

Gefördert durch:



ZUKUNFTSFÄHIGE OXIDATIONSVERFAHREN ZUR SICHERUNG DER TRINKWASSERQUALITÄT

Nadine Staben, Anil Gaba , Andreas Nahrstedt, Holger Lutze

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH

Moritzstr. 26

45476 Mülheim an der Ruhr

<http://www.iww-online.de>

1 Einleitung

1.1 Oxidative Prozesse in der Wasseraufbereitung

Oxidationsverfahren werden seit über 100 Jahren in der Trinkwasseraufbereitung angewendet. In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts war das primäre Ziel die Desinfektion, später kamen andere Zielstellungen hinzu, wie die Beseitigung von Geruch, Geschmack und Färbung. Seit einiger Zeit gewinnen oxidative Verfahren in der Debatte um den Abbau von unerwünschten organischen Spurenstoffen im Trinkwasser zunehmend an Bedeutung (von Gunten, 2013).

Aufgrund der wachsenden Erkenntnisse über die Bildung gesundheitsschädlicher chlororganischer Verbindungen beim Einsatz von Chlor werden sowohl in Deutschland als auch in anderen europäischen Ländern seit den 70er Jahren zunehmend ozonbasierte Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung verwendet, wobei sich der Einsatz von Chlor dann ausschließlich auf die Desinfektion am Ende der Trinkwasseraufbereitungskette beschränkt.

Zur Oxidation in der Trinkwasseraufbereitung werden Ozon, Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat und Sauerstoff eingesetzt. Darunter weist Ozon die höchste Oxidationskraft auf. Die Oxidationsreaktionen der übrigen Oxidationsmittel mit organischen Wasserinhaltsstoffen verlaufen bei typischen Bedingungen der Trinkwasseraufbereitung in der Regel sehr langsam, weshalb sich die Oxidation bei den großtechnisch realisierten Verweilzeiten in der Regel auf die rasch reagierenden anorganischen Wasserinhaltsstoffe (wie z.B. zweiwertige Eisen- oder Manganionen) und wenige sehr leicht oxidierbare organische Substanzen beschränkt (Frimmel et al., 2000). Die Ozonung stellt hingegen eine effektive Barriere gegenüber vielen Wasserinhaltsstoffen dar, die auf Basis von trinkwasserhygienischen Kenntnissen oder der Vorsorge hierzu entfernt werden müssen. Zum einen reagiert Ozon rasch mit einer Vielzahl von Wasserinhaltsstoffen, zum anderen bilden sich in ozonbasierten Prozessen hochreaktive Hydroxylradikale ($\cdot\text{OH}$) die zu einem Abbau von organischen Spurenstoffe beitragen können, die eine geringe Reaktivität gegenüber Ozon aufweisen (Advanced Oxidation Process, AOP). $\cdot\text{OH}$ werden in der konventionellen Ozonung durch die Reaktion von Ozon mit gelöstem organischem Material gebildet (von Sonntag und von Gunten, 2012). Dieser Vorgang kann durch Zugabe von H_2O_2 beschleunigt werden (von Sonntag und von Gunten, 2012).

Durch die starke Desinfektionswirkung des Ozons sowie die Möglichkeit, organische Spurenstoffe zu oxidieren, ist die Ozonung auch bei den zukünftig zu erwartenden höheren Anforderungen an die Trinkwasseraufbereitung bedingt durch veränderliche Rohwasserqualitäten mit bspw. in Niedrigwasserzeiten erhöhten Spurenstoffgehalten (s. Kap. 1.2) ein wichtiges Aufbereitungsverfahren, besonders bei der Behandlung von Oberflächenwasser. Aus diesem Grund soll im Folgenden auf die Möglichkeiten und Grenzen von ozon-basierten Oxidationsverfahren bei der Trinkwasseraufbereitung sowie mögliche Verfahrensoptimierungen bzw. technische Alternativen durch AOP-Prozesse zur Sicherung der Wasserqualität auch unter zukünftigen Randbedingungen, wie z.B. klimatisch bedingten Veränderungen der Rohwasserqualität eingegangen werden.

1.2 Herausforderungen und Entwicklungsbedarf

1.2.1. Veränderliche Rohwasserqualitäten

Historische Wetterdaten belegen für viele Regionen Deutschlands eine aktuelle Zunahme von sommerlichen Trocken- und Hitzeperioden. Legt man die derzeit verfügbaren Klimaprognosen zugrunde, ist mit einer weiteren Zunahme von Extremereignissen wie Starkniederschlägen oder Hitze- und Trockenperioden in Deutschland zu rechnen (UBA, 2005).

Mit länger andauernden Trockenperioden gehen bei vielen Oberflächengewässern Niedrigwasserstände einher, die aufgrund fehlender Verdünnungseffekte bei gleichbleibenden punktuellen Einträgen (z. B. aus Kläranlagenabläufen) zu Konzentrationserhöhungen diverser Wasserinhaltsstoffe führen können. Diese zeitlich begrenzten Veränderungen der Wasserbeschaffenheit stellen eine Herausforderung für die Trinkwasseraufbereitung aus Oberflächengewässern dar. Besonders für schwer abbaubare Spurenstoffe, wie z. B. Röntgenkontrastmittel oder diverse Industriechemikalien ist in diesen Situationen die Eliminationsleistung im Rahmen der Aufbereitung zu prüfen und unter Umständen eine Anpassung der Wasseraufbereitung vorzunehmen, um einen ausreichenden Rückhalt zu realisieren.

Bei der Elimination von organischen Spurenstoffen aus Oberflächenwasser spielen neben den Verfahren Aktivkohleadsorption und Membranfiltration auch oxidative Verfahren (besonders ozonbasierte Prozesse) eine wichtige Rolle. Die Effektivität der Spurenstoffbarrieren im Rahmen der Aufbereitung ist bei jedem Wasserversorgungsunternehmen im Hinblick auf die dort relevanten Wasserinhaltsstoffe und möglichen Konzentrationsbandbreiten zu prüfen und ggf. anzupassen. Eine Anpassung der Betriebsbedingungen der installierten Verfahrenstechnik an veränderliche Rahmenbedingungen kann in vielen Fällen eine wesentliche Verbesserung der Aufbereitungsleistung bewirken.

1.2.2. Nebeneffekte

Die Oxidation von gelösten organischen Verbindungen führt häufig zu Umsetzungsprodukten mit einer erhöhten biologischen Verfügbarkeit, wodurch sich die Konzentration des assimilierbaren organischen Kohlenstoffs (AOC) im Wasser erhöht. Um übermäßiges mikrobielles Wachstum im Verteilnetz zu vermeiden, ist die Kopplung eines ozonbasierten Verfahrens mit einer nachgeschalteten biologischen Aufbereitungsstufe zu empfehlen (von Gunten, 2003a). Diesen Gedanken setzen z.B. das „Mülheimer Verfahren“ bzw. das „Düsseldorfer Verfahren“ an Ruhr und Rhein mit ihrer Kombination aus Bodenpassage, Filtration/Flockung, Ozonung und biologisch arbeitender Aktivkohlefiltration um. Aufbereitungsziele von Ozonung und Aktivkohlefiltration sind neben dem Beitrag zur Desinfektion und der Entfernung von Geruchs- und Geschmacksstoffen die Oxidation und Adsorption von organischen Wasserinhaltsstoffen. Hierdurch werden niedrige AOC-Gehalte im Trinkwasser von durchschnittlich ca. 5 µg/l AOC (Donner et al., 2012) erzielt. Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens *dynaklim*¹ weisen die hohe mikrobiologische Stabilität des Trinkwassers aus dem „Mülheimer Verfahren“ auch bei erhöhten Wassertemperaturen, wie diese zum Beispiel besonders unter versiegelten Flächen in sommerlichen Hitzeperioden bei geringen Fließgeschwindigkeiten auftreten können, nach (Grobe und Wingender, 2011).

