die Berechnungen in Tabelle 5 wurde zunächst die Wasserstoffperoxid-Dosierung von 2 g pro g DOC beibehalten und nur die Energie für die Strahlung entsprechend verringert, damit der Gesamtenergieaufwand gleich dem des Peroxonverfahrens war.

Tabelle 5: Erforderliche Oxidationsmitteldosierung bei gleichem Energieaufwand für Wasser mit 1 g/m³ DOC-Konzentration.

Verfahren	Ozon in g/m ³	Wasserstoffperoxid in g/m ³	UV-Strahlung Einstein/m ³
Peroxon	1,0	0,35	
Ozon/UV	0,83		5,7·10 ⁻³
Wasserstoffperoxid/UV		2,0	5,7·10 ⁻³

Tabelle 5 zeigt die aus den vorhergehenden Berechnungen resultierenden Oxidationsmitteldosierungen, die bei ungefähr gleichem Energieaufwand und unter

Beachtung der Stöchiometrie (mit Ausnahme des Wasserstoffperoxid/UV-Verfahrens) für ein Wasser mit einer DOC-Konzentration von 1 g/m^3 anzuwenden war.

Zu beachten ist, daß die Zahl der absorbierten Photonen beim Ozon/UV- und Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren zwar in der selben Größenordnung lag, jedoch beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren aufgrund des geringeren Extinktionskoeffizienten mit einem viel höheren Energieaufwand erzeugt werden mußte.

Da sich die Energie bei höherem DOC-Gehalt auf mehr Wasserinhaltsstoffe verteilt, müssen die in Tabelle 5 angegebenen Dosierungen für Wasser mit höheren DOC-Konzentrationen mit der DOC-Konzentration multipliziert werden.

3.4 Umrechnung von der Photonenabsorption in die benötigte Bestrahlungszeit in der Laboranlage

Bei Einsatz der UV-Strahlung mußte zunächst nach Gleichung 6 rechnerisch ermittelt werden, in welcher Bestrahlungszeit t_{Bestr} die gewünschte Menge an Photonen $E_{\text{erf.}}$ in Einstein bei einer Emissionsleistung des Strahlers P_{HgND} absorbiert wird.

$$t_{\text{Bestr}} = \frac{E_{\text{erf.}}}{P_{\text{HgND}} \cdot \eta_{\text{Laboranlage}}} \quad (6)$$

Der Wirkungsgrad der Laboranlage $\eta_{\text{Laboranlage}}$ errechnet sich aus der Absorption der Lösung $A_{\text{Laboranlage}}$, die sich nach Gleichung 7 aus der Konzentration des jeweiligen Oxidationsmittels c_{Oxm} , dessen Extinktionskoeffizienten ϵ_{Oxm} und der Spaltbreite des Photoreaktors d von 1 cm ergibt.

$$A_{\text{Laboranlage}} = \epsilon_{\text{Oxm}} \cdot c_{\text{Oxm}} \cdot d \quad (7)$$

$$\eta_{\text{Laboranlage}} = 1 - \frac{1}{10^{A_{\text{Laboranlage}}}} \quad (8)$$

Die Berechnung der Bestrahlungszeit ist nur gültig, wenn von einer konstanten Oxidationsmittelkonzentration ausgegangen werden kann, da ansonsten sich der Wirkungsgrad während der Bestrahlung verändert. Da aber beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren die Wasserstoffperoxidumsätze aufgrund des hohen Wasserstoffperoxidüberschusses innerhalb der errechneten Bestrahlungszeiten gering sind, kann diese Bedingung als erfüllt betrachtet werden. Hingegen wird beim Ozon/UV-Verfahren ein rascher Ozonabbau erreicht, der eine genaue Quantifizierung der absorbierten Photonen erschwert.

4 Ergebnisse der Laboratoriumsversuche

4.1 Vergleich der Oxidationsverfahren hinsichtlich des Abbaus von Mikroverunreinigungen

Am Beispiel von Diuron wurde die Abbaukinetik im Laboratoriumsreaktor untersucht. Eingesetzt wurde eine reine Diuron-Lösung (Diuron-Konz.: 2,2 mg/L, DOC: 1 mg/L). Die Ozonkonzentration in der Gasphase am Reaktoreingang betrug 7 mg/L. Die eingestellte Wasserstoffperoxidkonzentration in der Lösung zu Beginn des Versuches betrug beim Peroxonverfahren 0,5 mg/L beim UV/H₂O₂-Verfahren 2 mg/L. Beim Ozon/UV-Verfahren wurde parallel zum Ozoneintrag im Photoreaktor die Bestrahlung durchgeführt (siehe Anlagenschema Kapitel 2.1). Abbildung 5 zeigt den Abbau von Diuron in Abhängigkeit von der Oxidationszeit.

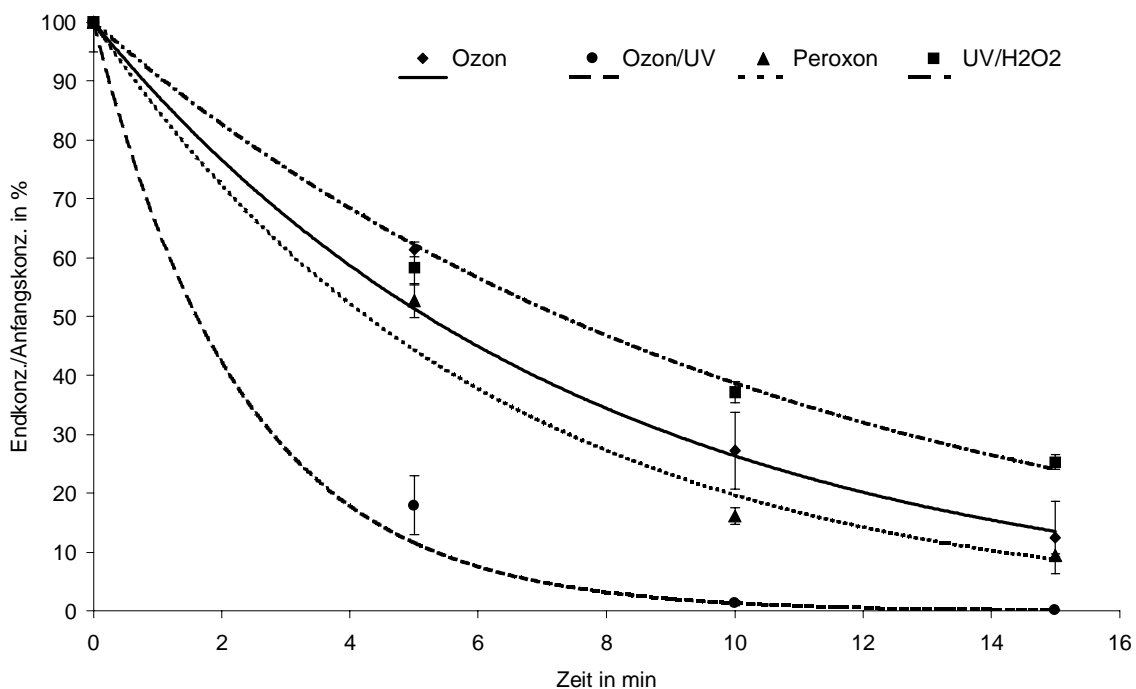


Abbildung 5. Abbaukinetik von Diuron bei verschiedenen Oxidationsverfahren.

Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid bzw. durch die zusätzliche UV-Bestrahlung bei den auf der Ozonung basierenden AOP war eine Steigerung der Abbaugeschwindigkeit im Vergleich zur reinen Ozonung zu erkennen. Das UV/H₂O₂-Verfahren bewirkte hingegen im Vergleich zur Ozonung einen langsameren Abbau. Die Beschleunigung des Abbau bei den AOPs mit Ozon ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß verstärkt Ozon in der

Flüssigphase umgesetzt wird. Dies vergrößert den Gradienten der Ozonkonzentration zwischen Gasphase und Flüssigphase und erhöht den Ozoneintrag in die Probe. Dieser Zusammenhang verdeutlicht auch Abbildung 6. Dort wurde die Ozonungsdauer konstant auf 10 min gehalten. Wurde Wasserstoffperoxid vor der Ozonung zugegeben, so führte dies zu einer Erhöhung des Ozoneintrages. Gleichzeitig wurde der Diuronabbau zunächst mit steigenden Wasserstoffperoxidzugaben erhöht. Erst bei Wasserstoffperoxidzugaben von 5,2 mg/L verschlechterte sich der Abbau wieder, was auf eine gegenseitige Zersetzung der Oxidationsmittel zurückzuführen ist. Wurde Wasserstoffperoxid nach der Ozonung zur Umsetzung von noch gelöstem Ozon zugegeben, so war keine Verbesserung des Abbaus festzustellen. Die Werte entsprachen ungefähr denen der reinen Ozonung.

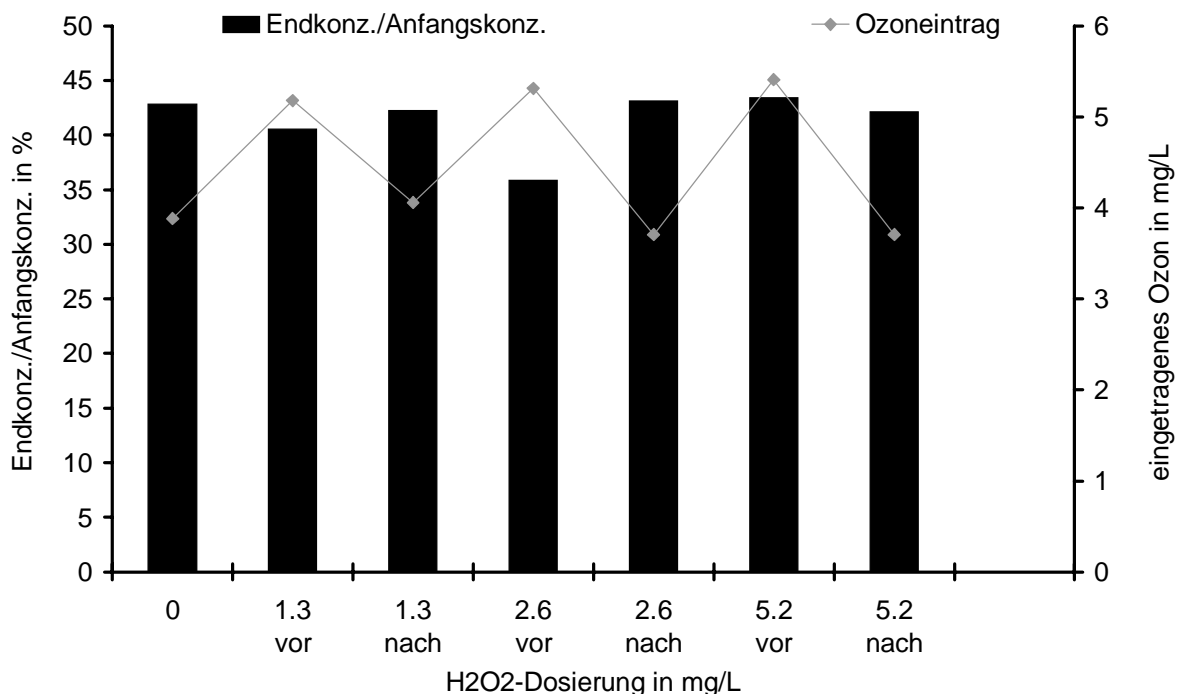


Abbildung 6. Abbau von Diuron im Peroxonverfahren nach konstanter Ozonungszeit (10 min) in Abhängigkeit von der Mengen und vom Zeitpunkt (vor oder nach Ozoneintrag) der Wasserstoffperoxid dosierung.

Abbildung 7 zeigt den Abbau der Mikroverunreinigungen, wenn bei den AOPs gleiche Mengen an Energie eingetragen werden. Die Modelllösungen bestanden aus reinen Lösungen der Mikroverunreinigungen in demineralisiertem Wasser mit einer Konzentration von 2 mg/L berechnet als DOC. Die Realprobe bestand aus filtriertem Ruhrwasser (DOC: 3,5 mg/L) dotiert mit 100 µg/L Diuron. Die Dosierung der Chemikalien und die Ermittlung der Bestrahlungszeit erfolgte nach den in Kapitel 3 getroffenen Annahmen.

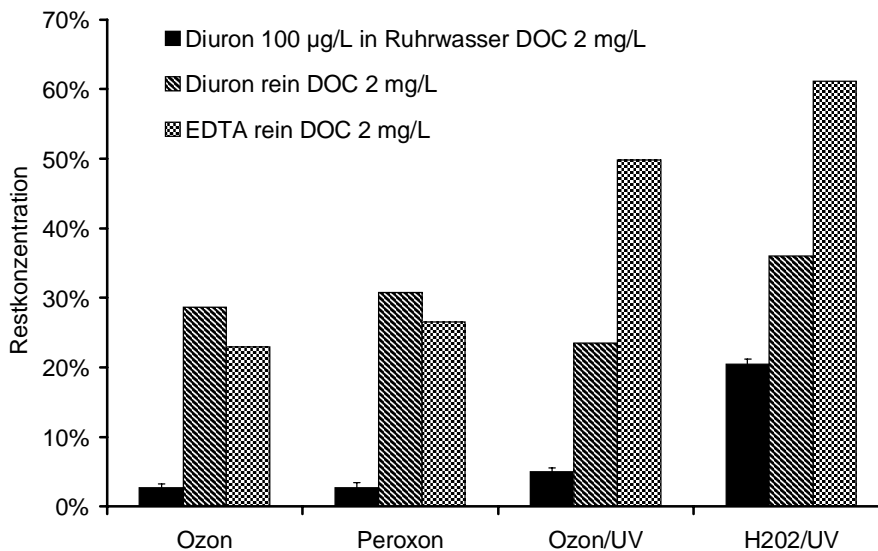


Abbildung 7. Abbau von Diuron und EDTA in reiner Lösung und in Realwasser nach Anwendung verschiedener Oxidationsverfahren. (Ausgangskonzentration = 100%).

Aus diesen Untersuchungen ist ersichtlich, daß die Restkonzentrationen der Mikroverunreinigungen beim Peroxonverfahren sowohl bei den Modellösungen als auch bei der Realprobe etwas höher sind als bei der Ozonung. Der relative Abbau von Diuron in der Realprobe war größer als bei den Modellösungen. Offenbar ist Diuron leichter oxidierbar als die natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe. Das Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren wies gegenüber der Ozonung in allen Fällen einen geringeren Abbau auf. Auch beim Ozon/UV-Verfahren waren, abgesehen von der Modellösung Diuron, keine Vorteile gegenüber der Ozonung zu erkennen.

Aus den Untersuchungen sind folgende Schlußfolgerung zu ziehen. Bei strikter Einhaltung von vergleichbaren Oxidationsmitteldosierungen sind beim Abbau der untersuchten Mikroverunreinigungen EDTA und Diuron keine Vorteile bei AOP gegenüber der Ozonung aus den Laboratoriumsexperimenten zu ersehen. Aktivierte Oxidationsprozesse könnten dann von Vorteil sein, wenn der Stoffübergang von der Gasphase in die Flüssigphase durch einen höheren Konzentrationsgradienten verbessert werden kann. Dies wird jedoch nur dann der Fall sein, wenn in der Gasphase nach dem Stoffaustausch noch hohe Restkonzentrationen an Ozon vorhanden sind, was bei technischen Realisierungen im Gegensatz zu Laborreaktoren in der Regel nicht der Fall ist. Außerdem ist zu beachten, daß sowohl Diuron als auch EDTA den Laborergebnissen zufolge mit Ozon ausreichend schnell abbaubar sind. Bei Verbindungen, die mit Ozon nur sehr langsam reagieren, würde der Abbaugrad bei AOP wahrscheinlich höher als bei der Ozonung ausfallen.

4.2 Beeinflussung des Standzeitverhaltens der Wässer durch die verschiedenen Oxidationsverfahren

4.2.1 Veränderung der DNP-Bildung durch die Oxidationsverfahren

Ozonung

Zur Quantifizierung des Einflusses von Ozon auf die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten wurden zunächst die AOX- und THM-Bildungspotentiale des Bodenseewassers und des ozonten Bodenseewassers bei zwei verschiedenen Verhältnissen von Ozoneintrag/DOC-Konzentration bestimmt. Tabelle 6 gibt über die erzielten Werte einen Überblick.

Tabelle 6. AOX- und THM-Bildungspotential nach Ozonung von Bodenseewasser.

	Rohwasser	Ozoneintrag/DOC 0,5 g/g	Ozoneintrag/DOC 1 g/g
AOX-Bildungspotential in $\mu\text{g/L}$	153	133	113
THM-Bildungspotential in $\mu\text{g/L}$	21	12	6

Die Veränderung des THM- und AOX-Bildungspotentiale durch die Ozonung von Ruhrwasser zeigt Abbildung 8. In Abbildung 8 sind die Bildungspotentiale nach der Oxidation im Verhältnis zu denen von unbehandeltem Ruhrwasser aufgetragen. Während sich beim THM-Bildungspotential eine kontinuierliche Abnahme mit steigenden Ozoneinträgen zeigte, nahm das AOX-Bildungspotential bei kleinen Ozoneinträgen zunächst ab, dann jedoch wieder zu. Der experimentelle Fehler bei den Meßwerten für den Ozoneintrag von 1,5 mg/L war jedoch hoch, so daß eine eindeutige Aussage hierüber schwierig ist. Die Abnahme des THM-Bildungspotentials war identisch für alle Spezies, höhere Ozonkonzentrationen bewirkten keine Zunahme der bromierten Anteile der THM-Spezies.

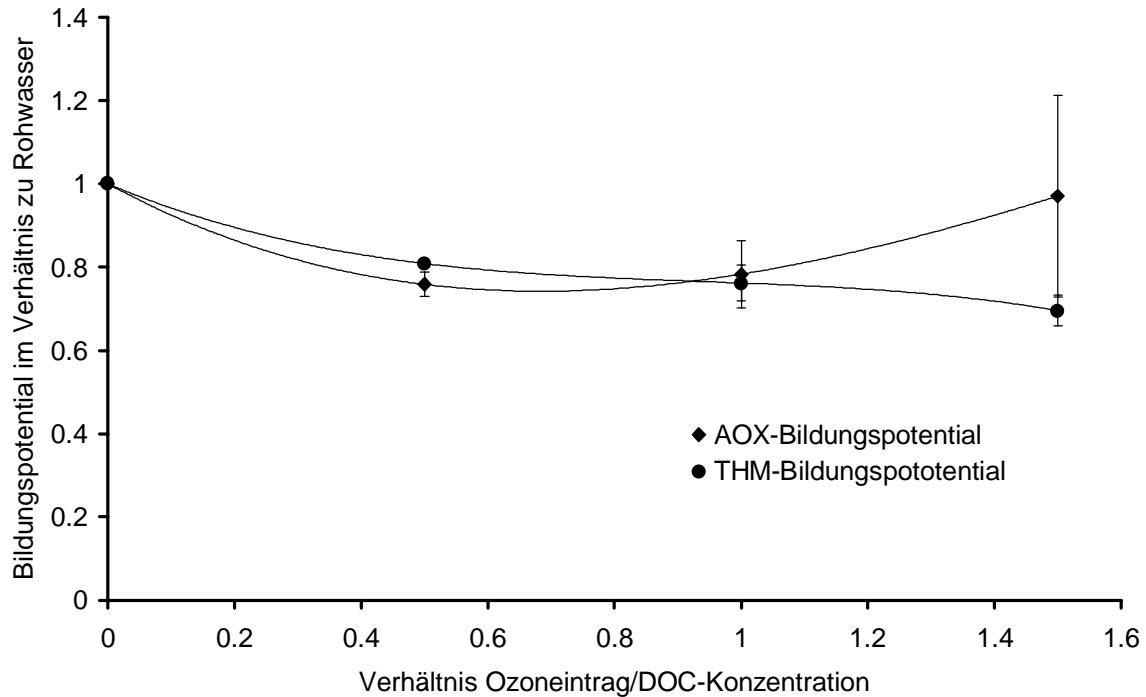


Abbildung 8. THM- und AOX-Bildungspotentiale von Rohwasser nach verschiedenen Ozoneinträgen im Verhältnis zum unbehandelten Rohwasser (=1.0).

Peroxon-Verfahren

Als AOP wurde zunächst das Peroxonverfahren näher untersucht. Bei konstanten Ozoneinträgen wurde die Wasserstoffperoxid dosierung variiert. Höhere Wasserstoffperoxidkonzentration führen dazu, daß nach Gleichung 10 Ozon vermehrt mit Wasserstoffperoxid zu OH-Radikale reagiert. Die direkte Reaktion von Ozon mit NOM nach Gleichung 9 wird durch mehr Wasserstoffperoxid unterdrückt. Gleichzeitig werden aber auch mehr OH-Radikale durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid nach Gleichung 11 zersetzt.

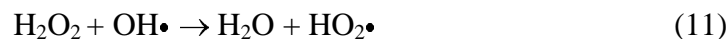
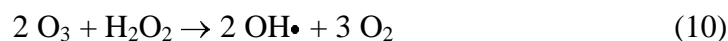


Abbildung 9 zeigt die AOX- und Abbildung 10 die THM-Bildungspotentiale nach der Oxidation mit Ozon und mit Peroxon bei verschiedenen Wasserstoffperoxid dosierungen.

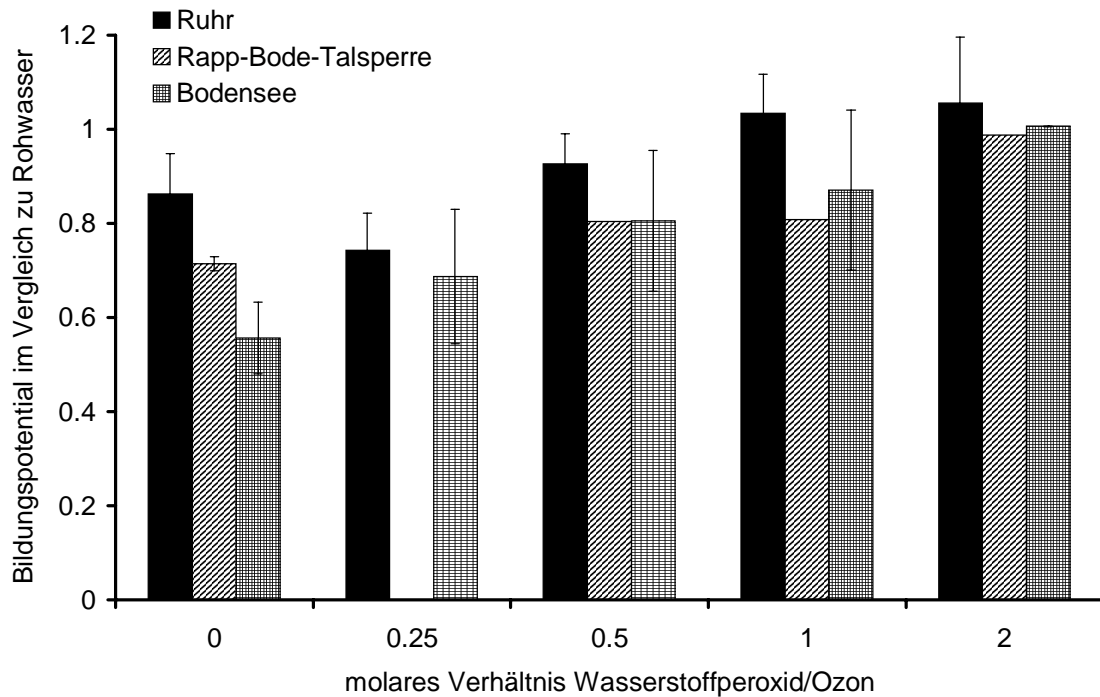


Abbildung 9. AOX-Bildungspotential nach Durchführung der Ozonung und des Peroxon-Verfahrens in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxid dosierung im Verhältnis zum jeweiligen Rohwasser (Ozoneintrag: 1 mg/mg DOC).

