

Schlussbericht



Ozonung ARA Neugut, Dübendorf - Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung

UTF-Projekt-Nr.: 358.38.10/IDM 2006.2423.308
Eawag 85341

Dübendorf, 11. Dezember 2015

Ein Projekt

der **Eawag**

Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs

in Zusammenarbeit mit

ARA Neugut

im Auftrag

des **BAFU**

Bundesamt für Umwelt, im Rahmen der Technologieförderung

Bericht erstellt von:

Julian Fleiner, Anita Wittmer Dez. 2015

Bearbeitung

Eawag

Julian Fleiner, Anita Wittmer,
Hansruedi Siegrist, Marc Böhler
(Abteilung Verfahrenstechnik)

Christa S. McArdell, Rebekka Teichler, Marc Bourgin
(Abteilung Umweltchemie)

ARA Neugut

Max Schachtler

Titelbild: Messtechnikraum der ARA Neugut mit Einrichtungen und Sensoren zur Erfassung der Absorbanz im Zu- und Ablauf des Ozonreaktors (Foto: J. Fleiner).

Zitiervorschlag: Fleiner J., Wittmer A., Böhler M., McArdell C.S., Teichler R, Bourgin M., Schachtler M. und Siegrist H.: „Ozonung ARA Neugut, Dübendorf - Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung“, Schlussbericht BAFU, 2015

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	8
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	11
1.1 Hintergrund	11
1.2 Rechtliche Rahmenbedingungen in der Schweiz	12
1.3 Ozonung: Ausgangslage	14
1.4 Ozonung: Zielsetzung und Optimierungspotenzial	15
2. GRUNDLAGEN UND VERSUCHSAUFBAU	17
2.1 Steuer- und Regelstrategien der Ozondosierung	17
2.1.1 Volumenproportionale Steuerung der Ozondosierung	17
2.1.3 Frachtproportionale Steuerung nach DOC-Analyzer	19
2.1.5 Frachtproportionale Steuerung nach UV-Sonde (SAK ₂₅₄)	20
2.1.7 Regelung nach relativer Absorbanzabnahme (Δ UV-Regelung)	21
2.1.8 Zusammenfassung der verschiedenen Steuer- und Regelstrategien	21
2.3 Stand des Wissens der Ozondosierung	23
2.3.1 Steuer- und Regelgrösse zur Ozondosierung	23
2.3.3 Gasaustausch und Ozonzerfall im Ozonungsreaktor	26
2.4 Erfahrungen aus Pilotversuchen der Eawag	28
2.4.1 Absorbanzmessung: Einflussgrössen und Messunsicherheiten	29
2.4.2 Wartungsaufwand	32
2.5 Übertragung der Erfahrungen auf die grosstechnische Ozonungsanlage der ARA Neugut	33
2.6 Anlageninstallation auf der ARA Neugut	33
2.6.1 Ozonungsreaktor	34
2.6.2 Ozonerzeugung	35
2.6.3 Messeinrichtung und Probenahmekonzept	36
2.6.4 Online Messtechnik	38
2.7 Spurenstoffanalyse - Online Festphasenextraktions (SPE)-LC/MS/MS Methode	39
2.8 Massnahmen zur Qualitätssicherung der online Messtechnik	41
2.8.1 Qualitätssicherung aus Voruntersuchungen im Pilotmassstab an der Eawag	41
2.8.2 Qualitätssicherung durch Betriebspersonal ARA Neugut	41
2.8.3 Qualitätssicherung durch Eawag Labor	43
2.10 Datenmanagement und Berechnungsgrundlagen	44

3. RESULTATE DER GROSSTECHNISCHEN UNTERSUCHUNG	45
3.1 Stufenversuche	45
3.2 Korrelation von UV-Absorbanzabnahme mit der Ozondosis und Elimination von Mikroverunreinigungen	47
3.3 Volumenstromproportionale Steuerung der Ozondosis (Q-Steuerung)	49
3.4 Frachtproportionale Steuerung der Ozondosis nach DOC-Signal	53
3.5 Frachtproportionale Steuerung der Ozondosis nach UV-Sonde (SAK ₂₅₄)	55
3.6 Regelung nach UV-Absorbanzabnahme (Delta-UV)	61
3.7 Tracerversuch	64
3.8 Vergleich der grosstechnischen Anlage zu den Eawag Labor- und Pilotversuche	67
3.9 Der Einfluss saisonaler Schwankungen (DOC und SAK ₂₅₄)	71
4. FAZIT UND AUSBLICK	74
4.1 Bewertung der Steuer- und Regelungsstrategien	74
4.2 Übertragung auf andere Anlagen	75
4.2.1 Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon	75
4.2.2 Messtechnik	76
5. DANKSAGUNG	78
6. LITERATUR	79
7. ANHANG	82
7.1 Berechnung der Ozondosis mit und ohne Nitritkompensation	82
7.3 Konzentrationen der analysierten Mikroverunreinigungen auf der ARA Neugut	83
7.3.1 Stufenversuche	83
7.4 Elimination und Absorbanzabnahme der Leitsubstanzen	84

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Ozonkonzentration in der aufsteigenden Gasblase in Abhängigkeit der Steighöhe im Reaktor. $C_{L,O_3}=1$: berücksichtigt die Annahme einer Ozonkonzentration von $1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ im Wasser; $C_{L,O_3}=0$: berücksichtigt die Annahme einer Ozonkonzentration im Wasser vernachlässigbar ist.	28
Abb. 2: UV-VIS Spektrum eines filtrierten Abwassers (Versuchs-ARA Eawag) nach der Behandlung mit unterschiedlichen Ozonkonzentrationen.	29
Abb. 3: Korrelation zwischen der Absorbanzabnahme und der Ozondosis ohne und mit Nitritkompensation.	29
Abb. 4: Korrelation des DOC (semi-online Messung mit TOC-Analyzer, siehe Kapitel 2.6.4) mit der Absorbanz bei 254 nm. Die dargestellten Messwerte entsprechen den Stundenmittelwerten über den Zeitraum vom 15.03.2012 – 16.04.2012 [Wittmer et al., 2013]	30
Abb. 5: Messversuch mit zwei UV-Geräten S1 und S2: Beide Sonden werden mit demselben Abwasser (Ablauf NKB) beschickt. Vorfiltration: S1 mit einem $5 \mu\text{m}$ Filter und S2 mit einem $20 \mu\text{m}$ Filter; Online-Messungen der Absorbanz bei 254 nm der beiden Messzellen S1 und S2 sowie die manuell abgelesenen Werte der Verschmutzung der Messzellen. Der Durchfluss durch die Messzelle lag im Durchschnitt bei 0.8 l/min und nie unter 0.6 l/min .	31
Abb. 6: Schematische Darstellung der Ozonungsanlage der ARA Neugut (www.neugut.ch)	35
Abb. 7: Schematische Darstellung der Ozonerzeugung mittels elektrischer Entladung [www.ozonia.com]	36
Abb. 8: Online Messtechnik, auf der ARA Neugut installiert. Im Zulauf zum Ozonreaktor werden die Betriebsparameter DOC, Nitrit und UV-Absorbanz online erfasst. Im Ablauf wird zusätzlich nur die UV-Absorbanz online gemessen	37
Abb. 9: Qualitätssicherung der Online DOC-Messung auf der ARA Neugut: Abweichung der Messwerte zwischen Online DOC-Analyzer und Vergleichsmessung des Eawag Labor	42
Abb. 10: Strukturplan des Datenmanagement und der Datenerhebung. Zusammenarbeit zwischen ARA Neugut und Eawag.	44
Abb. 11 Gesamtelimination der Indikatorsubstanzen auf der ARA Neugut während der Stufenversuche mit unterschiedlichen Ozondosen.	46
Abb. 12: Korrelation zwischen der Elimination von Benzotriazol und der relativen UV-Absorbanzabnahme als Funktion der spezifischen Ozondosis $[(\text{g O}_3/\text{m}^3)/(\text{E/m})]$. Die Elimination ist hierbei nur über den Ozonreaktor dargestellt.	48
Abb. 13: Korrelation zwischen der Elimination von Candesartan und der relativen UV-Absorbanzabnahme als Funktion der spezifischen Ozondosis $[(\text{g O}_3/\text{m}^3)/(\text{E/m})]$. Die Elimination ist hierbei nur über den Ozonreaktor dargestellt.	48
Abb. 14: Korrelation zwischen der Elimination von Irbesartan und der relativen UV-Absorbanzabnahme als Funktion der spezifischen Ozondosis $[(\text{g O}_3/\text{m}^3)/(\text{E/m})]$. Die Elimination ist hierbei nur über den Ozonreaktor dargestellt.	49
Abb. 15: Untersuchung zur Bildung von Bromat im Abwasser der ARA Neugut bei unterschiedlichen Ozondosen. [Böhler et al., 2012]	50
Abb. 16: Betriebsdaten der Ozondosierung nach Q-Steuerung ($3 \text{ g O}_3/\text{m}^3$), DOC-Konzentration, Ozonproduktion und Zulaufwassermenge	51
Abb. 17: Ozoneintrag in Abhängigkeit des Zufluss bei Q-Steuerung (Regenwetterdämpfung)	53

Abb. 18: Vergleich DOC-Steuerung (rechnerisch) mit Q-Steuerung. Wegen der tieferen DOC Zulaufkonzentration (<5,5 mg/L) im Verlauf der Messperiode, wird durch die DOC-Steuerung nur die Menge an Ozon dosiert bzw. produziert, die dem tatsächlichen DOC-frachtabhängigen Bedarf entspricht.	54
Abb. 19: Empirisch ermittelte Korrelation des UV _{in} -Signals und der DOC Konzentration (Eawag-Labor) im Zulauf des Ozonreaktors der ARA Neugut	56
Abb. 20: Korrelation UV _{in} , DOC _{online} und DOC _{berechnet} . Der Unterschied zwischen DOC _{online} und DOC _{berechnet} ist deutlich erkennbar und wird durch Eawag Labormessungen bestätigt.	57
Abb. 21: Wochendynamik der UV-Steuerung mit vorgegebenen Sollwert 0,20 (gO ₃ /m ³)/(E/m). Der Eintrag des Ozons erfolgt proportional der Dynamik des UV _{in} -Signals.	58
Abb. 22: UV-Signal und applizierte Ozondosis nach UV-Steuerung. Im Vergleich die Q-Steuerung mit äquivalenter Dosis (2,3 g O ₃ /m ³). Es ist zu erkennen, wie die Ozondosis nach UV-Steuerung variiert und dem Verlauf der Zulaufkonzentration (UV _{in} -Signal) folgt.	59
Abb. 23: Ozoneintrag in Abhängigkeit des Zufluss bei frachtproportionaler Steuerung DOC und SAK ₂₅₄ (Regenwetterdämpfung)	60
Abb. 24: UV-Signale (UV _{in} , UV _{out} und UV _{out,soll}), Ozondosis und Delta-UV bei Sollvorgabe der relativen Absorbanzabnahme von 43%.	63
Abb. 25: Ozoneintrag in Abhängigkeit des Zufluss bei Delta-UV Regelung (Regenwetterdämpfung)	64
Abb. 26: Auswertung Tracerversuch ARA Neugut und Simulation mit idealer Rührkesselskaskade	66
Abb. 27: Korrelation der Absorbanzabnahme mit der Ozondosis der Labor-, Pilot- und grosstechnischen Versuche	68
Abb. 28: Korrelation der Elimination von Benzotriazol und der Ozondosis der Labor-, Pilot- und grosstechnischen Versuche	68
Abb. 29: Korrelation der Elimination von Benzotriazol und der Absorbanzabnahme der Labor-, Pilot- und grosstechnischen Versuche	69
Abb. 30: Korrelation der Elimination von Gabapentin und der Absorbanzabnahme der Labor-, Pilot- und grosstechnischen Versuche	69
Abb. 31: Korrelation der Elimination von Primidon und der Absorbanzabnahme der Labor-, Pilot- und grosstechnischen Versuche	70
Abb. 32: Korrelation der Elimination von Valsartan und der Absorbanzabnahme der Labor-, Pilot- und grosstechnischen Versuche	70
Abb. 33: Langzeitbetrachtung der Zulaufmenge und der UV-Zulaufmessung des Ozonreaktors	72
Abb. 34: Elimination von Benzotriazol in Abhängigkeit der Absorbanzabnahme für unterschiedliche Jahreszeiten.	73
Abb. 35: Elimination von Gabapentin in Abhängigkeit der Absorbanzabnahme für unterschiedliche Jahreszeiten.	73
Abb. 36: Kombination der UV _{in} -Steuerung mit ΔUV-Korrekturterm	75
Abb. 37: Übersicht über den Ablauf des Testverfahrens. Module 1 bis 4 werden im Labor, Modul 5 direkt auf der jeweiligen ARA im Pilotmasstab durchgeführt [Schindler Wildhaber et al. 2015]	76

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Ausgewählte Mikroverunreinigungen zur Messung der Reinigungsleistung einer ARA. Hierbei wurden Stoffe ausgewählt, die gut bis sehr gut sowohl mittels PAK als auch durch Ozon eliminiert werden [GSchV, M473-0796, Stand 12/2014].	13
Tab. 2: Steuerungs- und Regelungsstrategien zur Ozondosierung	22
Tab. 3: Wartungsaufwand der Color Plus Messzelle; Reinigung der Messzelle und Filterwechsel bei unterschiedlichen Porengrößen des Vorfilters (*Ohne Filter wird eine Trübungskompensation mit 700 nm empfohlen)	32
Tab. 4: Eliminationsleistung der ARA Neugut (www.neugut.ch (Stand 2015))	34
Tab. 5: Qualitätssicherung der Eawag Labormessung: Mehrfaches Messen der gleichen Abwasserprobe im Ablauf der Nachklärung (NKB) und des Sandfilters	43
Tab. 6: Vergleich DOC Wert (mittels UV-Messung und Korrelationsfaktor berechnet) mit Eawag Labor DOC-Messung. Absolute Abweichung und prozentualer Fehler	57
Tab. 7: Relative Absorbanzabnahme (SAK_{245}) bei 50 resp. 80 % Spurenstoffelimination der Labor-, Pilot- und Volltechnischen Versuche, sowie vereinzelte Literaturwerte [Gerity et al., 2012; Nanoboina und Korshin, 2010]. Die Werte der volltechnischen Versuche wurden anhand der Stichproben bestimmt. (Rote Zahlen kennzeichnen Proben mit tiefen Zulaufkonzentration)	71

Abkürzungsverzeichnis

AOC	Assimilable Organic Carbon – assimilierbarer organischer Kohlenstoff
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BAFU	Schweizer Bundesamt für Umwelt
DOC	Disolved Organic Carbon
Eawag	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
EW	Einwohnerwerte
GAK	Granulierte Aktivkohle
GSchV	Schweizer Gewässerschutzverordnung
HPLC	High performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HRT	Hydraulische Aufenthaltszeit (hydraulic retention time)
LOQ	Limit of quantitation (Bestimmungsgrenze)
MID	Magnetisch-induktive Durflussmessung
MV	Mikroverunreinigungen
NDMA	Dimethylnitrosamin (Oxidationsnebenprodukt)
NDIR	Nicht dispersiver Infrarotdetektor

NKB	Nachklärbecken
NPOC	Non purgeable organic Carbon (nicht ausblasbarer Kohlenstoff)
O ₃	Chemische Bezeichnung von Ozon
OH ⁻	Hydroxid-Ion
OH*	Hydroxid-Radikale
PAK	Pulveraktivkohle
PLS	Prozessleitsystem
SAK ₂₅₄	Spektraler Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 254nm
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)
SUVA	Spezifische UV-Absorption
TOC	Total Organic Carbon (Gesamtkohlenstoff im Abwasser)
UTF	Umwelttechnologieförderung des BAFU
UV	Ultraviolett
UVEK	Departemente für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation
VKB	Vorklärbecken
QS	Qualitätssicherung
QT	Quelltopf: ARA Neugut interne Bezeichnung Ablauf Ozonungsreaktor bzw. Verteilbauwerk zu den Sandfiltern

Zusammenfassung

Verschiedene Pilotversuche im In- und Ausland zeigten, dass die Ozonung ein geeignetes Verfahren zur weitergehenden Elimination von organischen Mikroverunreinigungen (MV) aus kommunalem Abwasser ist. Ein wesentliches Optimierungspotenzial besteht bei der bedarfsgerechten Dosierung des Ozons. Im ersten Teil des Umwelttechnologieförderungsprojektes (Labor- und Pilotversuche von Wittmer et al. 2013, Wittmer et al. 2015) konnte bereits gezeigt werden, dass die zudosierte Ozonmenge sowohl mit der Abnahme der UV-Absorbanz als auch mit der Elimination von MV korreliert. Der Zusammenhang zwischen UV-Absorbanzabnahme und Ozondosis unterscheidet sich zwischen verschiedenen Abwässern jedoch relativ stark. Hingegen variiert der Zusammenhang zwischen UV-Absorbanzabnahme und Spurenstoffelimination zwischen unterschiedlichen Abwässern nur wenig, ist aber stoffabhängig. Die Korrelation muss für jedes Abwasser spezifisch angepasst werden. Diese Zusammenhänge wurden weiter im zweiten Teil des Umwelttechnologieförderungsprojektes (UTF) „Ozonung ARA Neugut, Dübendorf – Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung“ im Detail überprüft sowie weiter auch die Übertragbarkeit unter Praxisbedingungen einer ARA getestet.

Das Projekt sollte insbesondere folgende Fragestellungen klären:

- Welches ist die angemessene Ozondosis, um die geforderte 80 prozentige Elimination von Mikroverunreinigungen im Abwasser der ARA Neugut zu erreichen?
- Eignet sich die UV-Absorbanzabnahme zur Steuerung oder Regelung dieser Ozondosierung im großtechnischen Betrieb?
- Kann die UV-Absorbanzabnahme einfach, stabil und zuverlässig online gemessen werden und in den täglichen Betrieb einer ARA eingebunden werden?
- Welche Umweltfaktoren beeinflussen die UV-Absorbanzabnahme und welche Wartungs- und Unterhaltungstätigkeiten sind notwendig?
- Kann die online Messung der UV-Absorbanzabnahme zur betrieblichen Überwachung der Reinigungsleistung der Ozonungsanlage herangezogen werden?

Die Laborversuche konnten bereits zeigen, dass sich die Messung der UV-Absorbanz bei einer Wellenlänge von 254 nm als Parameter zur Steuerung und Regelung der Ozondosis eignet.

Es wurden verschiedene Steuerstrategien zur Ozondosierung getestet, wie u.a. die Dosierung nach der Zulaufwassermenge oder dem UV_{in} -Signal bei 254 nm Wellenlänge (SAK₂₅₄-Messung). Die UV-Absorbanz im Zulauf korreliert bei der genannten Wellenlänge gut mit dem DOC-Gehalt des Abwassers.

Bei der grosstechnischen Untersuchung auf der ARA Neugut konnte gezeigt werden, dass die vom Schweizer Bund geforderte 80 prozentige Elimination von Mikroverunreinigungen bei entsprechender Ozondosierung erreicht werden kann. Die untersuchten Steuer- und Regelungskonzepte zur Ozondosierung haben sich grundsätzlich bewährt. Bei der Übertragung der Verfahrenstechnik der Regelung und Steuerung via UV-Absorbanzmessung

von der halbtechnischen auf die großtechnische Anlage konnten die Ergebnisse aus den Vorversuchen vollständig bestätigt werden.