Einer der größten Nachteile in der Ozonung ist die Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Dies sind z. B. Trihalogenmethane (THM), organisch gebundene Halogene (TOX) und Bromat (BrO_3^-). Mittels biologisch aktiver Aktivkohlefiltration können THM und TOX in gewissem Maße entfernt werden. Bromat hingegen durchbricht die meisten Barrieren der konventionellen Wasseraufbereitung und gelangt somit in das Trinkwasserverteilnetz. Daher ist die Bildung dieses als kanzerogen eingestuften Nebenproduktes generell zu vermeiden.

Der Grenzwert für Bromat ist in der TrinkwV 2013 (ebenso in Richtlinie 98/83/EG, WHO- Guidelines for Drinking-water Quality 2011, und US-EPA Drinking Water Standards) auf 10 µg/l festgelegt.

1 Dynamische Anpassung an die Auswirkungen des Klimawandels in der Emscher-Lippe-Region (Ruhrgebiet), gefördert durch das BMBF im Rahmen der KLIMZUG-Ausschreibung, Laufzeit: 2009-2014, Im Mittelpunkt stehen die möglichen Auswirkungen des prognostizierten Klimawandels auf die Verfügbarkeit und Nutzung des Wassers in der Region und die damit verbundenen Folgewirkungen auf Bevölkerung, Wirtschaft und Umwelt. (www.dynaklim.de)

Bromat bildet sich bei der Behandlung von bromidhaltigen Rohwässern mit Ozon. Die Einhaltung des Grenzwertes stellt bei der Trinkwasserozonung bezüglich der Ozondosis einen limitierenden Faktor dar. Diese Limitation wird dabei mit zunehmender Konzentration an Bromid im Rohwasser weiter verstärkt. Generell ist der Einsatz der konventionellen Ozonung ab einer Bromid-Konzentration von 50 µg/l problematisch (von Gunten, 2003b). Diese Situation ist besonders kritisch zu betrachten, wenn hohe Ozondosen eingesetzt werden müssen, z.B. zum Abbau ozonrefraktärer (= mit Ozon chemisch nur unzureichend transformierbar) Schadstoffe. Um beispielsweise das Pestizid Atrazin oder das Schmerzmittel Ibuprofen aus dem Langsandsandfiltrat der Ruhr weitgehend abzubauen (z. B. > 80 %), sind hohe Ozondosen zwischen 3 und 4 mg/l erforderlich, die zu einer sehr deutlichen Überschreitung des Grenzwertes für Bromat (10 µg/l) führen und weit über den wasserwerksüblichen Dosen liegen. In der Praxis werden zur Desinfektion des Langsandsandfiltrates der Ruhr in der Regel Ozondosen von ca. 0,5 mg/l angewendet. Hierbei lässt sich nur ein geringer Abbau der beiden genannten ozonrefraktären Substanzen von ca. 30 % erreichen. Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass der oxidative Schadstoffabbau zur Bildung von Transformationsprodukten führt, deren toxikologische Relevanz in vielen Fällen noch nicht geklärt ist. Häufig wird allerdings die biologische Verfügbarkeit dieser Transformationsprodukte verbessert, was deren Abbau in den konsekutiven biologischen Aufbereitungsprozessen begünstigt.

Die Herausforderung für eine zukunftsfähige Trinkwasserozonung liegt darin, eine ausreichend gute Oxidationsleistung auch in Bezug auf organische Spurenstoffe zu erzielen, ohne die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten zu begünstigen bzw. Grenzwerte zu verletzen (Elovitz und von Gunten, 1999; Acero und von Gunten, 2001).

1.2.3. Auslegung und Betrieb von Ozonanlagen

Über Jahrzehnte wurde für eine sichere Desinfektion die Einhaltung einer Ozonkonzentration von 0,4 mg/l bei einer Kontaktzeit von 4 Minuten als ausreichend erachtet. Dies entspricht einer Ozonexposition² von 96 mg/l·s, mit der eine Inaktivierung vieler pathogener Erreger von über 4 log-Stufen erreicht wird. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Desinfektionswirkung auch bei baulich bedingt nicht idealen Strömungsverhältnissen in den Ozonreaktoren (z.B. durch Kurzschlüsse) werden Ozonreaktoren pauschal mit höheren Ozondosen betrieben. Üblich ist gemäß DVGW-Merkblatt W225 (DVGW, 2002) die Einregelung einer Ozonkonzentration von 0,4 mg/l nach einer Kontaktzeit von 10 Minuten, was einer Ozonexposition von 240 mg/l·s entspricht. Da die Ozonkonzentration im Zulauf des Reaktors in der Regel deutlich höher ist als im Ablauf des Ozonreaktors, ist die tatsächliche Ozonexposition deutlich höher (s.u. Abbildung 1). Dieser Ansatz ist in Bezug auf die Garantie einer ausreichenden Desinfektionswirkung sicher, führt jedoch sowohl zu unnötig hohen Ozonzugaben als auch zu unerwünscht starker Bildung von Oxidationsnebenprodukten wie z. B. Bromat.

Es kann davon ausgegangen werden, dass derzeit sowohl aufgrund der herkömmlichen Regelung der Ozon-Restkonzentration als auch aufgrund einer suboptimalen Art der Ozoneinbringung³ eine erhebliche Überdosierung bzw. eine schlechte Ausnutzung von Ozon in großtechnischen Anlagen stattfindet. Daraus ergibt sich ein effektiver Optimierungsansatz bei bestehenden und neu zu planenden Anlagen.

² Die Exposition eines Oxidationsmittels (auch ct-Wert genannt) ist das Integral der Oxidationsmittelkonzentration über die Zeit und entspricht der Oxidationsmittelmenge, die für einen bestimmten Effekt (z.B. Desinfektion oder Oxidation von Schadstoffen) zur Verfügung steht.

³ Ein wesentliches Element bei der Ozonzugabe ist die Art der Ozoneinbringung in den Wasserkörper. Dosieranlagen und die nachfolgenden Vermischungs- und Löseeinrichtungen sollten so gebaut sein, dass der beabsichtigte Effekt der Ozonlösung in das Wasser bei der gewählten Ozonkonzentration mit hohem Wirkungsgrad erreicht wird.