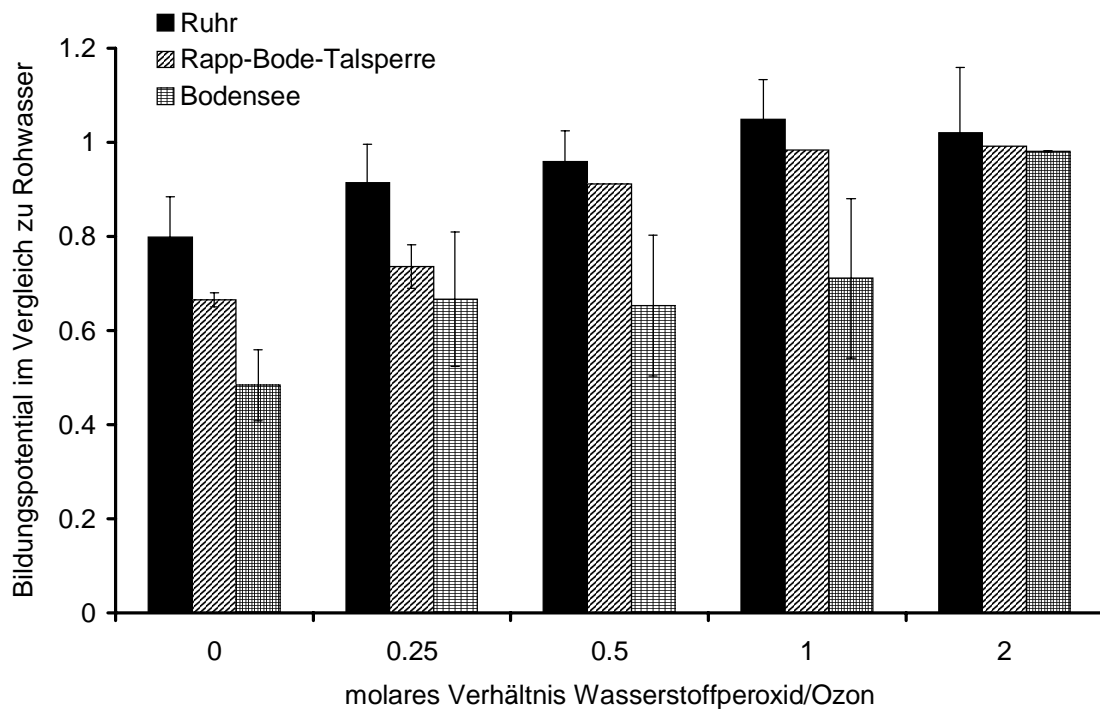


Abbildung 10. THM-Bildungspotential nach Durchführung der Ozonung und des Peroxon-Verfahrens in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxid dosierung im Verhältnis zum jeweiligen Rohwasser (Ozoneintrag: 1 mg/mg DOC).

Beim THM-Bildungspotential war ein kontinuierlicher Anstieg des Bildungspotentials mit steigenden Wasserstoffperoxiddosierungen bei allen untersuchten Wässern festzustellen. Auch das AOX-Bildungspotential stieg bei Bodensee- und Rapp-Bode-Talsperrenwasser kontinuierlich mit Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentration an. Lediglich bei Ruhrwasser zeigte sich zunächst eine geringfügige Abnahme bei einem Verhältnis von Wasserstoffperoxid/Ozon von 0,25. Diese lag jedoch im Bereich des experimentellen Fehlers, so daß keine eindeutige Aussage über diese zusätzliche Verminderung gemacht werden kann. Auch bei Ruhrwasser stieg mit höheren Wasserstoffperoxiddosierungen das AOX-Bildungspotential im Vergleich zur reinen Ozonung an. Bei Dosierungen von molaren Verhältnissen von Wasserstoffperoxid zu Ozon von 2 entspricht bei allen Wässern das THM- und AOX-Bildungspotential ungefähr dem Bildungspotential des jeweiligen Rohwassers.

Ozon/UV-Verfahren

Ziel dieser Untersuchungsreihe war es, den Einfluß der UV-Bestrahlung auf ozonhaltige Probenlösungen zu ermitteln.

Der Ozon/UV-Prozeß wurde so ausgeführt, daß zuerst die Ozonung und anschließend die UV-Bestrahlung durchgeführt wurde. Im Kreislaufreaktor wäre zwar auch eine parallele Durchführung von Bestrahlung und Ozoneintrag denkbar. Die sequentielle Variante wurde jedoch im wesentlichen aus praktischen Gesichtspunkten gewählt, da im Wasserwerk bei der technischen Umsetzung auch zuerst der Ozoneintrag und anschließend die UV-Bestrahlung erfolgen würde. Die Zugabe von Ozon und die UV-Bestrahlungszeiten richteten sich nach den Vorgaben von Kapitel 3.3. Gemäß den Vorgaben entsprach das Verhältnis von Ozoneintrag/DOC=0,83 und das Verhältnis von vom Ozon absorbierten Photonen zur DOC-Konzentration $5,7 \cdot 10^{-6}$ Einstein/mg DOC. Dies entspricht aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten von Ozon einer Bestrahlungszeit von 16 s. Da die Strahlungsenergie in sehr kurzer Zeit in die Probe eingestrahlt werden muß, ist eine exakte Steuerung des Prozesses bei diesem Verfahren nicht möglich. Das Ozon wird in der kurzen Bestrahlungszeit vollständig umgesetzt.

Durch Messung der Ozonkonzentration nach dem Ozoneintrag und vor der Bestrahlung wurde untersucht, wieviel Ozon bereits direkt mit den Wasserinhaltsstoffen reagiert hatte und wieviel Ozon noch für die Bestrahlung zur Verfügung stand. Tabelle 4.7 gibt hierüber einen Überblick.

Ein erheblicher Teil des Ozons reagiert demnach direkt mit den Wasserinhaltsstoffen in der Phase des Ozoneintrages. Insgesamt ist daher bei der Interpretation der Ergebnisse zu

beachten, daß bei dieser Verfahrensführung nur wenig radikalische Reaktionen und viele Ozonisierungen stattfanden.

Tabelle 4.7. Ozoneintrag und Restkonzentration vor der Bestrahlung.

Wasserart	eingetragenes Ozon in mg·L ⁻¹	Ozonkonz. Nach dem Ozoneintrag in mg·L ⁻¹
Bodensee	1,4	0,23
Ruhr	2,4	0,1
Rapp-Bode-Talsp.	2,4	0,26

Eine Erhöhung der Ozonkonzentration in der Gasphase hätte eine Beschleunigung des Ozoneintrages zu Folge und könnte dadurch eine höhere Restkonzentration nach Abschluß des Ozoneintrages bewirken. Dies wiederum würde eine Erhöhung der OH-Radikalausbeute bei der Bestrahlung ermöglichen. Die Ozonkonzentration in der Gasphase war jedoch durch die Leistung des Ozongenerators beschränkt und konnte nicht bedeutend erhöht werden.

Tabelle 4.8. Veränderung des AOX- und THM-Bildungspotential bei der reinen Ozonung und beim Ozon/UV-Verfahren (Ozoneintrag reine Ozonung: 1 mg/mg DOC, Ozon/UV: 0,8 mg/mg DOC).

Wasserart	AOX-BP in µg/L			THM-BP in µg/L		
	Rohw.	Ozon	Ozon/UV	Rohw.	Ozon	Ozon/UV
Bodensee	106	67	67	28	17	17
Ruhr	297	200	198	115	82	81
Rapp-Bode-Talsp.	268	178	203	121	79	89

Tabelle 4.8 zeigt die AOX- und THM-Bildungspotentials der Rohwässer und der oxidierten Wässer nach der Ozonung bzw. dem Ozon/UV-Verfahren. Die zusätzliche Bestrahlung bringt gegenüber der reinen Ozonung praktisch keine Vorteile hinsichtlich des Abbaus von DNP-Prekursoren. Bei allen Rohwässern wurden beim Ozon/UV-Verfahren ungefähr die gleichen oder leicht höhere Bildungspotentiale wie nach der Ozonung gemessen.

Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren

Abbildung 11 zeigt die Veränderung des AOX-Bildungspotentials und Abbildung 12 des THM-Bildungspotentials, wenn beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren vergleichbare Energieeinsätze wie beim Peroxon-Verfahren aufgewendet werden. Für die Versuche wurde ein Wasserstoffperoxid/DOC-Verhältnis von 2 angewendet. Die Bestrahlungszeit wurde so

gewählt, daß $5,7 \cdot 10^{-6}$ Einstein Photonen pro mg DOC vom Wasserstoffperoxid absorbiert werden. Dies entspricht bei allen Wässern unabhängig von der DOC-Konzentration einer Bestrahlungszeit von ca. 7,2 min, da bei höheren DOC-Konzentration zwar mehr Photonen absorbiert werden müssen, dies jedoch aufgrund der höheren Wasserstoffperoxidkonzentration in praktisch der gleichen Zeit geschieht.

Aus den Abbildungen ist zu ersehen, daß weder das THM- noch das AOX-Bildungspotential bei dieser Verfahrensführung bei einem dem Peroxon-Verfahren vergleichbarem Energieeinsatz signifikant verändert wurden. Die Bestrahlungszeit ist offenbar zu kurz, um deutliche Effekte zu erzielen. Das AOX-Bildungspotential von Ruhr- und Bodenseewasser stieg an. Bei Rapp-Bode-Talsperrenwasser war eine Abnahme zu erkennen. Der Wert des Rohwassers lag jedoch immer noch im Bereich des experimentellen Fehlers, so daß keine eindeutige Aussage gemacht werden kann, ob eine Veränderung bei den AOX-Bildungspotentialen erreicht wurde. Beim THM-Bildungspotential waren keine Veränderungen der Werte sichtbar. Auch eine Verdoppelung der Bestrahlungszeit bewirkte praktisch keine zusätzliche Veränderung des THM-Bildungspotentials. Da der experimentelle Fehler bei den Mehrfachbestimmungen groß war, wurde dazu übergegangen das Flaschenvolumen jeder Einzelflasche vor der Chlorzugabe genau zu ermitteln, um eine exaktere Chlordosierung zu ermöglichen.

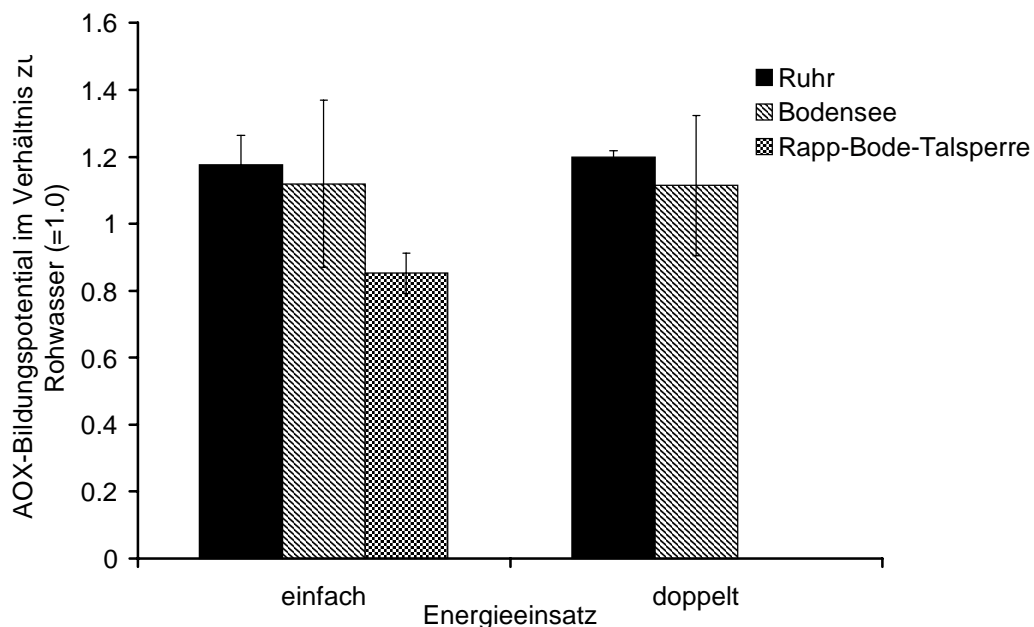


Abbildung 11. Veränderung des AOX-Bildungspotentials im Vergleich zu Rohwasser beim UV/Wasserstoffperoxid-Verfahren bei verschiedenen Energieeinsätzen verglichen mit dem Peroxon-Verfahren.

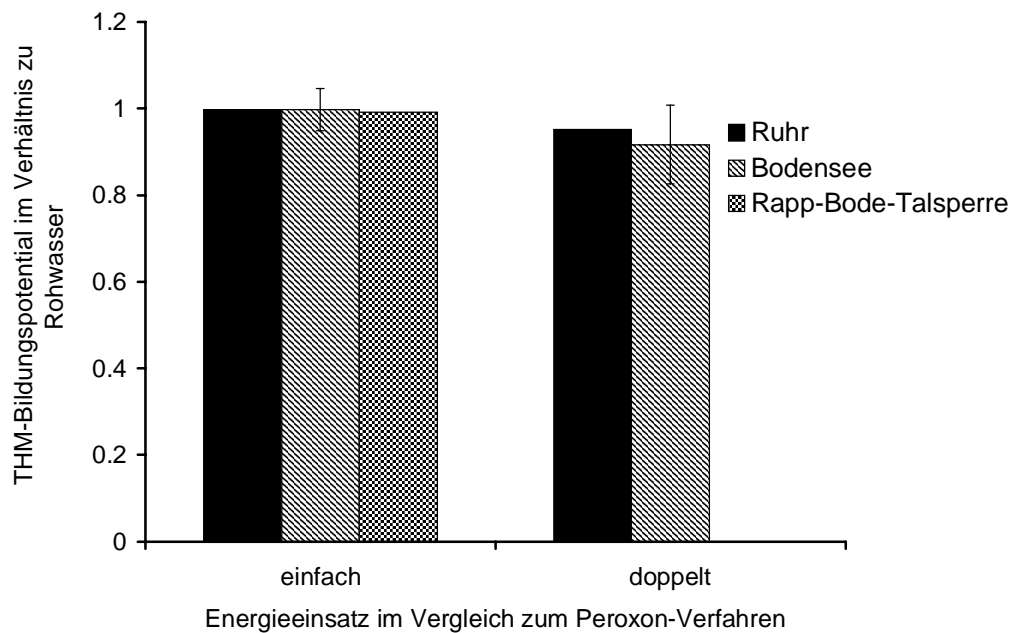


Abbildung 12. Veränderung des THM-Bildungspotentials im Vergleich zu Rohwasser beim UV/Wasserstoffperoxid-Verfahren bei verschiedenen Energieeinsätzen verglichen mit dem Peroxon-Verfahren.

Es wurde bei diesem Verfahren anhand von Ruhrwasser weiter untersucht, welche Folgen höhere Bestrahlungszeiten auf die AOX- und THM-Bildung haben. Das Versuchsergebnis zeigt Abbildung 13. Es ist zu ersehen, daß das AOX-Bildungspotential bei diesem Verfahren zunächst leicht ansteigt, im weiteren Verlauf nahezu analog zum DOC-Wert abnimmt. Hingegen steigt das THM-Bildungspotential zunächst deutlich an und nimmt erst nach einer Bestrahlungszeit von ungefähr 3 h wieder ab. Der SAK-Wert wurde nach 3 h Bestrahlung um mehr als 50% verringert, nach 17 h Bestrahlung sogar um mehr als 80%. Die Verringerung nach 3 h entspricht ungefähr der Abnahme bei der Ozonung. Dennoch war die Beeinflussung der DNP-Bildung durch das Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren deutlich schlechter als durch die Ozonung.

Eine Prognose der DNP-Bildung für oxidierte Proben über den SAK-Wert ist diesen Untersuchungen zufolge nicht möglich. Teilweise wurden in der Literatur gute Korrelationen zwischen SAK-Wert und DNP-Bildungspotentialen gefunden.

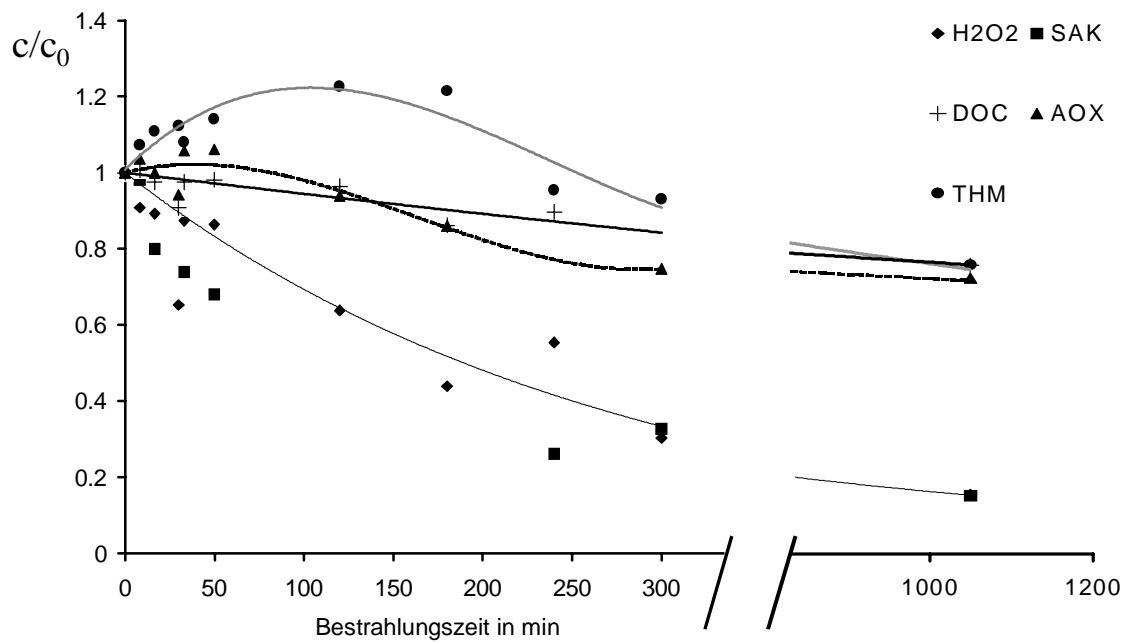


Abbildung 13. Verlauf des THM- und AOX-Bildungspotentials, sowie des DOC-, SAK-Wertes und der Wasserstoffperoxidkonzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren (Startkonz. H_2O_2 : 8 mg/L).

4.2.2 Veränderung der Wiederverkeimungsneigung durch die Oxidationsverfahren

Ozon

Die Ozonung bewirkte in allen Versuchsreihen eine Zunahme der Wiederverkeimungsneigung des jeweiligen Wassers. Tabelle 9 zeigt dies am Beispiel einer Versuchsreihe mit Bodenseewasser. Zunehmende Ozoneinträge führten zu einer Erhöhung der Vermehrungsfaktoren.

Tabelle 9. Vermehrungsfaktor f nach verschiedenen Ozoneinträgen bei Bodenseewasser.

	Rohwasser	0,5 mg/L O_3	1 mg/L O_3	2 mg/L O_3
Vermehrungs- faktor f	14	23	29	59

Peroxon-Verfahren

Die Vermehrungsfaktoren nach Durchführung des Peroxon-Verfahrens bezogen auf die Vermehrungsfaktoren des jeweiligen Rohwassers zeigt Abbildung 14. Bei allen Wässern zeigte sich, daß bei sehr hohen Wasserstoffperoxidosen (molares Verhältnis Wasserstoffperoxid/Ozon $> 0,5$) die Werte kleiner als die der reinen Ozonung sind und für

Wasserstoffperoxid/Ozon-Verhältnisse von zwei die Vermehrungsfaktoren ungefähr denen des Rohwassers entsprechen. Generell sind die Standardabweichungen der einzelnen Versuchsreihen hoch. Dies erschwert die eindeutige Interpretation der Meßergebnisse. Insbesondere beim Bodenseewasser war bei der hohen Meßungenauigkeit fast keine Tendenz ersichtlich. Die Messung wird bei diesem Wasser wahrscheinlich aufgrund der geringen Substratkonzentration erschwert. Die Tatsache, daß bei allen Wässern bei hohen Wasserstoffperoxid Dosen eine Abnahme der f-Werte verglichen mit der Ozonung festzustellen war, sichert jedoch die Aussage ab, daß zunehmende Wasserstoffperoxid dosierungen beim Peroxon-Verfahren die Vermehrungsfaktoren tendenziell senken.

Keine eindeutige Aussage kann über die Veränderung der Vermehrungsfaktoren für molare Verhältnisse von Wasserstoffperoxid/Ozon von 0,25 gemacht werden. Während bei Rapp-Bode-Talsperrenwasser eine kontinuierliche Abnahme des Vermehrungsfaktors mit zunehmenden Wasserstoffperoxid Dosen festzustellen war, war bei Bodensee- und Ruhrwasser beim Wasserstoffperoxid/Ozon-Verhältnis von 0,25 eine geringe Zunahme erkennbar, die jedoch bei Beachtung des experimentellen Fehlers nicht als signifikant angesehen werden kann.

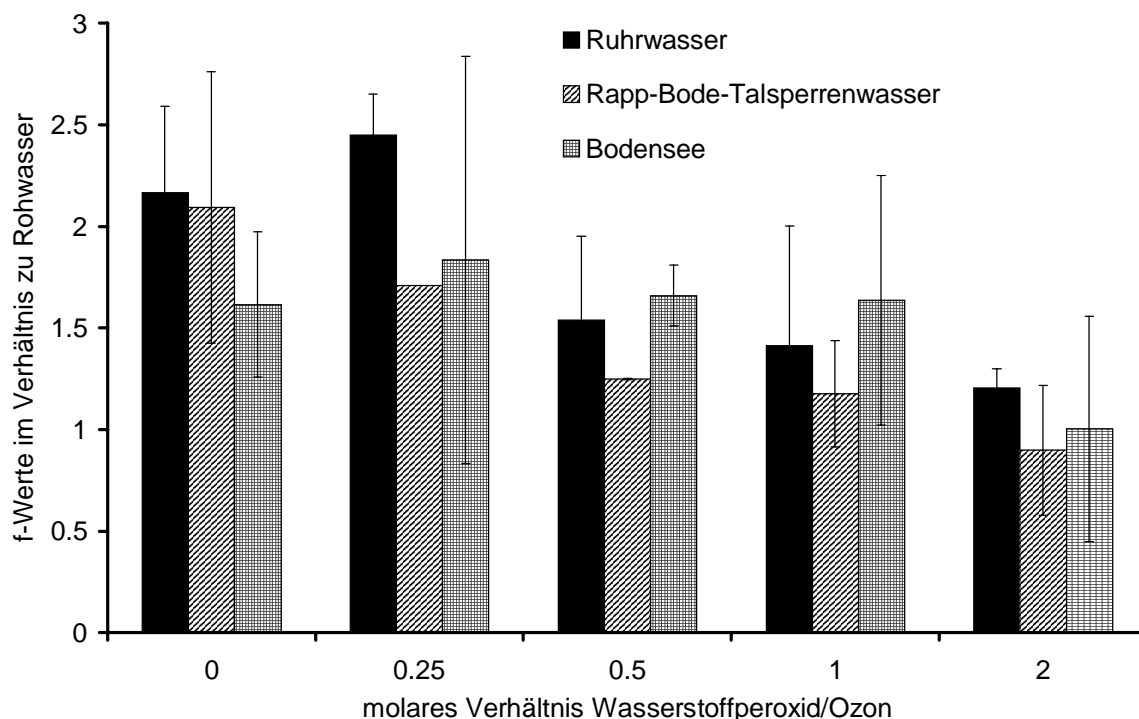


Abbildung 14. Veränderung der Vermehrungsfaktoren beim Peroxonverfahren in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxidosis.

Als mögliche Ursache für das Sinken der Vermehrungsfaktoren könnte im Peroxon-Verfahren nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid, welches noch in der Probe enthalten ist, in Frage

kommen. Um den Einfluß von Rest-Wasserstoffperoxid zu klären, wurden zu einer ozonten Ruhrwasserprobe nach vollständiger Ozonzehrung verschiedene Konzentrationen an Wasserstoffperoxid zugegeben. Eine Oxidation mittels OH-Radikale ist nicht möglich, da bei der Wasserstoffperoxidzugabe kein Ozon mehr vorhanden war. Die Ozonung erfolgte lediglich, um mehr organisches Substrat den Bakterien zur Verfügung zu stellen. Abbildung 15 zeigt, daß die Zugabe von Wasserstoffperoxid im für die Versuche relevanten Konzentrationsbereich keine signifikante Absenkung der Vermehrungsfaktoren hervorruft. Die Vermehrungsfaktoren lagen bei allen Versuchsreihen ungefähr im Bereich derer der alleinigen Ozonung.

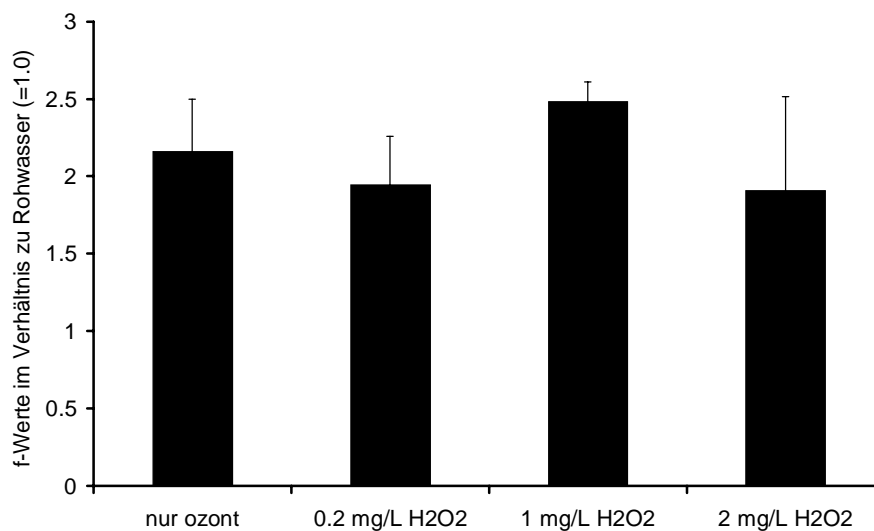


Abbildung 15. Vermehrungsfaktor f von ozontem Wasser nach Einstellung verschiedener Wasserstoffperoxidkonzentrationen nach der Oxidation im Vergleich zu Rohwasser.