Die volumenstromproportionale Steuerung der Ozondosierung ließ sich problemlos auf der ARA Neugut umsetzen. Mit einer Dosis von $0.55 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ (entspricht $2\text{-}3,3 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ bei einem DOC-Gehalt von $3,5 - 6 \text{ g DOC}/\text{m}^3$; im Mittel $2,7 \text{ gO}_3/\text{m}^3$) konnte eine der Schweizer Gesetzgebung entsprechende hohe Elimination von Mikroverunreinigungen erreicht werden. Diese spezifische Dosis berücksichtigt bereits eine mögliche Kompensation von Nitrit in Höhe von $0.2 \text{ gNO}_2\text{-N}/\text{m}^3$, wobei aufgrund des robusten und optimalen Betriebes der Belebungsanlage nur sehr geringe Nitritwerte zwischen 0.02 bis $0.04 \text{ gN}/\text{m}^3$ zeitweise auftreten.

Die Steuerung durch DOC-frachtproportionale Ozondosierung mittels thermisch bestimmter quasi-online DOC-Analyse wurde im Zeitraum der Untersuchungen auf der ARA Neugut nicht bzw. nur kurzzeitig angewendet, da das Messgerät keine ausreichend genauen und stabilen Messwerte liefern konnte. Eine zuverlässige Steuerung der Ozondosierung via DOC-Fracht war nicht gewährleistet. Diese Art der Steuerung benötigt noch weitere Abklärungen hinsichtlich der Messgenauigkeit des Gerätes und der anfallenden Wartungsarbeiten.

Eine weitere Möglichkeit der DOC-frachtproportionalen Steuerung der Ozondosierung wurde mit einer UV-Absorbanzmessung (SAK_{254}) realisiert. Die Messung im Zulauf der Ozonung funktionierte gut und ermöglichte eine stabile UV-proportionale Ozondosierung. Mit einem empirischen Korrelationsfaktor konnte eine gute Beziehung zur organischen Belastung (DOC) des Abwassers der ARA Neugut hergeleitet und dadurch eine quasi-DOC-frachtproportionale Steuerung realisiert werden. Die UV-Absorbanz dient quasi als Ersatzwert für den DOC-Gehalt des Abwassers. Eine ebenfalls zuverlässige Elimination der Mikroverunreinigungen konnte mit einer spezifischen Ozondosis von $0,26 \text{ (g O}_3/\text{m}^3)/(\text{E}/\text{m})$ bzw. $0,55 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ erreicht werden. Die Werte des DOC und der UV-Sorption variierten zwischen $3,5 - 6 \text{ g DOC}/\text{m}^3$ bzw. $8 - 14 \text{ E}/\text{m}$.

Die Regelung des Ozoneintrags mittels UV-Absorbanzabnahme zwischen Zu- und Ablauf des Ozonungsreaktors stellt eine weitere Möglichkeit der bedarfsgerechten Ozondosierung dar. Es konnte gezeigt werden, dass eine direkte Korrelation der Ozondosis mit der Elimination von Mikroverunreinigungen und der UV-Absorbanzabnahme während der Ozonung besteht, welches bereits in den halbtechnischen Voruntersuchungen an der Eawag gezeigt werden konnte [Wittmer et al. 2013]. Bei der Umsetzung auf der großtechnischen Ozonung der ARA Neugut ergaben sich jedoch Schwierigkeiten, welche die Regelung der Ozondosierung mittels UV-Absorbanzabnahme erschwerten.

Während die Zulaufmessung der UV-Sonde gute und stabile Messwerte für die Absorbanz lieferte, waren die Werte der Messung im Ablauf mit einem Drift behaftet. Durch die Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe mit Ozon werden diese anteilig biologisch verfügbar gemacht (Bildung von AOC - assimilierbarer organischer Kohlenstoff). In der Messzelle bildet sich daher rasch ein biologischer Bewuchs (Biofilmbildung), der das Messergebnis, trotz geräteinterner Verschmutzungskompensation, so stark beeinflussen

kann, dass in diesem Praxistest eine stabile und dem Bedarf angepasste Regelung der Ozondosierung nach der Absorbanzabnahme nur bedingt erfolgen konnte.

Dennoch stellt die auf der UV-Absorbanzabnahme basierte Regelung nach wie vor eine vielversprechende Möglichkeit der bedarfsgerechten Ozondosierung dar, welche jedoch weiterer Untersuchungen bedarf. Speziell die Messung der UV-Absorbanz im Ablauf der Ozonung konnte bisher keine durchgehend zufriedenstellenden Ergebnisse liefern.

Eine Option wäre die Anordnung der UV-Ablaufmessung im Ablauf der Filtration zu installieren, um den AOC-Anteil zu reduzieren, wobei dies eine weitere Verzögerung des Messsignals mit sich bringen würde. Auch die Optimierung der Messtechnik bzw. Sensoren ist anzustreben, wie zum Beispiel eine optimierte Selbstreinigung der Messzelle bzw. des Messfensters.

Eine weitergehende, umfassende Untersuchung unterschiedlicher UV-Messgeräte sollte in anderen Projekten nachgegangen werden. Gerade in Bezug auf Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten der UV-Messung im Ablauf der Ozonung, besteht weiterhin Optimierungsbedarf, insbesondere vor dem Hintergrund der Möglichkeit der Überwachung der Effizienz und der Reinigungsleistung der Anlage.

Aufgrund der in dieser Untersuchung gewonnenen Erkenntnisse lässt sich feststellen, dass die UV-Absorbanz-Steuerung und -Regelung der Ozondosierung zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser eine realisierbare Mess- und Regelungstechnik darstellt und heute betrieben werden kann. Die vom Schweizer Bund geforderte Reinigungsleistung wird dabei bei jeder Steuerstrategie zuverlässig erreicht. Bei der Regelung der Ozondosis mittels UV-Absorbanzabnahme kann neben der DOC-frachtgerechten Dosierung auch ein Hinweis auf die Reinigungsleistung der Anlage erfolgen. Sie könnte sich somit für die ARA-Betreiber auch als zusätzliche Überwachungsgrösse (Online-Überwachung der Spurenstoffelimination) eignen. Die aufwändige Spurenstoffanalytik ist jedoch weiter notwendig, jedoch kann die UV-Absorbanzabnahme zur Validierung des Systems bzw. der Steuerparameter und für die behördliche Überwachung mit genutzt werden.

Der vorliegende Bericht fasst die Ergebnisse der Laborversuche und der halbtechnischen Pilotierung an der Eawag (2012 - 2013) zusammen, befasst sich jedoch hauptsächlich mit der grosstechnischen Umsetzung auf der ARA Neugut (2014 - 2015). In *Kapitel 2* sind der Aufbau und die Vorgehensweise der einzelnen Untersuchungen dokumentiert. In *Kapitel 3* werden die gewonnenen Resultate der grosstechnischen Untersuchungen im Einzelnen dargestellt und diskutiert.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Hintergrund

Ausbauzustand und Reinigungsleistung mittlerer und großer kommunaler Abwasserreinigungsanlagen (ARA) befinden sich heute auf einem sehr hohen Niveau und leisten einen wesentlichen Bestandteil zum Gewässer- und Trinkwasserschutz. Neben den klassischen Schmutz- und Nährstofffrachten gelangen in nicht unerheblichen Mengen auch synthetische Verbindungen über die Kläranlagen in den Wasserkreislauf, deren Art, Herkunft und Konzentration bedingt durch den menschlichen Gebrauch sehr unterschiedlich sein kann. Dazu gehören Produkte wie Arzneimittel, Stoffe für den Pflanzen- und Materialschutz, Körperpflege- und Reinigungsmittel sowie spezifische Chemikalien, die in Gewerbe und Industrie Verwendung finden. Der kontinuierliche Eintrag dieser Stoffe in den Wasserkreislauf stellt den Gewässerschutz vor eine große Herausforderung. Viele organische Spurenstoffe, im nachfolgenden als *Mikroverunreinigungen* bezeichnet, werden im kommunalen Abwasser, aufgrund ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit, in konventionellen Abwasserreinigungen nur teilweise oder gar nicht entfernt. Sie kommen im Konzentrationsbereich von wenigen Nano- bis Mikrogramm pro Liter in den Zuläufen der ARA vor. Diese können bereits in sehr geringen Konzentrationen biochemische Abläufe in aquatischen Ökosystemen bzw. in Organismen erheblich beeinflussen. Somit stellen Abläufe der kommunalen ARA, neben diffusen Quellen und Mischwasserentlastungen, den Haupteintragspfad für Mikroverunreinigungen in die Oberflächengewässer dar.

Um den Eintrag von organischen MV, insbesondere aus gereinigtem kommunalem Abwasser, in die natürlichen Gewässer zu reduzieren, sollen rund 100 Kläranlagen gemäss der Änderung des Schweizer Gewässerschutzgesetz (GSchG) mit einer weiterführenden Reinigungsstufe ausgestattet werden. Am 1. Januar 2016 wird die Änderung der Gewässerschutzverordnung in Kraft treten. Der Bundesrat definiert darin numerische Grenzwerte und die entsprechenden Leitsubstanzen (Indikatorsubstanzen), welche zur Beurteilung der Reinigungsleistung der ARA zukünftig herangezogen werden¹.

In diesem Kontext wurden verschiedene Konzepte und Technologien zur Elimination von MV diskutiert und in Pilotanlagen getestet [Kovalova et al. 2013, Abegglen und Siegrist, 2012 / Böhler et al., 2012 / Margot et al., 2011 / Abegglen et al., 2009, Hollender et al. 2009]. Eine wichtige Voraussetzung bildet dabei ein stabiler Betrieb der bisherigen Abwasserreinigung mit einer effizienten biologischen Reinigungsleistung. Hierfür ist eine leistungsstarke biologische Reinigungsstufe mit Nitrifikation von Vorteil. Weitere Untersuchungen [Abegglen 2012] haben ergeben, dass die Erhöhung des Schlammalters bei einzelnen Stoffen zu einer verbesserten Spurenstoffelimination führen kann, welche jedoch sehr stoffspezifisch und nicht ausreichend ist. Ziel ist es, mit den herkömmlichen Reinigungsstufen eine gute CSB Elimination und stabile Nitrifikation zu erzielen, um die Nachbehandlungsstufe zur weitergehenden Entfernung der Mikroverunreinigungen optimal und effizient zu betreiben.

¹ <http://www.news.admin.ch/>

Wie bereits erwähnt, wurden verschiedene Technologien untersucht. Es haben sich dabei zwei Verfahren, die Behandlung mit Pulveraktivkohle (PAK) und Ozon (O₃) herauskristallisiert, welche aus wirtschaftlichen und technischen Gründen geeignet sind, um Mikroverunreinigungen weitgehend aus kommunalem Abwasser zu entfernen.

1.2 Rechtliche Rahmenbedingungen in der Schweiz

Im Schweizer Gewässerschutzgesetz (GSchG) von 1991 finden sich keine Regelungen und Vorgaben zum Umgang mit Mikroverunreinigungen. Auch in der Gewässerschutzverordnung (GSchV) von 1998 gibt es weder Parameter zur Beurteilung des Verschmutzungsgrades von Mikroverunreinigungen, noch sind numerische Grenzwerte zur Überprüfung festgelegt.

Eine entsprechende Ergänzung wurde durch das Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) vorgeschlagen und somit der Prozess einer Gesetzesänderung vorangetrieben.

Um unter anderem die technisch möglichen und wirtschaftlich vertretbaren Verfahren einer Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser zu untersuchen, wurde Ende 2009 das Projekt „Strategie Micropoll“ vom Schweizer Bundesamt für Umwelt (BAFU) ins Leben gerufen. Das Projekt befasst sich einerseits mit der Entstehung und Verbreitung, andererseits mit der Klassifizierung und Elimination von Mikroverunreinigungen. Zudem werden weiter die anfallenden Kosten für eine Erweiterung der bestehenden kommunalen ARA abgeschätzt und bewertet.

Durch die aus diesem Projekt gewonnen Erkenntnisse herrscht heute in der Schweiz ein breiter politischer Konsens, dass eine deutliche Reduktion des Eintrages von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser erfolgen soll. Durch Maßnahmen bei ausgewählten ARA soll in der Schweiz mittelfristig der Frachteintrag von Mikroverunreinigungen in die Gewässer national um etwa 50% verringert werden bzw. soll rund die Hälfte des anfallenden Abwassers einer weitergehenden Reinigung unterzogen werden. Es werden daher innerhalb der nächsten 25 Jahre etwa 100 der rund 700 Schweizer ARA mit einer weiteren Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroverunreinigungen ausgestattet.

Ende 2014 wurde durch das Schweizer Bundesparlament eine Änderung des Bundesgesetz über den Schutz von Gewässern [GSchG, SR814.20] von 1991, entsprechend der Botschaft (13.059) zur Änderung des Gewässerschutzgesetzes „*Verursachergerechte Finanzierung der Elimination von MV im Abwasser*“ vom 26. Juni 2013, geändert. Dadurch werden insbesondere die stark belasteten Gewässer künftig von organischen Mikroverunreinigungen, welche durch das Abwasser in die Gewässer gelangen, entlastet werden.

Die bis heute durchgeführten Studien und Pilotversuche konnten zeigen, dass zusätzliche Reinigungsverfahren auf kommunalen ARA eine wirksame Maßnahme zur Verbesserung der Gewässerqualität darstellen.

Für organische Mikroverunreinigungen wird für Abwasser aus bestimmten ARA ein Reinigungseffekt von durchschnittlich 80 Prozent gegenüber dem Rohabwasser festgelegt. Dieser Reinigungseffekt wird anhand ausgewählter Leitsubstanzen überprüft. Diese Leitsubstanzen repräsentieren Mikroverunreinigungen, mit unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften, die täglich und verbreitet insbesondere im häuslichen Abwasser anfallen und stehen daher exemplarisch für verschiedene Stoffgruppen. Sie werden nach heutigem Stand der Technik, auf ARA nur teilweise, oder gar nicht entfernt und gelangen mit dem gereinigten Abwasser kontinuierlich in die Oberflächengewässer. Mikroverunreinigungen wurden bereits sehr verbreitet in kommunalen Abwässern der Schweiz nachgewiesen [Chèvre et al. 2006, Otto et al. 2014] und sind durch spezialisierte Labore, mit breit akzeptierten und genügend empfindlichen Methoden, routinemäßig analysierbar. Der Gebrauch und das Vorkommen von Chemikalien unterliegen gegenwärtig einer rapiden Entwicklung, daher wurden als Indikatorstoffe bisher unterschiedliche Substanzen diskutiert, welche aber schließlich durch den „Erläuternden Bericht zur Änderung der Gewässerschutzverordnung“ [GSchV, 12/2014; M473-0796] festgelegt wurden. Der Schweizer Bundesrat hat der Änderung der Gewässerschutzverordnung am 04.11.2015 zugestimmt und diese tritt am 01. Januar 2016 in Kraft.

Bei der Erarbeitung und wiederholten Überprüfung der Stoffliste zeigte sich, dass sich insbesondere die Arzneimittelwirkstoffe aufgrund ihrer Verbreitung sehr gut zur Überwachung des Reinigungseffektes eignen. Neben dieser Stoffgruppe werden auch Korrosionshemmer und weitere Substanzen definiert. Insgesamt werden zwölf Leitsubstanzen zur Überwachung bestimmt und sind in Tab. 1 aufgelistet [Götz et al. 2015].

Tab. 1: Ausgewählte Mikroverunreinigungen zur Messung der Reinigungsleistung einer ARA. Hierbei wurden Stoffe ausgewählt, die gut bis sehr gut sowohl mittels PAK als auch durch Ozon eliminiert werden [GSchV, M473-0796, Stand 12/2014].

Substanz	Klasse	Elimination durch Ozon/PAK	TP (Transformationsprodukt)
Amilsuprid	Pharmazeutika	Sehr gut	
Carbamazepin	Pharmazeutika	Sehr gut	
Citalopram	Pharmazeutika	Sehr gut	
Clarithromycin	Pharmazeutika	Sehr gut	Clarithromycin N-oxid
Diclofenac	Pharmazeutika	Sehr gut	
Hydrochlorothiazid	Pharmazeutika	Sehr gut	Chlorothiazid
Metoprolol	Pharmazeutika	Sehr gut	
Venlafaxin	Pharmazeutika	Sehr gut	Venlafaxin N-oxid
Benzotriazol	Korrosionsschutz	Gut	
Cardesartan	Pharmazeutika	Gut	
Irbesartan	Pharmazeutika	Gut	
Mecoprop	Herbizid	Gut	

Die Leitsubstanz Mecoprop wurde kurz vor der Ratifizierung durch den Bundesrat durch Methylbenzotriazol ersetzt. Im vorliegenden Bericht wird diese Änderung der Leitsubstanzen jedoch noch nicht berücksichtigt. Methylbenzotriazol wird mit Ozon wie auch mit PAC besser eliminiert als Mecoprop.

Aus diesen Stoffen können die kantonalen Behörden bei der Messung des Reinigungseffekts mindestens sechs (oder mehr) Stoffe zur Überwachung auswählen. Durch diese Auswahl ist eine ausreichende Flexibilität gewährleistet, und der Reinigungseffekt kann überwacht werden, wenn einzelne der zwölf Stoffe im Abwasser einer bestimmten ARA nicht vorkommen. Die zwölf Substanzen werden nach dem Grad ihrer Eliminierbarkeit in die zwei Gruppen „*sehr gut eliminierbar*“ und „*gut eliminierbar*“ unterschieden:

Die „*sehr gut eliminierbaren*“ Stoffe werden durch die Verfahren zur Elimination der Mikroverunreinigungen (Ozon/PAK) selbst bei suboptimalem Betrieb zu über 80 Prozent aus dem Abwasser entfernt. Die zweite Gruppe der „*gut eliminierbaren*“ Stoffe wird jedoch nur bei genügend hoher Dosierung von Ozon bzw. PAK zu mehr als 80 Prozent aus dem Abwasser entfernt.

Aus der Gruppe der „*sehr gut eliminierbaren*“ Stoffe müssen mindestens vier, und aus der Gruppe der „*gut eliminierbaren*“ Substanzen mindestens zwei Stoffe ausgewählt werden. Bei der Ermittlung des Reinigungseffektes ist das arithmetische Mittel des Reinigungseffekts der sechs Einzelstoffe entscheidend. Dadurch wird sichergestellt, dass mit der Einhaltung des Reinigungseffekts von 80 Prozent ein breites Spektrum an organischen Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser entfernt wird und zudem ein optimaler Betrieb gewährleistet ist.

[GSchG, SR 814.20 1991, Stand 2014, GSchV, SR 814.201, 1998, Stand 2014, GSchV, M473-0796, Stand 12/2014: Erläuternder Bericht zur Änderung der GSchV]

1.3 Ozonung: Ausgangslage

Die spezifische Ozondosierung wird in der Literatur meist in der Einheit **g Ozon pro g DOC** angegeben. Der DOC-Wert (Dissolved Organic Carbon = gelöster organischer Kohlenstoff) ist ein Summenparameter, in dem auch die Mikroverunreinigungen enthalten sind. Allerdings machen diese nur eine äusserst geringe Fraktion davon aus (im Bereich von wenigen ‰). Er gibt aber Aufschluss darüber, wie viel Ozon dosiert werden muss, da Ozon nicht nur mit den Mikroverunreinigungen reagiert, sondern auch mit organischen Kohlenstoff (DOC), Nitrit und anderen Wasserinhaltsstoffen.