2. Ansätze zur Optimierung der Ozonung

2.1. Regelung der Ozonexposition

Wie in der Einleitung beschrieben, wurden Ozonanlagen zur Trinkwasseraufbereitung in der Vergangenheit häufig so ausgelegt, dass bei idealen Strömungsverhältnissen eine Ozonexposition (= ct-Wert) von 240 mg/l·s gesichert eingehalten wurde (0,4 mg/l nach 10 Minuten Kontaktzeit). Allerdings verändert sich die Kontaktzeit in Ozonreaktoren mit wechselnden Volumenströmen, so dass die Einstellung einer festen Restozonkonzentration am Reaktorablauf in Abhängigkeit vom Volumenstrom unterschiedliche Ozonexpositionen ergibt, wenn die Reaktionsvolumina nicht durch bspw. Anpassung von Beckenfüllständen an verschiedene Durchsätze angepasst werden. Vielfach wird auch eine mengen-proportionale Dosierkonzentration eingestellt, die auf Erfahrungswerten für eine ausreichende Desinfektions- oder Oxidationswirkung basiert (bspw. 1 bzw. 2 mg Ozon pro mg DOC), wobei die Dosierkonzentration mittels einer abgeschätzten Ozonkonzentration im erzeugten Gas sowie eines abgeschätzten Ozoneintragsgrades berechnet wird. Eine flexible Anpassung der Ozondosis in Abhängigkeit des Ozon-Zehrungsverhalten des Wassers und den sich unter Umständen verändernden Anforderungen an die Oxidation oder Desinfektion wird in der Aufbereitungspraxis in der Regel nicht durchgeführt.

Abbildung 1 zeigt die Auswirkung der konservativen Regelung nach Restozongehalt auf die Ozonexposition. Um im untersuchten Langsandsandfiltrat der Ruhr eine Restkonzentration von 0,4 mg/l nach einer Reaktionszeit von 10 min zu erreichen, muss 1 mg/l O_3 dosiert werden. Dies entspricht formal einer rechnerischen Ozonexposition von 240 mg/l·s (blaues Rechteck in Abbildung 1).

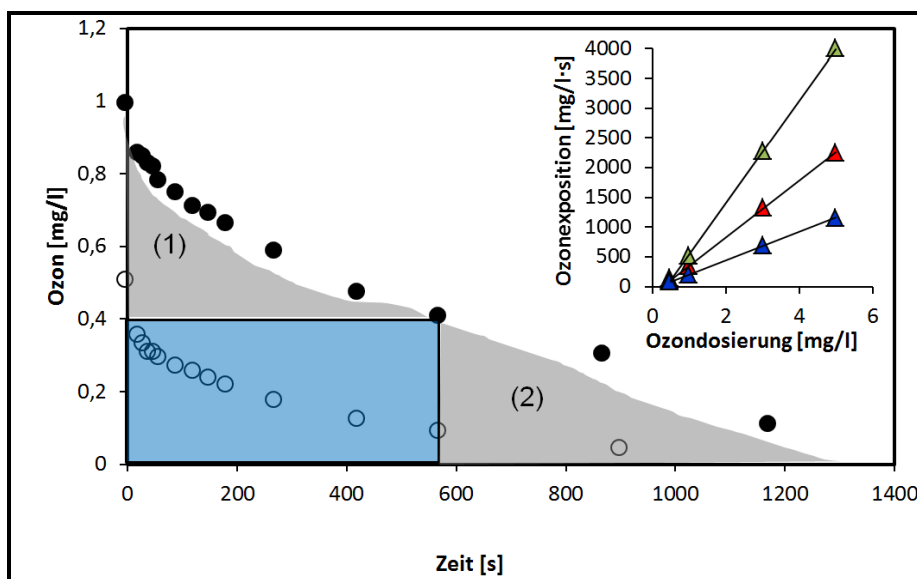


Abbildung 1: Ozonzehrung und Ozonexposition im Langsandsandfiltrat der Ruhr; Kreise: Ozonprofile (schwarz 1 mg/l O_3 , weiß 0,5 mg/l O_3); blaue Fläche: nach DVGW 2002 (übliche Auslegung) ermittelte Ozonexposition; graue Flächen: Zusätzliche Exposition unter Berücksichtigung der Ozonzehrung; graue Fläche 1: Zusätzliche Exposition bis 10 min Reaktionszeit; graue Fläche 2: Zusätzliche Exposition nach 10 Minuten Reaktionszeit bis zur vollständigen Ozonzehrung; **verkleinerte Grafik: Ozonexposition vs. Ozondosis nach bestimmten Reaktionszeiten** (grün: 20 Minuten; rot 10 Minuten; blau 5 min)

Unter Berücksichtigung des tatsächlichen Profils der Ozonkonzentration wird die Ozonexposition durch die Beiträge der grauen Flächen 1 und 2 (Abbildung 1) erhöht. Die tatsächliche Ozonexposition beträgt 340 mg/l·s nach 10 Minuten Reaktionszeit (Summe blaue und graue Fläche 1) und > 500 mg/l·s nach vollständiger Ozonzehrung (Summe blaue und graue Fläche 1 und 2).

Bei einer Reaktionszeit von ca. 20 bis 30 Minuten wird die geforderte Ozonexposition um etwa das Doppelte übertroffen. Wird halb so viel Ozon dosiert, kann die Ozonexposition von 240 mg/l-s (üblicher Auslegungswert gemäß DVGW, 2002) allerdings nicht eingehalten werden (Ozonexposition bei 0,5 mg/l \approx 130 mg/l-s). Die durch US-EPA für die Desinfektion geforderte Ozonexposition (30 mg/l-s bei 20°C für 4 log-Stufen Virenelimination) wird jedoch weit überschritten.

Das Ozon im Ausgang des Ozonreaktors kann beispielsweise durch Kontakt mit Aktivkohle rasch gezehrt werden, was einer Erhöhung der Ozonexposition nach der hydraulischen Verweilzeit des Reaktors entgegenwirkt. Daher ist die Oxidationskraft und Desinfektionswirkung des Restozons in vielen Fällen eingeschränkt und kann nicht sicher abgeschätzt werden, weshalb die Ozondosis ausschließlich auf die hydraulische Verweilzeit des Reaktors abgestimmt sein sollte. Die Ozonexposition, die in einer bestimmten Zeit erreicht werden kann, steigt linear mit der Ozondosis (s. Abbildung 1; verkleinerte Abbildung). Dies ermöglicht es, die für eine gesuchte Exposition notwendige Ozondosis für eine bestimmte hydraulische Reaktorverweilzeit zu berechnen. Zur Erzeugung einer Ozonexposition von 240 mg/l-s bei verschiedenen Reaktionszeiten wurden für das untersuchte Langsandsandfiltrat die Ozondosis gemäß Tabelle 1 ermittelt.

Reaktionszeit [min]	Ozondosis [mg/l]
5	1,2
10	0,8
20	0,7

Tabelle 1: Berechnete Ozondosis zur Erzeugung einer Ozonexposition von 240 mg/l-s bei verschiedenen hydraulischen Verweilzeiten

Es ist deutlich erkennbar, dass die Effizienz eines Ozonreaktors mit der hydraulischen Verweilzeit steigt, da der ggf. nicht nutzbare Anteil des Restozons im Ablauf des Reaktors sinkt. Bei einer hydraulischen Verweilzeit von 10 Minuten kann im Vergleich zu der konventionellen Regelung durch Berücksichtigung der Ozonzehung des Wassers die Ozondosis um ca. 20 % (Ozondosis 0,8 mg/l statt 1,0 mg/l) gesenkt werden, um eine Exposition von 240 mg/l-s zu erreichen.