Abbildung 16 zeigt die Wachstumskurven für ozonte Ruhrwasserproben, bei denen nach der Ozonzehrung verschiedene Konzentrationen an Wasserstoffperoxid eingestellt wurde. Wie aus Abbildung 15 ersichtlich, wird der Vermehrungsfaktor, d.h. das Verhältnis von Trübung nach Abschluß des Bakterienwachstums zu der am Beginn des Versuches, allein durch verschiedene Wasserstoffperoxidkonzentrationen nicht signifikant verändert. Es tritt jedoch eine Verlängerung der lag-Phase auf. Die Bakterien benötigen offenbar eine gewisse Zeit, bis sie ihren Stoffwechsel an die höheren Wasserstoffperoxidkonzentration angepaßt haben. Die Verlängerung der lag-Phase war auch bei Proben nach Durchführung des Peroxon-Prozesses und des UV/Wasserstoffperoxid-Verfahrens, die noch Restkonzentrationen an Wasserstoffperoxid aufwiesen, nachweisbar.

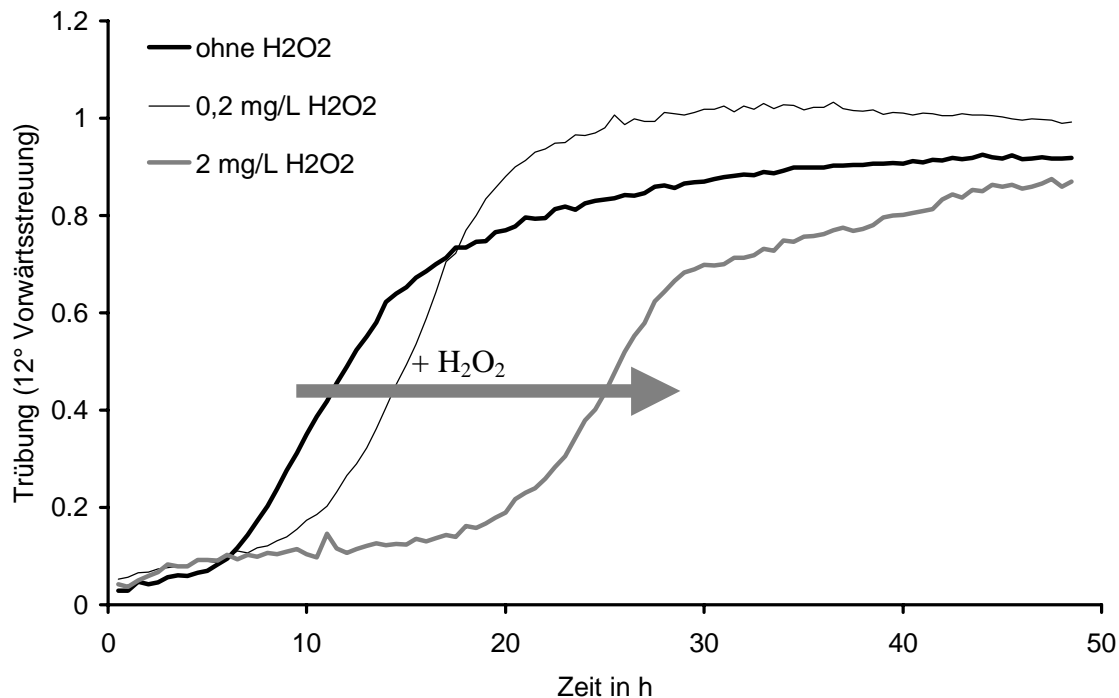


Abbildung 16. Bakterienwachstumskurven bei Proben mit verschiedenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen.

Ozon/UV-Verfahren

Zu diesem Verfahren wurde mit Bodenseewasser ein Wiederverkeimungsexperiment durchgeführt. Das Wiederverkeimungsverhalten wurde durch die Ozonung ($f=21$) und das Ozon/UV-Verfahren ($f=22$) in praktisch gleicher Weise erhöht. Der Vermehrungsfaktor f des Rohwassers betrug 6,4.

Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren

Beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren ist bei der Bestimmung der f -Werte ein Einfluß von Rest-Wasserstoffperoxid nicht mehr auszuschließen. Das Rest-Wasserstoffperoxid in der Probe führte dazu, daß die lag-Phase beim Wiederverkeimungsmeßgerät derart verzögert wird, daß eine sichere Bestimmung des Endpunktes der Wachstumskurve schwer wird. Aus diesem Grund wird in Tabelle 10 zusätzlich der Assimilierbare Kohlenstoff (AOC) gemessen als DOC-Differenz vor und nach dem Wiederverkeimungsexperiment dargestellt. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse eines Bestrahlungsversuchs von Ruhrwasser. Die Wasserstoffperoxidstartkonzentration betrug 8 mg/L. Der Verlauf der DOC-Konzentration während der Bestrahlung wurde bereits in Abbildung 13 gezeigt. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Bestrahlungsdauer der AOC-Wert zunimmt. Als Vergleich können die beim

selben Wasser gemessenen AOC-Werte des Rohwassers von 0,05 mg/L und der ozonten Probe (Ozoneintrag 1 mg/mg DOC) von 0,48 mg/L herangezogen werden. Auch nach der langen Bestrahlungszeit von 180 min ist der AOC-Wert geringer als nach der Ozonung.

Tabelle 10. Vermehrungsfaktor f und Assimilierbarer Kohlenstoff nach Durchführung des Wasserstoffperoxid/UV-Verfahrens.

Bestrahlungszeit in min	Vermehrungsfaktor f bezogen auf Rohwasser in %	Assimilierbarer Kohlenstoff in mg/L
8	114	n.b.
30	133	0,10
120	125	0,30
180	141	0,37

4.3 Veränderung der NOM durch die Oxidationsverfahren

4.3.1 Ozonung

Der Einfluß von Ozon auf die NOM von Bodenseewasser zeigt Abbildung 17. Durch die Ozonung wurde keine Veränderung der DOC-Konzentration erreicht. Die Reaktion der NOM mit Ozon verursachte eine Abnahme der hochmolekularen Bestandteile von Fraktion 1. Zusätzlich verschob sich dieser Peak zu höheren Retentionszeiten, was wahrscheinlich auf eine Verringerung der mittleren Molekülgröße durch die Ozonung zurückzuführen ist. Die Konzentration von Fraktion 2 bzw. Fraktion 3 nimmt nach der Ozonung zu. Abbildung 17 zeigt, daß die Abnahme der hochmolekularen Substanzen und die Zunahme von Fraktion 2 und Fraktion 3, die wahrscheinlich auf eine Zunahme der niedermolekularen Substanzen zurückzuführen ist, mit zunehmendem Ozoneintrag verstärkt wird.

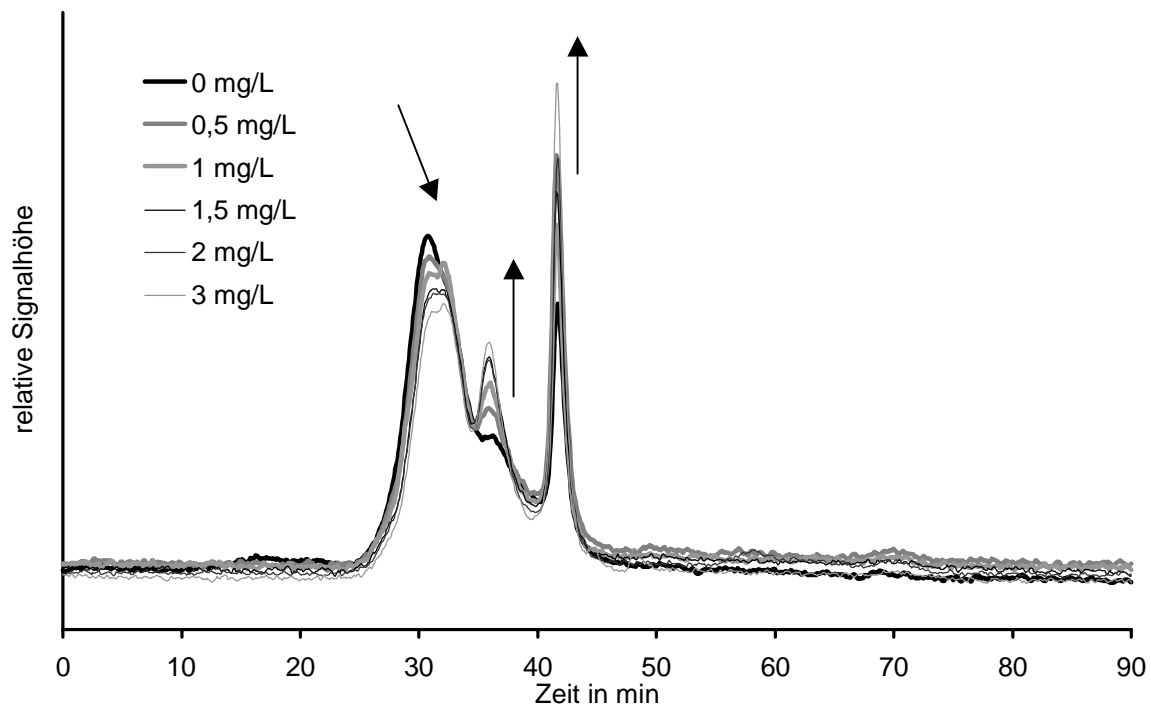


Abbildung 17. LC-DOC-Chromatogramme (DOC-Detektion) von Bodenseewasser nach verschiedenen Ozoneinträgen.

Die Bakterien nutzen für ihren Stoffwechsel die bei der Ozonung entstandenen niedermolekularen Verbindungen. Diesen Zusammenhang verdeutlicht Abbildung 18. Die ozonte Bodenseewasser-Probe wies nach der Durchführung des Wiederverkeimungsexperimentes geringere Konzentrationen an Fraktion 2 und Fraktion 3 auf als nach der Ozonung. Fraktion 1 wurde durch das Experiment kaum beeinflusst. Die Tatsache, daß Fraktion 2 und Fraktion 3 im wesentlichen zur Wiederverkeimung beitragen, beinhaltet für die Trinkwasseraufbereitung die Schlußfolgerung, daß die Konzentration dieser Fraktionen im Wasser möglichst gering sein sollte. Die Ozonung bewirkt jedoch eine Zunahme dieser Bestandteile, so daß nach der Ozonung auf jeden Fall eine biologische Aufbereitungsstufe Anwendung finden muß, bei der die niedermolekularen Verbindungen abgebaut werden.

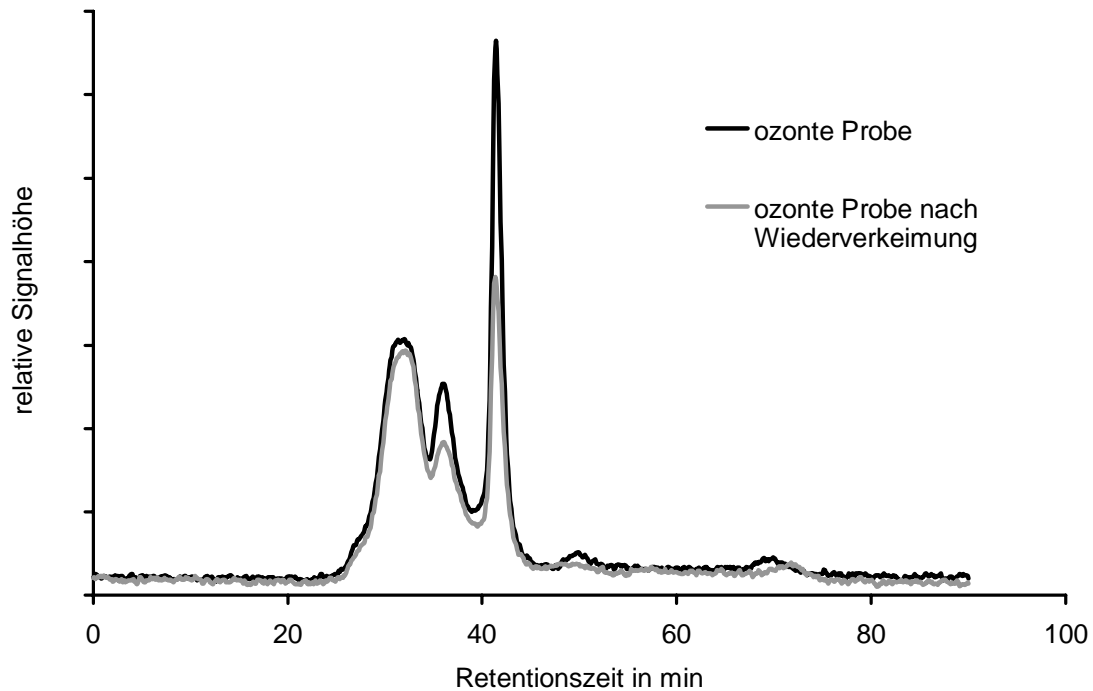


Abbildung 18. Veränderung des NOM beim Wiederverkeimungsexperiment (Bodenseewasser).

4.3.2 Peroxon-Verfahren

Die Veränderung der NOM-Fractionen von Ruhrwasser nach Durchführung des Peroxon-Verfahrens in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxiddosierung zeigt Abbildung 19. Mit steigender Wasserstoffperoxiddosierung nimmt die Konzentration von Fraktion 2 kontinuierlich ab. Die Konzentration von Fraktion 3 liegt beim Peroxon-Verfahren stets niedriger als bei der reinen Ozonung. Die Werte entsprechen ungefähr denen des Rohwassers. Bei Fraktion 4 ist aufgrund des hohen Retentionszeitintervalles die genaue Quantifizierung schwierig. In keinem Oxidationsexperiment zeigte sich eine signifikante Veränderung in dieser Fraktion. Die Konzentration der hochmolekularen Substanzen von Fraktion 1 nehmen durch die Oxidation ab. Die durch die Ozonung erreichte Abnahme der Konzentration von Fraktion 1 wird zunächst beim Verhältnis von Wasserstoffperoxid/Ozon=0,5 noch leicht verstärkt und schwächt sich dann hin zu höheren Verhältnissen wieder ab. Der über die Bypass-Messung ermittelte Gesamt-DOC-Wert nimmt durch die Ozonung leicht zu. Bei den Peroxon-Verfahren liegt der Gesamt-DOC-Wert in der Höhe des Rohwassers.

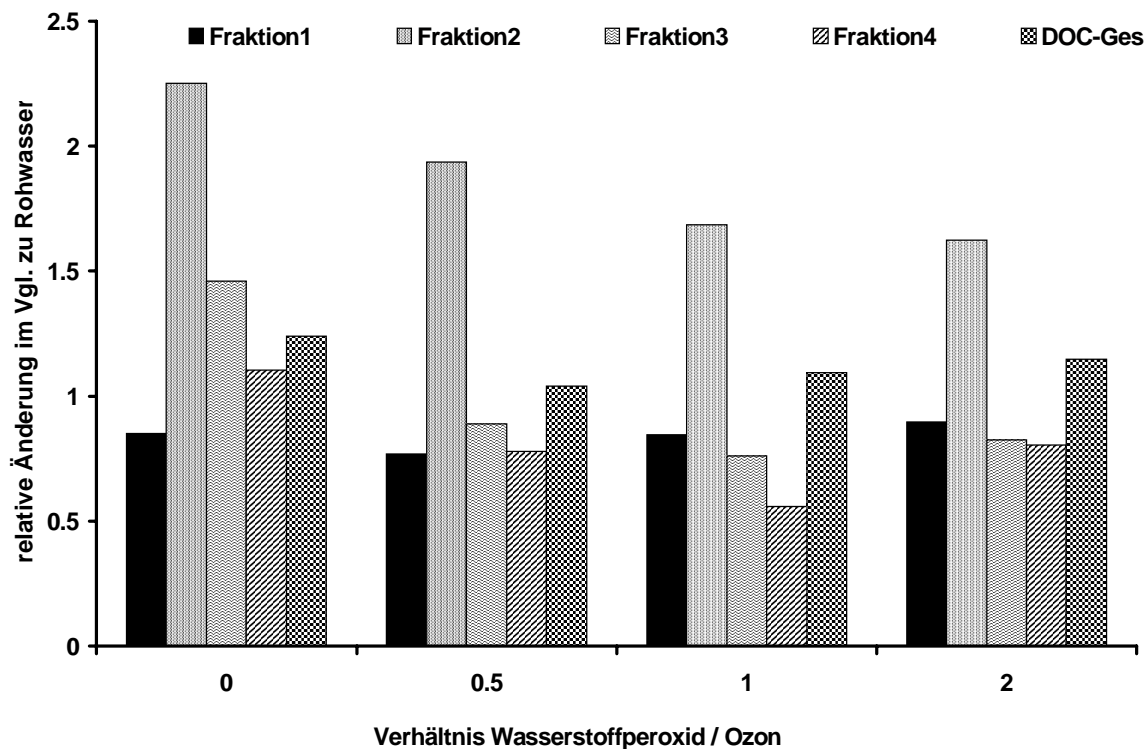


Abbildung 19. Veränderung der NOM-Fractionen von Rohwasser beim Peroxon-Verfahren in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis Wasserstoffperoxid/Ozon.

Die Ergebnisse der NOM-Charakterisierung bieten eine Erklärung für das Sinken der Vermehrungsfaktoren mit steigenden Wasserstoffperoxid dosierungen. Nach Abbildung 18 werden von den Bakterien bei der Wiederverkeimung vorwiegend Substanzen verbraucht, die der Fraktion 2 und Fraktion 3 zuzurechnen sind. Diese Fraktionen enthalten auch refraktäre, also biologisch nicht abbaubare Bestandteile. Bei den Experimenten zeigte sich, daß mindestens die Anteile, die durch die Oxidation neu gebildet wurden, beim Wiederverkeimungsexperiment wieder abgebaut wurden. Fällt die Zunahme nach der Oxidation geringer aus, so ist auch mit einer geringeren Wiederverkeimung zu rechnen. Die Ergebnisse der NOM-Charakterisierung entsprechen somit den Ergebnissen der Wiederverkeimungsexperimenten. Verantwortlich für die Abnahme des Wiederverkeimungspotentials und der niedermolekularen Substanzen bei einer Zunahme von OH-radikal-induzierten Oxidationsreaktionen können mehrere, gleichzeitig wirkende Faktoren gemacht werden. Erstens reagieren bei zunehmenden Wasserstoffperoxidkonzentrationen in der Lösung vermehrt OH-Radikale mit Wasserstoffperoxid und werden dem Prozeß für die Reaktion mit dem NOM entzogen. Zweitens können die mit zunehmenden Wasserstoffperoxid dosierungen wachsende Anzahl von Radikalen im Gegensatz zu Ozon auch mit anorganischen Radikalfängern (Hydrogenkarbonat-/Karbonationen) reagieren und damit verbraucht werden. Beides führt zu einer Verringerung der Effektivität des Prozesses. Dies bedeutet, daß weniger hochmolekulare Verbindungen aufgebrochen und zu nieder-

molekularen Verbindungen umgesetzt werden. Dieser Effekt zeigt sich bei der Auswertung der Fraktion 1 bei der LC-DOC-Analyse. Bei höheren Wasserstoffperoxidkonzentrationen wird der Abbau von Fraktion 1 verglichen mit der Ozonung geringer. Die Abnahme von Fraktion 1 ist jedoch auch bei hohen Wasserstoffperoxidkonzentrationen meßbar. Die Annäherung der DNP-Bildungspotentiale und der Vermehrungsfaktoren mit steigenden Wasserstoffperoxidkonzentrationen an die jeweiligen Rohwasserwerte ist damit nicht vollständig erklärbar.

Als weiterer Effekt kommt hinzu, daß OH-Radikale auch Substanzen oxidieren können, die mit Ozon keine Reaktion eingehen. Dazu zählt beispielsweise Oxalsäure und andere aliphatische Säuren. Die Oxidation dieser Verbindungen müßte eine Abnahme des DOC-Wertes zur Folge haben, da nur eine Totaloxidation zu Kohlendioxid vorstellbar ist. Dies konnte jedoch nicht festgestellt werden. Es ist jedoch anzumerken, daß der DOC-Meßwert nach der Ozonung etwas höher war als im Rohwasser. Dies kann auf einen höheren Oxidationswirkungsgrad im DOC-Analysengerät zurückgeführt werden, der durch die Voroxidation mit Ozon im Experiment verursacht wird. Wird davon ausgegangen, daß ein ähnlicher Effekt auch beim Peroxon-Verfahren auftritt, so sprechen die etwas geringeren DOC-Werte nach Durchführung des Peroxon-Verfahrens dafür, daß tatsächlich ein Teil des DOC zu Kohlendioxid umgesetzt wird. Der Abbau von ozonrefraktären niedermolekularen Verbindungen durch OH-Radikale kann somit als zusätzlicher Effekt, der zur Verringerung des Wiederverkeimungspotentials gegenüber der Ozonung beiträgt, in Betracht gezogen werden.

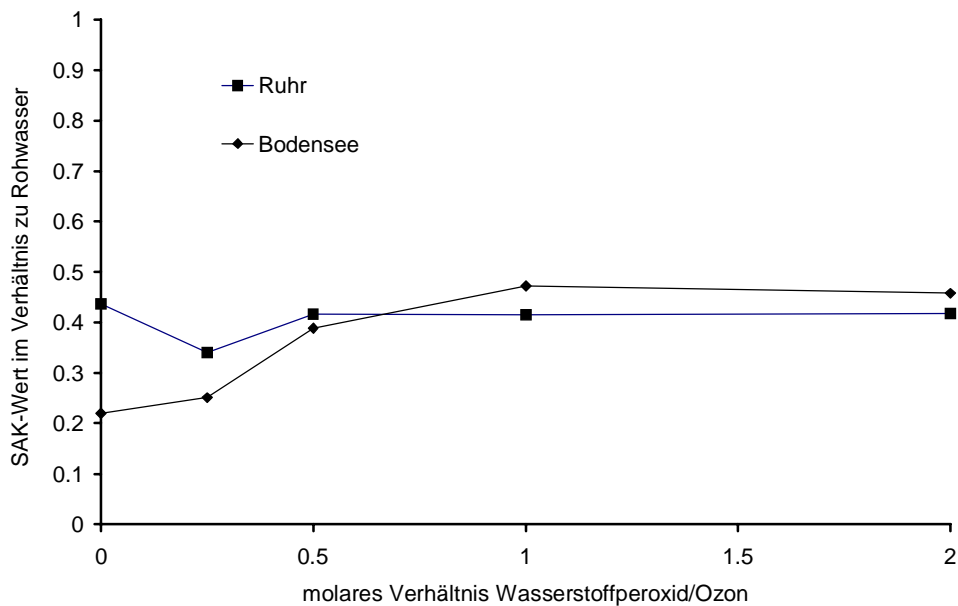


Abbildung 20. Veränderung des SAK-Wertes beim Peroxon-Verfahren in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis Wasserstoffperoxid/Ozon.

Betrachtet man die Wirkung einer Verfahrensstufe auf das DNP-Bildungspotential, so ist zunächst der Verlauf des SAK-Wertes interessant. Da vorwiegend aromatische Strukturen und Doppelbindungen eine Reaktivität mit Chlor aufweisen und diese die UV-Absorption von NOM mitverursachen, werden häufig in der Literatur gute Korrelationen zwischen SAK-Wert und DNP-Bildung gefunden.

Abbildung 20 zeigt die Veränderung des SAK-Wertes nach Durchführung des Peroxon-Verfahrens mit verschiedenen Wasserstoffperoxiddosen am Beispiel von Ruhr- und Bodenseewasser. Während bei Ruhrwasser ein minimaler SAK-Wert bei einem Verhältnis von Wasserstoffperoxid/Ozon von 0,25 auftritt und bei allen weiteren Verhältnissen die Werte ungefähr derer der Ozonung entsprechen, nimmt beim Bodenseewasser der SAK-Wert mit steigender Wasserstoffperoxiddosierung zu. Erklärbar ist die Zunahme dadurch, daß bei höheren Wasserstoffperoxiddosierungen und damit bei vermehrt auftretenden OH-Radikal-induzierten Reaktionen die selektive Reaktion des Ozons auf Doppelbindungen zurückgedrängt und vermehrt organische Moleküle über die H-Atom-Abstraktion angegriffen werden. Da auch Chlor zu einem großen Teil mit organischen Molekülen über Doppelbindungen reagiert, würde die fehlende Selektivität der Reaktionen von OH-Radikalen mit Doppelbindungen ein Ansteigen der DNP-Bildungspotentiale erklären. Keine Erklärung bietet dieser Effekt jedoch für die Tatsache, daß die DNP-Bildungspotentiale bei Wasserstoffperoxid/Ozon-Verhältnissen größer 1 ungefähr dem DNP-Bildungspotential des jeweiligen Rohwassers entsprechen, obwohl der SAK-Wert auch bei den hohen Verhältnissen um über 50 % verringert wurde. Offensichtlich wird der SAK-Wert auch durch OH-Radikal-induzierte Oxidationsreaktionen schnell gesenkt, wohingegen eine Verringerung der DNP-Bildung nicht eintritt.

4.3.3 Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren

Abbildung 21 zeigt die Veränderung der NOM von Ruhrwasser beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Eine sichtbare Umlagerung von hochmolekularen Bestandteilen der Fraktion 1 zu niedermolekularen Verbindungen der Fraktion 2 und Fraktion 3 findet erst nach Bestrahlungszeiten, die länger als 30 min sind, statt. Gleichzeitig wird nach dieser Zeit im Gegensatz zur Ozonung auch ein DOC-Abbau erreicht (siehe Abbildung 13). Der SAK-Wert nimmt kontinuierlich mit der Bestrahlungsdauer ab.