Die Produktion von Ozon findet vor Ort statt und benötigt einen gewissen Energiebedarf (Erhöhung des Brutto-Energiebedarfs der ARA Neugut um etwa 6%). Eine optimale Dosierung bedeutet demnach, genug Ozon, um die Ziele der Spurenstoffelimination zu erreichen, aber so wenig wie möglich, um die Bildung von Ozonungs-Nebenprodukten wie Bromat zu minimieren und um Energie sowie Flüssigsauerstoff einzusparen. In den

vorhergehend erwähnten Pilotprojekten wurden verschiedene Steuerungs-² und Regelungskonzepte³ getestet. Im Folgenden sind einige getestete Steuer- und Regelstrategien, welche grundsätzlich denkbar wären, aufgelistet. Details zu deren Vor- und Nachteilen finden sich in *Kapitel 2.1.8*:

- **Volumenproportionale Steuerung der Ozondosierung:** Die Dosierung des Ozons erfolgt proportional zur anfallenden Abwassermenge.
- **Frachtproportionale Steuerung nach DOC-Analyzer:** Dies ist eine Kombination aus der Steuerung über die Abwassermenge und der DOC-Konzentration. Hier wird also die Ozonmenge proportional zur DOC-Fracht im Zulauf zur Ozonung dosiert.
- **Frachtproportionale Steuerung nach UV-Sonde (SAK₂₅₄):** Die Absorbanzmessung bei 254 nm kann als Steuerparameter analog dem DOC verwendet werden, ebenfalls in Kombination mit einer Durchflussmessung. Hierzu wird jeweils ein empirischer Korrelationsfaktor benötigt. Der SAK-Wert dient als Ersatzwert zum DOC-Messwert.
- **Regelung nach ΔUV (UV-Absorbanzabnahme):** Bei dieser Regelung wird die Ozonmenge nach der relative Absorbanzabnahme zwischen Zu- und Ablauf des Ozonungsreaktors eingebracht, da diese Abnahme empirisch mit der applizierten Ozondosis bzw. der Elimination der Mikroverunreinigungen korreliert. Ebenfalls sind hierfür unterschiedliche Voruntersuchungen notwendig (Abwassermatrix).

1.4 Ozonung: Zielsetzung und Optimierungspotenzial

Auf der Kläranlage Neugut (Dübendorf) wurde im Frühjahr 2014 die erste dauerhafte grosstechnische Ozonungsanlage zur Elimination von Mikroverunreinigungen in der Schweiz realisiert. Die Ozonung hat, wie auch die PAK Dosierung, Vor- und Nachteile, welche es abzuwägen und zu evaluieren gilt. In diesem Projekt fokussieren wir uns auf die Entwicklung eines optimalen Steuerungs- und Regelungskonzepts zur bedarfsgerechten Dosierung des Ozons.

Eine bedarfsgerechte Dosierung von Ozon ist anzustreben, da Über- bzw. Unterdosierung des Ozons zu unerwünschten Effekten führen. Eine Unterdosierung des Ozons verringert die Reinigungs- und Desinfektionsleistung der Anlage. Eine Überdosierung ist bei der Ozonung ebenfalls unerwünscht, da hiermit neben steigenden Betriebskosten auch die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten (z.B. Bromat, NDMA) einhergeht. Bromat wirkt auf den menschlichen Organismus kanzerogen, und ist daher aus dem Wasserkreislauf fernzuhalten.

Um Ozon bedarfsgerecht zu dosieren, ist daher eine einfache online-Messmethode als Bezugsgrösse für die Dosierung gesucht. Im Ablauf des Ozonungsreaktors kann eine Ozonmessung installiert werden, um bei hohen Durchflüssen die Ozondosierung zu

² Einen Prozess zu steuern bedeutet einen Prozessparameter (z.B die Ozondosis) aufgrund einer Zulaufgrösse (z.B. Durchfluss und DOC) anzupassen.

³ Einen Prozess zu regeln bedeutet einen Prozessparameter (z.B die Ozondosis) aufgrund einer Ablaufgrösse, die sich während dem Prozess verändert (z.B. UV-Absorbanzabnahme), anzupassen.

reduzieren und Ozon im Ablauf des Reaktors zu vermeiden. Um allerdings die Reinigungsleistung im täglichen Betrieb einer ARA zu beurteilen, bedarf es einer einfachen Methode, da die Analyse von Mikroverunreinigungen ein zeitaufwändiger und kostenintensiver Prozess ist, der mehrere Tage beansprucht und somit für eine Regelung der Anlage nicht in Frage kommt. Es soll also eine Korrelation zwischen einem einfach messbaren Signal und der Ozondosierung bzw. Eliminationsleistung von Mikroverunreinigungen gefunden werden.

Ozon spaltet elektronenreiche Gruppen wie Aminogruppen und lichtabsorbierende ungesättigte und aktivierte aromatische Verbindungen (sowohl im UV als auch im sichtbaren Bereich) und entfärbt dadurch das Abwasser. So kann von der Absorbanzabnahme (Entfärbung) als Summenparameter auf die Elimination der MV, auf die Elimination durch Ozoneinwirkung geschlossen werden.

Das Ziel dieses Technologieförderungsprojektes ist, mit diesem einfach zu messenden Signal geeignete Steuerungs- bzw. Regelstrategien zu evaluieren. Bisherige Laboruntersuchungen [Lee et al., 2012, Nanoboina und Korshin, 2010] zeigen eine gute Korrelation zwischen der Absorbanzabnahme (Spektrumsmessung) und der Elimination der Mikroverunreinigungen. Die hier aufgeführten Experimente sollen vertiefte Resultate und Erfahrungen zur Korrelation zwischen Ozondosierung, MV-Eliminationsleistung und Absorbanzabnahme in einer grosstechnischen Anwendung mit dem Abwasser der ARA Neugut erbringen. Das Projekt wird in enger Zusammenarbeit mit dem Photometer Hersteller **Sigrist-Photometer AG** und der **ARA Neugut** (Dübendorf) durchgeführt.

2. Grundlagen und Versuchsaufbau

Die vorliegende Studie basiert auf Untersuchungen im Labor-, Pilot- und Grosstechnischen-Masstab. Die Labor- und halbtechnischen Pilotversuche wurden in einem früheren Bericht [Wittmer et al. 2013] im Detail diskutiert und werden hier nur zusammenfassend aufgeführt. Die grosstechnischen Untersuchungen wurden auf der ARA Neugut in Dübendorf durchgeführt, welche seit März 2014 die schweizweit erste grosstechnische Ozonungsanlage zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen von kommunalem Abwasser betreibt.

2.1 Steuer- und Regelstrategien der Ozondosierung

In diesem Kapitel werden mögliche Arten der Steuerung und Regelung der Ozondosierung erläutert und auf die einzelnen Vor- und Nachteile eingegangen. Für eine optimierte und effiziente Anwendung der Ozonung bedarf es der Steuerung bzw. Regelung der Ozondosis und der Überwachung der Reinigungsleistung. Besonders die Überwachung der Effizienz bzw. des Erfolges der Reinigungsleistung durch aufwendige Laboranalysen, ist sehr zeit- und kostenintensiv. Zudem erlaubt sie nur eine rückblickende Beurteilung des Reinigungserfolges. Um energieeffizient und wirtschaftlich die vom Schweizer Bund angestrebte 80 prozentige Elimination der Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser zu realisieren, benötigt es daher neue Ansätze für die Mess- und Regelungstechnik einer Ozonungsanlage. Es kann grob zwischen zwei Steuerungs- und einem Regelkonzept unterschieden werden, die im vorliegenden Bericht mit der volltechnischen Anwendung auf der ARA Neugut detaillierter dokumentiert werden.

Eine Steuerung der Ozondosierung kann entweder **volumenproportional** (nach Zuflussmenge des Abwasser) oder **frachtproportional** (nach Zulauffracht DOC, SAK₂₅₄) erfolgen. Als Regelstrategie kann die Differenz einer SAK₂₅₄-Messung im Zu- bzw. Ablauf des Ozonungsreaktors als Regelparameter dienen, da die Abnahme der UV-Absorbanz bei 254 nm Wellenlänge direkt mit der Menge der spezifischen Ozondosis bzw. Elimination der Mikroverunreinigungen empirisch korreliert [Gerity et al. 2012, Wittmer et al. 2013, Keysers et al. 2013].

2.1.1 Volumenproportionale Steuerung der Ozondosierung

Die einfachste Art der Ozondosierung ist die volumenproportionale Steuerung (Q-Steuerung). Die Menge an Ozon wird proportional zum Zufluss der ARA dosiert und wird mit einem fixen Sollwert ($\text{g O}_3/\text{m}^3$) vorgegeben. Für die Berechnung der Solldosis wird ein mittlerer DOC Wert durch vorhergehende Untersuchungen (Labor-Messungen, 24h-Sammelprobe) bestimmt. Um die geeignete Ozondosis für das spezifisch vorliegende Abwasser zu bestimmen, werden „Stufenversuche“ durchgeführt, in dem unterschiedliche Ozondosen (etwa 0.2 -1.0 $\text{g O}_3/\text{g DOC}$) appliziert werden und die jeweilige Elimination der Mikroverunreinigungen ermittelt wird. Diese Steuerung erfordert den geringsten messtechnischen Aufwand, bedingt aber dadurch auch die größten Unsicherheiten bezüglich

der DOC-bedarfsgerechten Ozondosierung, durch zeitlich schwankende Zulauf-DOC-Konzentrationen. Die Ozonproduktion bei der Q-Steuerung kann mit folgender Formel [Stapf 2013] berechnet werden.

$$\dot{M}_{Ozon} = d_{soll} \times Q_{Abwasser}$$

Mit:

\dot{M}_{Ozon} = Ozonproduktion [kg O₃/h]

d_{soll} = Soll-Ozondosis [g O₃/m³], gewünschte spezifische Ozondosis pro m³ zur Erreichung einer gewählten Spurenstoffelimination

$Q_{Abwasser}$ = Abwassermenge [m³/h]

Die Implementierung dieser Steuerstrategie ist sehr leicht zu realisieren. Da in der Regel eine Zuflussmessung auf einer ARA vorhanden ist, wird keine zusätzliche Messtechnik benötigt und erfordert keine weiteren Aufwendungen, wie Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten der zusätzlichen Messtechnik. Sie ist die geeignete Steuerstrategie für die Inbetriebnahme und zur Sammlung erster Betriebserfahrungen einer Ozonungsanlage.

Bei der Q-Steuerung der Ozondosierung werden die Tagesschwankungen der Abwassermatrix (DOC, Nitrit) nicht berücksichtigt, wodurch nicht bedarfsgerechte Dosierungen auftreten können. Diese Art der Steuerung eignet sich daher nur für Anlagen, welche grundsätzlich eine sehr konstante Abwasserzusammensetzung (wenig Schwankungen) im Ablauf der Nachklärung aufweisen.

Weitere Anpassungen müssen zum Beispiel bei Regenereignissen vorgenommen werden, damit durch die Verdünnung der Abwasserinhaltsstoffe eine deutliche Überdosierung des Ozons verhindert wird (Regenwetterdämpfung). Ebenso ist eine Anpassung an Tages- und Wochengänge möglich, um dadurch entsprechend Ozon einzusparen bzw. die Bildung von Nebenprodukten möglichst zu minimieren.

2.1.3 Frachtproportionale Steuerung nach DOC-Analyzer

Die Ozondosierung mittels einer quasi online DOC-Messung stellt die Möglichkeit dar, die Dosierung dem tatsächlichen Bedarf (DOC-Fracht und Mikroverunreinigungen) anzupassen und so einer Über- oder Unterdosierung des Ozons entgegen zu wirken.

Eine DOC frachtproportionale Steuerung (DOC-Steuerung) der Ozondosis (d_{soll}) basiert auf einer quasi-online DOC-Messung (DOC_{online}). Hierfür wird die Sollozondosis für die Ozonproduktion mittels vorgegebener spezifischen Ozondosis (z_{soll}) und dem gemessenen Onlinewert berechnet.

$$\dot{M}_{Ozon} = d_{soll} \times Q_{Abwasser}$$

$$d_{soll} = z_{soll} \times DOC_{online}$$

Mit

\dot{M}_{Ozon} = Ozonproduktion [kg O₃/h]

d_{soll} = Soll-Ozondosis [g O₃/m³], gewünschte spezifische Ozondosis pro m³ zur Erreichung einer gewählten Spurenstoffelimination

z_{soll} = Spezifische Ozondosis [g O₃ /g DOC]

DOC_{online} = Online DOC Wert im Zulauf [mg/L]

$Q_{Abwasser}$ = Abwassermenge [m³/h]

Für den Betrieb eines online DOC-Messgerätes sind je nach Modell und Messmethode Wartungs- und Unterhaltsarbeiten notwendig, wodurch sich diese Betriebsstrategie im Vergleich zur Q-Steuerung der Ozondosierung als deutlich aufwendiger erweist.

Zusätzliche Anpassungen der Steuerung bei Regenereignissen sind analog zur Q-Steuerung ebenfalls möglich, um eventuelle Überdosierungen während Regenereignissen zu vermeiden.

2.1.5 Frachtproportionale Steuerung nach UV-Sonde (SAK₂₅₄)

Gelöste organische Substanzen im Abwasser (DOC) erzeugen bei der Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK₂₅₄) eine gewisse Absorbanz. Mit diesem Summenparameter kann im Zusammenhang mit der spezifisch vorgegebenen Ozondosis (z_{soll}) ebenfalls die Sollozondosis (d_{soll}) ermittelt werden.

In vorhergehenden Untersuchungen durch Wittmer et al. 2013 wurde gezeigt, dass ein Zusammenhang des SAK₂₅₄-Wertes und des DOC Wertes des Abwassers einer ARA empirisch besteht, jedoch konnte bisher keine ausreichend eindeutige Korrelation hergestellt werden. Grundsätzlich ist es aber denkbar, ähnlich zur frachtproportionalen DOC-Steuerung den Eintrag des Ozons mit dem Zulaufsignal einer UV-Messung zu steuern. Während bei der DOC-Steuerung das Messsignal direkt verarbeitet werden kann, muss bei der UV-Steuerung im Vorfeld erst ein abwasserspezifischer Korrelationsfaktor („Spezifische UV-Absorbanz“ **SUVA**) bestimmt werden. Diese wird mittels Laborvergleichsmessungen (DOC, SAK_{254nm}) bestimmt. Der Ozonbedarf lässt sich mit nachstehender Formel [Stapf 2013] ermitteln.

$$\dot{M}_{Ozon} = d_{soll} \times Q_{Abwasser}$$

$$d_{soll,UV} = z_{soll} \times \frac{SAK_{254}}{SUVA}$$

Mit

\dot{M}_{Ozon} = Ozonproduktion [kg O₃/h]

d_{soll} = Soll-Ozondosis [g O₃/m³]

z_{soll} = Spezifische Ozondosis [(g O₃/m³) / (E/m)], gewünschte UV spez. Ozondosis zur Erreichung einer gewählten Spurenstoffelimination

SAK_{254} = Online SAK₂₅₄ -Wert im Zulauf [E/m]

$SUVA$ = Spezifische UV-Absorbanz des Abwassers [-]

$Q_{Abwasser}$ = Abwassermenge [m³/h]

Die UV-Messung erfordert analog zu der DOC-Messung einen gewissen Wartungsaufwand. Dieser fällt jedoch nicht so umfangreich wie bei der DOC-Messung aus, da es sich um eine rein physikalische Messung handelt. Somit ergibt sich ein gewisser Vorteil der UV-Messung. Ebenfalls besteht bei DOC- und bei UV-Steuerung die Möglichkeit die frachtbezogene Dosierung mit zusätzlichen Anpassungen bzw. Dämpfungen bei anfallenden Regenerereignissen auszustatten, um eine nicht bedarfsgerechte Dosierung zu vermeiden.

2.1.7 Regelung nach relativer Absorbanzabnahme (Δ UV-Regelung)

Durch die Dosierung von Ozonung wird eine Abnahme der UV-Absorbanz generiert. Aus der Messung des SAK_{254} -Wertes im Zu- bzw. Ablauf des Ozonungsreaktors kann die relative Absorbanzabnahme berechnet werden. Untersuchungen hierzu konnten zeigen, dass eine direkte (empirische) Korrelation der eingebrachten Ozonmenge bzw. der Absorbanzabnahme mit der Elimination von Mikroverunreinigungen besteht [Gerity et al., 2012; Wittmer et al., 2013; ArgeNRW et al., 2013; Keyzers et al., 2013].

Die relative Absorbanzabnahme berechnet sich aus Zu- und Ablaufsignal der SAK_{254} -Messungen wie folgt:

$$\Delta SAK_{254} = \left(1 - \frac{SAK_{254,OUT}}{SAK_{254,IN}}\right) * 100 [\%]$$

Die Einstellung der Sollozondosis erfolgt indirekt durch Vorgabe der angestrebten relativen Absorbanzabnahme, welche sich in einem vorgegebenen Korridor bewegt (z.B. ARA Neugut zwischen 40 und 50%).

In Stapf et al. 2013 konnte gezeigt werden, dass sich im Zulauf vorhandenes Nitrit direkt auf die Abnahme der Absorbanz auswirkt und somit bei dieser Art der Regelung mit berücksichtigt wird. Der Eintrag des Ozons erfolgt ebenfalls bedarfsgerecht, somit kann die Delta-UV Messung für die Regelung einer bedarfsgerechten Ozondosierung dienen. Durch den Zusammenhang der Elimination und Absorbanzabnahme kann gleichzeitig ein Hinweis auf die Reinigungsleistung der Ozonung erfolgen. Dadurch scheint die Delta-UV Regelung eine vielversprechende Möglichkeit zu sein, eine optimale Dosierung von Ozon zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalen Abwasser vorzunehmen und zugleich die Eliminationsleistung zu überwachen.

2.1.8 Zusammenfassung der verschiedenen Steuer- und Regelstrategien

Im Schlussbericht zum Pilotversuch in Regensdorf [Abegglen et al., 2009] sowie dem Schlussbericht des Projekts „Strategie Micropoll“ [Abegglen und Siegrist, 2012; Böhler et al., 2013] werden unterschiedliche Steuer- und Regelstrategien zur Ozondosierung vorgestellt. Diese Erkenntnisse sind nach wie vor anwendbar und aktuell. In Tab. 2 werden diese Ansätze kurz erläutert und deren Vor- und Nachteile aufgezeigt.