Neben geringeren Kosten für die Erzeugung von Ozon wird damit auch eine Minimierung der Bildung unerwünschter Nebenprodukte erreicht.

Eine genaue Abstimmung der Ozondosis auf das jeweilige Zehrungsverhalten des Wassers kann durch eine online-Messung des Ozonabbaus und damit der Ozonexposition erreicht werden. Dies ist durch die Platzierung von Ozonsensoren an verschiedenen Stellen des Reaktionsraums über die gesamte hydraulische Verweilzeit möglich. Dadurch erhält man aktuelle Ozonabbauprofile, die die Berechnung der Ozonexposition und damit eine genaue Regelung nach gewünschter Oxidations- oder Desinfektionswirkung ermöglichen.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens *dynaklim* (gefördert vom BMBF, Förderkennzeichen 01LR0804L) wurde eine Pilotanlage an der unteren Ruhr installiert, die parallel zu einer großtechnischen Ozonanlage betrieben wurde. Mittels drei Online-Ozonsensoren wurde im laufenden Betrieb kontinuierlich die Ozonzehung des Wassers ermittelt, woraus die zugehörige Ozonexposition berechnet wurde. Diese Ozonexposition wurde als Regelgröße für den Prozess festgelegt (s. Abbildung 2).

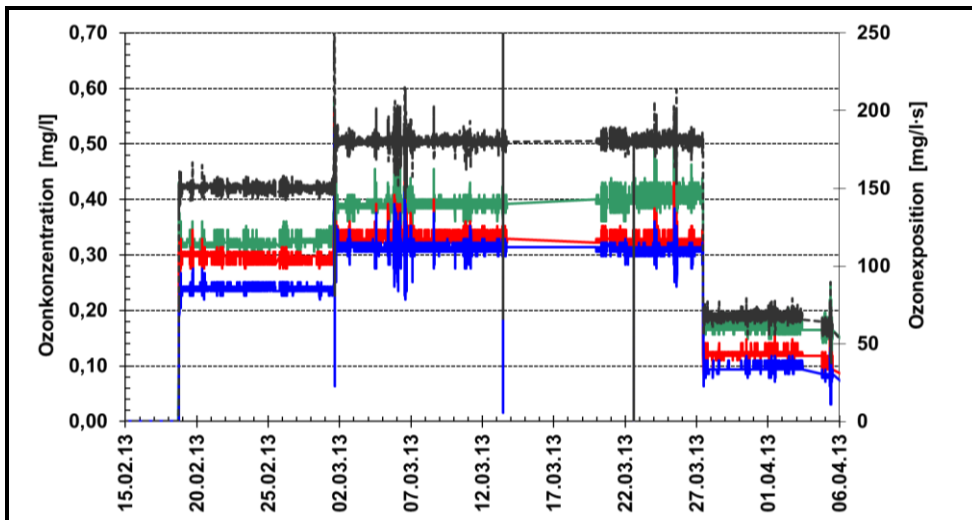


Abbildung 2: Regelverhalten der Ozonzugabe an der Pilotanlage (Regelgröße: errechnete Ozonexposition ct (gestrichelte schwarze Linie) 150; 180; 70 und 60 mg/l-s; grüne Linie: Ozonkonzentration nach 35 s (Sonde 1); rote Linie: Ozonkonzentration nach 235 s (Sonde 2); blaue Linie: Ozonkonzentration nach 500 s (Sonde 3))

Nach Optimierung des Regelverhaltens wurde die Pilotanlage mit verschiedenen vorgegebenen Ozonexpositionen (150; 180; 70 und 60 mg/l-s) betrieben. Wie Abbildung 2 zeigt, wurden die Ziel-Ozonexpositionen über den jeweiligen Zeitraum relativ stabil eingehalten. Das zeigt, dass sich mit Hilfe einer Regelung der Ozonexposition durch Anpassung der Ozondosis ein ausreichend gleichmäßiger ct-Wert zur Erreichung eines Aufbereitungsziels realisieren lässt. Wie die relativ gleichmäßigen Ozonprofile über die jeweiligen Versuchszeiträume zeigen, blieb die Rohwasserqualität während der dargestellten Zeiträume nahezu konstant.

Vergleiche des an der Pilotanlage online gemessenen Zehrungsverhaltens mit der im Labor ermittelten Ozonzehrung (s. Abbildung 3) zeigen eine gute Übereinstimmung, so dass von nahezu idealen Strömungsbedingungen in dem Reaktor ausgegangen werden kann.

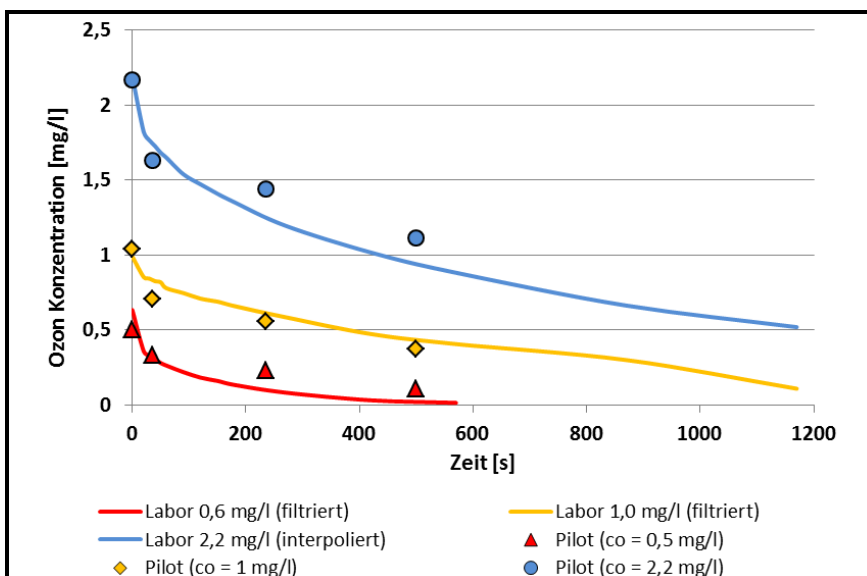


Abbildung 3: Ozonzehrung in Laborversuchen vs. Pilotanlage; Rohwasser: durch Umkehrosmose mit einer Ausbeute von 40 % aufkonzentriertes Langsandsandfiltrat; Δ : $c_0 = 0,5$ mg/l Pilotanlage, \diamond : 1 mg/l Pilotanlage; \circ : $c_0 = 2,2$ mg/l Pilotanlage; rote Linie: $c_0 = 0,6$ mg/l Labor, gelbe Linie: $c_0 = 1$ mg/l Labor; blaue Linie: $c_0 = 2,2$ mg/l Labor; interpolierte Werte aus Laborversuchen mit Eingangskonzentrationen von 0,6 mg/l und 5,0 mg/l

Die besondere Stärke einer Regelung der Ozonexposition über die Stellgröße „Ozondosis“ zeigt sich bei schwankenden Wasserqualitäten (s. Abbildung 4). In diesem Versuchszeitraum wurde die Ozonexposition zur Simulation des Abbaus von Schadstoffen, die schlecht mit Ozon reagieren, auf 510 mg/l·s eingeregelt (mittlere Ozondosis: ca. 1,4 mg/l). Bleibt eine Regelung aus, schwankt die realisierende Ozonexposition im behandelten Wasser bei einer konstanten Ozondosis von 1,4 mg/l zwischen 425 und mehr als 600 mg/l·s.