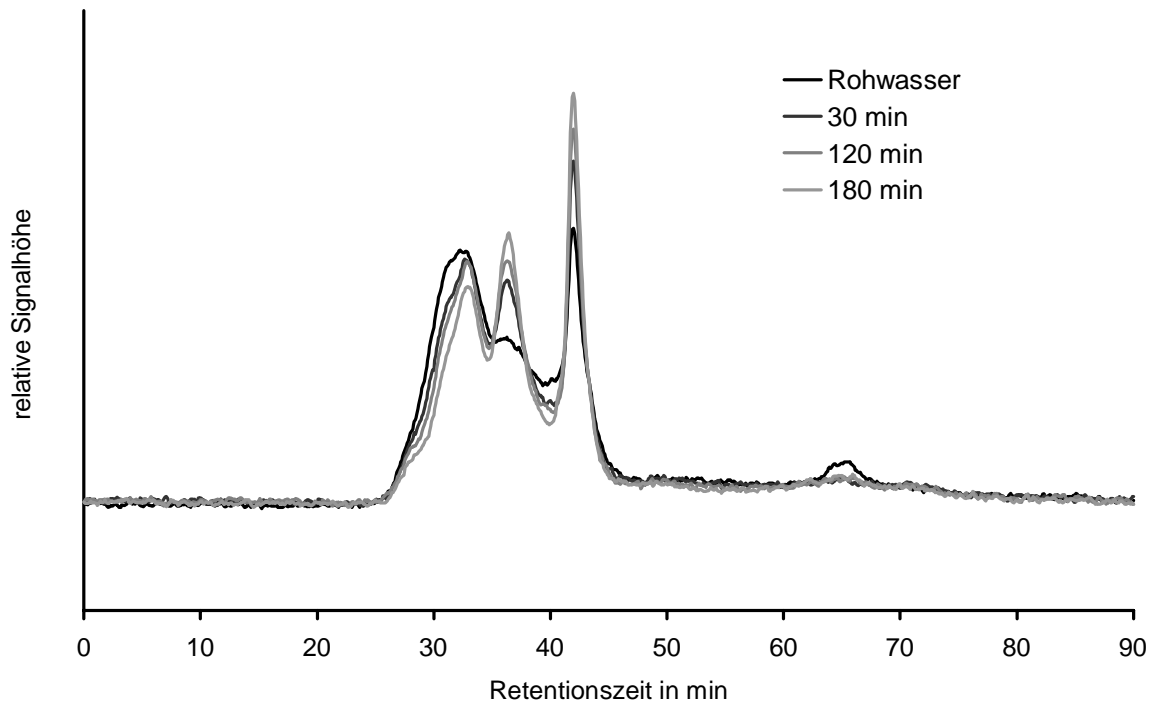


Abbildung 21. LC-DOC-Chromatogramm von Ruhrwasser nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (Wasserstoffperoxid-Startkonzentration 8 mg/L).

Teilweise konnten bei diesem Experiment Ergebnisse des Peroxon-Verfahrens bestätigt werden. Während der SAK-Wert offenbar, sowohl durch die Reaktion von nur geringen Mengen an Ozon als auch an OH-Radikalen, deutlich verringert werden kann, sind die Auswirkungen der OH-Radikale auf die AOX-Bildung geringer und führen sogar zu einer Erhöhung der THM-Bildung. Die Zunahme der niedermolekularen Bestandteile, die in Fraktion 2 und Fraktion 3 eluieren, sind wahrscheinlich Ursache für das höhere Wiederverkeimungspotential und den höheren AOC-Wert von oxidierten Proben, die mit dem UV-Wasserstoffperoxid-Verfahren behandelt wurden. Es zeigt sich bei diesem Verfahren, daß im Gegensatz zur Ozonung eine weitergehende Oxidation einzelner Wasserinhaltsstoffe zu Kohlendioxid möglich ist. Diese weitergehende Oxidation der niedermolekularen Zwischenprodukte kann die Ursache für das im Vergleich zur Ozonung etwas geringere Wiederverkeimungspotential bei Proben, die mit AOP behandelt wurden, sein. Als Zwischenprodukte treten bei diesem Verfahren jedoch auch niedermolekulare, biologisch verwertbare Substanzen auf, die eine Zunahme des Wiederverkeimungspotentials bewirken.

4.4 Einfluß partikulärer Wasserinhaltsstoffe auf die Oxidation und DNP-Bildung

Abbildung 22 zeigt den Einfluß der partikulärer Bestandteile des Ruhrwassers auf die Oxidation und die daraus resultierenden AOX- und THM-Bildungspotentiale. Hierzu wurde

Ruhrwasser zum einen unfiltriert, zum anderen filtriert mit den verschiedenen Oxidationsverfahren oxidiert. Bei der unfiltrierten Probe wurde vor der Chlorung filtriert, so daß die partikulären Bestandteile nur die Oxidation, jedoch nicht die Chlorung beeinflussen konnten. Die partikulären Bestandteile erhöhten die Ozonzehrung, so daß zu Durchführung der UV-Bestrahlung im Ozon/UV-Verfahrens kein Restozon mehr in der Wasserphase vorhanden war. Die Ausführung dieses Verfahren mit partikulären Bestandteile war daher nicht möglich.

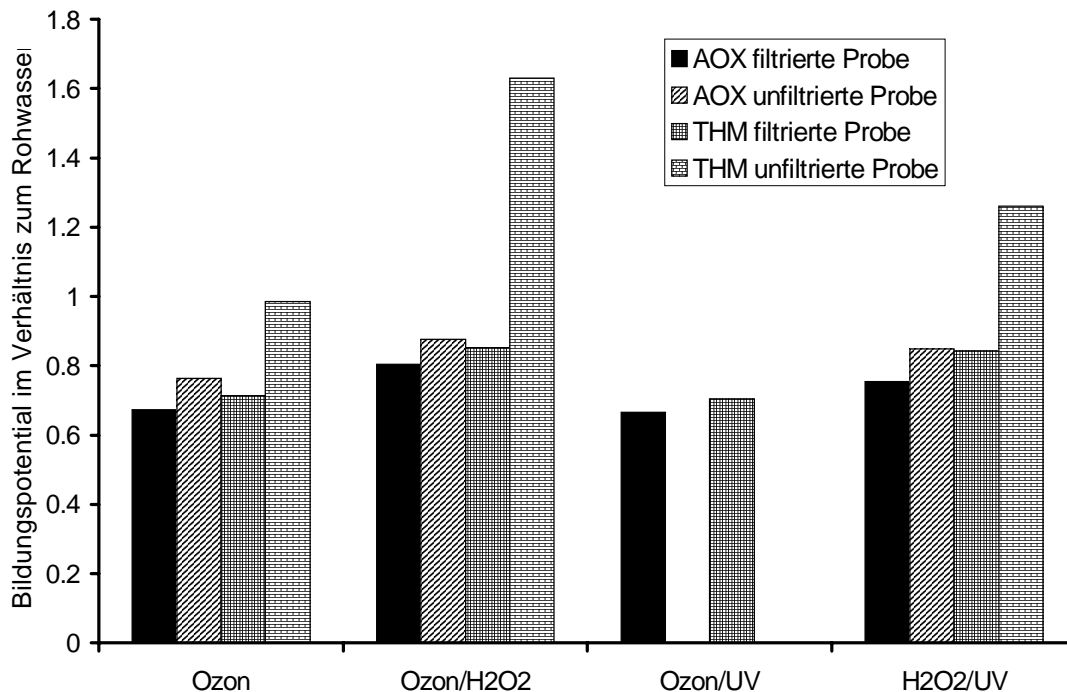


Abbildung 22. Einfluß partikulärer Bestandteile auf die Oxidation und daraus resultierende DNP-Bildung.

Aus Abbildung 22 ist zu ersehen, daß durch die Oxidation bei Anwesenheit von Partikeln das AOX-Bildungspotential leicht und das THM-Bildungspotential deutlich höher ausfällt als in der jeweiligen filtrierten und oxidierten Probe. Bei einzelnen Werten wird sogar der Wert des Rohwassers überschritten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß durch die Oxidation hochmolekulare Bestandteile von der Partikeloberfläche in Lösung gebracht werden und zur DNP-Bildung beitragen. Da die Ozonung DNP-Prekursoren effektiv senken kann, was anhand der filtrierten Probe sichtbar wird, kann sie diesen Effekt wieder ausgleichen und in der Summe einen niedrigeren AOX-Wert als beim Rohwasser erreichen. Hingegen können die AOPs aufgrund ihres geringeren Vermögens, DNP-Prekursoren abzubauen, den durch das Herauslösen von NOM aus Partikeln verursachten Anstieg der DNP-Bildung nicht ausgleichen. Es resultieren daher höhere Bildungspotentiale als beim Rohwasser. Die

Resultate zeigen, daß eine Filtration oder Flockung zur Abtrennung von Partikeln vor der Ozonung anzustreben ist.

4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Laboratoriumsversuche

Nach Durchführung der Laboratoriumsversuche zeigten sich teilweise sehr unterschiedliche Ergebnisse nach Anwendung der Ozonung im Vergleich zu den AOPs. Um die Ergebnisse abschließend beurteilen zu können, soll an dieser Stelle noch ein Überblick über den Umsatz an Oxidationsmitteln am Beispiel von Ruhrwasser (DOC-Gehalt der Probe 2 mg/L) aufgezeigt werden.

Tabelle 11. Umsatz der Oxidationsmittel bei den einzelnen Oxidationsverfahren (Beispiel Ruhrwasser)

Verfahren	Bedingungen	Ozonumsatz in mmol/L	Wasserstoffperoxidumsatz in mmol/L
Ozonung	1 mg O ₃ /mg DOC	0,042	-
Peroxon	1 mg O ₃ /mg DOC 0,35 mg H ₂ O ₂ /mg DOC	0,042	0,016
H ₂ O ₂ /UV	4 mg/L H ₂ O ₂ , Best.-Zeit 7min Energieeinsatz wie Peroxon	-	0,011
H ₂ O ₂ /UV	8 mg/L H ₂ O ₂ , Best.-Zeit 7 min	-	0,019
H ₂ O ₂ /UV	8 mg/L H ₂ O ₂ , Best.-Zeit 30 min	-	0,086
H ₂ O ₂ /UV	8 mg/L H ₂ O ₂ , Best.-Zeit 180 min	-	0,139
H ₂ O ₂ /UV	8 mg/L H ₂ O ₂ , Best.-Zeit 1050 min	-	0,198

Aus Tabelle 11 ist zu ersehen, daß bei einem vergleichbaren Energieeinsatz zum Peroxon-Verfahren beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren ein ähnlicher Umsatz an Wasserstoffperoxid zu verzeichnen ist. Da bei beiden Verfahren, unter Vernachlässigung aller Nebenreaktionen, nach dem stöchiometrischen Verhältnis die doppelte Anzahl von OH-Radikalen gebildet wird wie Wasserstoffperoxid verbraucht wird, müßten bei beiden Verfahren ähnlich viele OH-Radikale entstehen. Dennoch fallen die gemessenen Effekte (Spurenstoffabbau, Senkung der DNP-Bildung, Veränderung des Wiederverkeimungspotentials) beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren bei dieser Bestrahlungszeit deutlich geringer aus als beim Peroxon-Verfahren. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß zum einen beim Peroxon-Verfahren die Ozonmenge, die nicht mit

Wasserstoffperoxid reagierte, direkt mit den Wasserinhaltsstoffen reagiert und dadurch Veränderungen bewirkte. Zum anderen bewirkte der große Überschuß an Wasserstoffperoxid, der notwendig ist um eine ausreichende Menge an Strahlung zu absorbieren, daß mehr OH-Radikale von Wasserstoffperoxid abgefangen werden als beim Peroxon-Verfahren. Dadurch ist eine bessere Ausnutzung der OH-Radikale beim Peroxon-Verfahren möglich.

Bei der Anwendung des Wasserstoffperoxid/UV-Verfahrens bei langen Bestrahlungszeiten zeigt sich, daß in diesem Fall weitaus mehr Wasserstoffperoxid umgesetzt wurde, als Ozon und Wasserstoffperoxid beim Peroxon-Verfahren oder der Ozonung und damit auch mehr OH-Radikale entstehen mußten. Dennoch ist der Anstieg der Wiederverkeimung geringer als bei der Ozonung. Die THM-Bildung steigt zunächst an und die Verringerung der AOX-Bildung ist ebenfalls geringer als bei der Ozonung. Im Gegensatz zur Ozonung wird ein Abbau von NOM zu Kohlendioxid erreicht. Hier zeigt sich, daß die Anwendung der einzelnen Oxidationsverfahren zu unterschiedlichen Produkten führt. Das Ansteigen der THM-Bildung könnte seine Ursache darin haben, daß bei diesem Verfahren im Vergleich zur Ozonung vermehrt alkoholische Gruppen oder Ketogruppen gebildet werden, die bei der Chlorung die THM-Bildung begünstigen. Möglicherweise bringen OH-Radikale zunächst vermehrt Sauerstoff in die organischen Makromoleküle ohne sofort kleinere Moleküle abzuspalten, während die Ozonung sehr schnell zu niedermolekularen Abspaltungsprodukten führt. Die höheren THM-Bildungspotentiale als auch die geringere Wiederverkeimungsneigung sind hierfür ein Indiz.

Da Ozon und Chlor teilweise ähnliche Mechanismen bei der Reaktion mit organischen Molekülen aufweisen, führt das Ozon offenbar zu einer sehr selektiven Verringerung der DNP-Bildung. OH-Radikale zeigen diese selektive Verringerung der DNP-Bildung nicht. Das AOX-Bildungspotential wird nur äquivalent zur Senkung der DOC-Konzentration verringert.

5 Ergebnisse der kleintechnischen Versuchsreihen

5.1 Abbau von Xenobiotika im Ruhrwasser

Die Untersuchung zum Abbau von Xenobiotika wurden, um den Einfluß der Rohwasserqualität auf das Abbauverhalten von Mikroverunreinigungen erfassen zu können, in zwei Meßreihen durchgeführt. Meßreihe 1 fand im August 1997 und Meßreihe 2 im Februar 1998 statt. Die DOC-Konzentration im August betrug 3,5 mg/L, im Februar lag die DOC-Konzentration bei 2 mg/L. Die beiden Meßzeitpunkte wurden gewählt, um den Einfluß der Rohwasserqualität auf den Abbau der Xenobiotika beurteilen zu können.

Es wurden im August 100 ng/L Diuron und 100 µg/L EDTA zudosiert. Im Februar wurden 200 ng/L Diuron und erneut 100 µg/L EDTA zudosiert. Die Blindwerte (Kontrolle der Dosierung vor der Oxidation) betragen für EDTA 100 ± 19 µg/L. Für Diuron wurden im August Blindwerte von 63 ± 7 ng/L und im Februar von 161 ± 23 ng/L gemessen. Die starken Schwankungen sind durch Veränderung der Volumenströme und der Rohwasserqualität (Vorbelastung des Rohwassers) erklärbar. Die Ursache für die stets geringeren Werte von Diuron konnten nicht geklärt werden. Möglicherweise adsorbierte ein Teil des Diurons an partikuläre Wasserinhaltsstoffe und konnte dadurch nicht mehr analytisch erfaßt werden. Die Erhöhung der Diurondotierung mußte vorgenommen werden, da die Nachweisgrenze für Diuron bei hohen Ozoneinträgen bei der ersten Meßreihe im August unterschritten wurde.

Für die Experimente wurde nur der Abbau der Originalsubstanz untersucht. Abbauprodukte wurden nicht in die Untersuchung aufgenommen, da das Ziel lediglich ein Vergleich der Wirksamkeit der einzelnen Prozesse bei Realbedingungen war. Eine Untersuchung nach Metaboliten hätte höhere Konzentrationen erfordert.

Variation des Ozoneintrags

Zunächst wurde der Einfluß des Ozoneintrags auf den Abbau von EDTA und Diuron untersucht. Abbildung 23 zeigt den Abbaugrad in Abhängigkeit vom Ozoneintrag für die Meßreihe im August (helle Zeichen) und im Februar (dunkle Zeichen).

Mit zunehmendem Ozoneintrag stieg der Abbaugrad erwartungsgemäß deutlich an. Der Abbaugrad von Diuron war stets größer als der von EDTA. Im Sommer zeigte sich, daß aufgrund der niedrigen Startkonzentration von Diuron die Nachweisgrenze von 20 ng/L schon bei Ozoneinträgen von 3 mg/L unterschritten wurde.

Im August wurde eine DOC-Konzentration von 3,5 mg/L ermittelt, wohingegen die DOC-Konzentration im Februar nur 2,0 mg/L betrug. Somit war im August die natürliche

Konzentration an möglichen Konkurrenten um die Reaktion mit Ozon nahezu doppelt so hoch wie im Februar. Dies zeigt sich auch an den Meßwerten, insbesondere bei EDTA. Vergleicht man nicht die absoluten Werte bei gleichen Ozoneinträgen, sondern die Werte bei gleichem Verhältnis von Ozoneintrag zu DOC-Konzentration, so erhält man fast identische Abbaugrade bei gleichen Verhältnissen. Bei einem Verhältnis von Ozoneintrag zur DOC-Konzentration von 1:1 wurde beispielsweise im Februar ein EDTA-Abbau von 57% und im August von 55% erreicht, bei einem Verhältnis von 1:2 wurde im Februar ein EDTA-Abbau von 74%, im August von 78% erreicht.

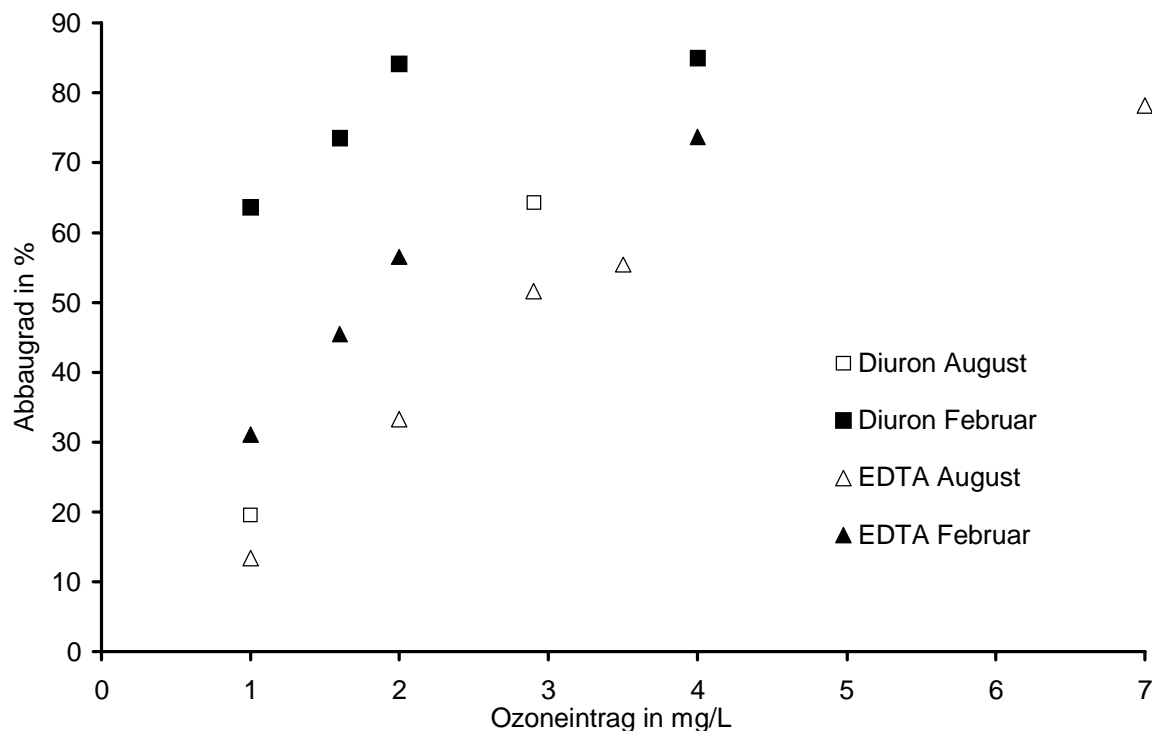


Abbildung 23. Abbaugrad von Xenobiotika in Ruhrwasser in Abhängigkeit vom Ozoneintrag bei unterschiedlichen DOC-Konzentrationen (Meßreihe August: DOC-Konz.: 3,5 mg/L; Meßreihe Februar: DOC-Konz.: 2,0 mg/L).

Peroxonverfahren - Variation der Wasserstoffperoxiddosierung

Die Ozonung ist den Ergebnisse zufolge in der Lage, die beiden untersuchten Xenobiotika aus dem Rohwasser zu entfernen. Wesentliches Ziel der Untersuchung war es, herauszufinden, ob die Zugabe von Wasserstoffperoxid die Effizienz steigern kann, d.h. höhere Abbaugrade erzielt als die reine Ozonung. Hierzu wurden bei konstanten Ozoneinträgen verschiedene Mengen an Wasserstoffperoxid zudosiert. Neben der Variation der Wasserstoffperoxidzugabemenge wurde auch die Art der Dosierung verändert. Im Standardfall wurde das Wasserstoffperoxid vor dem Ozoneintrag dosiert. Der Prozeß wurde

in einzelnen Experimenten jedoch auch zweistufig (erste Stufe reine Ozonung in Sättigungssäule 1, zweite Stufe Peroxonverfahren in Sättigungssäule 2) oder mit der Ozonung nachgeschalteter Wasserstoffperoxiddosierung ausgeführt.

Abbildung 24 zeigt den Abbaugrad von Diuron und Abbildung 25 den Abbaugrad von EDTA in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxiddosierung.

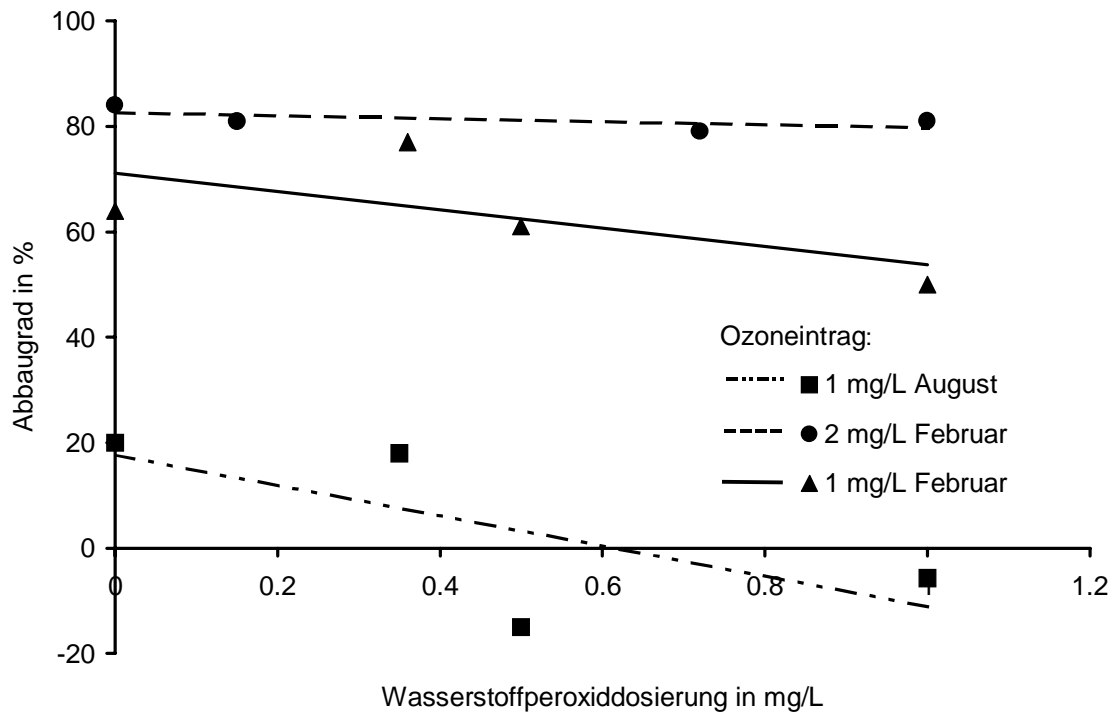


Abbildung 24. Abbaugrad von Diuron im Peroxonverfahren in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxiddosierung und dem Ozoneintrag.