Tab. 2: Steuerungs- und Regelungsstrategien zur Ozondosierung

	Beschreibung	Vorteile	Nachteile
Q-Steuerung*	Die Dosierung des Ozons wird proportional zur anfallenden Abwassermenge gesteuert	<ul style="list-style-type: none"> + Sehr einfache Implementierung (Durchflussmessung meist vorhanden) + Ideal für Inbetriebnahme und Sammlung von Betriebserfahrungen der Ozonung 	<ul style="list-style-type: none"> - Nur geeignet bei stabiler Biologie mit einwandfreier Nitrifikation → geringe Schwankungen des DOC im Ablauf - Keine Aussage über das Ozon zu DOC Fracht Verhältnis und damit auch über die Eliminationsleistung möglich - Es ist eine Anpassung des Steueralgorithmus bei Regenwetter notwendig um ein Überdosieren von Ozon zu vermeiden (wie bei allen Steuergrößen)
DOC-Steuerung*	Dies ist eine Kombination aus der Steuerung über die Abwassermenge und der DOC-Konzentration. Hier erfolgt die Ozondosierung proportional zur DOC Fracht.	<ul style="list-style-type: none"> + Relativ einfache Implementierung + Mit der Berücksichtigung der DOC-spezifischen Ozondosis (g O₃/g DOC) ist eine Schätzung der Eliminationsleistung möglich + Die dosierte Ozonmenge entspricht eher der erforderlichen Ozondosis als wenn nur über den Durchfluss gesteuert wird 	<ul style="list-style-type: none"> - Quasi-Online DOC-Messung basierend auf einer thermischen Aufschlussmethode ist mit Wartungsaufwand und Messunsicherheiten verbunden und es werden zudem organische Verbindungen erfasst, die nicht mit Ozon reagieren, was zu einer zu hohen Ozondosis führt
UV-Steuerung*	Die Absorbanzmessung bei 254 nm kann als Steuerparameter ähnlich wie der DOC verwendet werden. Ein abwasserspezifischer Korrelationsfaktor (SAK/DOC) muss bestimmt werden.	<ul style="list-style-type: none"> + Einfachere und weniger wartungsintensive Messtechnik als ein thermisches DOC Messgerät 	<ul style="list-style-type: none"> - Da nicht alle organischen Verbindungen UV-Licht sorbieren, sind Unterschiede gegenüber der DOC-Steuerung zu erwarten
UV -Abs.-Abnahme	Während der Ozonung kommt es zu einer Reduktion der Absorbanz (relative Absorbanzabnahme) aufgrund dessen die Ozondosierung geregelt werden kann (<i>siehe Kapitel 3.3</i>)	<ul style="list-style-type: none"> + Einfache Messung + Dosierung auf Abwasserzusammensetzung abgestimmt (DOC, Nitrit, usw.) + Hinweis über Effizienz der Reinigungsleistung 	<ul style="list-style-type: none"> - Zwei Messgeräte erforderlich, die aufeinander abgestimmt werden müssen. - Erhöhter Biofilmbewuchs in Messzelle im Ablauf - Möglicher Drift des Messsignals
<p>*Nitritkompensierte Ozondosis: Die beschriebenen Steuerungskonzepte können zusätzlich mit einer Nitritkompensation erweitert werden.</p> <ul style="list-style-type: none"> + Indem Nitrit im Zulauf gemessen wird, kann Ozon noch spezifischer auf die Eliminationsleistung dosiert werden - Mit einem zusätzlichen Nitrit Messgerät steigt der Wartungsaufwand 			

2.3 Stand des Wissens der Ozondosierung

Diese Kapitel gibt einen kurzen Überblick über bereits durchgeführte Untersuchungen zum Thema Elimination von Mikroverunreinigungen und entsprechender Anwendung der UV-Messung und der jeweiligen Korrelation von Ozondosis zu UV-Absorbanz und Elimination von Mikroverunreinigungen.

2.3.1 Steuer- und Regelgröße zur Ozondosierung

Verschiedene vorhergehende Untersuchungen zum Thema Elimination von Mikroverunreinigungen haben zum einen die Korrelation zwischen Elimination der Mikroverunreinigungen und der SAK_{254} Absorbanzabnahme zeigen können, und zum anderen wurde auf die Wichtigkeit der optimalen Steuerung und Regelung der Ozondosierung hingewiesen. Zusätzlich ermöglicht die Messung der UV-Absorbanz über den Ozonungsreaktor (Zu- und Ablauf) eine Beurteilung der Prozesseffektivität bzw. der Elimination von Mikroverunreinigungen durch die Ozonung, da die Abnahme der Absorbanz empirisch mit der Abnahme der MV korreliert. Dieser Abschnitt soll einen allgemeinen Überblick über die Ansätze und Arbeiten zur Erarbeitung von theoretischen Modellen und der Realisierung von Steuer- und Regelungsstrategien zur optimalen Ozondosierung bei der Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser geben.

In **Bahr et al. (2007)** „Ozonung von gereinigtem Abwasser zur Spurenstoffentfernung und Desinfektion“ wurde der experimentelle Betrieb einer Pilotanlage der Firma WEDECO auf der Kläranlage Berlin-Ruhleben im Zeitraum 2004 bis 2005 durchgeführt. Der Fokus der Untersuchungen lag dabei auf der Elimination verschiedener Substanzen der medizinischen Therapie (Arzneimittelrückstände) und die desinfizierende Wirkung der Ozonbehandlung. Im Weiteren konnte die Elimination der Mikroverunreinigungen in Beziehung zu der SAK_{254} -Abnahme des behandelten Abwassers gesetzt werden und es wurde ein Hinweis auf eine mögliche frachtproportionale Steuerung bzw. Regelung anhand der SAK_{254} Abnahme gegeben.

Nanoboina et al. (2010) untersuchte in Laborexperimenten mit Abwasser einer ARA in Seattle, USA die Auswirkung unterschiedlicher Ozondosen auf den Abbau von hormonaktiven Stoffen, Arzneimittelwirkstoffen und Körperpflegeprodukten. Es wurde dabei eine gute Korrelation zwischen applizierter Ozondosis und der Elimination der untersuchten Substanzen bei gleichzeitiger Abnahme der UV-Absorbanz festgestellt. Er bestätigt mit seiner Studie, dass die Absorbanzabnahme eine gute Möglichkeit bietet, die Reinigungsleistung einer Ozonungsanlage online zu überwachen und zu bewerten.

Kreuzinger et al. (2011) führte im österreichischen Forschungsprojekt „KomOzon“ mit dem Titel „Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser durch - Heranführung an den Stand der Technik“, eine umfangreiche Untersuchung der Ozonung von gereinigtem kommunalem Abwasser durch.

Auf der Pilotanlage wurde die Technologie hinsichtlich der Fragestellung Spurenstoffentfernung, Mutagenität, Ökotoxizität, Desinfektion und betrieblicher Umsetzung (Bemessung, Betrieb und Überwachung) untersucht und bewertet. Zudem wurden die entstehenden Kosten einer weiteren Behandlungsstufe zur Elimination von Mikroverunreinigungen abgeschätzt und Empfehlungen für die Praxisanwendung gegeben.

Gerity et al (2012) untersuchte insgesamt 17 verschiedene Abwässer aus den USA, der Schweiz und Australien. Es wurden Experimente mit neun bzw. acht Abwässern im Labor- bzw. Pilotmaßstab (davon ein Abwasser aus einer großtechnischen Ozonung in den USA) durchgeführt. Dabei wurde die Korrelation der Elimination von 18 verschiedenen Substanzen mit der SAK_{254} Absorbanzabnahme gezeigt. Er kommt zu dem Ergebnis, dass die relative Absorbanzabnahme über den Ozonungsreaktor als ein geeigneter Betriebsparameter zur Beurteilung und Überprüfung der Reinigungsleistung verwendet werden kann. Er geht weiter jedoch nicht auf die Steuerung und Regelung mittels UV-Messung ein. Diese Arbeit stellt eine grundlegende Basis dar, auf die viele weitergehende Arbeiten aufbauen.

Stapf et al. (2013) hat im Rahmen der Forschungsprojekte ASKURIS und IST4R in Berlin verschiedene Steuerungskonzepte zur Ozondosierung im Pilotmaßstab untersucht. Es wird die volumenproportionale und die frachtproportionale Ozondosierung verglichen, wobei die frachtproportionale Steuerung (über DOC- oder SAK_{254} Wert) als die bessere bewertet wird, da weniger Über- bzw. Unterdosierungen auftreten und die Dosierung somit bedarfsgerecht erfolgt. Zudem weist er noch auf die Problematik des Nitrits im Zulauf der Ozonung hin, das Ozon zehrt und nicht UV aktiv ist.

Von der Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6 (ArgeNRW2013) wurden in Deutschland drei großtechnische Projekte zur Untersuchung der Elimination von Mikroverunreinigungen veranlasst. Es wurde eine großtechnische Untersuchung der Ozonung auf der ARA Duisburg- Vierlinden, aufbauend auf den Erfahrungen bei der ARA Bad Sassendorf, mit Schwerpunkten bei der Eliminationsleistung, dem Ozoneintrag bzw. Energiebedarf zweier unterschiedlicher Eintragungssysteme (Diffusor und Injektor) durchgeführt. Auf der ARA Schwerte wurde großtechnisch die Ozondosierung im Rezirkulationsbetrieb umfangreich untersucht und weiter die Kombination von Ozon- und Aktivkohledosierung getestet.

Keysers et al. (2013) untersuchte unterschiedliche Steuerungs- und Regelungskonzepte der Ozondosierung bei dynamischem Rezirkulationsbetrieb auf der kommunalen ARA Schwerte des Ruhrverbands. Er evaluierte die Regelungskonzepte der Ozondosierung anhand der Ozonkonzentration im Offgas der Ozonungsanlage und anhand der gelösten Ozonkonzentration in der wässrigen Phase im Ablauf der Ozonungsstufe. Zudem wurde der Ozoneintrag auf Basis einer SAK₂₅₄-Messung im Ablauf der Ozonung untersucht. Es wurde der Zusammenhang der relativen Absorbanzabnahme über die Ozonung und der Elimination von Mikroverunreinigungen gezeigt und weiter auf die Möglichkeit der indirekten Prozesskontrolle durch eine SAK-Messung hingewiesen.

Wittmer et al. (2013) führte vorhergehende Untersuchungen zur Steuerung und Regelung im Pilotmaßstab an der Eawag durch. Die Ergebnisse und Erfahrungen aus dieser Untersuchung waren unter anderem die Grundlagen für die Umsetzung der untersuchten Steuer- und Regelungskonzepte der volltechnischen Ozonungsanlage der ARA Neugut in Dübendorf.

Wittmer konnte ebenfalls eine gute Korrelation der Absorbanzabnahme und der Elimination der Mikroverunreinigungen zeigen. Neben den existierenden konventionellen Steuerungen der Ozonung (Q- und DOC-Fracht proportional) wurde eine Regelstrategie mittels UV-Absorbanzabnahme entwickelt.

Zudem kam sie zum Schluss, dass die UV-Absorbanzabnahme als geeigneter Parameter zur Regelung der Ozondosierung und für die Beurteilung bzw. Kontrolle der Reinigungsleistung der Anlage dienen kann. Durch die Betriebsoptimierung der Messgeräte (DOC/SAK₂₅₄), durch u.a. Vorfiltration des Probenwassers, konnten hinsichtlich der Reinigungsintervalle und Signalqualität Verbesserungen erreicht werden. Besonders die gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen bezüglich der Messtechnik (DOC- und SAK-Messung) waren für die Umsetzung auf der großtechnischen Ozonung der ARA Neugut sehr hilfreich und konnten teilweise adaptiert werden.

In seinem Beitrag zur DWA Fachtagung Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen (2013) „Regelung der Ozonung und der PAK – Dosierung bei der Spurenstoffelimination“, hat **Böhler et al. (2013)** einen allgemeinen Überblick über die Möglichkeiten und Anwendungen zur Regelung und Überwachung der Spurenstoffelimination in der kommunalen Abwasserreinigung gegeben. Es wurden keine eigenen Experimente durchgeführt, sondern die Ergebnisse der letzten Untersuchungen (Eawag: Abegglen, Siegrist und Wittmer) zusammengefasst und interpretiert. Er gibt zudem Vorschläge verschiedener Konzepte für die Steuerung und Regelung der Ozondosierung und für mögliche Ansätze zur Regenwetterdämpfung.

2.3.3 Gasaustausch und Ozonzerfall im Ozonungsreaktor

Der Ozoneintrag im Ozonungsreaktor erfolgt gleich wie der Sauerstoffeintrag im Belebungsbecken. Das mit Ozon angereicherte Prozessgas wird über Diffusoren feinblasig eingetragen. Die Effizienz des Ozoneintrags ist von verschiedenen Faktoren abhängig.

- Blasengrösse: je kleiner die Blase umso grösser ist die Oberfläche für den Gasaustausch
- Reaktortiefe: je höher die Aufstiegshöhe der Gasblase, umso mehr Zeit verbleibt für den Gasaustausch, umso effizienter ist die Ozonnutzung
- Ozongehalt im Prozessgas
- Gasaustauschgeschwindigkeit
- Ozonzerfall

Blasengrösse, Reaktortiefe und Ozongehalt werden bei der Planung und Dimensionierung eines Ozonungsreaktors berücksichtigt und optimal gewählt.

Der Gasaustausch wird von zwei Hauptprozessen bestimmt, der Desorption und Absorption von Ozon in der Gas- bzw. Wasserphase.

Desorption: Diffusion eines Stoffes i von der Wasser- in die Gasphase $j_{1,i} = -k_{1,i} * C_{L,i}$

Absorption: Diffusion eines Stoffes i von der Gas- in die Wasserphase $j_{2,i} = k_{2,i} * C_{G,i}$

Nach einer gewissen Zeit wird ein Gleichgewicht ($j_{1,i} + j_{2,i} = 0$) erreicht und kann durch das Henry-Gesetz wie folgt beschrieben werden:

Mit $k_{1,i} * C_{L,i} = k_{2,i} * C_{G,i}$ folgt

$$H = \frac{k_{1,i}}{k_{2,i}} = \frac{C_{G,i}}{C_{L,i}}$$

Je weniger löslich resp. je volatiler (flüchtiger) ein Gas ist, desto grösser ist seine Henrykonstante. Das Gleichgewicht zwischen der Gas und Wasserphase eines Stoffes i , und somit auch die Henrykonstante, ist stark temperaturabhängig. Je höher die Temperatur, desto grösser ist H , da das Gas i flüchtiger wird.

Henrykonstante für Ozon: $H(0^\circ\text{C}) = 1.6 \text{ Mol m}^{-3}\text{Gas} / \text{Mol m}^{-3}\text{H}_2\text{O}$

$H(20^\circ\text{C}) = 4.2 \text{ Mol m}^{-3}\text{Gas} / \text{Mol m}^{-3}\text{H}_2\text{O}$

Massenbilanz für eine aufsteigende Gasblase:

Da man eine optimale Ausnutzung des Ozons und eine möglichst geringe Restozonkonzentration in der Abluft anstreben möchte, spielt die Reaktortiefe eine entscheidende Rolle.

Die Veränderung der Ozonkonzentration in der aufsteigenden Gasblase kann über folgende Massenbilanz beschrieben werden:

$$V_B * \frac{dC_{G,O_3}}{dt} = - \frac{K_{L,O_3} * A_B}{H_{O_3}} * (C_{G,O_3} - H_{O_3} * C_{L,O_3})$$

V_B : Blasenvolumen

A_B : Blasenoberfläche

K_{L,O_3} : Gasaustauschkoeffizient für Ozon

C_{G,O_3} : Ozonkonzentration in der Gasblase

C_{L,O_3} : Ozonkonzentration im Wasser

Nach der Integration über die Aufstiegszeit T ist die Ozonkonzentration in der Gasblase:

$$\begin{aligned} C_{G,O_3}(T) &= H_{O_3} * C_{L,O_3} + H_{O_3} \left(\frac{C_{G_0,O_3}}{H_{O_3}} - C_{L,O_3} \right) * \exp \left(- \frac{K_{L,O_3} * A_B}{H_{O_3} * V_B} * T \right) \\ &= H_{O_3} * C_{L,O_3} + H_{O_3} \left(\frac{C_{G_0,O_3}}{H_{O_3}} - C_{L,O_3} \right) * \exp \left(- \frac{K_{L,O_3} * 6}{H_{O_3} * d_B} * \frac{h}{v_B} \right) \end{aligned}$$

C_{G_0,O_3} : Ozonkonzentration in der Gasblase in der Zuluft

d_B : Durchmesser der Gasblase

h : Reaktortiefe

v_B : Aufstiegs geschwindigkeit der Gasblase

Mit:

$H_{O_3} = 4$ (Für $T=18^\circ\text{C}$)

$C_{L,O_3} = 1$ resp. $0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$

$C_{G_0,O_3} = 157 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ (entspricht rund 10 Gew.% O_3)

$K_{L,O_3} = 4 * 10^{-4}$

$d_B = 3\text{mm}$ (Feinblasige Belüftung)

$v_B = 0.28 \text{ m/sec}$

Aus obiger Formel und den getroffenen Annahmen, die für ARA Neugut gewählt wurden, kann die Ozonkonzentration in der Gasblase in Abhängigkeit der Wassertiefe berechnet werden.

In Abb. 1 sind die berechneten Ozonkonzentrationen in der aufsteigenden Gasblase dargestellt, einmal mit der Annahme die Ozonkonzentration im Wasser liegt bei $1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ und unter der Annahme, dass Ozon so schnell reagiert, dass die Konzentration im Wasser vernachlässigbar ist ($C_{L,O_3} = 0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$).

Unter der ersten Annahme und bei einer Reaktortiefe von 5,5m wäre die Ozonkonzentration im Offgas $C_{G,O_3} = 7 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ (95.5% des Ozoneintrags wird ausgenutzt).

Für die zweite Annahme ist $C_{G,O_3}=3.1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ (98% des Ozoneintrags wird ausgenutzt). Die Realität liegt näher bei der zweiten Annahme. Aber selbst im schlechtesten Fall ist zu erkennen, dass eine Reaktortiefe von 5,5m der Übergang des Ozons zu mehr als 95% stattfindet. Selbst bei einer Reaktortiefe von 4m ist im schlechtesten Fall die Ausnutzung (in Bezug auf die Ingaskonzentration von $160 \text{ gO}_3/\text{m}^3$) bereits bei 91% und bei 5m Reaktortiefe bei 95%.

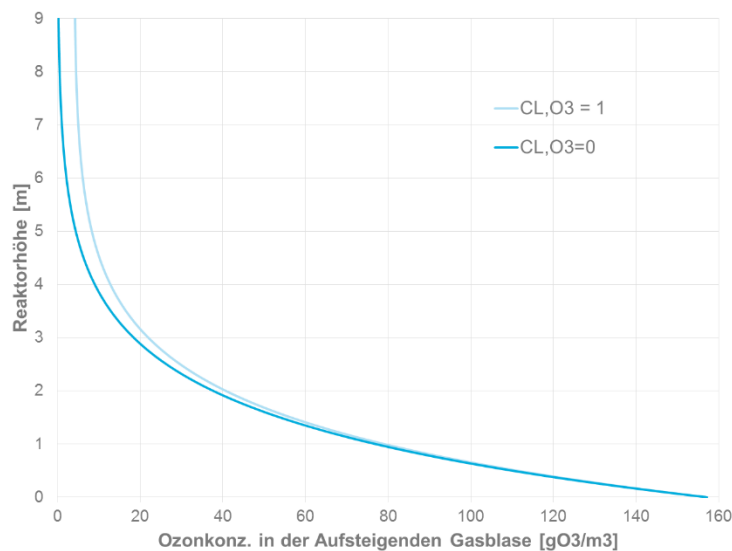


Abb. 1: Ozonkonzentration in der aufsteigenden Gasblase in Abhängigkeit der Steighöhe im Reaktor.
 $C_{L,O_3}=1$: berücksichtigt die Annahme einer Ozonkonzentration von $1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ im Wasser;
 $C_{L,O_3}=0$: berücksichtigt die Annahme einer Ozonkonzentration im Wasser vernachlässigbar ist.