Wird die Ozondosis hingegen mit Hilfe der installierten Regelung online an die Ozonzehrung des Wassers angepasst, ist die erreichte Ozonexposition im Vergleich als nahezu konstant anzusehen.

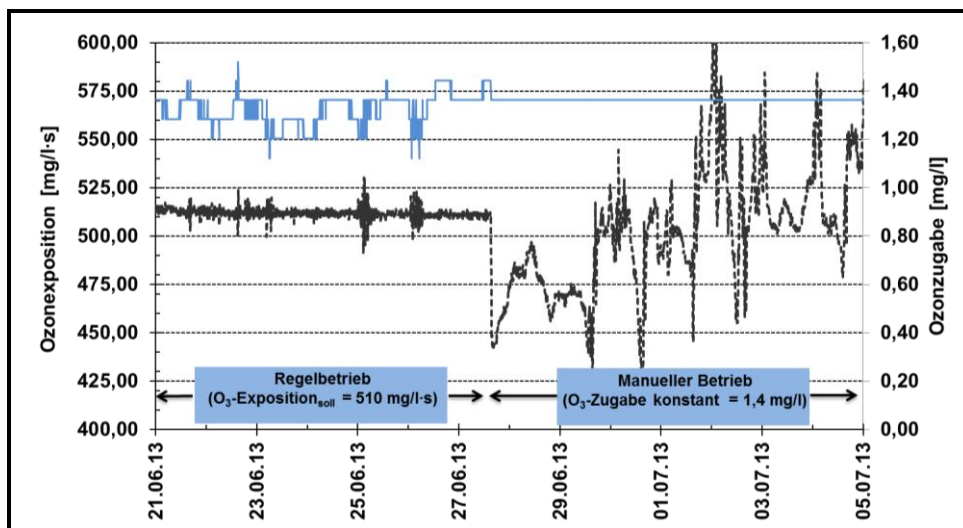


Abbildung 4: Ozonexposition an der Pilotanlage im Regelbetrieb vs. bei konstanter Ozondosis; Regelbetrieb: $ct_{\text{soil}} = 510 \text{ mg/l}\cdot\text{s}$, mittlere Ozondosis $\approx 1,4 \text{ mg/l}$; Manueller Betrieb: konstante Ozondosis von $1,4 \text{ mg/l}$; schwarze Linie: Ozonexposition errechnet aus Ozonkonzentration an den online-Sensoren und Kontaktzeiten der Sensorpositionen; blaue Linie: Ozonkonzentration gemessen im Gastrom zum Reaktor

Die installierte Regelung erwies sich im Betrieb der Pilotanlage als sehr stabil und wartungsfrei, so dass diese Art der Regelung jedem Wasserwerk mit einer Ozonstufe empfohlen werden kann. Im Vorfeld sollten dazu Laborversuche durchgeführt werden, um eine Vorhersage der Eliminationsleistungen gegenüber verschiedenen Wasserinhaltsstoffen bei verschiedenen Wasserqualitäten zu ermöglichen. Sind diese Zusammenhänge und die Verweilzeitverteilung des Reaktors bekannt, lässt sich einfach eine Regelung installieren, die geeignet ist, das Oxidationsziel jederzeit unabhängig von der Wasserqualität zu erreichen.

2.2. Abbau von Wasserinhaltsstoffen

Neben Ozon spielen $\bullet\text{OH}$ eine wichtige Rolle beim Abbau von solchen Schadstoffen, die schlecht mit Ozon reagieren (s.o.). Werden diese bei der Vorhersage der Oxidationsleistung und damit in der Regelung einer großtechnischen Ozonanlage nicht berücksichtigt, kann es zu einer Überdosierung an Ozon kommen, besonders wenn der Fokus auf schwer durch Ozon abbaubaren Stoffen liegt. Die Wirksamkeit eines Oxidationsmittels resultiert aus dem Produkt der kinetischen Konstante für die Reaktion mit einem Schadstoff und der Exposition des Oxidationsmittels (Integral der Konzentration über die Zeit). Für die Ozonung kann der Abbau eines Schadstoffes demzufolge mit Gleichung 1 beschrieben werden (von Sonntag und von Gunten, 2012):

$$\text{Gleichung 1: } \ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = (k_1 \int [O_3]dt + k_2 \int [\bullet\text{OH}]dt)$$

Während die Ozonkonzentration direkt gemessen werden kann, ist dies bei der $\bullet\text{OH}$ -Konzentration nicht möglich. Die $\bullet\text{OH}$ Exposition kann aber indirekt durch Dosimetrie bestimmt werden (von Sonntag und von Gunten, 2013), was jedoch im laufenden Betrieb einer großtechnischen Anlage nicht praktikabel ist. Ein für die Praxis anwendbarer Weg für die indirekte Ermittlung der $\bullet\text{OH}$ -Exposition ist mittels der Ozonexposition möglich (von Sonntag und von Gunten, 2012), da in verschiedenen Bereichen eines Ozonprofils ein linearer Zusammenhang zwischen Ozonexposition und $\bullet\text{OH}$ -Exposition besteht (Abbildung 5). Zu diesem Zweck muss dieses Verhältnis (Rct-Wert⁴) z.B. in einfachen Laborversuchen für verschiedene, in der Praxis vorkommende Wasserqualitäten bestimmt werden.

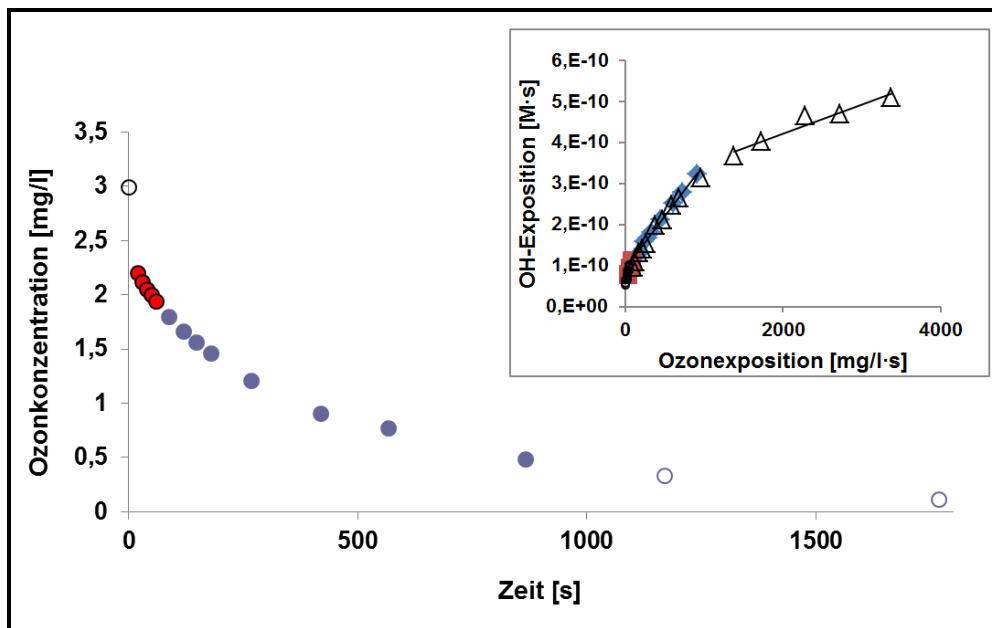


Abbildung 5: Ozonabbau im Langsandsandfiltrat der Ruhr; Ozondosis 3 mg/l; pH 7,2; T: 21 °C;
Verkleinerte Abbildung: Korrelation von $\bullet\text{OH}$ -Exposition vs. Ozonexposition bei verschiedenen Ozondosen;
 o: 1 mg/l O_3 ; \circ : 3 mg/l O_3 ; Δ : 5 mg/l O_3