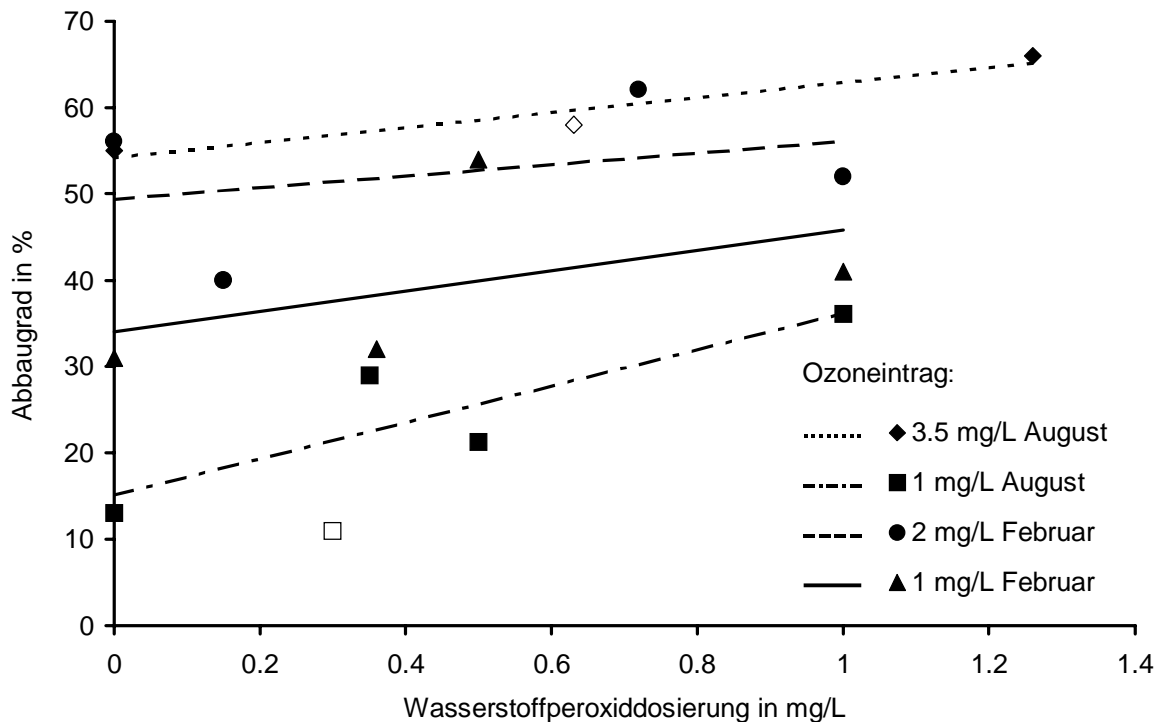


Abbildung 25. Abbaugrad von EDTA im Peroxonverfahren in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxiddosierung und dem Ozoneintrag (helle Punkte: zweistufiger Prozeß, dunkle Punkte: einstufiger Prozeß).

Für die Dosierung von Wasserstoffperoxid wurde für jeden angewandten Ozoneintrag die stöchiometrische Menge an Wasserstoffperoxid nach der Reaktionsgleichung von Ozon mit Wasserstoffperoxid zudosiert. Das stöchiometrisch ideale Massenverhältnis von Wasserstoffperoxid zu Ozon beträgt 0,35. Zur Abschätzung des Einflusses über- und unterstöchiometrischer Wasserstoffperoxiddosierungen wurden bei konstanten Ozoneinträgen weitere Wasserstoffperoxiddosierungen eingestellt. Beim zweistufigen Prozeß wurde zunächst mit 50% des angegebenen Ozoneintrages eine reine Ozonung und mit den restlichen 50% und der dazugehörigen stöchiometrischen Wasserstoffperoxidkonzentration das Peroxonverfahren durchgeführt. Diese Versuche sind mit hellen Punkten gekennzeichnet. Ozon war aufgrund der langen Aufenthaltszeit in der Säule am Säulenausgang nur beim Eintrag von 2 mg/L Ozon im Februar nachweisbar. Bei dieser Versuchsreihe wurde eine Wasserstoffperoxiddosis von 0,15 mg/L, was dem stöchiometrischen Verhältnis zu in Lösung befindlichem Ozon (Restkonzentration 0,42 mg/L) entsprach, nach dem Ozoneintrag zudosiert. Für die verschiedenen Meßpunkte wurden Ausgleichsgeraden erstellt. Der Verlauf der Geraden soll lediglich den Zusammenhang der einzelnen Meßwerte verdeutlichen. Aus theoretischen Überlegungen ist keine lineare Beziehung zwischen Wasserstoffperoxiddosis und Abbaugrad zu erwarten. Wenn auch die Wahrscheinlichkeit, daß Ozon mit Wasserstoffperoxid in radikalischen Mechanismen reagiert, mit steigender Wasserstoffperoxiddosierung zunimmt, so ist dennoch zu erwarten, daß in der Nähe des

stöchiometrischen Verhältnisses ein Optimum des Abbaugrades auftritt, da mit steigender Wasserstoffperoxidosis aufgrund von vermehrt ablaufenden radikalischen Kettenabbrüchen der Abbaugrad sich wieder verschlechtert.

Insgesamt kann man aus den Ergebnissen ersehen, daß eine Zugabe von Wasserstoffperoxid nur geringe Veränderungen des Abbaugrades bewirkte. Bei Diuron war mit steigenden Wasserstoffperoxidzugaben eher eine Abnahme des Abbaugrades festzustellen. Dies machte sich besonders bei den niedrigen Ozoneinträgen bemerkbar. Im August wurde bei der Peroxonmeßreihe für den Ozoneintrag von 3,5 mg/L (entsprechend der DOC-Konzentration) die Nachweisgrenze von Diuron unterschritten. Bei EDTA war eine Zunahme des Abbaus mit steigenden Wasserstoffperoxidkonzentrationen festzustellen. Die Meßwertschwankungen sind jedoch sehr hoch, was möglicherweise mit Veränderungen der Rohwasserqualität erklärt werden kann. Eine eindeutige Aussage wird dadurch erschwert. Bei Diuron wurden bei niedrigen Ozoneinträgen teilweise höhere Konzentrationen gemessen als bei den Blindwerten ohne oxidative Behandlung. Es kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß eine Erhöhung des Ozoneintrages in allen Versuchsreihen die Abbaugrade deutlich steigerte, die Zugabe von Wasserstoffperoxid hingegen nur geringe Veränderungen der Abbaugrade bewirkte.

Entscheidend für die Beurteilung des Peroxonverfahrens ist, in welchem Ausmaß radikalisch Reaktionen induziert durch OH-Radikale im Gegensatz zu Direktreaktionen des Ozons stattfanden. Wenn das Ozon sehr schnell mit den organischen Wasserinhaltsstoffen reagiert, bleibt dem Ozon keine ausreichende Zeit um nach Gleichung 1 mit Wasserstoffperoxid zu reagieren. In diesem Fall müssen, unter der Voraussetzung, daß das Wasserstoffperoxid keine Direktreaktionen mit Wasserinhaltsstoffen eingeht, hohe Restkonzentrationen an Wasserstoffperoxid nach dem Prozeß vorhanden sein. Abbildung 26 gibt einen Überblick über die Wasserstoffperoxidumsätze im August und im Februar.

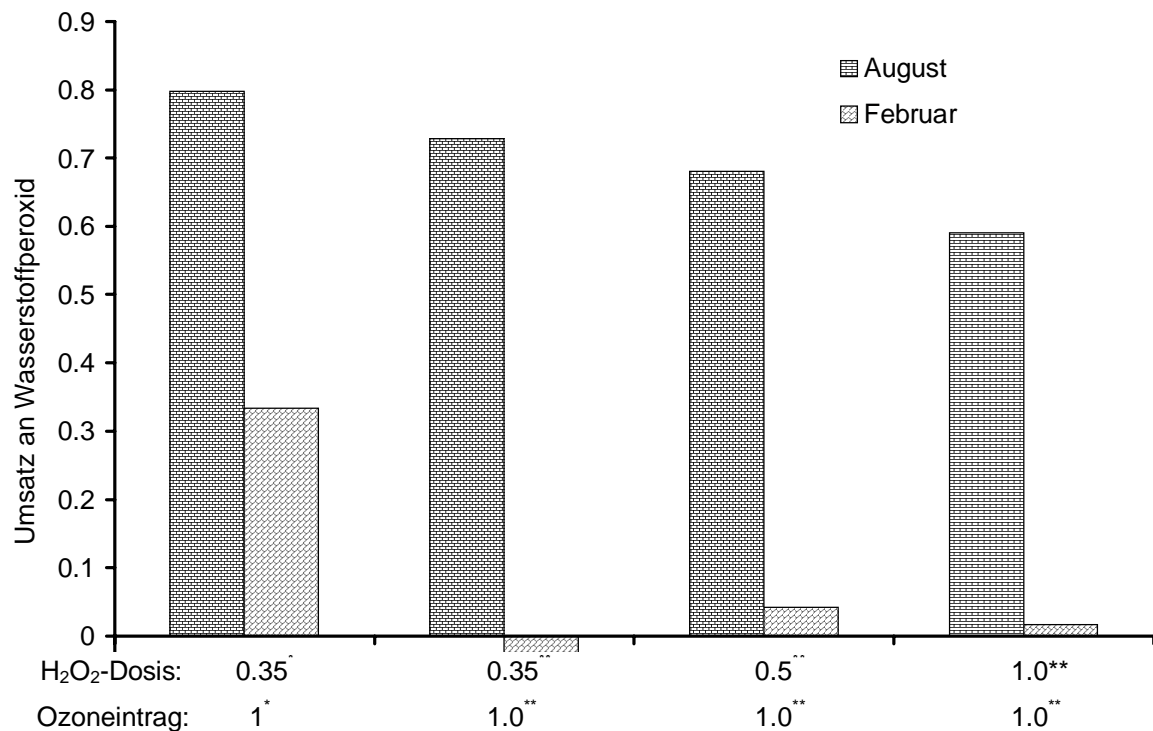


Abbildung 26. Umsatz von Wasserstoffperoxid nach der Oxidation in Abhängigkeit vom Ozoneintrag in mg/L, der Wasserstoffperoxiddosis in mg/L und dem Versuchszeitraum. * Verhältnis bez. auf DOC (mg/mg), ** Wert in mg/L

Aus den Meßergebnissen vom Februar ist ersichtlich, daß bei dem niedrigen Ozoneintrag von 1 mg/L kein Wasserstoffperoxid verbraucht wurde. Ozon reagierte hier ausschließlich auf direktem Wege mit den Wasserinhaltsstoffen. Auch bei dem Eintrag von 2 mg/L, was im Februar der DOC-Konzentration entsprach, reagierte nur 33 % des Wasserstoffperoxids mit Ozon. Diese Meßergebnisse erklären die ähnlichen Meßwerte des Peroxonverfahrens im Vergleich zur reinen Ozonung im Februar.

Im August wurden sehr hohe Umsätze an Wasserstoffperoxid erreicht. Bei einem Ozoneintrag von 1 mg/L und einer Wasserstoffperoxiddosierung von 1 mg/L ist bei einer vollständigen Reaktion nach Gleichung 1 ein maximaler Umsatz von 35% Wasserstoffperoxid möglich. Erreicht wurde aber ein Wasserstoffperoxidumsatz von über 60%. Dies legte den Verdacht nahe, daß Wasserstoffperoxid ebenso wie Ozon direkt mit Wasserinhaltsstoffen reagiert. In Blindversuchen mit 1 mg/L Wasserstoffperoxid ohne Zugabe von Ozon konnte jedoch kein Wasserstoffperoxidverbrauch festgestellt werden. Wasserstoffperoxid wird offenbar bei den hohen Wasserstoffperoxiddosierungen durch Radikale nach Reaktionsgleichung 3 zersetzt. Grundsätzlich erfordert die effiziente Durchführung des Peroxon-Verfahrens somit einen höheren, der DOC-Konzentration angepaßten Ozoneintrag. Bei kleinen Ozoneinträgen besteht

die Gefahr, daß das Ozon direkt mit den NOM reagiert und somit keine Umsetzung mit Wasserstoffperoxid zu OH-Radikalen stattfindet.

Vergleich der Meßergebnisse mit anderen AOP

In die Messungen einbezogen wurden neben dem Peroxonverfahren auch das Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren und das Ozon/UV-Verfahren. Ziel der Versuche war es, die Effizienz dieser Verfahren bezüglich der Abbaugrade der untersuchten Xenobiotika mit der reinen Ozonung und dem Peroxonverfahren zu vergleichen. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Oxidationsmitteln und UV-Strahlung. Für alle Verfahren wurde nach Kapitel 3 ungefähr die gleiche Energie aufgewendet.

Tabelle 12. Betriebsbedingungen der Oxidationsanlage für den Vergleich der erweiterten Oxidationsverfahren.

	Ozoneintrag/ DOC-Wert*	Wasserstoffperoxidosis/ DOC-Wert*	eingesetzte UV-Strahler**
Ozon	1		
Peroxon	1	0,35	
Wasserstoffperoxid/UV		2	1 x 64 Watt-Hg- Niederdruckstrahler
Ozon/UV	0,8		1 x 15 Watt-Hg- Niederdruckstrahler

* Massenverhältnis (mg/mg)

** eingesetzte Energie bei Volumenstrom 60 L/h, Spaltbreite Photoreaktor 1 cm

Abbildung 27 zeigt die Abbaugrade, die bei den einzelnen Meßreihen mit den verschiedenen erweiterten Oxidationsverfahren erzielt wurden.

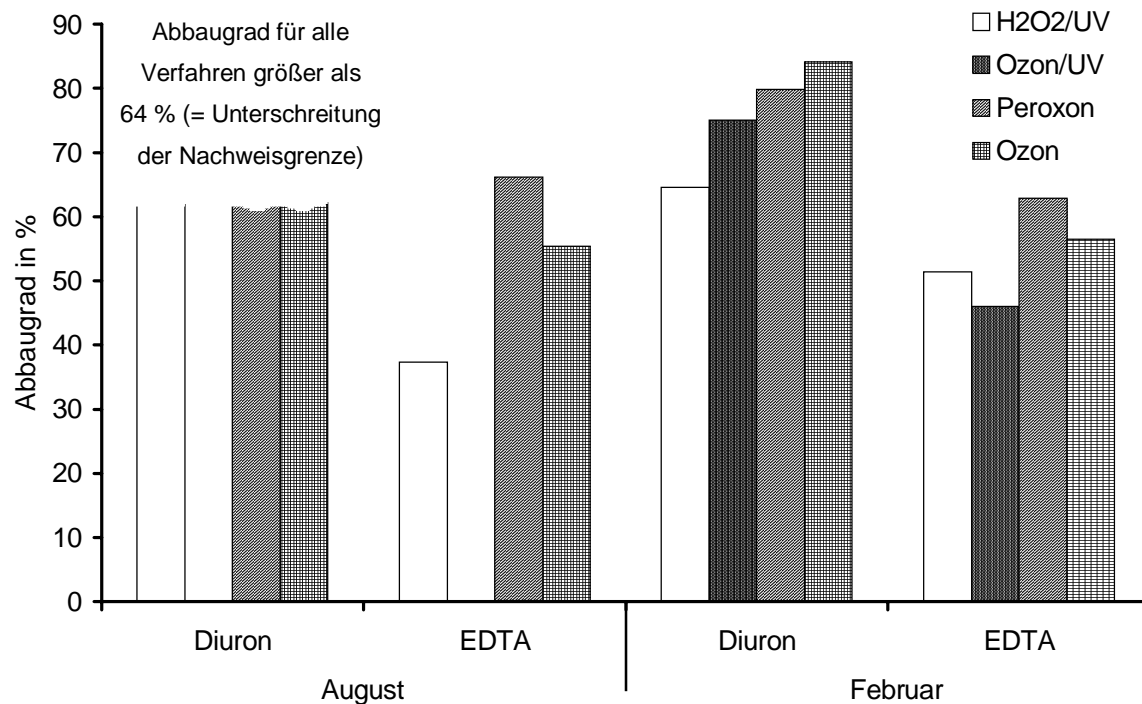


Abbildung 27. Abbaugrade von Diuron und EDTA nach Anwendung verschiedener Oxidationsverfahren

Im August war die Durchführung des Ozon/UV-Verfahrens nicht möglich, da die Ozonzehrung des Wassers so hoch war, daß nach der Ozonung kein Ozon in der Wasserphase mehr nachweisbar war. Diuron war im August bei allen Verfahren nicht mehr nachweisbar. Alle Verfahren konnten somit die Konzentration von Diuron unter die Nachweisgrenze senken. Ein Vergleich der Verfahren ist daher nicht möglich.

Der Abbau von EDTA im Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren war im August deutlich schlechter als bei der Ozonung oder dem Peroxonverfahren. Dies läßt sich möglicherweise auf eine höhere Belastung des Wassers mit Trübstoffen zurückführen, die die Eindringtiefe der UV-Strahlung reduzierten.

In der Meßreihe vom Februar zeigte sich, daß die reine Ozonung die größte Menge an Diuron eliminiert. Der Abbau von Diuron über Radikale erweist sich als weniger effektiv. Das Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren erzeugt den geringsten Abbaugrad. Anders verhält sich der Abbau von EDTA. Im Vergleich zur Ozonung wird beim Peroxonverfahren ein höherer Abbaugrad erzielt. Der Abbau im Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren ist etwas schlechter als der der Ozonung. Grundsätzlich scheinen hier radikalische Reaktionen zum Abbau von EDTA ähnlich effektiv zu sein wie die Ozonisierung.

5.2 Veränderung der NOM von Ruhrwasser bei der Oxidation - Auswirkung auf die DNP-Bildung

Im Februar 1998 wurden zusätzlich zum Xenobiotika-Abbau die Veränderung der NOM und die Auswirkungen auf die DNP-Bildung untersucht. Zu beachten ist bei diesen Versuchsreihen, daß die Proben vor der Oxidation nicht filtriert wurden und, daß im Gegensatz zu den Laborversuchen, bei denen mit stets dem gleichen Rohwasser gearbeitet wurde, Veränderungen der Rohwasserqualität des Wasserwerkeinlaufs im Versuchszeitraum das Endergebnis verändern können.

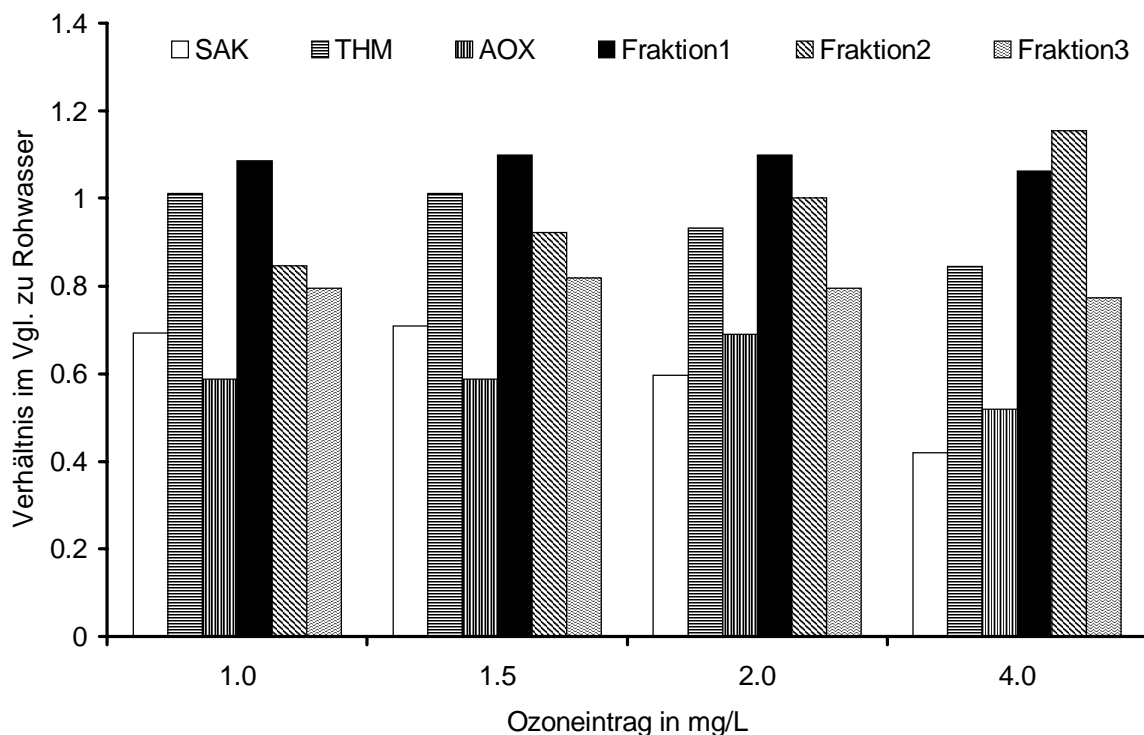


Abbildung 28. Veränderung verschiedener Parameter in Abhängigkeit vom Ozoneintrag im Vergleich zum Rohwasser (=1,0).

Abbildung 28 zeigt, daß die Erhöhung des Ozoneintrages den SAK-Wert und das THM-Bildungspotential senkt. Im Gegensatz zu den Laborversuchen mit filtriertem Rohwasser wurde bei den kleintechnischen Versuchen mit unfiltriertem Rohwasser eine Zunahme bei den hochmolekularen Substanzen (Fraktion 1) nach der Oxidation erzielt. Vergleichbare Ergebnisse lieferte auch die Untersuchung der Oxidationsstufe im Wasserwerk. Dieser Effekt läßt sich nur dadurch erklären, daß hochmolekulare Substanzen aus den Partikeln in Lösung gebracht werden. Mit steigenden Ozoneinträgen stieg auch die Konzentration von Fraktion 2, wohingegen in Fraktion 3 keine signifikanten Veränderungen auftraten. Fraktion 4 und

Fraktion 5 wurden durch die Oxidation nicht beeinflusst und sind deshalb nicht im Diagramm dargestellt.

Abbildung 29 zeigt die Veränderung verschiedener NOM-Fraktionen, sowie des THM- und AOX-Bildungspotentials, bei unterschiedlichen Wasserstoffperoxiddosierungen. Bei keinem Parameter ist eine eindeutige Tendenz, die auf eine Zunahme radikalischer Reaktionen zurückführbar ist, erkennbar. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Reaktionen von Ozon mit NOM schnell waren, so daß relativ wenig Wasserstoffperoxid umgesetzt wurde (siehe auch Abbildung 26) und daher nur wenige OH-Radikale an der Oxidation beteiligt waren.

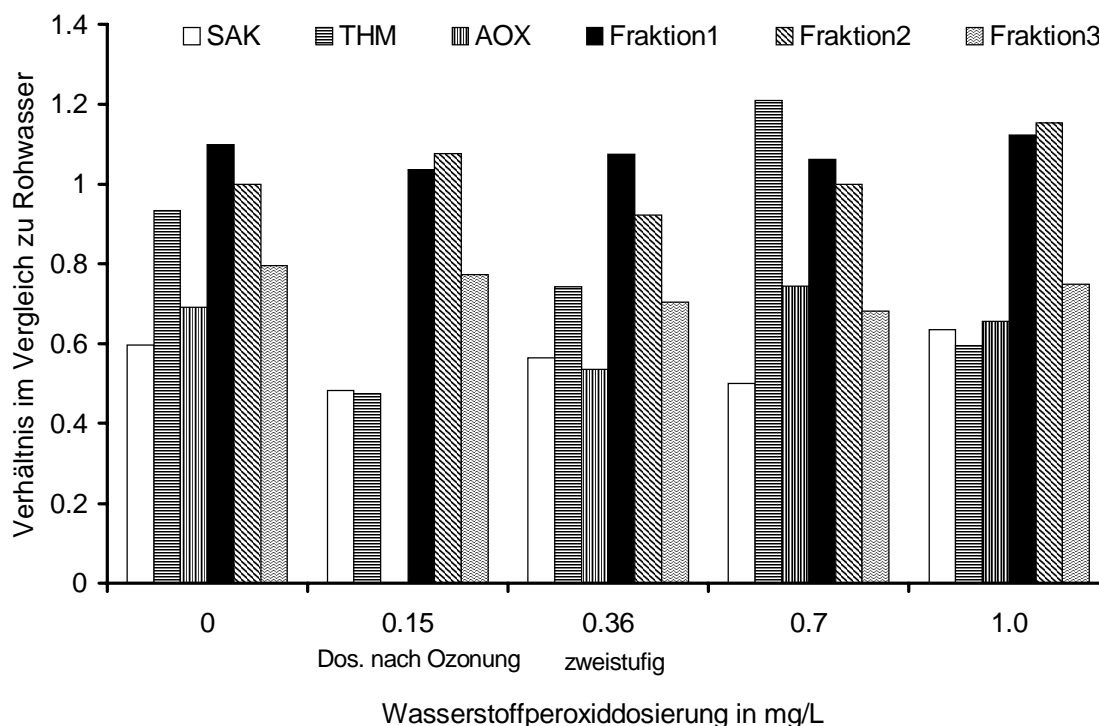


Abbildung 29. Veränderung verschiedener Parameter beim Peroxonverfahren in Abhängigkeit von der Art und Menge der Wasserstoffperoxiddosierung (in mg/L) im Vergleich zu Rohwasser (=1.0). Ozoneintrag: 2 mg/L.

5.3 Veränderung der natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe, des Wiederverkeimungspotentials und der DNP-Bildungspotentiale bei Bodenseewasser

Zunächst wurde in der ersten Meßreihe der Einfluß des Ozoneintrages auf den NOM und die Wiederverkeimungstendenz untersucht. Abbildung 30 zeigt die Konzentration der Fraktion 1

bis Fraktion 3 sowie die Werte für den Vermehrungsfaktor f in Abhängigkeit vom Ozoneintrag. Für den Vermehrungsfaktor wurde außerdem eine Ausgleichsgerade ermittelt, da die einzelnen Werte starken Schwankungen unterliegen. Fraktion 1 nahm mit zunehmenden Ozoneinträgen ab, Fraktion 2 zu. Bei Fraktion 3 war keine eindeutige Tendenz feststellbar. Aufgrund analysetechnischer Probleme war Fraktion 4 in dieser Meßreihe nicht auswertbar, alle anderen Versuchsreihen zeigten jedoch, daß Fraktion 4 durch die Oxidation nicht beeinflußt wurde. Die Wiederverkeimungsneigung stieg mit zunehmendem Ozoneintrag an.