2.4 Erfahrungen aus Pilotversuchen der Eawag

Aus den Labor- und halbtechnischen Pilotversuchen ging eine klare Korrelation der Absorbanzabnahme und der Ozondosis, resp. der Elimination der Mikroverunreinigungen hervor. Eine detaillierte Erläuterung dieser Studie kann dem Bericht *Wittmer et al. (2013)* entnommen werden. In Tab. 7 sind zusätzlich die Absorbanzabnahme der Labor- und Pilotversuche an der Eawag bei 50% und 80% Elimination dargestellt.

Anhand dieser Voruntersuchungen konnten Praxiserfahrungen bezüglich der UV-Messtechnik gesammelt werden, welche hier kurz erläutert werden.

Die Wahl der Wellenlänge

Eine Ozonung von gereinigtem Abwasser führt über den ganzen UV-VIS-Wellenlängenbereich zu einer Abnahme der Absorbanz (siehe Abb. 2), wobei sowohl die absolute [E/m] als auch die relative [%] Absorbanzabnahme von der Ozondosis und der betrachteten Wellenlänge abhängt. Um die Messung und ein mögliches Regelungskonzept zu vereinfachen, beschränkten sich die Voruntersuchungen von Wittmer et al. (2013) auf die Wellenlängen von 254 und 366 nm. Der SAK_{254nm} wurde in verschiedenen Studien bereits evaluiert, z.B. Nanoboina und Korshin, (2010), und zeigte eine gute Übereinstimmung zwischen Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme. Die

Absolutwerte des SAK_{254nm} sind relativ hoch, allerdings ist die relative Absorbanzabnahme bei tiefen Ozondosen weniger stark ausgeprägt. Der SAK_{366nm} weist hingegen etwas tiefere Absolutwerte auf, dafür ist die prozentuale Abnahme höher, was die Messunsicherheit verringert.

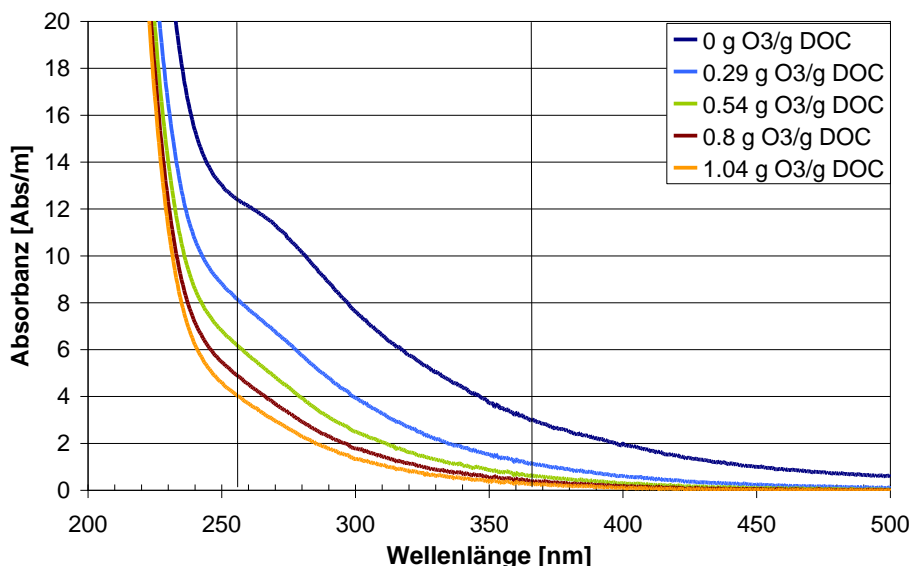


Abb. 2: UV-VIS Spektrum eines filtrierte Abwassers (Versuchs-ARA Eawag) nach der Behandlung mit unterschiedlichen Ozonkonzentrationen.

2.4.1 Absorbanzmessung: Einflussgrößen und Messunsicherheiten

Einfluss von Nitrit auf die Absorbanzabnahme: In Abb. 3 ist die Absorbanzabnahme in Abhängigkeit der Ozondosis ohne (Formel 1) und mit Nitritkompensation (Formel 2) dargestellt. Insbesondere für tiefe Ozondosen weist die Berechnung der tatsächlichen Ozondosis mit Nitritkompensation eine bessere Übereinstimmung mit der Korrelation zwischen Absorbanzabnahme und dosiertem Ozon auf (visuell und anhand des Korrelationskoeffizienten R^2). Somit ist die Absorbanzabnahme bei 254 nm repräsentativ für die Ozondosis mit Nitritkompensation.

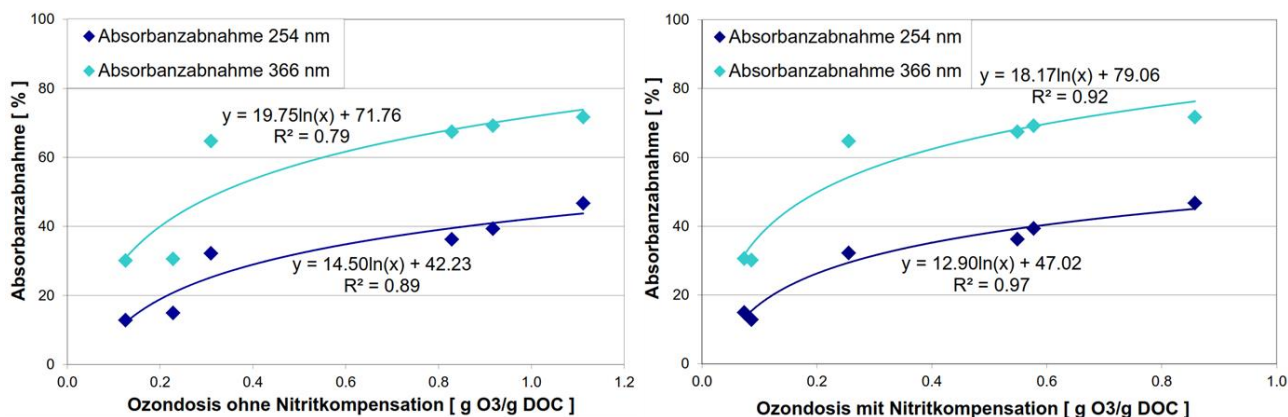


Abb. 3: Korrelation zwischen der Absorbanzabnahme und der Ozondosis ohne und mit Nitritkompensation.

Einfluss des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) auf die Absorbanz-

abnahme: Die Absorbanz eines Abwassers ist abhängig von der Abwassermatrix und der Zusammensetzung des DOC. Die Absorbanz ist wie der DOC ein Summenparameter. Die MV machen nur einen sehr kleinen Teil des DOC, bzw. des UV-Signals aus und können deshalb aus dieser Messung nicht im Einzelnen identifiziert werden. Der DOC wird durch die Ozonung nur geringfügig reduziert (rd. 5%), während die Absorbanz im Ablauf der Ozonung deutlich geringer ist als im Zulauf.

Um den Einfluss des DOC auf den SAK_{254} abzuschätzen, wurden die Werte aus der Messreihe der semi-technischen Pilotanlage gegeneinander aufgezeichnet (siehe Abb. 4). Die Daten zeigen, dass bei höherem DOC tendenziell eine höhere Absorbanz gemessen wurde. Die Korrelation zur Bestimmung des DOC mittels SAK_{254} war in der Voruntersuchung an der Eawag aber ungenügend (Korrelationsfaktor $R^2=0.3$). Dies ist hauptsächlich auf Messunsicherheiten des quasi-online DOC-Messgerätes zurückzuführen.

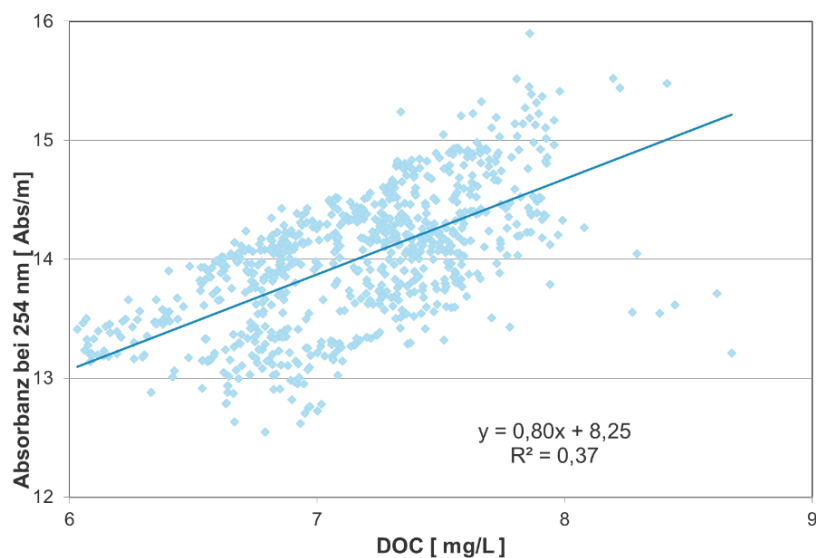


Abb. 4: Korrelation des DOC (semi-online Messung mit TOC-Analyzer, siehe Kapitel 2.6.4) mit der Absorbanz bei 254 nm. Die dargestellten Messwerte entsprechen den Stundenmittelwerten über den Zeitraum vom 15.03.2012 – 16.04.2012 [Wittmer et al., 2013]

Schwebstoffe und Verschmutzung der Messzelle: Der Einfluss der Filtration auf die Absorbanzmessung ist leicht nachvollziehbar: Durch die Filtration werden partikuläre Stoffe entfernt, dadurch werden die Lichtstrahlen weniger stark abgelenkt und damit die Absorbanz gegenüber der ungefilterten Probe verringert. Für Filter mit Porengrößen zwischen 5 – 50 μm konnten allerdings keine signifikanten Änderungen der Absorbanz festgestellt werden.

Bei den Pilotversuchen wurde die Absorbanz mit der ColorPlus Messzelle der Firma Sigrist Photometer AG gemessen. Bezüglich der Messstabilität kann bisher von einem stabilen zuverlässigen Wert ausgegangen werden, solange die Messzelle eine Verschmutzung von 20% (siehe Abb. 5) nicht überschreitet und die Filter einen ausreichenden Durchfluss von etwa 0.5 – 1 l/min zulassen.

Um die Verschmutzung der Messzelle zu minimieren und die Störung der Messung durch partikuläre Stoffe zu vermeiden, sollten die Messzellen mit einem Filter betrieben werden. In Kapitel 2.4.2 wird näher auf den Einsatz geeigneter Filter und dem damit verbundenen Wartungsaufwand eingegangen.

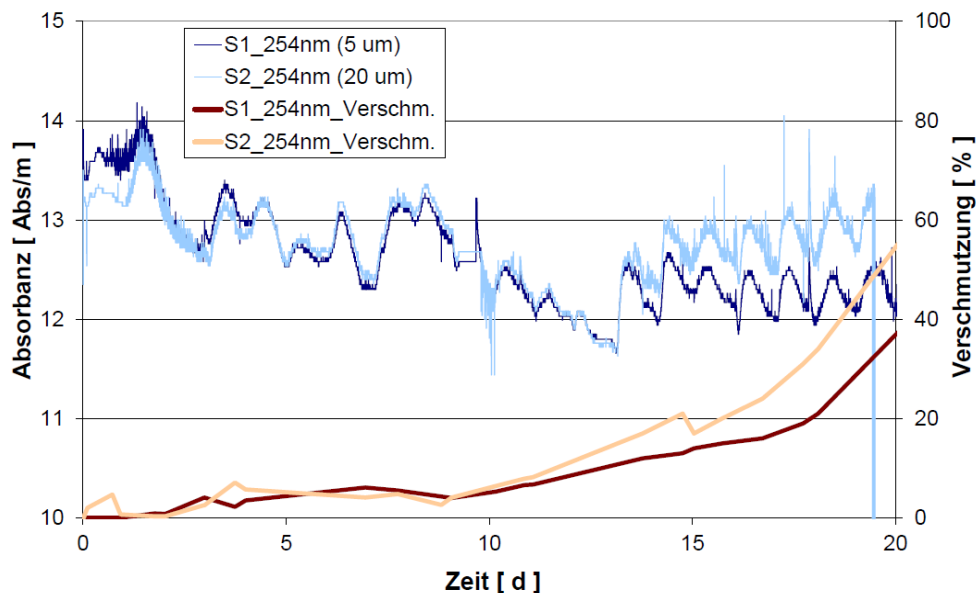


Abb. 5: Messversuch mit zwei UV-Geräten S1 und S2: Beide Sonden werden mit demselben Abwasser (Ablauf NKB) beschickt. Vorfiltration: S1 mit einem 5 μm Filter und S2 mit einem 20 μm Filter; Online-Messungen der Absorbanz bei 254 nm der beiden Messzellen S1 und S2 sowie die manuell abgelesenen Werte der Verschmutzung der Messzellen. Der Durchfluss durch die Messzelle lag im Durchschnitt bei 0.8 l/min und nie unter 0.6 l/min.

Trübung (700 nm): Aus den Untersuchungen an der semitechnischen Pilotanlage ging hervor, dass sich bei einer ungefilterten UV-Messung eine Trübungskompensation empfiehlt. Wird das Abwasser hingegen filtriert, kann auf eine Trübungskompensation verzichtet werden.

Anzahl Messzellen: In den ersten Pilotversuchen war eine Sigrist-Messzelle im Einsatz, die abwechselungsweise mit Abwasser aus dem Zu- und Ablauf der Ozonung beschickt wurde. Durch die Filtereinheit kam es zu einer Verzögerung des Messsignals nach dem Umschalten vom Zulauf auf den Ablauf (und auch umgekehrt). Bei hohen Ozondosen war die Umschaltzeit von 30 Minuten sogar eher knapp. Soll die Messung zur Regelung eingesetzt werden, ist es von Vorteil, eine kontinuierliche Messung des Zu- und Ablaufs zu haben, daher sollten zwei unabhängige Messzellen eingesetzt werden. Zwei Messzellen bergen allerdings die Gefahr, dass sie unterschiedliche systematische Fehler (Lichtquelle, Verschmutzung, Durchfluss) aufweisen können. Deshalb ist es notwendig, die Messzellen in regelmäßigen Abständen mit demselben Abwasser zu beschicken, um die Messabweichung zu bestimmen, und eventuelle Anpassungen vorzunehmen (Nullabgleich).

Kontinuierlicher Durchfluss: Um ein zuverlässiges Messsignal zu erhalten, ist ein Durchfluss von 0.5 – 1 l/min durch die Messzelle für das Photometer von Sigrist erforderlich. Ein höherer Durchfluss hat den Vorteil, dass Ablagerungen eher „weggespült“ werden. In den Pilotversuchen musste der Durchfluss mehrmals täglich kontrolliert und allenfalls

manuell angepasst werden, weil die Filter, je nach Porengrösse, rasch verstopften, und der Minimaldurchfluss nicht gewährleistet war. Dies ist für den grosstechnischen Betrieb nicht praktikabel. Deshalb ist für die Realisierung eine automatische Durchflussregelung vorzusehen, welche zudem einen Alarm auslöst, wenn der Filter zu stark verstopft ist.

2.4.2 Wartungsaufwand

ColorPlus Messzelle (Sigrist): Um den Wartungsaufwand abzuschätzen wurden Tests mit Filtern unterschiedlicher Porengrösse (1 - 50 µm) durchgeführt. Im Vordergrund dieser Untersuchung standen das Reinigungsintervall der Messzelle (Verschmutzung immer <20%) und der Filterwechsel (wenn Durchfluss nicht mehr gewährleistet werden konnte). In Tab. 3 sind die zu erwartenden Wartungsarbeiten und deren Häufigkeit aufgezeigt, welche aus den vorliegenden Experimenten hervorgegangen sind. Der Zeitaufwand für Filterwechsel und Reinigung einer Messzelle beträgt etwa 15 - 30 Minuten, je nach Verschmutzungsgrad der Messzelle. Diese Werte gelten für die Messung im Ablauf des NKB (Zulauf Ozonung), es wurde jedoch zudem ein stark verkürztes Reinigungsintervall der Messzelle für die Ablaufmessung der Ozonung festgestellt. Daher sollte in regelmässigen Abständen (ca. alle 4 Wochen) ein Nullabgleich (mit Nanopurwasser) durchgeführt werden und zudem sollte etwa jede Woche eine Serienschaltung der Messgeräte (gleiches Abwasser) zum Abgleich der Messwerte erfolgen.

Tab. 3: Wartungsaufwand der Color Plus Messzelle; Reinigung der Messzelle und Filterwechsel bei unterschiedlichen Porengrössen des Vorfilters (*Ohne Filter wird eine Trübungskompensation mit 700 nm empfohlen)

Filter Grösse	Reinigungsintervall der Messzelle	Filterwechsel
Ohne Filter	1 - 2 Tage*	-
1 µm	Monatlich	Alle 1 - 2 Tage
5 µm	7 - 14 Tage	10 - 30 Tage
20 µm	7 - 14 Tage	10 - 30 Tage
50 µm	Ein bis zweimal wöchentlich	> 2 Monate

Nitrit-Analyzer: Etwa einmal im Monat muss die Stocklösung zur Kalibration gewechselt werden. Ansonsten ist der Nitrit-Analyzer als wartungsarm zu bewerten. Vor der Probenahme des Nitrit-Analyzers muss allerdings die Abwasserprobe mit einem 0.5 µm Filter filtriert werden, um das Gerät nicht unnötig zu verschmutzen und die Messung zu verfälschen.

DOC-Analyzer: Der DOC-Analyzer muss je nach Probenahmeintervall mehrmals pro Woche gewartet werden (Nanopurwasser und Stocklösung). Bei den vorliegenden Studien kam es mehrfach zu Abweichungen der Messwerte im Vergleich zu Labormessungen, welche auf betriebliche Fehler des Gerätes oder aber auf die Vorfiltration zurückzuführen waren. Da es sich bei dem Gerät um einen thermischen TOC-Analyzer handelt, ist der Messwert stark abhängig von der Vorfiltration. Die Filtrationseinheit mit einem doppel-Filter (1 µm und 0.5 µm) hat sich in Bezug auf die Filterleistung (Durchfluss) sehr bewährt und konnte über

mehrere Wochen ohne Wartung betrieben werden. Allerdings wurde festgestellt, dass durch den anfallenden Filterkuchen die Abtrennleistung des Filters zunahm und damit der gemessene DOC-Wert kleiner war als der effektive DOC (bei 0.5 µm Porengrösse). Nach einem routinemässigen Wechsel des 0.5 µm Filters nahm der DOC-Wert direkt um 1 mg DOC/l zu. Dies bei einem DOC Wert von ca. 7 mg DOC/L, bedeutet ein relativer Fehler von ca. 10-15 % nur durch die Filtration.