Ist die Korrelation der Ozonexposition versus der $\bullet\text{OH}$ -Exposition für ein bestimmtes Wasser bekannt (Rct-Wert), kann der Abbau eines Schadstoffes aus dem online erfassten Ozonzehrungsprofil via Ozonexposition und mittels Gleichung 1 berechnet werden. Voraussetzung ist, dass die kinetischen Konstanten (s. h. von Sonntag und von Gunten, 2012; Buxton, 1995) für die Reaktion von Ozon und $\bullet\text{OH}$ plus Schadstoff bekannt sind. So lassen sich Aufbereitungsziele auch für ozonrefraktäre Stoffe nominell festlegen und die erforderliche Ozondosis für eine bestimmte Abbauleistung festlegen.

Am Beispiel des Humanarzneimittels Ibuprofen ließ sich nachweisen, dass der theoretisch über die Ermittlung von Ozon- und $\bullet\text{OH}$ -Expositionen berechnete Spurenstoffabbau (Aufnahme der Abbaukinetik im Labormaßstab) mit dem tatsächlichen Abbau sowohl im Labor als auch in der Pilotanlage vergleichbar gut übereinstimmt (s. Abbildung 6).

Daraus kann gefolgert werden, dass die auf Basis der kinetischen Konstanten und der Laborversuche vorhergesagten Abbauraten für Spurenstoffe auf Anlagen in größerem Maßstab übertragbar sind und damit als Grundlage für eine Regelung der Ozonexposition in Abhängigkeit vom Aufbereitungsziel sinnvoll angewendet werden können.

⁴ Rct-Wert: Verhältnis der Ozonexposition zu der $\bullet\text{OH}$ -Exposition; $\text{Rct} = \int [\text{O}_3] dt / \int [\bullet\text{OH}] dt$;
 Typischer Wert in der Trinkwasseraufbereitung $\text{Rct} = 10^{-7} - 10^{-9}$ (von Gunten, 2003a)

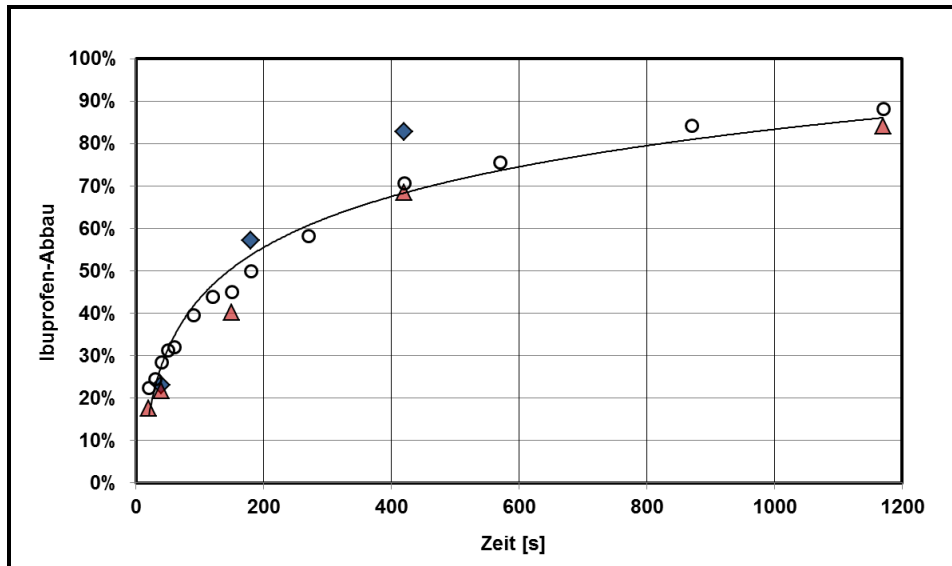


Abbildung 6: Theoretischer und realer Ibuprofenabbau im Langsandsandfiltrat; Rohwasser: Langsandsandfiltrat; Ozondosis ≈ 5 mg/l; ○: Errechneter Ibuprofenabbau aus gemessener \bullet OH-Radikalbildung und Ozonexposition bei 8 °C, ◊: Erzielter Ibuprofenabbau an der Pilotanlage bei 8 °C; △: Erzielter Ibuprofenabbau im Laborversuch bei 8 °C

2.3. Minimierung der Nebenproduktbildung

Ein aufgrund der kanzerogenen Wirkung und der hohen Wasserwerksgängigkeit besonders kritisches Nebenprodukt der Ozonung ist, Bromat (s.o.). Da dieses sehr schlecht aus dem Wasser entfernbar ist, sollte die Bromatbildung im Zuge der Trinkwasseraufbereitung unterbunden werden. Besonders bei erhöhten Bromidgehalten des Rohwassers, aus denen sich eine Begrenzung der Ozonzugaben durch die Bromatbildung ergibt, kann z. B. die Zugabe von H_2O_2 (Peroxon-Prozess) sinnvoll sein. H_2O_2 wirkt der Bromatbildung durch Reduktion eines Zwischenproduktes (unterbromige Säure (HOBr)) entgegen, was die Zugabe höherer Ozonmengen ermöglicht, ohne den Bromatgrenzwert zu überschreiten (von Gunten, 2003b). Das Ausmaß der Bromatbildung hängt von verschiedenen rohwasserspezifischen Faktoren ab (z. B. Bromidkonzentration, Alkalinität und pH-Wert) (von Gunten und von Sonntag, 2012). Zudem ist die Wirksamkeit der Bromatminimierung durch H_2O_2 von dem pH-Wert abhängig. Die optimale H_2O_2 -Dosis muss zuvor experimentell bestimmt werden. Bei sehr hohen Bromidgehalten, wie sich diese z.B. in der Ruhr finden (bis zu $320 \mu\text{g/l}$; Quelle: Daten Ruhrverband 1995-2009), müssen sehr hohe H_2O_2 -Dosis appliziert werden, um eine Unterschreitung des Bromatgrenzwertes zu erreichen. Dies ist in Abbildung 7 verdeutlicht.

Für das Ruhrwasser sind Ozondosen von 5 mg/l erforderlich, um einen Atrazinabbau von $> 80\%$ zu erreichen, da dieses Pestizid nur indirekt über die Bildung von \bullet OH abgebaut werden kann. Bei diesen Ozondosen kommt es jedoch zu einer massiven Überschreitung des Trinkwassergrenzwertes für Bromat ($> 70 \mu\text{g/l}$), was die Dosierung von H_2O_2 erfordert. Zur Einhaltung des Bromatgrenzwertes sind jedoch sehr hohe H_2O_2 -Dosen erforderlich ($> 500 \mu\text{M}$ entsprechend 17 mg/l , s. Abbildung 7).