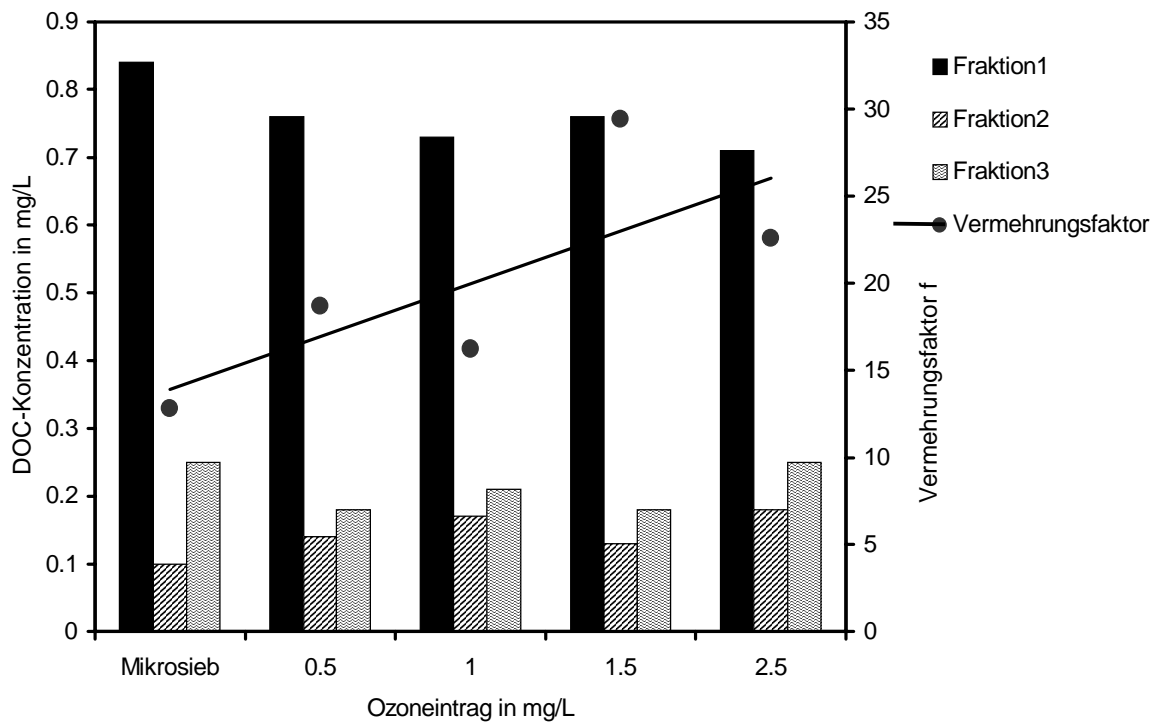


Abbildung 30. DOC-Konzentration einzelner NOM-Fraktionen und Vermehrungsfaktor f in Abhängigkeit vom Ozoneintrag.

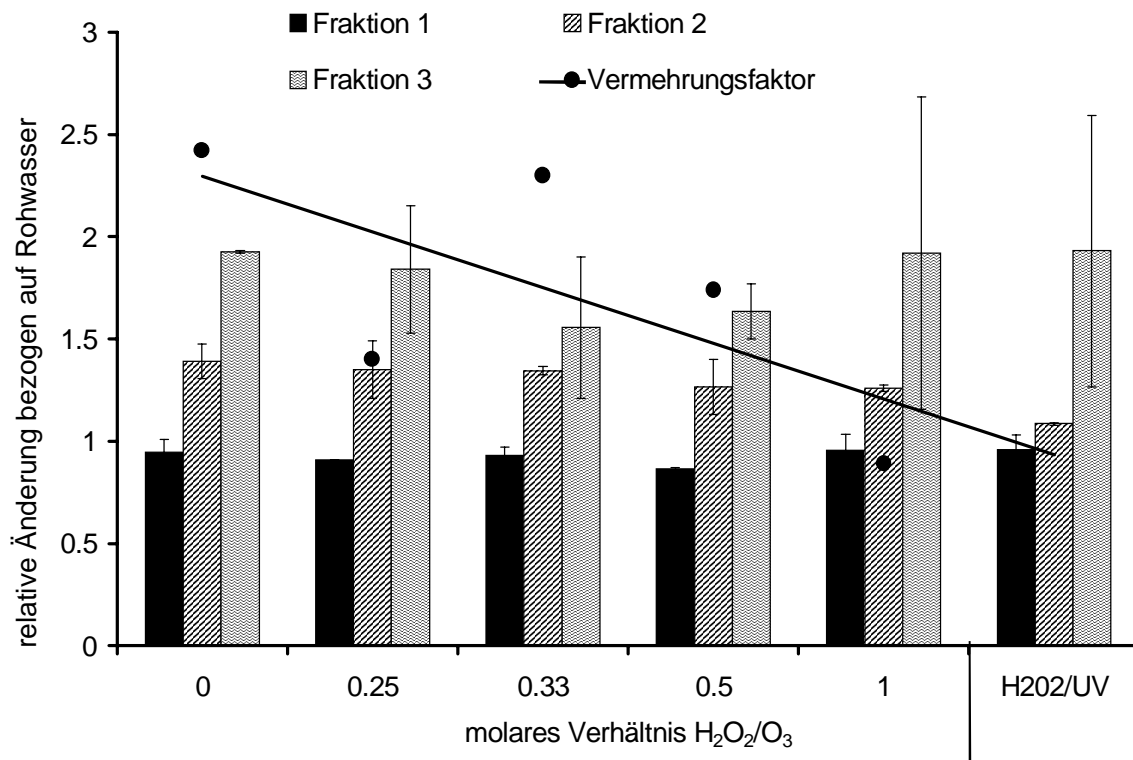


Abbildung 31. Einfluß der Wasserstoffperoxid dosierung beim Peroxonverfahren auf die NOM und den Vermehrungsfaktor f . Verhältnis Ozonintrag/DOC=1, H_2O_2/UV -Verf.: Wasserstoffperoxid/DOC = 2, Strahler: 1×15 Hg-ND-Strahler

Der Einfluß steigender Wasserstoffperoxid dosierungen zeigt Abbildung 31. Bei kleinen Verhältnissen von Wasserstoffperoxid zu Ozon bis 0,5 verbesserte das Peroxonverfahren zunächst den Abbau hochmolekularer Substanzen der Fraktion 1. Der Wert für das Verhältnis von 1 lag wieder etwas höher als der Wert der Ozonung. Die Unterschiede betragen maximal 10%, die Abweichung der Meßwerte der zwei durchgeführten Parallelmessungen maximal 6%. Damit war dieser Effekt zwar gering, aber dennoch signifikant. Fraktion 2 nahm kontinuierlich mit steigenden Wasserstoffperoxid dosierungen ab, wohingegen Fraktion 3 zunächst bei kleinen Wasserstoffperoxid dosierungen abnahm, dann aber wieder zunahm. Die Meßwertabweichungen zwischen den beiden durchgeführten Messungen bei hohen Wasserstoffperoxid dosierungen sind jedoch sehr hoch, was eine eindeutige Aussage erschwert. Zum Vergleich wurde auch das Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren in Abbildung 31 dargestellt. Der Abbau hochmolekularer Substanzen ist bei dieser Prozeßführung (Verhältnis Wasserstoffperoxid/DOC = 2, Bestrahlung mit 15 Watt Hg-ND-Strahler) geringer als bei der Ozonung und beim Peroxonverfahren. Dementsprechend ist auch die Produktion von mehrwertigen niedermolekularen Säuren (Fraktion 2) geringer als bei der Ozonung und beim Peroxonverfahren.

Das Wiederverkeimungsverhalten nahm mit steigenden Wasserstoffperoxid dosierungen ab. Ursache könnte die verminderte Konzentration mehrwertiger organischer Säuren (Fraktion 2) sein.

Die Versuche wurden im Frühjahr 1998 nochmals wiederholt, wobei bei dieser Versuchsreihe zusätzlich die Desinfektionsnebenprodukte in Form der THM- und der AOX-Bildungspotentiale aufgenommen wurde.

Abbildung 32 zeigt die Veränderung der DNP-Bildung und der NOM-Fraktionen bei verschiedenen Ozoneinträgen für diese Meßreihe. Die Erhöhung des Ozoneintrages bewirkte eine kontinuierliche Abnahme der THM-Werte, auch der AOX-Wert nahm tendenziell ab. Verbunden mit der höheren Meßgenauigkeit bei der AOX-Messung wichen jedoch auch einzelne AOX-Werte von der generellen Abnahme mit zunehmender Ozonkonzentration ab. Die höhermolekularen Verbindungen der Fraktion 1 nahmen entsprechend den Messungen von Oktober 97 mit zunehmendem Ozoneintrag ab, Fraktion 2 nahm zu. Bei Fraktion 3 war kein eindeutiger Einfluß der Ozonkonzentration erkennbar.

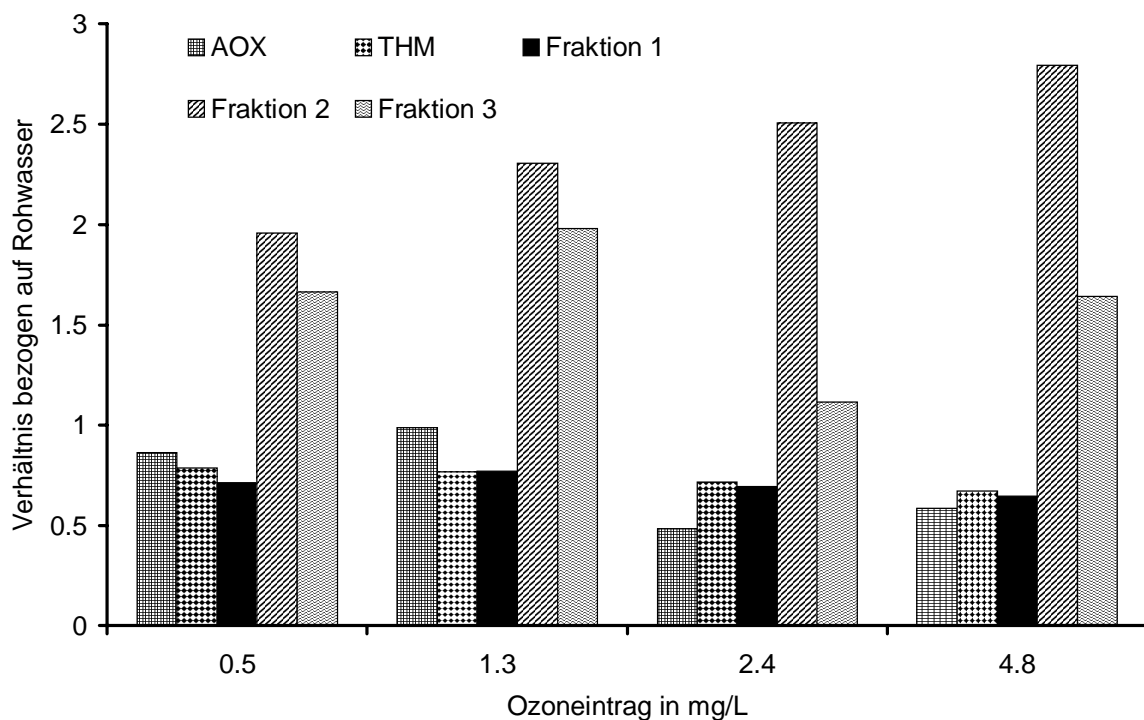


Abbildung 32. Bildung von Desinfektionsnebenprodukte und Veränderung der NOM in Abhängigkeit vom Ozoneintrag (Meßreihe Frühjahr 1998).

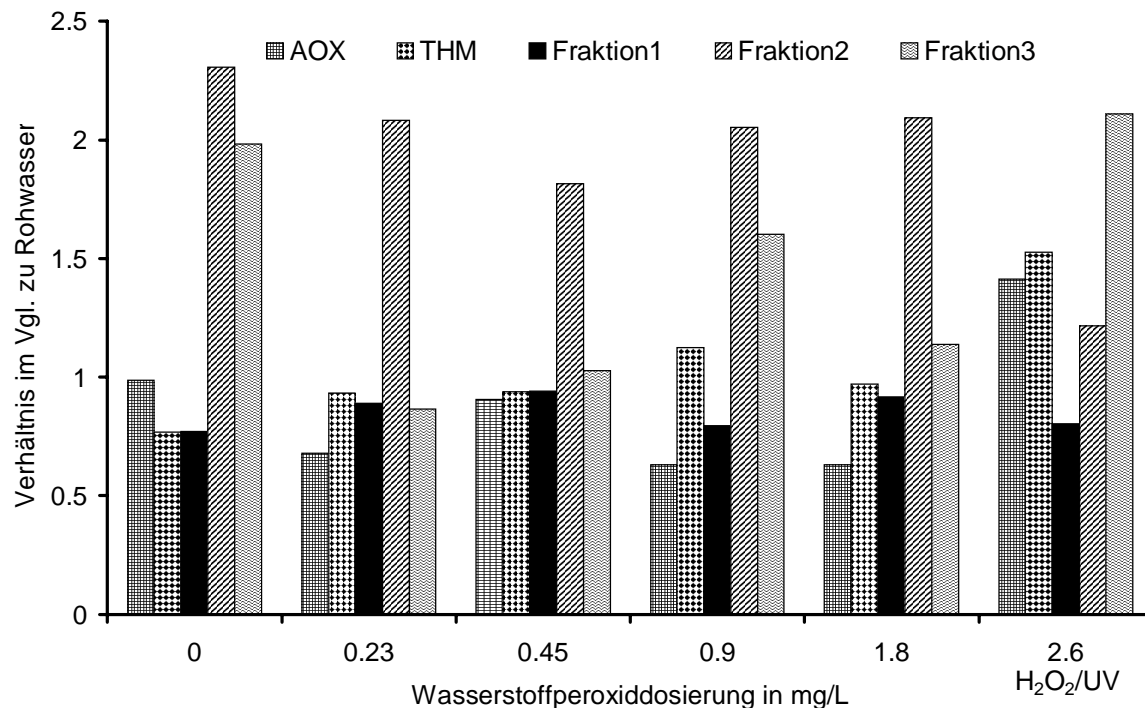


Abbildung 33. Veränderung der DNP und NOM durch das Peroxonverfahren in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxid dosierung (Meßreihe Frühjahr 1998).

Abbildung 33 zeigt die Veränderung der DNP und einzelner NOM-Fraktionen, die das Peroxonverfahren verursachte. Die Meßwerte unterliegen oft keinen eindeutigen Tendenzen und die Ergebnisse der Laborversuche lassen sich nur bedingt reproduzieren. Möglicherweise lag die Ursache hierfür in den durch die Transporte von der BWV zum EBI bedingten, längeren Probenlagerungszeiten. Die Ergebnisse zeigen dennoch, daß die THM-Konzentration mit der Wasserstoffperoxid dosierung ansteigt. Fraktion 2 nimmt mit ansteigender Wasserstoffperoxid dosierung etwas ab, Fraktion 1 tendenziell etwas zu. Der Verlauf der Fraktion 3 läßt auch hier keine Tendenz erkennen.

5.4 Veränderung der NOM und der Desinfektionsnebenprodukte bei der Aufbereitung von Rapp-Bode-Talsperrenwasser mit Ozon und AOPs

Für die Oxidationsversuche wurde im Wasserwerk zuvor mit Aluminiumsulfat geflocktes und mit Kiesfilter filtriertes Wasser der Rapp-Bode-Talsperre verwendet. Dieses Wasser wird im folgenden als Rohwasser verstanden.

Der Einfluß der Ozonung zeigt Abbildung 34. Die Erhöhung des Ozoneintrages bewirkte nur geringe Veränderungen an den DOC-Konzentrationen der einzelnen Fraktionen. Die Konzentration von Fraktion 1 nahm mit zunehmendem Ozoneintrag geringfügig ab, die von

Fraktion 2 und Fraktion 3, zu denen die niedermolekularen Säuren als typische Oxidationsprodukte zuzurechnen sind, nahmen etwas zu. Außerdem war eine Abnahme bei Fraktion 4 feststellbar. Der DOC-Wert nahm insgesamt um 6% bei einem Ozoneintrag 1 mg/L und um 8% bei einem Ozoneintrag von 3 mg/L ab.

Abbildung 35 zeigt die Veränderungen der DOC-Fractionen, wenn statt der Oxidation mit Ozon das Peroxonverfahren angewendet wird. Bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,4 mg/L wurde ein maximaler Abbau der Fraktion 1 um 8% erreicht. Bei der reinen Ozonung betrug der Abbau von Fraktion 1 5%. Bei höheren Wasserstoffperoxidkonzentration wurde der Abbau von Fraktion 1 wieder schlechter. Die Abbaugrade von Fraktion 1 waren insgesamt zwar sehr gering, aufgrund der hohen Konzentration von Fraktion 1 jedoch noch genau zu bestimmen. Schwieriger zu erfassen waren die Veränderungen der DOC-Konzentration von Fraktion 2, Fraktion 3 und Fraktion 4. Die Konzentration dieser Fraktionen (0,24 mg/L, 0,42 mg/L bzw. 0,39 mg/L) in der Rohwasserprobe waren klein. Geringe Veränderungen der Konzentrationen bewirkten daher auch hohe relative Veränderungen, wenn auch die Absolutwerte noch im Bereich des Meßfehlers liegen. Bei Fraktion 2 und Fraktion 4 zeigte sich in den kleintechnischen Versuchen eine leichte Abnahme der Konzentration mit steigenden Wasserstoffperoxidzugaben verglichen zur Ozonung, bei Fraktion 3 war keine Tendenz ersichtlich. Auch die Gesamt-DOC-Konzentration wurde nicht signifikant verändert. Zusätzlich aufgetragen sind Ergebnisse des Wasserstoffperoxid/UV-Verfahrens (Wasserstoffperoxidkonzentration 2 mg/L, Bestrahlung: 3x15 Watt).

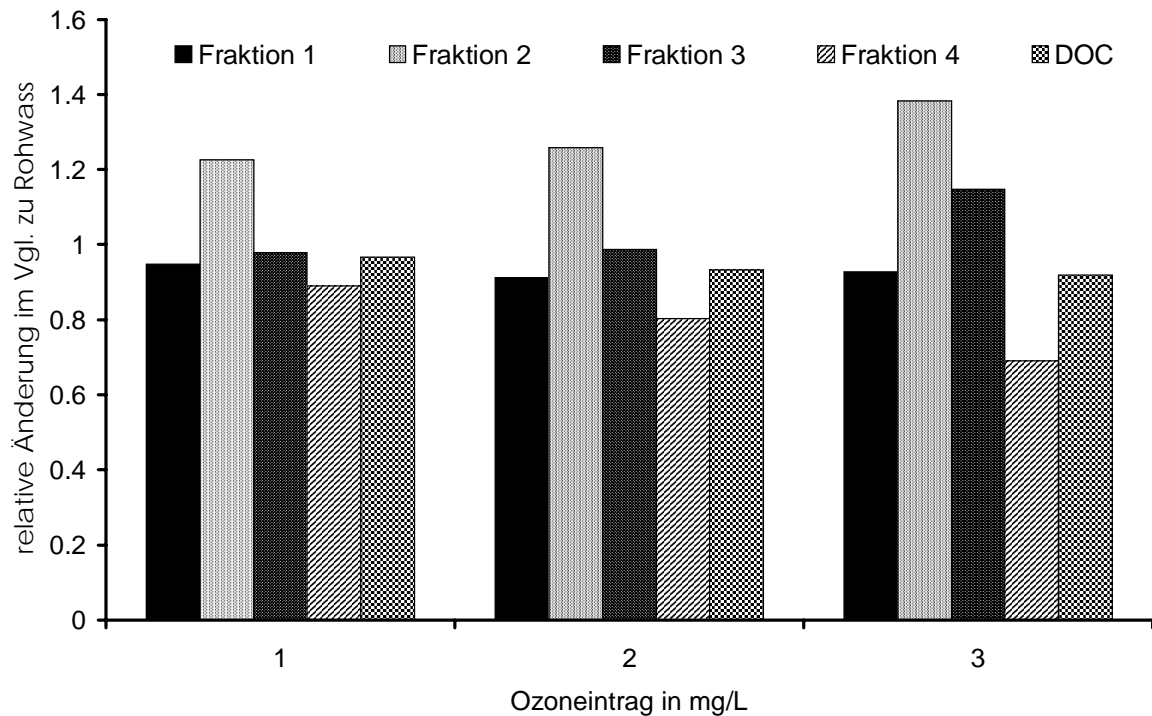


Abbildung 34. Änderung der DOC-Konzentration einzelner Fraktionen in Abhängigkeit vom Ozoneintrag.

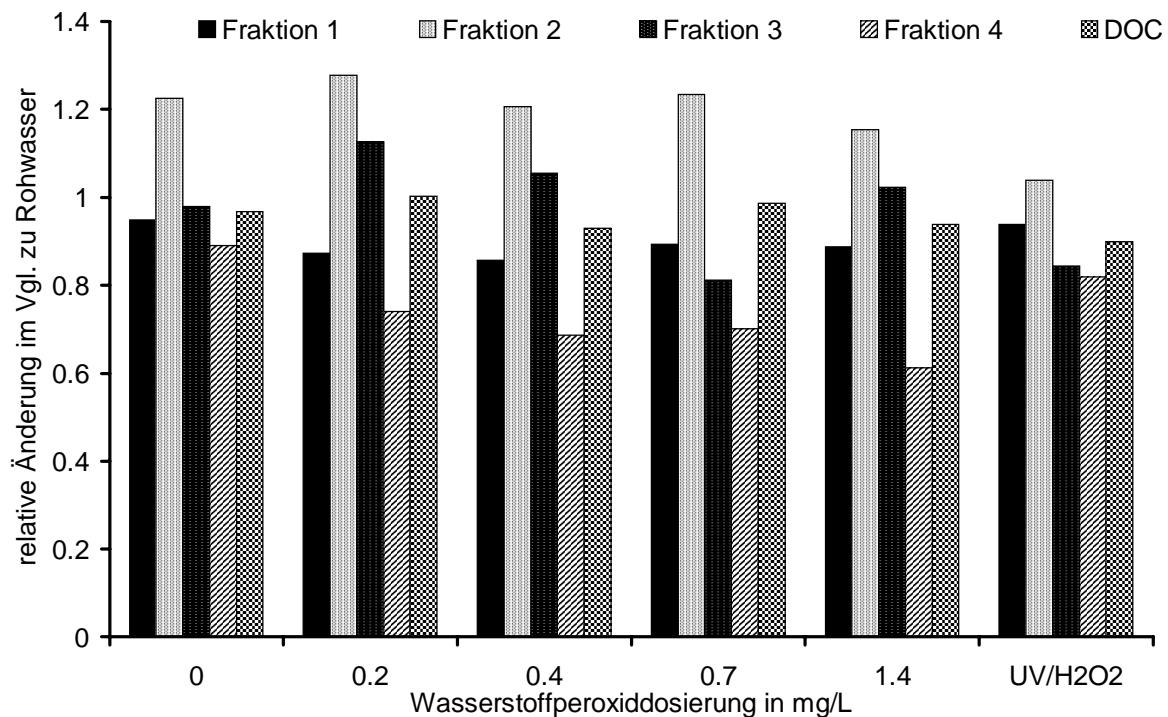


Abbildung 35. Änderung der DOC-Konzentration einzelner Fraktionen in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxid dosierung beim Peroxonverfahren (Ozoneintrag 2 mg/L) im Vergleich zu Rohwasser (entspricht 1,0).

Neben der DOC-Konzentration läßt sich der SAK-Wert (aufgenommen bei einer Wellenlänge von 254 nm) gut für die Verfolgung der Oxidation verwenden, da er ein Maß für die Anzahl von Doppelbindungen und aromatischen Strukturen darstellt und somit teilweise Korrelationen mit der Bildung von DNP bestehen.

Die Änderungen der Gesamt-SAK-Werte waren identisch mit der Veränderung der SAK-Werte der Fraktion 1 (Abbildung 36). Die Verringerung des SAK-Wertes der Fraktion 2 fiel in allen Proben geringer aus als die des Gesamt-SAK-Wertes, die von Fraktion 3 höher. Insgesamt trat die maximale Verringerung des SAK-Wertes bei Dosierungen im Bereich 0,2 mg/L - 0,4 mg/L Wasserstoffperoxid auf. Die Verringerungen waren beim Peroxonverfahren jedoch stets größer als bei der reinen Ozonung. Beim SAK-Wert waren sehr viel stärkere Veränderungen zu erkennen als bei Betrachtung der DOC-Konzentrationen. Der Abbau von Strukturen, die den SAK beeinflussen, ist im Wasserstoffperoxid/UV-Prozeß deutlich geringer als bei der Oxidation mit Ozon.