2.5 Übertragung der Erfahrungen auf die grosstechnische Ozonungsanlage der ARA Neugut

Die gesammelten Erfahrungen zur Messtechnik konnten in die Planung der grosstechnischen Anlage miteinfließen. Folgende Vorkehrungen wurden getroffen um den Wartungsaufwand und die Messunsicherheiten zu verringern:

- Überwachung und Regelung des Durchflusses durch die UV Sonde mittels MID und Regelventil.
- Auf der ARA Neugut ist ein rückspülbarer Filter mit einer Porengrösse von 50 µm geplant. Aus den Filtertests geht hervor, dass dies ohne weitere Filtration mit einem Reinigungsintervall der Messzelle von 1-2 mal wöchentlich möglich ist. Allerdings wurden die Tests nur mit Abwasser im Ablauf des NKB durchgeführt. Für die Messung im Ablauf der Ozonung wird eine schnellere Verschmutzung erwartet, da bei der Ozonung organisches Material biologisch verfügbar gemacht wird und so das Wachstum eines Biofilms erhöht wird. Allenfalls sollte demnach bei der grosstechnischen Realisierung mit einem zusätzlichen Filter (etwa 20 µm), direkt vor der Messzelle, gearbeitet werden, um den Wartungsaufwand zu minimieren.
- Der Verschmutzungsgrad in der UV-Messzelle von 20% sollte nicht überschritten werden
- Der 0.5 µm Filter vor dem DOC-Messgerät muss regelmässig ausgewechselt werden um ein Aufwachsen eines Filterkuchens und damit Verfälschung der DOC Messung (Verminderung durch erhöhte Abtrennleistung des Filters) zu verhindern.

2.6 Anlageninstallation auf der ARA Neugut

Die ARA Neugut betreibt seit April 2014 die schweizweit erste volltechnische Ozonungsanlage zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen. Es wird aktuell das Abwasser von 105.000 Einwohnerwerten (EW) behandelt und die Anlage verfügt über eine maximale Reinigungskapazität von 150.000 EW. Das Einzugsgebiet der ARA Neugut reicht von einfachem häuslichen Abwasser (ca. 50.000 EW) bis hin zu Grossindustriellen Betrieben (z.B. Getränkeindustrie). Es ergibt sich ein mittlerer Trockenwetterzufluss von 220 l/s (Regenwetterzufluss auf max. 660 l/s begrenzt). Somit kann täglich eine Abwassermenge von rund 13.000 bis zu 57.000m³ (bei Regenwetter) behandelt werden.

Neben der mechanischen Reinigung, bestehend aus Rechen, Sandfang und Vorklärung, wird das Abwasser weiter einer biologischen Reinigungsstufe mit Nitrifikation, Denitrifikation und

biologischer Phosphorelimination zugeführt. Im Ablauf der Nachklärung wird das Wasser einstrassig über einen Ozonungsreaktor geleitet, in welchem die Mikroverunreinigungen weiter eliminiert werden. Als letzte Behandlungsstufe folgt eine biologisch aktive Sandfiltration, bevor das gereinigte Abwasser in das Oberflächengewässer Glatt eingeleitet wird. Bezüglich der Reinigungsleistungen ist die ARA Neugut auf dem neuesten Stand der Technik. Nachfolgen ist die Eliminationsleistung der ARA Neugut dargestellt:

Tab. 4: Eliminationsleistung der ARA Neugut (www.neugut.ch (Stand 2015))

BSB ₅ - Elimination	CSB- Elimination	Phosphor- Elimination	Stickstoff- Elimination	Elimination Mikroverunreinigungen
99%	96%	95%	73%	bis 90%

2.6.1 Ozonungsreaktor

Der Ozonungsreaktor der ARA Neugut, mit einem Nutzvolumen von 530m³, wurde in dem vorhandenen Gebäude der Sandfiltration integriert. Der Platz war ursprünglich für eine zukünftige dritte Sandfiltrationseinheit reserviert. Der Reaktor ist hydraulisch zwischen Nachklärbecken und Sandfiltration eingebunden. Um einen effizienten Ozongaseintrag zu gewährleisten, wurde die Reaktorhöhe bzw. Steighöhe der Gasblase auf 5,5m festgelegt. Mittels quer zur Flussrichtung angeordneten Wänden und Tauchwänden wird der Reaktor in sechs Kompartimente unterteilt. Somit wird das Wasser schlauchförmig durch den Reaktor geführt (Plug-Flow-Strömung) und das Abwasser durchströmt den Reaktor pfropfenförmig. Die Keramikdiffusoren zum Eintrag des Ozons befinden sich in Kompartiment 1 und 3. Hier kann wahlweise das Ozon in der ersten und/oder in der dritten Kammer des Reaktors eingebracht werden.

Unterhalb des Reaktors befinden sich die Ozongeneratoren (2 Stück im Wechselbetrieb) sowie die Restozonvernichtung und die Messtechnik. Die notwendige Sauerstoffversorgung ist außerhalb des Reaktorgebäudes, in einem stehenden Tank mit zwei Verdampfeinheiten, Druckreduzierungsstufe und Umschlagplatz, aufgestellt.

In Abb. 6 ist der schematische Aufbau des Ozonungsreaktors mit vorheriger Nachklärung und nachgeschalteter Sandfiltration dargestellt [ARA Neugut, 2011].

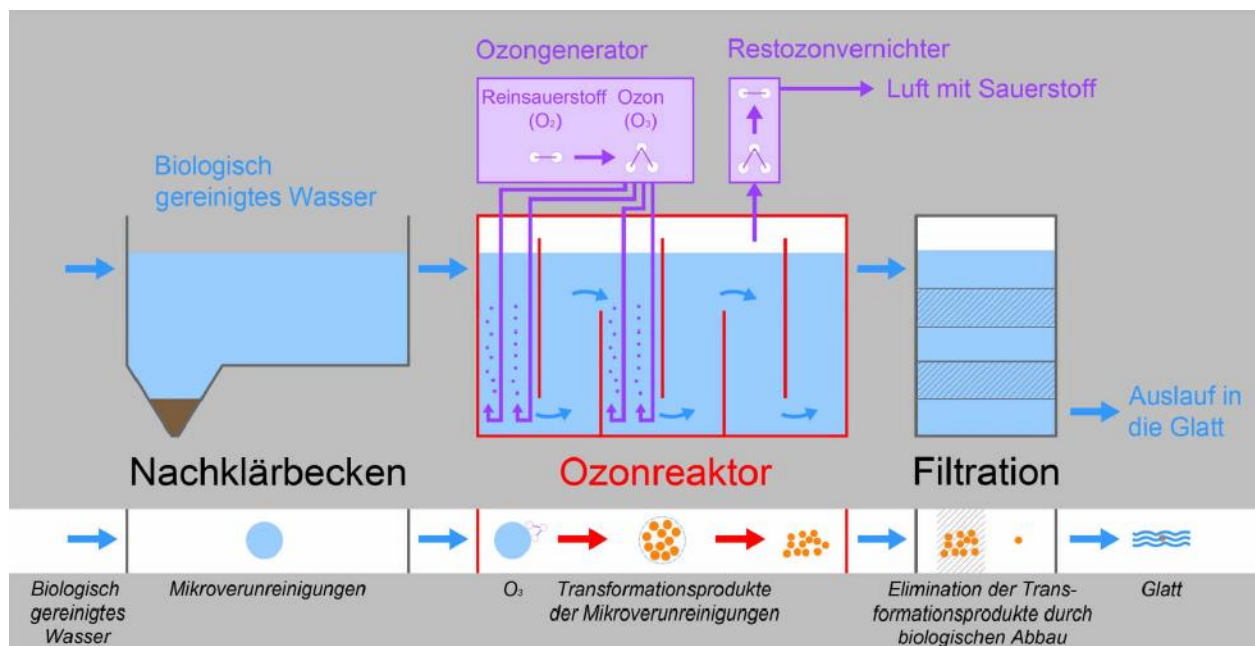


Abb. 6: Schematische Darstellung der Ozonungsanlage der ARA Neugut (www.neugut.ch)

2.6.2 Ozonerzeugung

Die Produktion von Ozon aus Reinsauerstoff findet vor Ort statt und weist einen gewissen erhöhten Energiebedarf auf (Erhöhung des elektrischen Energiebedarfs bei der ARA Neugut um etwa 6%). Eine optimale Dosierung bedeutet demnach genug Ozon, um die gewünschten Eliminationsleistung der Mikroverunreinigungen zu erreichen, aber auch so wenig wie möglich, um die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren und nicht unnötig Energie zu verbrauchen. Hierfür sind geeignete Steuerungs- resp. Regelungskonzepte anzuwenden.

Der OZAT-CFV Generator der Firma Ozonia AG ist mit einem AT (Advanced Technology) Dielektrika (kein Glasmaterial) bestückt, welches für die Herstellung von Ozon mit Konzentrationen im Bereich von 3 bis 12 Gew.% optimiert ist. Das Gehäuse ist in einen mechanischen und elektrischen Teil unterteilt. Auf der ARA Neugut wurden zwei Ozongeneratoren (OZAT® CFV 5) der Firma Ozonia AG im Reaktorgebäude installiert.

Im mechanischen Teil ist der Ozongenerator-Kessel enthalten. Der CFV 5 verfügt über 72 Dielektrika zur Erzeugung des Ozons. Zudem sind die für den sicheren Betrieb notwendigen Rohrleitungen, Ventile und Instrumente in diesem Teil untergebracht. In einem Schaltschrank (elektrischer Teil) befinden sich die elektrische Versorgung und die Steuerungseinheit des Gerätes.

Der Ozongenerator wird mit Reinsauerstoff (98-99%) betrieben. Das Ozon wird erzeugt, indem ein Teil der Sauerstoff Moleküle O_2 , in einem von zwei Elektroden geformten Spalt in Ozon umgewandelt wird (siehe Abb. 7). Wenn eine Wechselhochspannung an die Hochspannungselektrode angelegt wird, entstehen Mikroentladungen im Entladungsspalt, welche die Sauerstoffmoleküle (O_2) auftrennen. Einige der aufgetrennten Sauerstoffatome verbinden sich mit den verbliebenen Sauerstoffmolekülen O_2 und bilden so Ozon (O_3).

Dieses Prinzip nennt sich "*stille elektrische Entladung*". Der Vorgang kann auch bei einem natürlichen Gewitterblitz beobachtet werden. Durch den elektrischen Stromfluss zwischen Wolke und Erdboden entsteht bei der Blitzentladung, neben anderen Stoffen, auch Ozon.

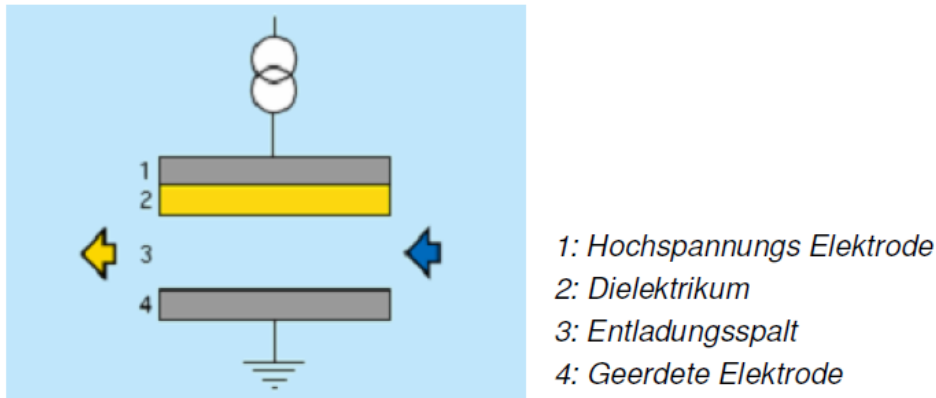


Abb. 7: Schematische Darstellung der Ozonerzeugung mittels elektrischer Entladung
[www.ozonia.com]

Die Ozonkonzentration am Gasaustritt des Ozongenerators wird im Verhältnis zum gesamten Massenfluss des Austrittsgasgemisches angegeben (Gew.%).

Nur ein Teil der zugeführten Energie kann für die Ozonerzeugung genutzt werden. Um die anfallende Verlustwärme effizient abzuführen ist der Generator wassergekühlt. Die Effizienz des Ozonerzeugers ist stark von der Kühlwassertemperatur und der Gasqualität abhängig.

2.6.3 Messeinrichtung und Probenahmekonzept

Auf der ARA Neugut wurden verschiedene Online-Messeinrichtungen für die Steuerung, Regelung und Überwachung des Betriebs der Ozonungsanlage eingerichtet bzw. in das Prozessleitsystem (PLS) der ARA implementiert. Die ARA Neugut verfügt über unterschiedliche Möglichkeiten die Dosierung des Ozons in das Abwassers vorzunehmen.

- Volumenproportionale Steuerung der Ozondosierung (via Durchflussmessung)
- Frachtproportionale Steuerung der Ozondosierung (via DOC / SAK₂₅₄)
- UV-Absorbanzdifferenz Regelung (via Delta-UV)

Als Basisparameter zur Dosierung von Ozon dient generell die Durchflussmessung des Zulaufs der ARA. Diese Messgröße ist Grundlage für die Berechnung der Ozonproduktion aller beschriebenen Steuerungsstrategien.

Der DOC-Wert wird mittels Online-Analyzer der Firma Shimadzu im Zulauf des Ozonungsreaktors analysiert. Weiter befindet sich im Zu- bzw. Ablauf des Reaktors jeweils eine SAK₂₅₄-Messung ColorPlus der Firma Sigrist Process Photometer.

Zusätzlich wird die Nitritkonzentration im Ablauf der Nachklärung (=Zulauf Ozonung) mit einem Online Analyzer von Endress+Hauser gemessen. Alle Online-Messungen sind im Messtechnikraum (unterhalb des Ozonungsreaktors) installiert und werden im Bypasssystem betrieben.

Der Reaktor verfügt zudem über eine Messung des Restozons im Offgas und eine Messung des im Wasser gelösten Restozons im sechsten Kompartiment. Der Reaktor hat eine hydraulische Aufenthaltszeit bei Trockenwetter von etwa 40 bis 50 Minuten. Wegen des hohen maximalen Regenwetterzuflusses musste er ausreichend gross dimensioniert werden, damit im Ablauf bei Regenwetter (Aufenthaltszeit ca. 13 min) kein gelöstes Ozon vorhanden ist. Wegen der Reaktortiefe von 5,5m wird im Abgas nur 0,1 – 0,3 Gew.% Ozon gemessen (98-99% Ozoneintrag siehe auch Kapitel 2.3.2). Sie ist für eine direkte Regelung der Ozondosierung nur bedingt geeignet und werden in der vorliegenden Arbeit nicht weiter beschrieben.

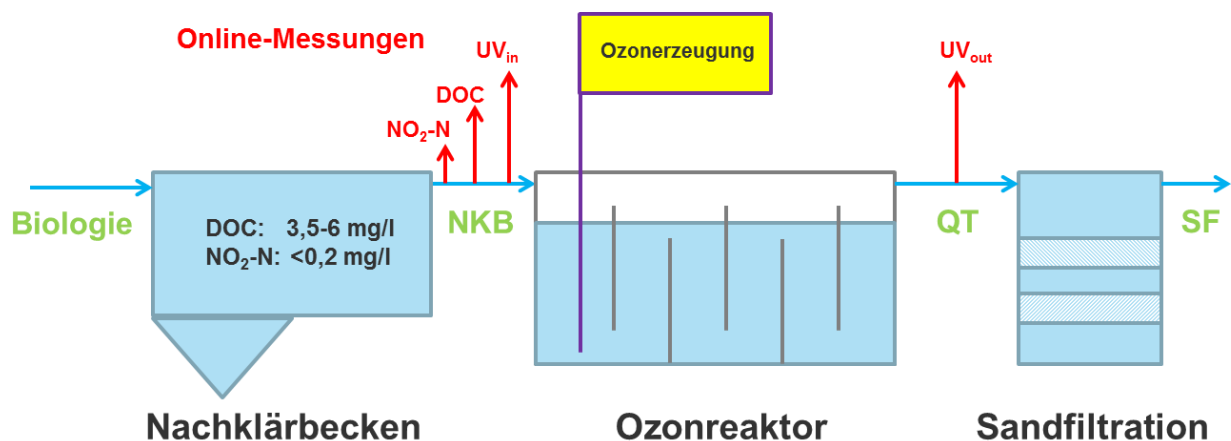


Abb. 8: Online Messtechnik, auf der ARA Neugut installiert. Im Zulauf zum Ozonungsreaktor werden die Betriebsparameter DOC, Nitrit und UV-Absorbanz online erfasst. Im Ablauf wird zusätzlich nur die UV-Absorbanz online gemessen

Während der Versuche auf der ARA Neugut wurden folgende Messstellen beprobt:

- **VKB:** Ablauf des Vorklärbeckens, bzw. Zulauf biologische Reinigungsstufe
- **NKB:** Ablauf des Nachklärbeckens, bzw. Zulauf Ozonungsreaktor
- **QT:** Quelltopf, Ablauf Ozonung (Verteilerbauwerk vor der Filtration)
- **SF:** Sandfilter, Ablauf ARA in Oberflächengewässer Glatt

Es wurden während der Versuche auf der ARA Neugut im Wesentlichen 24h-Mischproben genommen. Zusätzlich wurde der Zu- bzw. Ablauf des Ozonreaktors mit Stichproben und einem zeitlichen Versatz (HRT rund 50min) beprobt.

Die Proben wurden in Glasflaschen (SCHOTT) abgefüllt, welche für die Analyse der Mikroverunreinigungen speziell mit Methanol vorgereinigt wurden. Die Probenflaschen wurden vor der eigentlichen Abfüllung jeweils zweimal mit dem Probenwasser vorgespült und anschliessend befüllt. Die Lagerung der Proben erfolgte bei 4°C und unter Lichtabschluss (Kühlschrank). Die Probenahme wurde durch das Betriebspersonal der ARA Neugut in enger Absprache mit der Eawag durchgeführt. Die Analytik erfolgte in den Laboren der Eawag. Die Analyse der Mikroverunreinigungen erfolgte durch die Eawag-Abteilung Umweltchemie (Uchem) und die DOC-Messungen wurde in der Eawag-Abteilung Verfahrenstechnik (ENG) ermittelt.

2.6.4 Online Messtechnik

DOC-Analyzer

Für die Onlinemessung des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) auf der ARA Neugut wurde ein TOC-Messgerät der Firma Shimadzu installiert, welches nach der NPOC-Messmethode (Non Purgeable Organic Carbon) analysiert.

Der gelöste organische Kohlenstoff (*disolved organic carbon DOC*) ist ein Bestandteil des Gesamtkohlenstoffanteils (*total organic carbon TOC*) im Abwasser. Unter bestimmten Bedingungen kann der DOC mittels eines TOC-Analyzer gemessen werden. Hierzu wird das zu messende Abwasser mit einem Kerzenfilter (Unifil AG) der Porengröße 0,5 µm vorfiltriert, um den partikulären Anteil abzutrennen.

Die Probe wird in einem Trägergas (Reinluft oder Sauerstoff) mit einer Flussrate von 150 ml/min durch ein Verbrennungsrohr geleitet. Im Verbrennungsrohr wird der organische Kohlenstoff durch eine katalytische Verbrennung bei 680 °C zu CO₂ oxidiert. Anschließend strömt das Gas mit dem Verbrennungsprodukt durch eine Entfeuchtungseinheit in die Messzelle, in welcher der CO₂-Gehalt mit einem nicht dispersiven Infrarotdetektor (NDIR) analysiert wird. Die entstehenden Peakflächen werden automatisch berechnet und als DOC-Messwert ausgegeben. Der Durchlauf eines Messzyklus dauert etwa 10min. Dies ist die kleinste einstellbare Messauflösung.