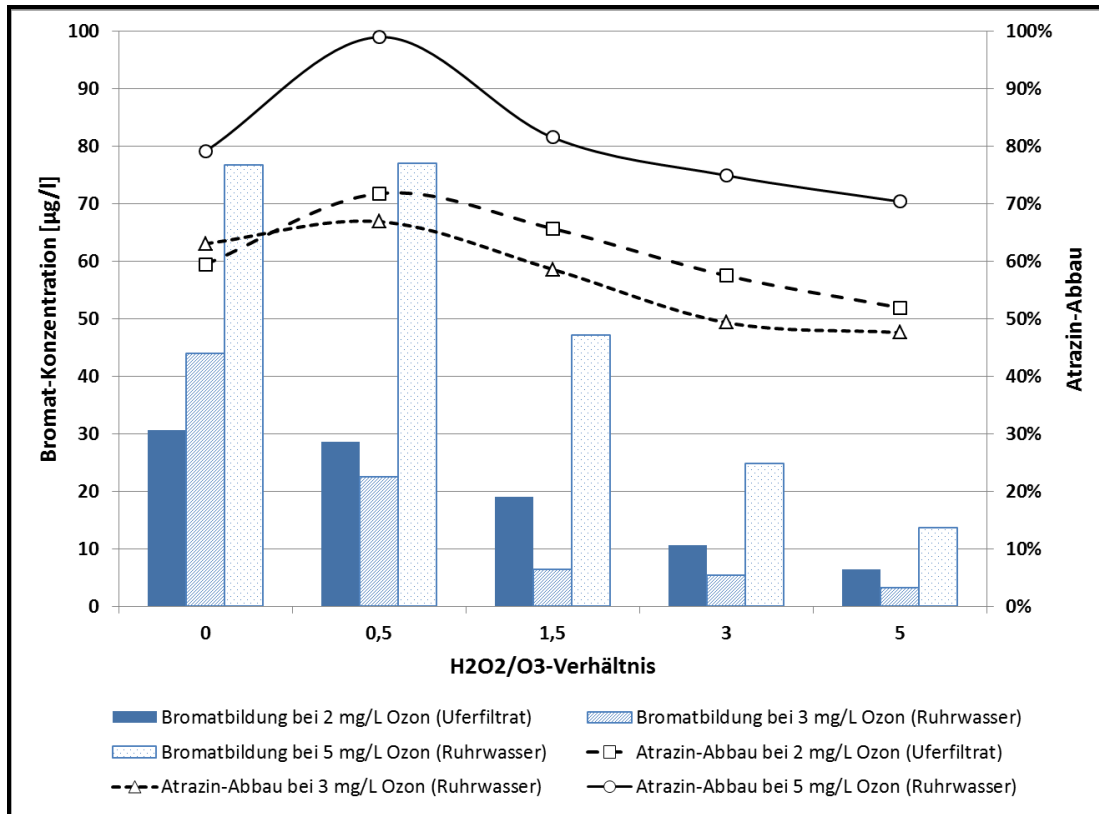


Abbildung 7: Bromatbildung im Langsandsandfiltrat und Ruhrwasser mit verschiedenen molaren Wasserstoffperoxid/Ozon-Verhältnissen; Rohwasser: Langsandsandfiltrat der Ruhr und Ruhrwasser; Ozondosen 2, 3 und 5 mg/l; Schwarze Linien: gemessener Atrazinabbau bei verschiedenen Ozondosen (□: 2 mg/l; △: 3 mg/l; ○: 5 mg/l)

Da H_2O_2 mit steigender Konzentration selbst $\bullet OH$ abfängt (scavenging), wird der Abbau von organischen Spurenstoffen via $\bullet OH$ geschwächt und es kommt mit zunehmender H_2O_2 -Dosis zu geringerer Abbaueffizienz von ozonrefraktären Stoffen, wie bspw. Atrazin. In dem o. g. Beispiel sinkt der abgebaute Anteil des Atrazins bei einem H_2O_2 -Überschuss von 5:1 (bezogen auf die Ozonkonzentration von 5 mg/l) von > 95% auf ca. 70% (Linie mit Kreisen in Abbildung 7). Weiterhin ist zu bedenken, dass Reaktionen, die hauptsächlich auf Ozon basieren, in Anwesenheit von H_2O_2 nicht oder nur noch geringfügig stattfinden. Dies betrifft neben der Entmanganung und Enteisung vor allem die Desinfektion, welche weitgehend über das freie Ozon abläuft (von Gunten, 2003b). Bei einer H_2O_2 -Zugabe in einem molaren Verhältnis von 5 zu 1 bezogen auf die Konzentration an Ozon ist kaum freies Ozon verfügbar, was beispielsweise die Desinfektionswirkung stark beeinträchtigen kann.

Wie in Abbildung 7 zu erkennen ist, bewirkt die Zugabe von H_2O_2 neben der Minimierung der Bromatbildung bei geringen Dosen (molares Verhältnis H_2O_2 zu $O_3 = 0,5$) eine Verbesserung der Abbauleistung des Atrazins. Dieser Effekt ist jedoch sehr von der Zusammensetzung der Wassermatrix abhängig. In vielen Fällen wird die absolute Abbauleistung in einem ozonbasierten Prozess durch die Zugabe von H_2O_2 kaum beeinflusst, sondern in der Regel die Geschwindigkeit des Abbaus ozonrefraktärer Verbindungen erhöht (von Gunten, 2003a).

Die beschriebenen Chancen und Schwierigkeiten eines Einsatzes von H_2O_2 zur Ergänzung der Ozonung legen nahe, dass eine dauerhafte Nutzung des Peroxon-Prozesses u.U. nicht zielführend ist. Für die praktische Anwendung kann empfohlen werden, eine optionale H_2O_2 -Zugabe vorzusehen, welche in Zeiten erhöhter Schadstoffkonzentrationen (wie bei saisonalem Vorkommen von Algentoxinen oder Geruchsstoffen) oder in akuten Notfällen (z.B. Havariefälle) eingesetzt werden kann.

So kann in Abhängigkeit von der Wasserqualität und dem Aufbereitungsziel zwischen einem Betrieb mit z. B. geringen Ozondosen zu Desinfektionszwecken und einem AOP-Prozess zur Erhöhung der Oxidationsleistung bzw. zur Reduzierung der Bromatbildung variiert werden.

3. Schlussfolgerung

Oxidationsprozessen wird auch zukünftig eine relevante Bedeutung bei der Trinkwasseraufbereitung aus Oberflächenwasser zukommen, besonders im Hinblick auf die Elimination von Spurenstoffen. In vielen Wasserwerken werden Ozonanlagen zur Desinfektion und Oxidation von im Wasser befindlichen Inhaltsstoffen eingesetzt. In der Praxis werden die Ozondosen häufig nach Erfahrungswerten festgelegt oder sind aufgrund der Nebenproduktbildung (z.B. Bromat) begrenzt. Besonders bei sich verändernden Rohwasserqualitäten können sich die Oxidations- und Desinfektionsleistung bei gleichbleibender Ozondosis verschlechtern, so dass das Aufbereitungsziel nicht immer erreichbar ist.