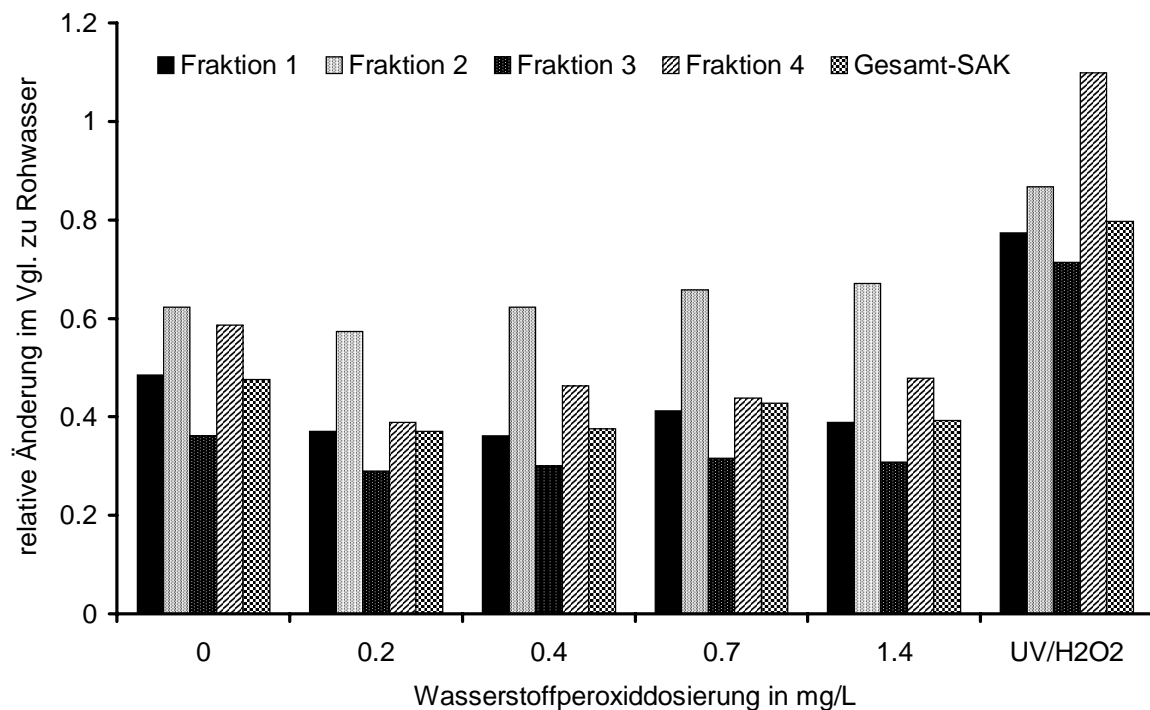


Abbildung 36. Veränderung des SAK-Wertes bei 254 nm Wellenlänge durch das Peroxonverfahren (Ozoneintrag 2 mg/L) bei verschiedenen Wasserstoffperoxid dosierungen im Vergleich zu Rohwasser (entspricht 1,0)

Abbau von Mikroverunreinigungen

Untersucht wurde der Abbau von Diuron und Atrazin, das vor der Oxidation dotiert wurde. Als Eingangskonzentration wurde eine Diuron- und Atrazinkonzentration von 1 µg/L gewählt.

Tabelle 13 zeigt den Abbau der untersuchten Mikroverunreinigungen nach der Ozonung und dem Peroxonverfahren.

Tabelle 13. Abbau von Diuron und Atrazin mit verschiedenen Oxidationsverfahren.

	Ozoneintrag in mg/L	Wasserstoff peroxid in mg/L	Startkonz. Diuron in µg/L	Startkonz. Atrazin in µg/L	Endkonz. Diuron in µg/L	Endkonz. Atrazin in µg/L
Ozon	2	0	1,6	1,0	<0,06	0,2
Peroxon	2	0,7	1,8	1,0	<0,06	0,2

Zur Kontrolle wurden jeweils vor der Oxidation Blindproben entnommen und die Startkonzentration ermittelt. Bei Diuron lag die Startkonzentration bei durchschnittlich 1,7 µg/L, bei Atrazin bei 1 µg/L. Nach der Oxidation wurden mit beiden Verfahren nahezu identische Verringerungen der Konzentration bewirkt. Die Diuronkonzentration lag unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,06 µg/L, die Atrazinkonzentration bei 0,2 µg/L. Somit ist kein Vorteil bei der Anwendung des Peroxonverfahrens gegenüber der Ozonung bei Betrachtung der Primärsubstanzen feststellbar, möglicherweise könnten jedoch Unterschiede bei Betrachtung der entstandenen Metaboliten gefunden werden. Diese waren jedoch nicht Untersuchungsgegenstand.

Oxidationsmittelverbrauch und Summenparameter

Tabelle 14 gibt die Konzentrationen von Ozon und Wasserstoffperoxid nach einer Reaktionszeit von 10 min wieder. Ozon und Wasserstoffperoxid waren dabei gleichzeitig vorhanden. Die ist auf den niederen pH-Wert zurückzuführen. Die Reaktion des Ozons mit Wasserstoffperoxid zu OH-Radikalen setzt die Anwesenheit einer ausreichenden Menge des HO₂⁻-Anions voraus. Da dies bei pH-Werten kleiner 7 nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegt, reagiert Ozon nur sehr langsam mit Wasserstoffperoxid.

Tabelle 14. Verbrauch an Oxidationsmittel bei der Ozonung und beim Peroxonverfahren nach 10 min Reaktionszeit.

Datum	Beschr.	Ozoneintrag in mg/L	H ₂ O ₂ -Dosis in mg/L	Rest-Ozon in mg/L	Rest-H ₂ O ₂ * in mg/L	pH-Wert
1.7.98	Rohwasser			0	0	6.4
1.7.98	Ozonung	2,0	0	0,83	0	6.8
2.7.98	Rohwasser			0	0	6.8
2.7.98	Peroxon	2,0	0,7	0,16	0.5/0,53	6.9
2.7.98	Peroxon	3,5	0,7	1	0.2/0,16/ 0,23	6.8

* Mehrfachbestimmungen mit Titanreagenz (Kursive Werte: Bestimmung mit DPD-Methode.)

Tabelle 15 zeigt, daß weder die Ozonung noch das Peroxonverfahren den TOC-Wert verändern. Verringert hingegen wird der SAK-Wert, und zwar stärker beim Peroxonverfahren als bei der Ozonung. Das THM-Bildungspotential (THMBP) erfährt jedoch durch die

Tabelle 15. Veränderung von Summenparametern nach der Oxidation mit Ozon und Peroxon

Datum	Ozoneintrag in mg/L	H ₂ O ₂ -Dosis in mg/L	TOC in mg/L	SAK in 1/m	THM* in µg/L	THMBP** in µg/L
Rohw. 1.7.98	0	0	1,6	4,3	13,1	63
Ozonung 1.7.98	2,0	0	1,7	2,2	5,3	35
Rohw. 2.7.98	0	0	1,7	4,0	n.b.	99
Peroxon 2.7.98	2,0	0,7	1,6	1,0	10.8	67

* Chlorungsmethode: Chlordosis optimiert, so daß eine Restchlorkonzentration von 0,1 mg/L nach 30 min erreicht wird

** Chlorung nach Kapitel 2.2

Ozonung die stärkste Verringerung.

6 Zusammenfassung

Spurenstoffe

Im Rahmen dieses Projektes wurden mehrere Versuchsreihen im Labor- und kleintechnischen Maßstab zum Abbau von Diuron und EDTA durchgeführt. Erweiterte Oxidationsverfahren führten zu einem beschleunigten Abbau dieser Substanzen in der Laboranlage. Dies läßt sich jedoch im wesentlichen auf eine Erhöhung des Stofftransportes von Ozon zurückführen. Wurde hingegen konsequent auf Einhaltung von gleichen Energiemengen für die Oxidation geachtet, so wurden beim Peroxon-Verfahren nahezu identische Abbaugrade wie bei der Ozonung erreicht. Beim Ozon/UV-Verfahren und Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren waren die Abbaugrade geringer als bei der Ozonung oder dem Peroxon-Verfahren. Diese Tendenz zeigte sich auch in den kleintechnischen Meßreihen mit Ruhrwasser und den realen Spurenstoffkonzentrationen des Rohwassers. Auch hier wurden beim Peroxon-Verfahren vergleichbare Abbaugrade wie bei der Ozonung ermittelt. Das Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren und Ozon/UV-Verfahren führten zu geringeren Abbaugraden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Spurenstoffe untersucht, die eine gute Abbaubarkeit bei der Ozonung aufwiesen. Untersuchungen mit Substanzen, die mit Ozon sehr langsam reagieren, hätten wahrscheinlich verbesserte Abbaugrade nach der Anwendung von AOP bewirkt.

Desinfektionsnebenprodukte

Die größte Verminderung von Prekursoren für Desinfektionsnebenprodukte wird den Ergebnissen zufolge durch die Ozonung erreicht. Zunehmende Wasserstoffperoxiddosen beim Peroxon-Verfahren führen zu einer Bevorzugung der radikalischen Reaktionswege und zu einer Zunahme des DNP-Bildungspotentials. Daraus kann die Schlußfolgerung getroffen werden, daß OH-Radikal-induzierte Oxidationsreaktionen weniger geeignet sind, DNP-Prekursoren zu vernichten als Ozonisierungen. Dies zeigen auch Untersuchungen zum UV/Wasserstoffperoxid-Verfahren, bei denen auch bei sehr hohen Bestrahlungszeiten beim AOX-Bildungspotential nur eine Abnahme korrespondierend zur DOC-Verringerung nachweisbar war. Beim THM-Bildungspotential traten bei kurzen Bestrahlungszeiten sogar höhere THM-Bildungspotentiale auf. Das DOC-spezifische THM- und AOX-Bildungspotential, das ein Maß für den Anteil der mit Chlor reaktionsfähigen Gruppen des DOC ist, konnte durch das UV/Wasserstoffperoxid-Verfahren nicht gesenkt werden.

Wiederverkeimungsverhalten

Nach Durchführung der AOPs zeigt sich tendenziell ein etwas geringeres Wiederverkeimungspotential als nach der Ozonung. Zumindest beim Peroxon-Verfahren, bei dem Restwasserstoffperoxidkonzentrationen unter 2 mg/L nach der Oxidation stets unterschritten wurden, ist ein Beeinflussung der Vermehrungsfaktoren durch Restwasserstoffperoxid auszuschließen. Hingegen wird beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren aufgrund von Restwasserstoffperoxid die lag-Phase verlängert und dadurch die Auswertung der Kurven und die Bestimmung der f-Werte erschwert. Beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren war ein höheres Wiederverkeimungspotential als im Rohwasser, jedoch geringere Werte als bei der Ozonung zu verzeichnen. Die Zunahme der Vermehrungsfaktoren bei allen Oxidationsverfahren führt dazu, daß eine biologische Aufbereitungsstufe notwendig wird. Hier bietet sich die Aktivkohlefiltration an, da durch die Aktivkohlefiltration auch überschüssiges Wasserstoffperoxid vernichtet wird. Bei der Aktivkohlefiltration wird nach längeren Einfahrzeiten in der Regel ein ausreichender Bewuchs mit Mikroorganismen erreicht, der zur Verringerung des AOC und des Wiederverkeimungspotentials führt. Da diese Aufbereitungsstufe bei den AOP ohnehin notwendig ist zum Abbau von Restwasserstoffperoxid, relativieren sich die Vorteile eines geringeren Wiederverkeimungspotentials nach der AOP-Behandlung im Vergleich zur Ozonung.

Teilweise wird bei Anwendung von biologischen Filtern nach der Oxidation biologisch abbaubares organisches Substrat gewünscht, um die biologische Aktivität auf dem Filter zu erhöhen. In diesem Fall ist die Ozonung den AOPs vorzuziehen.

NOM-Charakterisierung

Der DOC-Abbau bei der Wiederverkeimung läßt sich auf einen Abbau von niedermolekularen Stoffen, die hauptsächlich in Fraktion 2 und Fraktion 3 eluieren, zurückführen. Die abgebauten Stoffe weisen keine UV-Aktivität auf. Durch die Oxidation findet eine Zunahme in diesem Bereich statt. Die Zunahme der Wiederverkeimung durch die Oxidation korreliert somit sehr gut mit den Ergebnissen der DOC-Fraktionierung.

Hingegen ist eine eindeutige Zuweisung, welche Fraktionen zur DNP-Bildung beitragen, nicht möglich. In der Literatur werden häufig hochmolekulare Substanzen (Huminstoffe) als Hauptprekursoren für DNP verantwortlich gemacht. Während nach der Oxidation mit Ozon und beim Peroxon-Verfahren der Abbau von Fraktion 1, also der Abbau von überwiegend

hochmolekularen Stoffen, fast identisch ist, sind bei der DNP-Bildung deutliche Unterschiede zu erkennen. Dies gilt auch für das Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren. Auch hier findet bei längeren Bestrahlungszeiten ein deutlicher Abbau der hochmolekularen Stoffe ab. Hingegen steigt das THM-Bildungspotential zunächst an.

Vergleich der Verfahren bezüglich der Radikalausbeute bei vergleichbarem Energieeinsatz

Beim Vergleich der einzelnen Verfahren zeigte sich, daß bei den in der Trinkwasseraufbereitung herrschenden Bedingungen das Erreichen eines hohen Wasserstoffperoxidumsatzes beim Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren nur mit einem hohen Energieaufwand möglich ist. Dieses Verfahren wird durch den niedrigen Extinktionskoeffizienten von Wasserstoffperoxid limitiert. Im Gegensatz zur Abwasseraufbereitung, wo bei hohen Konzentrationen organischer Bestandteile auch hohe Konzentrationen an Wasserstoffperoxid eingesetzt werden können, können im Trinkwasserbereich aufgrund der niedrigen Konzentration organischer Bestandteile nur vergleichsweise niedrige Wasserstoffperoxidkonzentrationen vorgelegt werden. Ansonsten reagieren die gebildeten OH-Radikale vorwiegend mit Wasserstoffperoxid und werden damit, ohne eine Oxidation der NOM herbeigeführt zu haben, verbraucht. Werden jedoch niedrige Konzentrationen an Wasserstoffperoxid eingesetzt, so wird ein Großteil der erzeugten Photonen nicht absorbiert und geht damit, ohne zum Prozeß beigetragen zu haben, verloren. Eine bessere Ausnutzung der eingestrahlten Energie wird beim Ozon/UV-Verfahren aufgrund des höheren Extinktionskoeffizienten von Ozon verglichen mit Wasserstoffperoxid erzeugt. Wird ein hohes Maß an radikalischen Reaktionen angestrebt, so ist jedoch der Ozoneintrag sehr schnell durchzuführen, da ansonsten das Ozon mit NOM auf direktem Wege weiterreagiert.

Die effizienteste Art, OH-Radikale zu erzeugen, war das Peroxon-Verfahren. Hier muß jedoch, um Direktreaktionen des Ozons mit NOM gering zu halten, Wasserstoffperoxid im Überschuß zugegeben werden. Dieses Verfahren eignet sich besonders dann, wenn die direkte Wirkung des Ozons auf Wasserinhaltsstoffe erwünscht und ein zusätzlicher Abbau schwer oxidierbarer Stoffe durch OH-Radikale erreicht werden soll.

7 Literaturverweise

DVGW-Arbeitsblatt W295:

Ermittlung von Trihalogenmethanbildungspotentialen von Trink-, Schwimm- und Badebeckenwässer

Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn (1997)

DIN 38408 G 3-3

Bestimmung von Ozon mittels Indigotrisulfonat

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Beuth Verlag GmbH, Weinheim (1993)

DIN 38409 Teil 14

Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Beuth Verlag GmbH, Weinheim (1985)

DIN 38409 Teil 15

Bestimmung von Wasserstoffperoxid und seinen Addukten

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Beuth Verlag GmbH, Weinheim (1987)

Frimmel, F.H.; Jahnel, J; Hesse, S.

Characterisation of Biogenic Organic Matter (BOM)

Wat. Sci. Tech., Vol. 37, 97 - 103 (1998)

Hamsch, B., Werner, P. und Frimmel, F.H. Bakterienvermehrungsmessungen in aufbereiteten Wässern verschiedenen Ursprungs. Acta hydrochimica et hydrobiologica 20, 9-14. (1992)

Kleiser, G., Schmit, G. und Frimmel, F.H.

Verringerung des Bildungspotentials für Desinfektionsnebenprodukte - Ein Vergleich der Ozonung mit erweiterten Oxidationsverfahren
gwf Wasser/Abwasser, Nr. 6, 396 - 403 (1999)

Huber, S.A. und Frimmel, F.H.

Gelchromatographische Kohlenstoffdetektion (LC-OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe
Vom Wasser 86, 277 - 290 (1996)

8 Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

A	Absorption
c_{Ausgang}	Ausgangskonzentration Ozon
c_{Eingang}	Eingangskonzentration Ozon
d	optische Weglänge, Küvettenlänge
h	Planck'sches Wirkungsquantum
N_A	Avogadrokonstante
$N_{\text{eingetr. Ozon}}$	in die Flüssigphase pro Zeiteinheit eingetragenes Ozon
N_{verlust}	zerstörtes und in der Gasphase akkumuliertes Ozon pro Zeiteinheit
P_{HgND}	Strahlungsemissionsleistung des Quecksilberniederdruckstrahlers
t_{Bestr}	Bestrahlungszeit
v	Lichtgeschwindigkeit
V_{gas}	Gasvolumenstrom
ε	Molarer Extinktionskoeffizient
η	Wirkungsgrad
λ	Wellenlänge

Abkürzungen

μ	Wachstumsrate
BP	Bildungspotential
DNP	Desinfektionsnebenprodukte
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
f	Vermehrungsfaktor
Frak.	Fraktion
HOC	hydrophober, d.h. nicht chromatographierbarer DOC bei der LC-DOC-Analyse
Konz.	Konzentration
LC	Flüssigkeitschromatographie
MW	Mittelwert
n.a.	nicht auswertbar
n.b.	nicht bestimmt
ND	Niederdruck
NOM	natürliche organische Wasserinhaltsstoffe
nom	natürliche organische Wasserinhaltsstoffe nach der Oxidation
Rohw.	Rohwasser
SAK	spektraler Absorptionskoeffizient (hier ausschließlich bei der Wellenlänge $\lambda=254$ nm)
Stabw	Standardabweichung
Vgl.	Vergleich
WVK	Wiederverkeimung

9 Anhang

9.1 Daten zu den Laboratoriumsversuchen (Kapitel 3)

9.1.1 Abbildung 5

Probe	Zeit min	Ozondosis mg/L	DOC mg/L	DOC/DOC(0) %	Diuron- Konz. FE	Endwert/ Ausgangsw. %	Mittel- werte
Ozon							
A0	0	0.0	2.21	101.4	645	100.0	100
A1	5	2.1	1.91	87.6	404	62.6	61
A2	10	4.2	2.18	100.0	218	33.8	27
A3	15	6.3	1.36	62.4	120	18.6	12
D0	0	0.0	1.75	100.0	817	100.0	
D1	5	2.1	1.49	85.1	491	60.1	
D2	10	4.2	1.42	81.1	169	20.7	
D3	15	6.3	1.54	88.0	51.6	6.3	
Peroxon Startkonz.: 0,46 mg/L H₂O₂							
B0	0	0.0	1.76	100.0	578	100.0	100
B1	5	2.1	1.78	101.1	309	53.5	56
B2	10	4.2	1.85	105.1	101	17.5	19
B3	15	6.3	1.56	88.6	36.4	6.3	6.0
E0	0	0.0	1.61	100.0	887	100.0	
E1	5	2.1	1.43	88.8	526	59.3	
E2	10	4.2	1.28	79.5	180	20.3	
E3	15	6.3	1.19	73.9	50.9	5.7	
Ozon/UV							
C0	0	0.0	1.41	100.0	812	100.0	100
C1	5	2.1	1.16	82.3	186	22.9	17
C2	10	4.2	1.18	83.7	7.59	0.9	1
C3	15	6.3	1.3	92.2	2.19	0.3	0.13
F0	0	0.0	1.31	100.0	779	100.0	
F1	5	2.1	1.3	99.2	101	13.0	
F2	10	4.2	1.45	110.7	13.7	1.8	
F3	15	6.3	1.01	77.1	0	0.0	

Probe	Zeit	Ozondosis	DOC	DOC/DOC(0)	Diuron-Konz.	Endwert/ Ausgangsw.	Mittel- werte
	min	mg/L	mg/L	%	FE	%	
Peroxon II							
G0	0	0.0	1.5	100.0	894.7	100.0	100
G1	5	2.1	1.38	92.0	416.97	46.6	52
G2	10	4.2	1.38	92.0	94.01	10.5	16
G3	15	6.3	1.12	74.7	71.2	8.0	9
H0	0	0.0	1.27	100.0	849.3	100.0	
H1	5	2.1	1.18	92.9	499.2	58.8	
H2	10	4.2	1.13	89.0	185	21.8	
H3	15	6.3	1.17	92.1	92.7	10.9	
UV/H₂O₂							
I0	0	0.0	1.42	100.0	754.3	100.0	100
I1	5	2.1	1.4	98.6	349	46.3	58
I2	10	4.2	1.12	78.9	127.3	16.9	37
I3	15	6.3	1.06	74.6	36.22	4.8	25
K0	0	0.0	1.23	100.0	770	100.0	
K1	5	2.1	1.06	86.2	541.9	70.4	
K2	10	4.2	1.62	131.7	442.6	57.5	
K3	15	6.3	1.42	115.4	352.5	45.8	

9.1.2 Abbildung 6

Verfahren	Ozon in mg/L	H ₂ O ₂ in mg/L	Fläche HPLC	Faktor Anreicherung	Endkonz. in mg/L	Endkonz./Anfangskonz. in %
Ozon I	3.7	0	140	200	0.044	44.3
Ozon II	4.1	0	131	200	0.041	41.3
Durchschnitt Ozon	4.0	0	135	200	0.043	42.8
Peroxon H ₂ O ₂ vor	5.2	1.3	128	200	0.041	40.5
Peroxon H ₂ O ₂ nach	4.1	1.3	134	200	0.042	42.3
Peroxon H ₂ O ₂ vor	5.3	2.6	113	200	0.036	35.8
Peroxon H ₂ O ₂ nach	3.7	2.6	136	200	0.043	43.2
Peroxon H ₂ O ₂ vor	5.4	5.2	137	200	0.043	43.4
Peroxon H ₂ O ₂ nach	3.7	5.2	51	200	0.016	44.1

9.1.3 Abbildung 7

Verfahren	Diuron real		Diuron rein	EDTA rein
	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Mittelwert
Ozon	2.7%	0.6%	29%	23%
Ozon/H ₂ O ₂	2.7%	0.7%	31%	26%
Ozon/UV	5.0%	0.5%	23%	50%
H ₂ O ₂ /UV	20.4%	0.8%	38%	61%

9.1.4 Daten zu Abbildung 8

AOX			
Ozoneintr./ DOC	Mittelwerte in µg/L	Verhältnisse	Stabw.
0.50	141	0.76	0.03
1.00	146	0.78	0.08
1.50	181	0.97	0.24
Rohw.	186	1.00	0.00
THM			
0.50	55	0.81	0.01
1.00	52	0.76	0.04
1.50	48	0.70	0.04
Rohw.	68	1.00	

9.1.5 Daten zu Abbildung 9 und Abbildung 10

Ruhr: AOX-Bildungspotentiale (in µg/L)

DOC-Wert der Probe in mg/L	Rohwasser	Ozon	molare H ₂ O ₂ /Ozon-Verhältnisse			
			0.25	0.5	1	2
2.4 mg/L	163	113		183	215	163
2 mg/L	150	120	120	128	172	172
2 mg/L	149	145	106	112	165	169
2 mg/L	147	147	163	147	192	139
Mittelwert:	153					
Verhältnis:		0.86	0.74	0.93	1.22	1.06
Stabw:		0.11	0.07	0.24	0.15	0.10

Ruhr: THM-Bildungspotentiale (in µg/L)

DOC-Wert der Probe in mg/L	Rohwasser	Ozon	molare Verhältnisse H ₂ O ₂ /Ozon			
			0.25	0.5	1	2
2.4	110	77		115	117	98
2.0	29	25	29	26	27	27
2.0	57	51	52	54	64	69
2.0	58	44	49	55	62	61
Mittelwert/ Verhältnis:	64	0.80	0.91	0.96	1.05	1.02
Stabw:		0.09	0.08	0.06	0.08	0.14

Rapp-Bode-Talsperre**AOX- und THM-Bildungspotentiale**

AOX-BP			Peroxon: molares. Verhältnis			
	Rohwasser	Ozon	0.25	0.5	1	2
AOX1	386	294		299	312	381
AOX2	267	178		222		
Mittelwert/ Verhältnis	326.5	0.71		0.80	0.81	0.99
THM-BP						
THM1	121	79.2	93			120
THM2	182	123	128	166	179	
Mittelwert/ Verhältnis	151.5	0.67	0.74	0.91	0.98	0.99
Stabw:		0.02	0.05			

Bodensee: AOX-Bildungspotentiale (in µg/L) DOC 1,3 mg/L

	Rohwasser	Ozon	Peroxon: mol. Verh. H ₂ O ₂ /O ₃			
			0.25	0.5	1	2
Meßreihe 1	123	75	97	99	107	140
Meßreihe 2	159	80	93	128	121	139
Mittelwert/ Verhältnis	141	0.56	0.69	0.80	0.87	1.01
Stabw.		0.03	0.02	0.15	0.07	0.01