SAK₂₅₄-Messung (UV-Sonden)

Die photometrische Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK₂₅₄) wurde im Zu- und Ablauf der ARA Neugut installiert.

Bei einer Wellenlänge von 254 nm (und 366 nm) wird die UV-Absorption des Abwassers gemessen und als Absorbanz (Extinktion) pro Meter (E/m) ausgegeben. Laut Hersteller werden bei der physikalischen Messung neben der Absorption auch die Reflektion, Streuung und Beugung mit berücksichtigt. Daher man kann in diesem Fall von einer Absorbanzmessung sprechen.

Das Wasser wird mit einem Kerzenfilter (Unifil AG) mit einer Porengröße von 20µm aufbereitet, um den partikulären Anteil des Abwassers zu entfernen. Dadurch werden nur die gelösten Stoffe durch die UV-Messung erfasst.

Die PVC-Durchfluss-Messzelle wird mit zwei Lichtstrahlen durchquert, wobei bei einem Strahl ein zusätzliches Kompensationsglas zum Einsatz kommt, um die Verschmutzung des Lampen- und Detektorglases zu kompensieren. Die Verschmutzungskompensation ist von 0 bis maximal 40 % möglich, danach muss die Messzelle gereinigt werden. Zusätzlich zur Verschmutzungskompensation ist eine Trübungskompensation anhand der Absorbanzmessung bei einer Wellenlänge von 700 nm möglich, welche bei dieser Praxisuntersuchung jedoch nicht zum Einsatz kam, da eine Vorfiltration des Abwassers bereits erfolgte. Die Messwerte der Wellenlänge von 366 nm konnten während der Untersuchungen keine zufriedenstellenden und stabilen Messergebnisse liefern. Daher

wurde die Auswertung der Daten nur anhand des Messsignals der Wellenlänge 254 nm durchgeführt.

Nitrit Analyzer

Der Nitrit-Analyzer der Firma Endress & Hauser Modell StamoLys CA 70 wurde auf den Bereich 0.1 –1.5 mg NO₂-N/l kalibriert. Die Probe wird mit einem 0.5 µm Filter vorfiltriert und alle 14 min photometrisch gemessen. Das Gerät verfügt über einen Referenzstrahl zur Trübungs- und Verschmutzungskompensation.

2.7 Spurenstoffanalyse - Online Festphasenextraktions (SPE)-LC/MS/MS Methode

Die Analyse von Mikroverunreinigungen ist ein aufwändiges und teures Messverfahren. Angefangen von der Probenahme, über die Lagerung der Proben, bis hin zur Analyse und Auswertung der Messdaten, muss mit äußerster Präzision und Sorgfalt vorgegangen werden, da geringste Kontaminationen der Proben die Ergebnisse (Nanogramm/Liter-Bereich) erheblich beeinflussen können. Sie kann daher nur in grossen Intervallen eingesetzt werden und dient zur Kontrolle der Eliminationsleistung des Prozesses bei vorgängig gewählten Prozessbedingungen. Die Messung der MV wurde von der Eawag Abteilung Umweltchemie (Uchem) durchgeführt. Daher wird im Folgenden das Vorgehen und die Methode der online Festphasenextraktion (SPE) gekoppelt mit einer Flüssigkeitschromatographie und einer hochauflösende Massenspektrometrie (online SPE-HPLC-HRMS) nur kurz erklärt und für nähere Ausführungen auf die Literatur verwiesen [Hutscha et al., 2012; Stoob et al., 2005]

Probenvorbereitung

Bevor die Probe (24-Mischprobe) genommen werden kann, müssen die Probenahme Flaschen (1000ml SCHOTT Flaschen) mit Methanol „ausgewaschen“ werden, um jeglicher äußerlichen Kontamination vorzubeugen. Die Flasche wird vor Abfüllung zweimal mit Probenwasser gespült. Die Lagerung kann bei 4°C erfolgen, sofern die Proben innerhalb einer Woche analysiert werden. Für längere Lagerzeiten, müssen die Proben bei -20°C tiefgefroren werden.

Für die Probenvorbereitung wird das Wasser durch zwei Glasfaserfilter (Firma Whatman GF) filtriert, um Schwebstoffe abzutrennen. Der untere Filter weist dabei eine Porengröße von 0,7 µm, wobei der obere Filter mit 2,7 µm Porengröße verwendet wird, um das Verstopfen des feineren Filters zu verhindern.

Das gewonnene Filtrat wird mit Reinstwasser verdünnt. Es werden hierzu verschiedene Verdünnungsfaktoren für verschiedene Abwassermatrizen gewählt. Je mehr organische Belastung das Abwasser aufweist, wird der Faktor entsprechend erhöht, um Matrixeffekte in der chemischen Analytik zu minimieren. Das Vorklärbecken (VKB) wird fünfmal, das Nachklärbecken (NKB) viermal und alle Proben der Ozonung und weiteren Nachbehandlungsstufen werden zweimal verdünnt.

Zur Herstellung der Kalibrationslösung werden die zu untersuchenden Substanzen gewöhnlich im Bereich von 1-1000 ng/L (manche Substanzen auch in höheren Konzentrationen) in Reinstwasser gelöst. Sämtliche Proben und die Kalibrationslösung werden mit isotopenmarkierten internen Standards mit einer Konzentration von 200 ng/L versetzt.

Die Analyse der Proben erfolgt mittels online Festphasenextraktion (SPE) gekoppelt mit Flüssigkeitschromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie (online SPE-HPLC-HRMS):

Online-Festphasenextraktion (SPE) und chromatographische Auftrennung

Da die Empfindlichkeit des Messgerätes für die vorliegenden Konzentrationen (Nanogramm/Liter-Bereich) zu niedrig ist, müssen die Proben angereichert werden.

Die Anreicherung wird durch eine automatisierte online Festphasenextraktion erreicht. Dazu wird eine Kartusche mit Adsorbiermaterial bepackt (Oasis HLB, Strata X-AW, Strata X-CW und Env+) und jeweils 20 ml einer Probe werden auf dem Adsorbiermaterial angereichert. Die angereicherten Analyten werden vom Adsorbiermaterial automatisch eluiert und in die chromatographische Säule (Atlantis T3) gepumpt. Dort werden die Substanzen anhand von unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der mobilen und stationären Phase zeitlich aufgetrennt. Als mobile Phase dienen Methanol und Reinstwasser, jeweils mit 0.1% Ameisensäure versetzt.

Detektion

Die Detektion erfolgt mit einem Q-Exactive Massenspektrometer (Thermo Scientific).

Das Massenspektrometer besteht aus einem Quadrupolfilter, einer Kollisionszelle und einer Orbitrap-Ionenfalle. Die auf der chromatographischen Säule zeitlich aufgetrennten Analyten werden beim Verlassen der Säule mittels Elektrosprayionisation (ESI) ionisiert und die gebildeten Ionen werden im Massenspektrometer gemäss ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) getrennt und detektiert.

Datenverarbeitung

Die Roh-Messdaten werden mit der Software Tracefinder 3.1 (Thermo Scientific) ausgewertet. Sie enthalten Chromatogramme verschiedener Ionenmassen im Bereich 60-900 m/z . Das Signal einer Substanz wird anhand der exakten Masse der Retentionszeit identifiziert. Für die Quantifizierung werden die Peakflächen integriert. Das Verhältnis der Peakfläche des Analyten zur Peakfläche des isotopenmarkierten internen Standards wird dann anhand der Kalibrationsgeraden einer Konzentration zugeordnet. Zur Qualitätssicherung wurden Proben aller Probenahmestellen mit Analyt aufgestockt und die relative Wiederfindung bestimmt. Ausserdem wurden die Bestimmungsgrenzen analysiert.

Die Konzentrationen befinden sich im Bereich von etwa 20 bis 10^4 ng/L. Aus Zu- und Ablaufkonzentration berechnen sich mit dem Durchflusswert die Fracht der Mikroverunreinigungen und die daraus folgende prozentuale Eliminationsleistung.

2.8 Massnahmen zur Qualitätssicherung der online Messtechnik

2.8.1 Qualitätssicherung aus Voruntersuchungen im Pilotmassstab an der Eawag

UV Gerät: Während den Stufenversuchen an der Pilotanlage wurde mit einer UV-Messzelle gearbeitet. Dabei wurden folgende Wartungsarbeiten durchgeführt und Parameter protokolliert:

- Zu Beginn wurden einzelne parallel Messungen mit einem UV-VIS Win Carry im Labor der Eawag durchgeführt.
- Vor jeder neuen Ozondosis wurde das Gerät gereinigt
- Verschmutzung der Messzelle wurde protokolliert
- Durchfluss durch die Messzelle wurde kontrolliert und bei 0.8 L/min gehalten
- Abgleich der beiden Sonden entfiel, da nur mit einer Sonde gearbeitet wurde

Zwei UV-Messzellen: Beim kontinuierlichen Betrieb wurden zwei Messzellen eingesetzt. Zusätzlich wurden beim kontinuierlichen Betrieb folgende Arbeiten ausgeführt um die Qualität zu gewährleisten:

- Abgleich der beiden Sonden (Serieschaltung)
- Wenn die Verschmutzung einer Messzelle 20% überstieg wurden beide Messzellen gereinigt
- Der Durchfluss durch die Messzelle wurde zwischen 0.6 und 1L/min gefahren und wenn nötig Filter gewechselt

Bei der Wiederinbetriebnahme auf der ARA Neugut wurde eine erhöhte Feuchtigkeit in der Lichtquelle und dem Empfänger festgestellt, was zu gewissen Messfehlern führte, deshalb sollte neu auch die Feuchtigkeit festgehalten werden und bei Bedarf die Silikapads erneuert (regeneriert) werden.

DOC: Abgleich mit dem Eawag AUA Labor und ENG Labor

Nitrit: Abgleich mit Lange und IC-Messung um die Neueinstellung des Nitritgerätes zu überprüfen. Danach monatliche Überprüfung.

2.8.2 Qualitätssicherung durch Betriebspersonal ARA Neugut

Das Betriebspersonal der ARA Neugut betreute die Messeinrichtung vor Ort auf der ARA. Auch die Durchführung der Qualitätssicherung wurde zum grössten Teil durch die Mitarbeiter der ARA durchgeführt.

Hierzu gehörte die Unterhaltung, des DOC-Analyzers, der UV-Sonden und des Nitrit-Analyzers.

Die Qualitätssicherung des online DOC-Messgerätes wurde zum einen durch Vergleichsmessung im Labor der Eawag durchgeführt und zum anderen durch kontinuierliche Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten vor Ort in Neugut.

Diese Arbeiten wurden in Absprache mit der Eawag im Wesentlichen durch die Mitarbeiter der ARA Neugut ausgeführt. Hierzu zählt in regelmäßigen Abständen (etwa einmal pro Woche):

- Wartung der Probenvorbereitung: Austausch der Kerzenfilter
- Austausch von internen Standardlösungen und Reagenzien (DOC-, Nitrit-Analyzer)
- Überprüfung und Erneuerung der Verbindungs- und Versorgungsschläuche (DOC-, Nitrit-Analyzer)
- Probenahme für die Laborvergleichsmessungen (DOC)

Die Messwerte des online DOC-Analyzers lagen im Zeitraum der Untersuchungen stets unterhalb der Messung im Eawag Labor. Wie im nachfolgenden Kapitel 2.8.3 gezeigt, liegen die Messwerte der Eawag bei $\pm 5\%$ innerhalb der Messtoleranzen. Der Online Analyzer weist eine deutlich höhere Abweichung auf. Zusätzlich zu den Messtoleranzen ($\pm 5\%$) kann ein weiterer Fehler der online DOC-Messung (Drift um 15%) festgestellt werden und die Abweichungen des DOC-Analyzers liegen im Durchschnitt insgesamt bei rund 20%.

Dieser Messfehler der online DOC-Messung wurde bei regelmäßigen angestellten Vergleichsmessungen des Eawag Labors im Rahmen der Qualitätssicherung bestätigt und ist in Abb. 9 dargestellt.

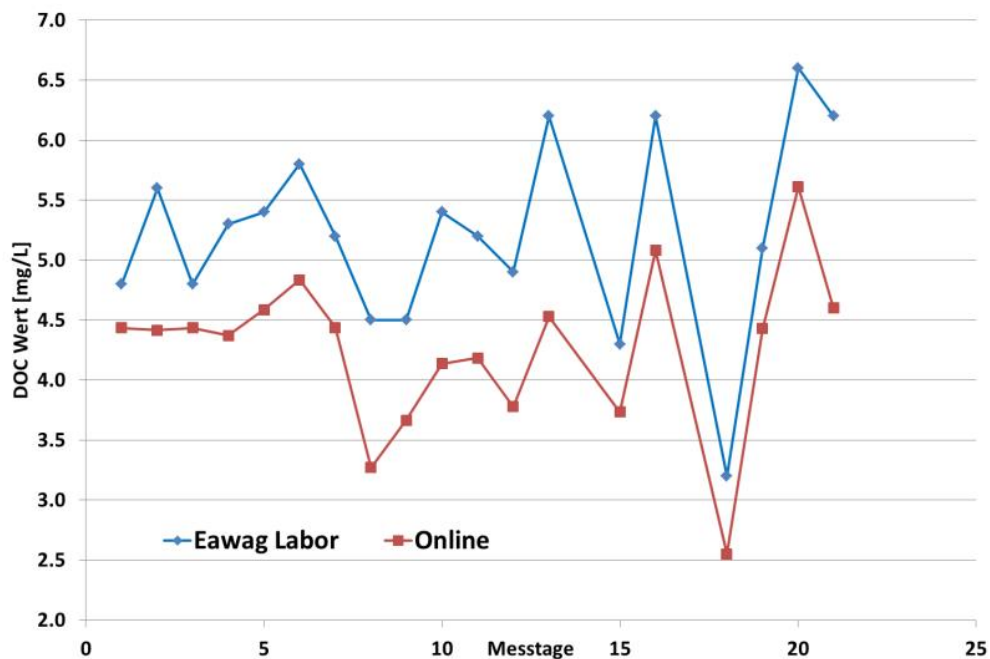


Abb. 9: Qualitätssicherung der Online DOC-Messung auf der ARA Neugut: Abweichung der Messwerte zwischen Online DOC-Analyser und Vergleichsmessung des Eawag Labor

2.8.3 Qualitätssicherung durch Eawag Labor

Die Analyse des DOC wird an der Eawag mit einem Shimadzu TOC-L durchgeführt. Die Probenaufbereitung erfolgt mittels Filtration durch Membranfilter der Firma Macherey Nagel (MN-GF 5; 0,45µm Porenweite).

Der Shimadzu Analyzer arbeitet nach dem katalytischen Aufschlussverfahren (NPOC-Methode) in einem Messbereich von 0-10 mg DOC/L und wird mit einer TOC-Standardlösung (5ppm) kalibriert. Die Messgenauigkeit bzw. die Reproduzierbarkeit der Messwerte liegt bei 0,1 mg DOC/L. Auch mehrmaliges Messen einer identischen Probe lieferte durchgehend konstante Werte.

In Tab. 5 sind die Mehrfachmessungen zweier Abwasserproben der ARA Neugut dargestellt. Hierzu wurde je eine Wasserprobe des Sandfilters und eine des Ablaufs der Nachklärung analysiert, und insgesamt vier Mal hintereinander im Eawag Labor gemessen. Die Reproduzierbarkeit der Eawag Vergleichsmessung ist als sehr gut zu bewerten.

Tab. 5: Qualitätssicherung der Eawag Labormessung: Mehrfaches Messen der gleichen Abwasserprobe im Ablauf der Nachklärung (NKB) und des Sandfilters

	DOC Sandfilter (SF)	DOC Nachklärung (NKB)
	[mg/L]	[mg/L]
	3.5	5.4
	3.4	5.3
	3.5	5.4
	3.5	5.4
Mittelwert	3.47	5.37
Standardabweichung	0.058	0.06

Die verwendete TOC-Standardlösung wird in regelmäßigen Abständen erneuert und zusätzlich zur internen Kalibration bei jedem regulären Analysezyklus routinemäßig mitgemessen. Dadurch wird die Qualität der Messergebnisse fortlaufend sichergestellt.

2.10 Datenmanagement und Berechnungsgrundlagen

Die Struktur und Vorgehensweise bei der Verarbeitung und Auswertung der erhobenen Daten ist in Abb. 10 dargestellt. Die ARA Neugut generierte Datenfiles, welche die allgemeinen Betriebsdaten beinhalten und führte die jeweilige Probenahmekampagne durch. Die Analyse der Betriebsparameter (DOC-Labormessung) und die Messung der Mikroverunreinigungen wurden in den Einrichtungen der Eawag durchgeführt.

Die Auflösung der Roh-Datenfiles wurde in 10min-Schritten realisiert und anhand der gelieferten Rohdaten wurden seitens der Eawag Auswertungen (Wochendynamik des Betriebs) angestellt.

Die Berechnung der Ozondosis erfolgte hierbei durch die Ozonproduktion ($\text{kg O}_3/\text{h}$), welche mittels Sauerstoffflux und Ozongehalt im Prozessgas berechnet werden kann. Mit der jeweiligen Zuflusswassermenge (Zuflussmessung ARA) konnte somit die tatsächlich applizierte Ozondosis ($\text{g O}_3/\text{m}^3$) bestimmt werden. Um die spezifische Ozondosis ($\text{g O}_3/\text{g DOC}$) zu berechnen, wurde im Labor der Eawag der DOC-Wert der jeweiligen 24h-Sammelprobe gemessen und auf die gemittelte Tagesozondosis bezogen.

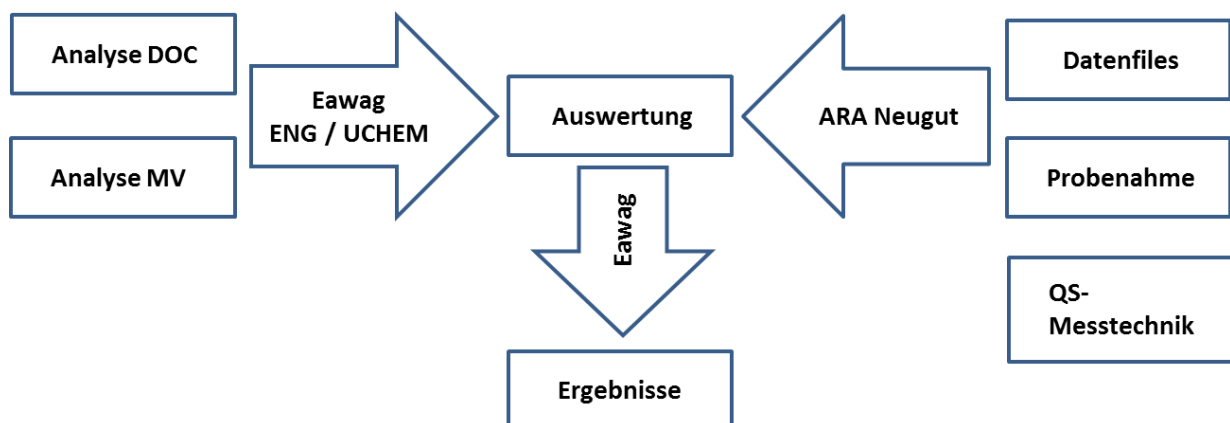


Abb. 10: Strukturplan des Datenmanagement und der Datenerhebung. Zusammenarbeit zwischen ARA Neugut und Eawag.