Aufgabe einer zukunftssicheren Ozonung ist es, eine dem Aufbereitungsziel entsprechende Oxidationsleistung bei kontrollierter Nebenproduktbildung zu erreichen und bei Bedarf gleichzeitig eine ausreichende Desinfektion sicherzustellen. Wie Abbildung 8 zeigt, stehen diese Ziele miteinander in Verbindung und sind in Abhängigkeit von der Wasserqualität und dem Aufbereitungsziel nicht jederzeit gleichzeitig erreichbar. Es ist erforderlich, im Rahmen der Wasseraufbereitung eine Zielstellung zu formulieren, die hierfür notwendigen betrieblichen Randbedingungen zu schaffen und die erforderlichen Anlageneinstellungen zu wählen.

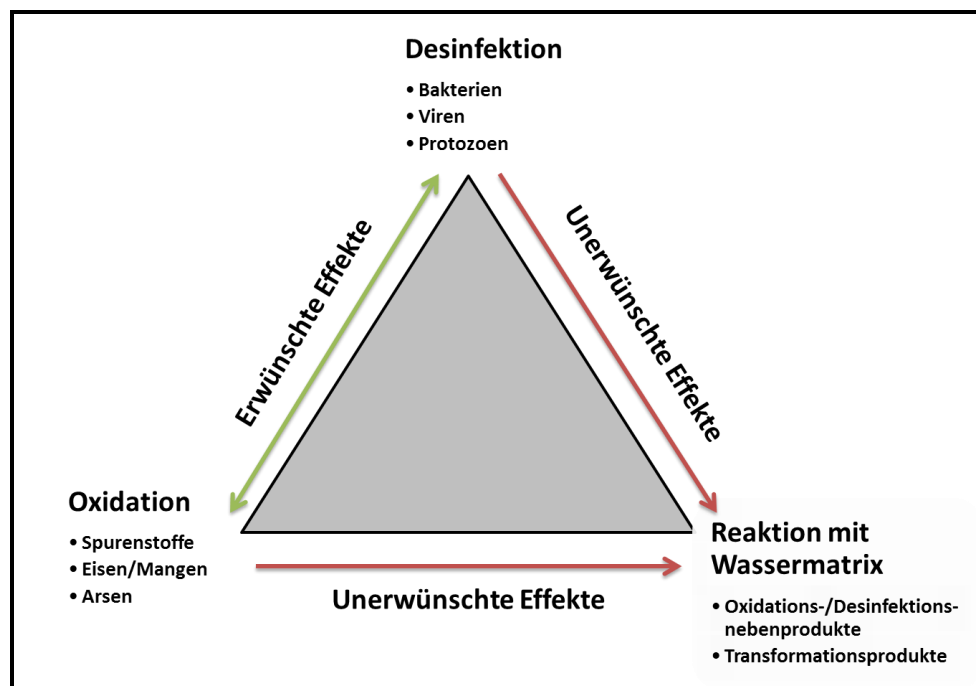


Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Oxidations- und Desinfektionsziel sowie Nebenproduktbildung
(nach: von Gunten, 2013)

In der Praxis übliche Dosiermethoden (z. B. nach Restozonkonzentration) führen in der Regel zu einer Unterschätzung des Oxidationspotenzials und damit zu einer Überdosierung von Ozon (im dargestellten Beispiel in Kap. 2.1: ca. 20 %). Eine Möglichkeit zur Optimierung besteht in einer bedarfsgerechten, von der Wasserqualität abhängigen Regelung der Ozonexposition mittels Anpassung der Ozondosis.

Diese bringt durch die Einsparung von Ozon (bzw. Energie für die Erzeugung) sowohl wirtschaftliche als auch ökologische Vorteile, minimiert die Nebenproduktbildung und ermöglicht eine auch unter wechselnden Wasserqualitäten jederzeit sichere Trinkwasserqualität.

In diesem Zusammenhang ist die Optimierung der Ozondosen von entscheidender Bedeutung. Eine grobe Justierung der Ozondosis kann für bestimmte Zielstellungen durch gezielte Laborversuche erreicht werden. Diese Versuche sind ebenfalls für die bauliche Planung und Optimierung von Großanlagen nützlich. Zudem können durch einen Wechsel von einer Pauschaldosis zum Aufbau einer vorgegebenen minimalen Exposition (Regelung der Restozonkonzentration) zu einer bedarfsoptimierten Ozonexpositionsregelung übermäßige Ozoneinträge vermieden und damit das Potenzial zur Bildung von Oxidationsnebenprodukten verringert werden.

Mit Hilfe einer variablen Zugabe von H_2O_2 kann weiterhin die Bromatbildung kontrolliert und eine weitergehende Oxidation von organischen Zielsubstanzen gewährleistet werden (Schmidt et al., 2010).

LITERATURVERZEICHNIS

- Acero, J. L.; von Gunten, U. (2001): Characterization of oxidation processes ozonation and the AOP O_3/H_2O_2 . Journal AWWA, 90-100.
- Donner, C.; Panglisch, S.; Wingender, J. (2012): Strategien zur Anpassung von Versorgungsanlagen an neue Herausforderungen. energie wasser-praxis, Heft 5, 201, S. 40-46.
- DVGW (2002): DVGW W 225 Ozon in der Wasseraufbereitung. Technisches Regelwerk des DVGW, Mai 2002.
- Elovitz, M. S.; von Gunten, U. (1999): Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes I. The Rct Concept. Ozone Science and Engineering, 1999: 239-260.
- Frimmel, F. H.; Zwiener, C.; Kleiser, G. (2000): Oxidationsverfahren in der Wasseraufbereitung. Nachrichten aus der Chemie. 48, Januar 2000, www.gdch.de.
- Grobe, S. Wingender, J. (2011): Mikrobiologische Trinkwasserqualität der Wasserverteilung bei veränderten Temperaturen aufgrund des Klimawandels. Dynaklim Kompakt 07.
- Schmidt, T.; Lutze, H.; Merkel, W. (2010): Möglichkeiten und Grenzen oxidativer Verfahren in der Wasseraufbereitung (Trinkwasser und Abwasser). gwf-Wasser/Abwasser, September 201, S. 874-880.
- UBA (2005): Klimawandel in Deutschland – Vulnerabilität und Anpassungsstrategien klimasensitiver Systeme. Forschungsbericht 201 41 253, UBA-FB 000844, Umweltbundesamt Dessau (Hrsg.), ISSN 1611-8855, August 2005.
- USA EPA (1999): Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. EPA 815-R-99-014, April 1999.
- von Gunten, U. (2003a): Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Research 37 (7), 1443-1467.
- von Gunten, U. (2003b): Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. Water Research 37 (7), 1469-1487.
- von Gunten, U. (2013): Grundlagen chemischer Oxidationsprozesse. Vortrag PEAK-SVGW-Fachtagung „Oxidations- und Desinfektionsprozesse im Trinkwasser“, 30.08.2013, Zürich.
- von Sonntag, C.; von Gunten, U. (2012): Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. Glasgow, 2012.



Autor/in

Projektbüro *dynaklim*

Michaela Stecking
Mozartstraße 4
45128 Essen

Tel.: +49 (0)201 104-33 38
stecking@fiw.rwth-aachen.de

www.dynaklim.de