Bodensee: THM-Bildungspotentiale (in µg/L), DOC 1,3 mg/L

	Rohwasser	Ozon	Peroxon: mol. Verh. H ₂ O ₂ /O ₃			
			0.25	0.5	1	2
Meßreihe 1	24.8	10.7	19.1	21.5	23.6	24.3
Meßreihe 2	37.8	20.3	21.4	24.7	26.9	37.1
Mittelwert/ Verhältnis	31.3	0.48	0.67	0.65	0.71	0.98
Stabw.		0.08	0.14	0.15	0.17	0.00

Wasserstoffperoxidumsätze für Meßreihen der Abbildung 9 und Abbildung 10**Ruhr**

	Einheit	Peroxon mol. Verhältnis Wasserstoffperoxid/Ozon:			
		0.25	0.5	1	2
Ruhr 2 mg/L DOC					
Ausgangskonz. H ₂ O ₂	mg/L	0.36	0.71	1.42	2.84
Restkonz. 1 H ₂ O ₂	mg/L	0.1	0.1	0.6	1.5
Restkonz. 2 H ₂ O ₂	mg/L	0	0.2	0.6	1.8
MW(Restkonz H ₂ O ₂)	mg/L	0.05	0.15	0.6	1.65
Ruhr 2.4 mg/L DOC					
Ausgangskonz. H ₂ O ₂	mg/L	0.43	0.85	1.7	3.4
Restkonz. 1 H ₂ O ₂	mg/L		0.7	1.4	2.8
Restkonz. 2 H ₂ O ₂	mg/L	0.15	0.33	1.30	2.55
MW(Restkonz H ₂ O ₂)	mg/L	0.15	0.515	1.35	2.675

Bodensee

molares Verhältnis H₂O₂/O₃	0.25	0.5	1	2
Ausgangskonzentration	0.29	0.57	1.14	2.28
Restkonzentration 1 (DOC 1.6)	0	0	0.6	1.6
Restkonzentration 2 (DOC 1.6)	0.1	0.1	0.5	1.2
Mittelwert (Restkonzentration)	0.05	0.05	0.55	1.4

Rapp-Bode-Talsperre

molares Verhältnis H₂O₂/O₃	0.25	0.5	1	2
Ausgangskonz.	0.5	1	2	4
Restkonz. 1 (DOC 2.8)	0.2	0.68	1.3	2.8

9.1.6 Abbildung 11 – Abbildung 12

Wasserstoffperoxidumsatz

	Einfach 7,2 min	Doppelt 14,5 min
Ruhr		
Ausgangskonz.	5.6	5.6
Restkonz. 1 (DOC 2.0)	3.4	3.2
Restkonz. 2 (DOC 2.0)	3.4	3.3
MW(Restkonz)	3.4	3.25
Rapp-Bode-Talsperre		
Ausgangskonz.	5.6	
Restkonz. 1 (DOC 2.0)	5.4	
Restkonz. 2 (DOC 2.0)		
MW(Restkonz)	5.4	
Bodensee		
Ausgangskonz.	3.4	3.4
Restkonz. 1	3.2	3
Restkonz. 2	2.3	2.2
MW(Restkonz)	2.75	2.6

AOX-Konzentrationen in µg/L

Ruhr			
DOC	Rohwasser	UV/H ₂ O ₂ einfach	doppelt
2.0 mg/L	156	193	189
2.0 mg/L	138	175	186
Mittelwerte:	147	1.18	1.20
Stabw:		0.09	0.02
Rapp-Bode-Talsperre			
DOC	Rohwasser	UV/H ₂ O ₂ einfach	
2.9 mg/L	386	315	
2.9 mg/L	267	343	
Mittelwerte:	327	0.85	
Stabw:		0.06	
Bodensee			
DOC	Rohwasser	UV/H ₂ O ₂ einfach	doppelt
1.3 mg/L	159	150	154
1.3 mg/L	161	206	201
Mittelwerte:	160	1.12	1.11
Stabw:		0.25	0.21

9.1.8 Abbildung 14

Wasserstoffperoxidumsätze und DOC-Konzentrationen wie in Abbildung 9/Abbildung 10

Vermehrungsfaktoren Ruhr

Versuch	Rohwasser	Ozon	Peroxon: Verhältnis Wasserstoffperoxid/Ozon			
		0	0.25	0.5	1	2
Ruhr I 2,4 mg/L DOC	29			39	26	32
Ruhr I 2,4 mg/L DOC	22	58	57	42	49	29
Ruhr I 2,4 mg/L DOC	40	64		42	58	46
Ruhr II 2,0 mg/L DOC	18	40	41	33	19	23
Ruhr II 2,0 mg/L DOC	18	40				
Mittelwert aus: Oxydierte Probe/Rohwasser		2.2	2.5	1.5	1.4	1.2
Standardabweichung:		0.43	0.20	0.41	0.59	0.10

9.1.9 Abbildung 15

Ruhr: f-Werte bei verschiedenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen

	nur ozont	0.2 mg/L H ₂ O ₂	1 mg/L H ₂ O ₂	2 mg/L H ₂ O ₂
Probe1	50.5		49.5	37.6
Probe2			55.8	30,3
Probe3	34.8	35.4		40.9
Probe4	53.6	47.2		41.9
Probe5	44.5			51.8
Mittelwert	45.8	41.3	52.6	40.5
Stabw	7.2	5.9	3.2	11.3
Verhältnis bez. auf Rohw.	2.2	1.9	2.5	1.9
Stabw(Verhältnis)	0.3	0.3	0.1	0.6

9.1.10 Abbildung 19

Wasserstoffperoxidumsätze identisch mit Abbildung 9, DOC-Konzentration 2 mg/L

Ruhr: LC-DOC-Auswertung

	mol. Verhältnis O ₃ /H ₂ O ₂	DOC Fraktion 1 in mg/L	Fraktion 2 in mg/L	Fraktion 3 in mg/L	Fraktion 4 in mg/L	DOC-Ges in mg/L
Original		1.08	0.10	0.39	0.48	2.31
Ozon		0.92	0.22	0.57	0.53	2.87
Peroxon	2/1	0.83	0.19	0.35	0.37	2.40
Peroxon	1/1	0.91	0.17	0.30	0.27	2.53
Peroxon	1/2	0.97	0.16	0.32	0.39	2.65
	mol. Verhältnis O ₃ /H ₂ O ₂	SAK Fraktion 1 in 1/m	Fraktion 2 in 1/m	Fraktion 3 in 1/m	Fraktion 4 in 1/m	SAK-Ges in 1/m
Original		6.8	0.6	2.5	2.1	15.6
Ozon		3.9	0.4	0.9	1.5	7.1
Peroxon	2/1	3.9	0.5	0.9	1.4	8.1
Peroxon	1/1	3.5	0.6	0.9	1.6	8.9
Peroxon	1/2	3.3	0.6	1.0	1.7	8.4

9.1.11 Abbildung 20

Wasserstoffperoxidumsätze identisch mit Abbildung 9,

DOC-Konzentration Ruhr 2 mg/L, SAK-Werte in 1/m

Verhältnis H ₂ O ₂ /O ₃	0	0.25	0.5	1	2	Rohwasser
Absorption	0.084	0.033	0.068	0.056	0.054	0.256
SAK-254(1)	1.68	0.66	1.36	1.12	1.08	5.12
Absorption	0.128	0.117	0.139	0.142	0.144	0.239
SAK-254(2)	2.56	2.34	2.78	2.84	2.88	4.78
Absorption	0.126	0.114	0.116	0.124	0.126	0.28
SAK-254(3)	2.52	2.28	2.32	2.48	2.52	5.6
SAK/SAK(Rohw)	0.44	0.34	0.42	0.42	0.42	
Stabw.	0.10	0.19	0.16	0.19	0.20	

Bodensee

Mol. Verh. H ₂ O ₂ /O ₃	0	0.25	0.5	1	2	Rohwasser
Absorption	0.0277	0.0311	0.067	0.073	0.075	0.145
SAK-254(1)	0.6	0.73	1.34	1.46	1.5	2.9
Absorption	0.03	0.032	0.039	0.056	0.05	0.128
SAK-254(2)	0.6	0.64	0.78	1.12	1	2.56
SAK/SAK(Rohw)	0.22	0.25	0.39	0.47	0.46	
Stabw.	0.02	0.001	0.111	0.047	0.089	

9.2 Ergebnisse der kleintechnischen Versuchsreihen

9.2.1 Abbildung 23 – Abbildung 27

August 97

Diuron											
Probennr.		eingetr. Ozon mg/L	dos. H ₂ O ₂ mg/L	Rest-Ozon mg/L	Rest H ₂ O ₂ mg/L	Δ H ₂ O ₂ /dos.H ₂ O ₂	Δ O ₃ /dos.O ₃	Rest-Diuron μ g/L	Δ Diuron/Diuron _{Blind}	Diuron _{Blind} μ g/L	
050897_2		3.5		0			1	< 0.02	0.643	0.056	
050897_3		2.9		0.0053			0.998	< 0.02	0.643	0.056	
050897_6		1		0			1	0.045	0.196	0.056	
060897_2		3.5	1.26	0	0.31	0.754	1	< 0.02	0.643	0.056	
060897_3		1	0.35	0	0.09	0.743	1	0.046	0.179	0.056	
060897_5	UV		7		6.31	0.099		< 0.02	0.714	0.07	
070897_2		2/1.6	0.63	k.A.	0.283	0.551		< 0.02	0.714	0.07	
070897_3	UV							< 0.02	0.714	0.07	
070897_4		1	1	0	0.418	0.582	1	0.074	-0.057	0.07	
070897_5		1	0.5	k.A.	0.012	0.976		0.081	-0.157	0.07	
EDTA											
Probennr.		eingetr. Ozon mg/L	dos. H ₂ O ₂ mg/L	Rest-Ozon mg/L	Rest H ₂ O ₂ mg/L	Δ H ₂ O ₂ /dos.H ₂ O ₂	Δ O ₃ /dos.O ₃	Rest-EDTA μ g/L	NTA μ g/L	Δ EDTA/EDTA _{Blind}	EDTA _{Blind}
120897_2		3.5		0.1			0.971	49.4	2.9	0.554	110.8
120897_3		2.9		< 0.1				53.6	3.4	0.516	110.8
120897_4		1		k.A.				95.9	2.7	0.134	110.8
120897_5		7		1.22			0.826	24.2	2.4	0.782	110.8
120897_6	UV							118.7	2.4	-0.071	110.8
130897_2		3.5	1.26	0	0.2	0.841	1	37.4	9.7	0.662	110.8
130897_3		1	1	0	0.4	0.600	1	70.8	5.7	0.361	110.8
130897_4		1	0.5	0	0.2	0.600	1	87.2	3.7	0.213	110.8
130897_5		1.95/1.45	0.63	0	0.15	0.762		46.1	5.3	0.584	110.8

Probennr.		eingetr. Ozon	dos. H ₂ O ₂	Rest-Ozon	Rest H ₂ O ₂	Δ H ₂ O ₂ /dos.H ₂ O ₂	Δ O ₃ /dos.O ₃	Rest-EDTA	NTA	Δ EDTA/EDTA _{Blind}	EDTA _{Blind}
130897_6		0.6/0.4	0.3	0	0.1	0.667		98.5	3.8	0.111	110.8
140897_1		1	0.35	0	0.1	0.714		78.7	4.5	0.290	110.8
140897_2	UV		7		6.27	0.104		69.5	6.4	0.373	110.8
140897_4		2		k.A.				86.3	3.2	0.333	129.4
140897_5		2	0.8	k.A.		1.000		82.7	6.6	0.361	129.4
140897_6		1.1/0.9	0.8	k.A.	0.4	0.500		87.1	5.9	0.327	129.4

Februar 98

Versuch	eingetr. O ₃ mg/l	H ₂ O ₂ mg/l	UV	O ₃ in Säule mg/l	Rest O ₃ mg/l	Rest H ₂ O ₂ mg/l	Diuron ng/l	Diuron abbau %	Blindprobe Diuron ng/l	EDTA µg/l	EDTA Abbau %	Blindprobe EDTA µg/l	NTA µg/l
030298_1									132			74	2.5
030298_2	1.0				0.09		48	63.64		51.0	31.08		3.5
030298_3	2.0				0.41		21	84.09		32.2	56.49		2.9
030298_4	1.6				0.29		35	73.48		40.3	45.54		2.9
030298_5	1.6		klein		0.02		33	75.00		40.0	45.95		3.3
030298_6	4.0				1.08		< 20	84.85		19.5	73.65		3.1
040298_1		1.00				1.00			164			103.3	3.7
040298_2	1.0	1.00			0	0.98	82	50.00		60.6	41.34		8.9
040298_3	2.0	1.00			0.01	0.71	30	81.71		49.5	52.08		9.0

Versuch	eingetr. O ₃ mg/l	H ₂ O ₂ mg/l	UV	O ₃ in Säule mg/l	Rest O ₃ mg/l	Rest H ₂ O ₂ mg/l	Diuron ng/l	Diuron abbau %	Blindprobe Diuron ng/l	EDTA µg/l	EDTA Abbau %	Blindprobe EDTA µg/l	NTA µg/l	
040298_5	1.5	0.53	groß		0	0.52	44	73.17		40.6	60.70		2.6	
040298_6	2.0	0.72				0.17	0.73	33	79.88		38.3	62.92		8.6
040298_7	1.0	0.35				0	0.36	99	39.63		69.5	32.72		4.1
050298_1		4.00					3.14	58	64.63		50.2	51.40		9.4
050298_2	1.0	0.36		1.0		0.07	0.43	37	77.44		41.2	60.12		5.2
050298_3										188			84.3	3.6
050298_4	0.5	0.30		0.5		0	0.27	93	50.53		57.9	31.32		3.8
060298_1	2.0	0.15				0.31	0.20	35	81.38		50.7	39.86		3.7

9.1.2 Abbildung 28 – Abbildung 29

Versuchsnr.	eingetr O ₃ mg/L	H ₂ O ₂ mg/L	UV	SAK in 1/m	SAK/ SAK ₀	THMges µg/L	THM/ THM ₀	AOX	AOX/ AOX ₀ µg/L	DOC mg/L	HOC mg/L	Fraktion 1 mg/L	Fraktion 2 mg/L	Fraktion 3 mg/L	Fraktion 4 mg/L	Fraktion 5 mg/L
090298_1	2.0	0.15		3.0	48%	18.2	48%	n.b.	n.b.	2.61	0.19	0.99	0.16	0.40	0.78	0.09
090298_2	1.0/1.0	0.36		3.5	56%	28.5	74%	114.1	54%	2.71	0.20	1.02	0.14	0.36	0.87	0.11
090298_3	0.5/0.5	0.18		3.84	62%	30.9	81%	143.5	67%	2.58	0.18	0.96	0.14	0.38	0.82	0.09
100298_2	2.0	1.0		3.94	64%	22.8	59%	139.9	66%	2.65	0.06	1.07	0.18	0.39	0.85	0.12
100298_3	1.0	1.0		4.4	71%	10.5	27%	92.2	43%	2.91	0.18	1.06	0.22	0.44	0.86	0.14
100298_4	1.0	0.5		4.2	68%	20.4	53%	136.2	64%	2.73	0.13	1.06	0.15	0.45	0.84	0.11
100298_5	1.5	0.5		3.6	58%	33.1	86%	154.5	73%	2.73	0.27	0.95	0.18	0.36	0.82	0.14
100298_6	1.0	0.35		4	65%	31.1	81%	158.3	74%	2.52	0.05	0.95	0.18	0.39	0.86	0.09
100298_7	2.0	0.7		3.1	50%	75.4	197%	158.3	74%	2.58	0.13	1.01	0.15	0.35	0.84	0.11
100298_8	1.0	0		4.3	69%	38.8	101%	125.1	59%	2.71	0.14	1.04	0.13	0.41	0.89	0.09
110298_1	2.0	0		3.7	60%	35.8	93%	147	69%	2.68	0.04	1.05	0.15	0.41	0.92	0.12
110298_2	4.0	0		2.6	42%	32.4	85%	110.5	52%	2.81	0.34	1.01	0.18	0.40	0.76	0.11
110298_3	1.5	0		4.4	71%	38.8	101%	125.1	59%	2.75	0.29	1.05	0.14	0.42	0.67	0.16
110298_4	1.5	0	klein	4.1	66%	37.8	99%	169.2	79%	2.73	0.32	1.04	0.16	0.41	0.65	0.15
110298_5	0	4.0	groß	4.6	74%	35.9	94%	213.3	100%	2.56	0.13	0.91	0.15	0.42	0.84	0.12
Rohwasser				6.2	100%	38.3	100%	213	100%	3.13	0.76	0.95	0.15	0.52	0.61	0.13

9.1.3 Abbildung 30 – Abbildung 33

Einfluß der Wasserstoffperoxiddosierung auf NOM-Fractionen von Bodenseewasser (Oktober 1997)

NOM-Bestandteile dargestellt als Verhältnisse zu mikrogeseibtem Rohwasser. Einzeldaten siehe unten.

Verh.	Frakt.	Frakt.	MW	Stabw	Frakt.	Frakt.	MW	Stabw	Frakt.	Frakt.	MW	Stabw	f-Wert
H ₂ O ₂ /O ₃	1 (a)	1(b)	Frakt.	Fr. 1	2 (a)	2 (b)	Frakt.	Fr. 2	3 (a)	3 (b)	Frakt.	Fr. 3	
			1				2				3		
0	0.90	0.99	0.95	0.06	1.45	1.33	1.39	0.08	1.93	1.92	1.93	0.01	2.42
0.25	0.91	0.91	0.91	0.00	1.45	1.25	1.35	0.14	2.06	1.62	1.84	0.31	1.40
0.33	0.90	0.96	0.93	0.04	1.36	1.33	1.35	0.02	1.80	1.31	1.56	0.35	2.30
0.5	0.87	0.86	0.87	0.01	1.36	1.17	1.27	0.13	1.73	1.54	1.64	0.13	1.74
1	0.90	1.01	0.96	0.08	1.27	1.25	1.26	0.01	2.46	1.38	1.92	0.76	0.89
H ₂ O ₂ /UV	0.91	1.01	0.96	0.07	1.09	1.08	1.09	0.01	2.40	1.46	1.93	0.66	

Abbildung 15: Experimentdaten 1. Versuchsreihe (Konzentrationsangaben in mg/L)

Versuchsnr.	LC-DOC-Nr.	Ozon	H ₂ O ₂	Rest-H ₂ O ₂	DOC Frak. 1	DOC Frak. 2	DOC Frak. 3	μ	f
141097_2	1925	1.2	0	0	0.69	0.16	0.29	0.17	41
141097_7	1926	1.2	0.9	0.53	0.69	0.14	0.37	0.07	15
141097_12	1927	1.2	0.45	0.41	0.67	0.15	0.26	0.1	30
141097_17	1928	1.2	0.23		0.7	0.16	0.31	0.27	24
141097_22	1929	1.2	0.31		0.69	0.15	0.27	0.2	39
141097_23	1930	1	0	0	0.7	0.14	0.22		
151097_1	1931	1,0+ UV	0	0	0.69	0.16	0.29		
151097_2	1932	1.2	0,1 (nach Ozonung)		0.7	0.14	0.59		
151097_5	1933	0,5/0, 5	0.22	0	0.68	0.15	0.3		
151097_7	1934	0	UV 2,4		0.7	0.12	0.36		
151097_8	1935	0	0		0.77	0.11	0.15	0.43	17

Experimentdaten 2. Versuchsreihe (Konzentrationsangaben in mg/L)

LC-DOC-Nr.	Ozon	H ₂ O ₂	Rest-H ₂ O ₂	DOC Frak. 1	DOC Frak. 2	DOC Frak. 3
2147	0,6/0,5	0.22	0.19	0.71	0.17	0.28
2148	0	2.4	2.71	0.84	0.11	0.21
2149	0	UV 2,4	2.12	0.75	0.13	0.19
2150	UV 1,0	0		0.68	0.14	0.16
2151	1.2	0		0.73	0.16	0.25
2152	1.2	0.87	0.45	0.75	0.15	0.18
2153	1.2	0.44	0.17	0.64	0.14	0.20
2154	1.2	0.22	0.05	0.67	0.15	0.21
2155	1.2	0.33	0.28	0.71	0.16	0.17
2156	0	0		0.74	0.12	0.13
2158	1.0	0		0.69	0.17	0.18
2159	1.2	Ende 0,1	0.098	0.69	0.16	0.18
2160	0,6/0,5	0.22		0.69	0.16	0.18

NOM-Charakterisierung (Meßreihe Frühjahr 1998)

Versuchsnummer	eingetr. Ozon mg/L	H ₂ O ₂ - Dosierung mg/L	AOX- BP µg/L	CHCl ₃ µg/L	CHBrCl ₂ µg/L	THM- BP µg/L	interne Nummer	DOC (Fr.1) mg/L	DOC (Fr.2) mg/L	DOC (Fr.3) mg/L	DOC (Fr.4) mg/L	DOC mg/L
260598_2	1.3	1.8	55	30	2.7	32.0	3797	0.73	0.14	0.20	0.15	1.30
260598_3	1.3	0	86	24	1.7	25.2	3944	0.61	0.16	0.34	0.13	1.56
260598_4	1.3	0.9	40	25	2.4	26.8	3799	0.69	0.15	0.14	0.06	1.19
260598_5	1.3	0.45	79	29	2.5	30.8	3800	0.75	0.12	0.18	0.25	1.34
260598_6	1.3	0.23	59	29	2.4	30.8	3801	0.71	0.14	0.15	0.08	1.19
030698_1	0	2.6	123	48	3.1	50.3	3937	0.64	0.08	0.36	0.13	1.65
030698_2	4.8	0	51	21	1.5	22.1	3943	0.51	0.18	0.28	0.12	1.58
030698_3	2.4	0	42	22	2.1	23.5	3798	0.55	0.16	0.19	0.22	1.32
030698_5	0.5	0	75	24	2.5	25.8	3945	0.57	0.13	0.29	0.28	1.38
030698_7	1.3	0.9	55	35	2.7	37.0	3946	0.63	0.13	0.27	0.33	1.35
Rohwasser				31	2.6	32.9	3829	0.79	0.07	0.17	0.16	1.30

9.1.4 Abbildung 34 – Abbildung 36

NOM-Charakterisierung

Versuchsbezeichnung	Nr.	eingetr. O3 in mg/L	H2O2-Dosis in mg/L	UV in Watt	DOC					Bypaß in mg/L	SAK				
					Fraktion 1 in mg/L	Fraktion 2 in mg/L	Fraktion 3 in mg/L	Fraktion 4 in mg/L	Fraktion 5 in mg/L		Fraktion 1 in 1/m	Fraktion 2 in 1/m	Fraktion 3 in 1/m	Fraktion 4 in 1/m	Bypaß in 1/m
Rohw.	4155				0.77	0.24	0.42	0.39	0.02	2.04	4.49	0.87	1.64	1.24	10.71
300698_1	4150	1.0	0.0		0.73	0.30	0.41	0.35	0.02	1.98	1.88	0.56	0.51	0.55	4.57
300698_2	4161	2.0	0.0		0.70	0.30	0.41	0.31	0.02	1.90	2.18	0.54	0.59	0.73	4.57
300698_3	4148	3.0	0.0		0.71	0.33	0.48	0.27	-	1.88	1.66	0.47	0.46	0.47	3.84
010798_1	4158	2.0	1.4		0.68	0.28	0.43	0.24	0.02	1.92	1.74	0.59	0.51	0.59	4.20
010798_2	4149	2.0	0.7		0.68	0.30	0.34	0.27	0.02	1.66	1.85	0.57	0.52	0.54	4.57
010798_3	4153	2.0	0.4		0.66	0.29	0.44	0.27	0.01	1.90	1.62	0.54	0.49	0.57	4.02
010798_4	4159	2.0	0.2		0.67	0.31	0.47	0.29	0.02	2.05	1.66	0.50	0.48	0.48	3.96
020798_1	4157	1.6		1 x 15	0.69	0.29	0.35	0.30	0.01	1.82	1.94	0.60	0.51	0.59	4.02
020798_2	4162		4.0	3 x 15	0.72	0.25	0.35	0.32	0.02	1.84	3.47	0.76	1.17	1.36	8.53

Summenparameter, Desinfektionsnebenprodukte und Mikroverunreinigungen

Datum	Ozoneintrag in mg/L	H ₂ O ₂ -Dosis in mg/L	pH-Wert	TOC in mg/L	SAK in 1/m	THM in µg/L	THMBP in µg/L	Atrazin in µg/L	Diuron in µg/L	Atrazin(Blind) in µg/L	Diuron(Blind) in µg/L
Rohw. 1.7.98	0	0	6.4	1.6	4.3	13.1	63.5				
1.7.98	2	0	6.8	1.7	2.2	5.3	35.2	0.2	<0.06	0.97	1.57
Rohw. 2.7.98	0	0	6.8	1.7	4	n.b.	99.9				
2.7.98	2	0.7	6.9	1.6	1	10.8	67.35	0.23	<0.06	0.98	1.79
2.7.98	3.5	0.7	6.8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				