3. Resultate der grosstechnischen Untersuchung

Bei der grosstechnischen Untersuchung auf der ARA Neugut wurden zu Beginn s.g. „Stufentests“ mit unterschiedlichen Ozondosen durchgeführt, um die abwasserspezifische Korrelation von Ozondosis, Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme zu bestimmen. Basierend auf diesen Stufentests wurde anschliessend die optimale Ozondosis ermittelt und die in Kapitel 2.1 beschriebenen Steuer- und Regelstrategien der Ozondosierung auf ihre Praxistauglichkeit getestet und bewertet.

3.1 Stufenversuche

Die Stufenversuche der Ozondosierung sollen Aufschluss über die Leistungsfähigkeit des Ozonreaktors geben. Um die vom Schweizer Bund in der GSchV geforderten mittleren Eliminationsraten von 80% über die gesamte Anlage von der Vorklärung bis zum Ablauf der ARA erreichen zu können, wurde jeweils für eine Woche eine konstante Ozondosis [$\text{g O}_3/\text{m}^3$] appliziert und das Verhalten der Mikroverunreinigungen untersucht. Die Steuerung der Ozondosierung erfolgte während dieser Versuche volumenstromproportional (Q-Steuerung). Diese Art der Steuerung der Ozondosierung ist bereits in Kapitel 2.1.1 genauer beschrieben worden.

Die in den Untersuchungen auf der ARA Neugut angewandten Stufen der Ozondosen je Woche betragen **2, 3, 4 und 5 g O_3/m^3 entsprechend etwa 0.4, 0.6, 0.8 und 1.0 g $\text{O}_3/\text{g DOC}$** . Die mittlere DOC-Konzentration im Zulauf wurde vorgängig auf der ARA Neugut über einen längeren Zeitraum analysiert und beträgt im Mittel bei Trockenwetter rund 5,5 mg/l. Dieser Wert wird im Hintergrund der Anlagensteuerung für die Berechnung der spezifischen Ozondosis [$\text{g O}_3/\text{gDOC}$] herangezogen. Wobei das tatsächliche Ozon zu DOC Verhältnis nachträglich durch Messung des DOC in den 24 h-Mischproben im Labor bestimmt wird.

Die Probenahme wurde jeweils bei Trockenwetter, und an drei aufeinander folgenden Tagen durchgeführt. Grundsätzlich wurden 24h-Sammelproben und zusätzlich einzelne Stichproben vom Zu- und Ablauf des Ozonreaktors genommen. Die Probenahme erfolgte volumenproportional mit automatisierten Probenehmern (Firma MAXX Mess- u. Probenahmetechnik GmbH). Die 24h-Sammelproben wurden anschliessend auf Mikroverunreinigungen analysiert. Die Eliminationsleistung über die gesamte ARA wird mittels Massenfluss (Frachten) berechnet. Als Bezugspunkt dient jeweils der Ablauf der Vorklärung (VKB) einen Tag vorher, da die biologische Reinigungsstufe der ARA Neugut bei Trockenwetter eine hydraulische Aufenthaltszeit von rund 24 Stunden aufweist.

In Abb. 11 sind die Ergebnisse der Stufenversuche aufgezeigt. Es ist die jeweilige Gesamtelimination der Indikatorsubstanzen über die biologische Reinigungsstufe (Ablauf Vorklärung) und die Ozonung (Ablauf Ozonung) abgebildet.

Es ist zu erkennen, dass eine mittlere Elimination der untersuchten Indikatorsubstanzen von durchschnittlich 80% bereits ab einer Ozondosis von 0,4 gO_3/gDOC erreicht werden kann. Bei einem DOC von 3.5 - 6 gDOC/m^3 werden dafür 1.5 - 2.5 gO_3/m^3 benötigt. Somit wäre

die gesetzliche Vorgabe der durchschnittlich 80 prozentigen Elimination schon bei dieser Ozondosis erfüllt. Die Substanzen Candesartan, Irbesartan und Mecoprop liegen jedoch unterhalb dieser Grenze und werden nur zu rund 60% eliminiert. Erst ab einer applizierten Dosis von 0,65 g O₃/gDOC können auch diese Stoffe zu rund 80% abgebaut werden. Bei einem DOC von 3,5 - 6 gDOC/m³ werden dafür 2,2 – 3,9 gO₃/m³ benötigt.

Die als Minimal-Elimination angegebenen Werte wurden mit der jeweiligen Bestimmungsgrenze (LOQ: Limit of quantification) berechnet, da die Konzentrationen der gemessenen Proben im Ablauf der Ozonung unterhalb dieser Grenze lagen. Die im Diagramm abgebildeten Pfeile symbolisieren eine mögliche „höhere“ Elimination, welche jedoch nicht exakt berechnet werden kann.

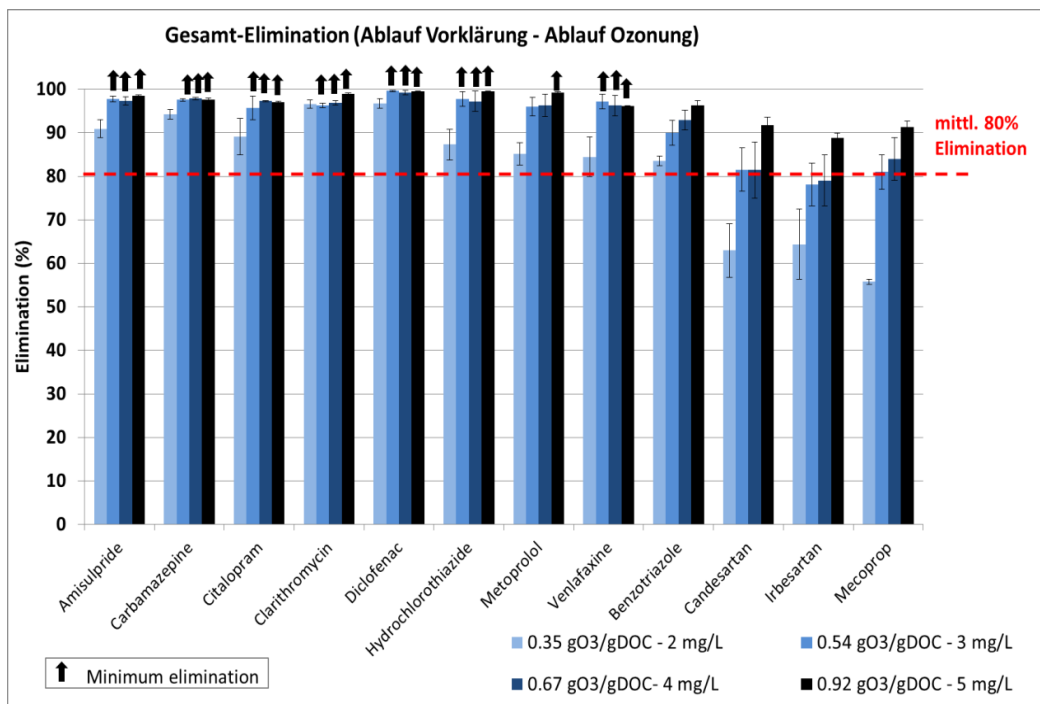


Abb. 11 Gesamtelimination der Indikatorsubstanzen auf der ARA Neugut während der Stufenversuche mit unterschiedlichen Ozondosen.

Durch die Analysen der Mikroverunreinigungen an der Eawag konnte gezeigt werden, dass die vom Gesetzgeber geforderte mittlere Eliminationsleistung der ausgewählten Indikatorsubstanzen auf der ARA Neugut von 80% gut mit einer applizierten Ozondosis von 0,55 g O₃/g DOC (2,0 – 3,3 mg O₃/m³) erreicht werden konnte.

Diese Resultate beziehen sich jedoch lediglich auf das Abwasser, welches auf der ARA Neugut behandelt wird. Sie lassen sich nicht auf beliebige andere ARA übertragen, da jedes Abwasser eine andere Zusammensetzung (Hintergrundmatrix) aufweist und somit auf unterschiedliche Weise mit Ozon reagieren kann.

Für den zukünftigen Betrieb wird auf der ARA Neugut seit Januar 2015 eine Ozondosis von 0,55 g O₃/g DOC (2,0 – 3,3 mg O₃/m³) appliziert, um mit ausreichender Sicherheit die 80% Elimination der Mikroverunreinigungen einzuhalten und um Nitritspitzen von bis zu 0,2

gN/m³ zu berücksichtigen. Die ARA Neugut testet und optimiert seit Juni 2015, nach Abschluss der Stufen- und Ökotoxversuche, die Betriebsstrategien der Ozondosierung weiter. Der Fokus liegt dabei hauptsächlich auf der Steuerung der Ozondosierung mittels UV-Signal im Zulauf des Ozonreaktors, als auch auf der Regelungsstrategie mittels Delta-UV Messung im Zu- und Ablauf des Ozonreaktors, um hierzu weitere Erkenntnisse und Erfahrungen im großtechnischen Betrieb von Ozonungsanlagen in der Abwasserreinigung zu erlangen.

3.2 Korrelation von UV-Absorbanzabnahme mit der Ozondosis und Elimination von Mikroverunreinigungen

Im Zuge der durchgeführten „Stufentests“ wurde bei der grosstechnischen Untersuchung der Ozonungsanlage in Neugut auch die Korrelation der Ozondosis mit der Absorbanzabnahme bzw. der Elimination der Mikroverunreinigungen untersucht. Dabei konnte, wie in den vorhergehenden Untersuchungen [Wittmer et al., 2013], ein Zusammenhang der applizierten Ozondosis und der daraus resultierenden Abnahme der UV-Absorbanz (Zu- und Ablauf Ozonreaktor) erarbeitet werden. Zusätzlich konnte anhand der Analyse von Mikroverunreinigungen eine Steigerung der Eliminationsleistung bei gleichzeitiger Erhöhung der Ozondosis festgestellt werden.

In den folgenden Abbildungen sind die Korrelationen ausgesuchter Leitsubstanzen aufgezeigt. Es wurden hierbei jeweils nur jene aus der 2. Gruppe (GSchV) gewählt, welche durch Ozon (und PAK) nur schwer abbaubar sind. Es wurden die Stoffe **Benzotriazol**, **Candesarten**, **Irbesartan** zur Darstellung der Korrelation ausgewählt.

Elimination und UV-Absorbanzabnahme am Beispiel von Benzotriazol:

In Abb. 12 ist die Korrelation der relativen Elimination für Benzotriazol bzw. die Abnahme der UV-Absorbanz als Funktion der Ozondosis dargestellt. Es ist zu sehen, dass bei einer applizierten Ozondosis von rd. 0.25 (g O₃/m³ /(E/m)) die Elimination von Benzotriazol im Mittel rund 70% beträgt und eine relative UV-Absorbanzabnahme von etwa 45% erreicht wird.

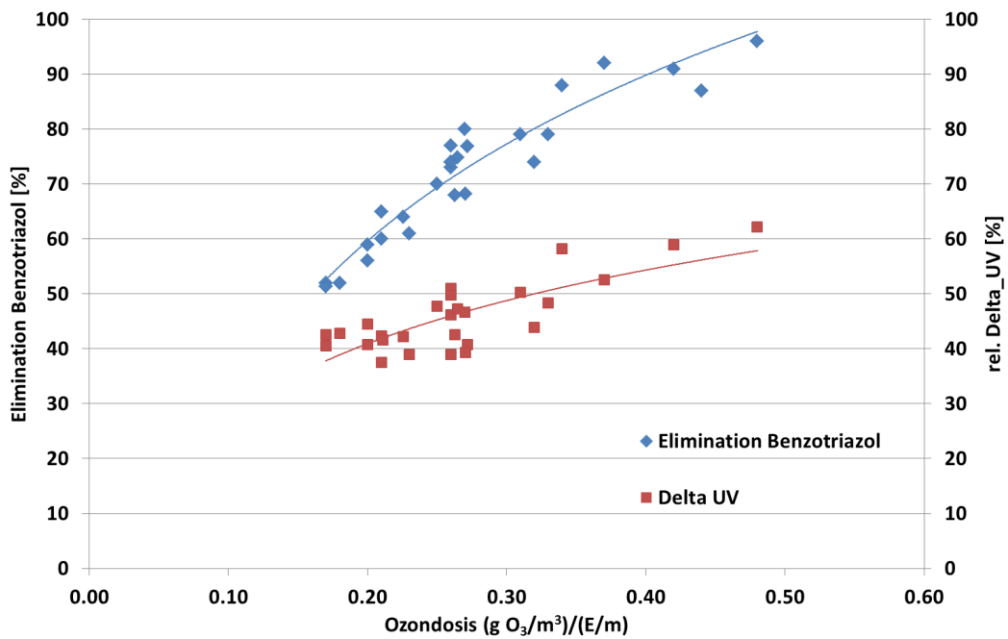


Abb. 12: Korrelation zwischen der Elimination von Benzotriazol und der relativen UV-Absorbanzabnahme als Funktion der spezifischen Ozondosis $[(g\ O_3/m^3)/(E/m)]$. Die Elimination ist hierbei nur über den Ozonreaktor dargestellt.

Elimination und UV-Absorbanzabnahme am Beispiel von Candesartan:

Ähnlich wie bei Benzotriazol wird für die Leitsubstanz Candesartan bei einer applizierten Ozondosis von 0.25 $(g\ O_3/m^3 / (E/m))$ eine ausreichend hohe Elimination (ca.75%) erreicht.

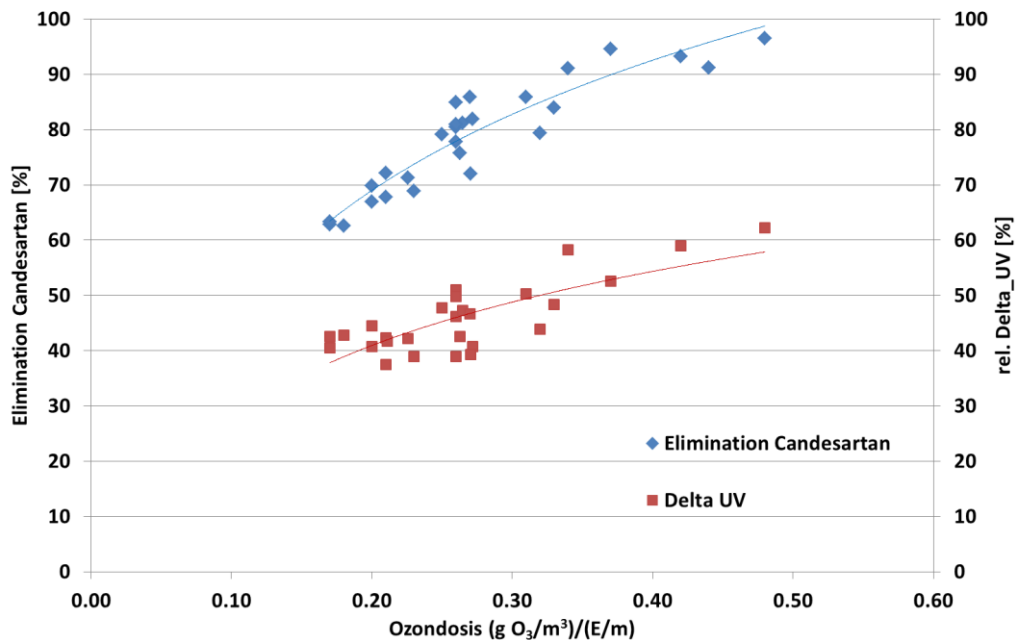


Abb. 13: Korrelation zwischen der Elimination von Candesartan und der relativen UV-Absorbanzabnahme als Funktion der spezifischen Ozondosis $[(g\ O_3/m^3)/(E/m)]$. Die Elimination ist hierbei nur über den Ozonreaktor dargestellt.

Elimination und UV-Absorbanzabnahme am Beispiel von Irbesartan:

Bei Irbesartan ist bei einer applizierten Dosis von rd. 0.25 ($\text{g O}_3/\text{m}^3 / (\text{E}/\text{m})$) bzw. 45-50% Absorbanzabnahme die Elimination etwas tiefer. Hier werden nur etwa knapp 70% der Mikroverunreinigungen in Bezug auf den Zulauf des Ozonreaktors eliminiert.

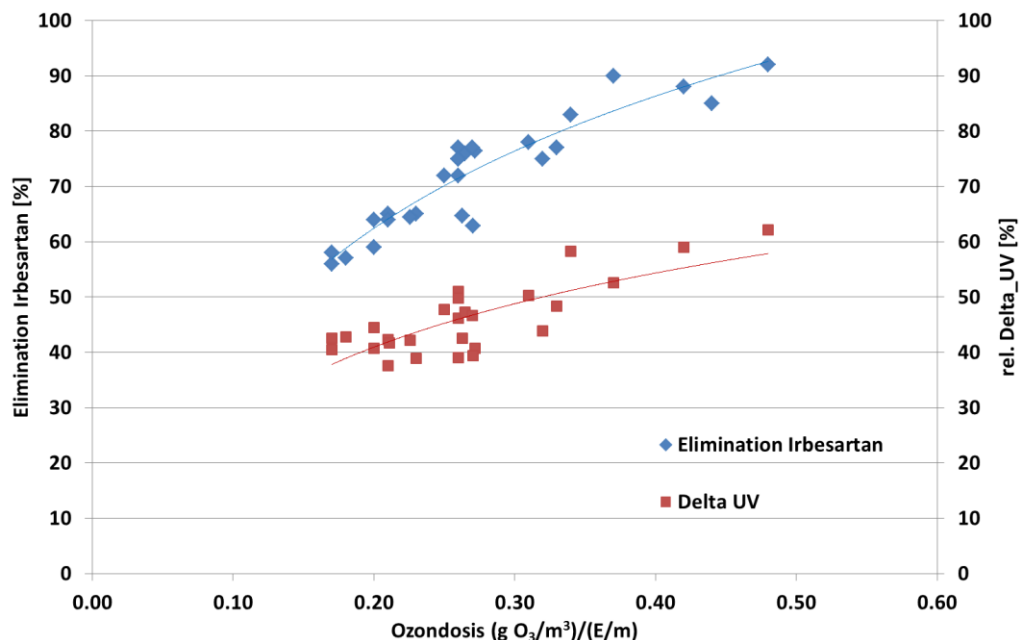


Abb. 14: Korrelation zwischen der Elimination von Irbesartan und der relativen UV-Absorbanzabnahme als Funktion der spezifischen Ozondosis [$(\text{g O}_3/\text{m}^3)/(\text{E}/\text{m})$]. Die Elimination ist hierbei nur über den Ozonreaktor dargestellt.

Im Allgemeinen ist bei Betrachtung der drei Substanzen zu erkennen, dass eine 80 prozentige Elimination, bei einer spezifischen Ozondosis von 0,25 [$(\text{g O}_3/\text{m}^3)/(\text{E}/\text{m})$], nicht ganz erreicht werden kann. Da jedoch die mittlere Elimination von sechs ausgesuchten Stoffen der zwölf Indikatorsubstanzen für die Einhaltung der gesetzlichen Vorgabe erforderlich ist, kann das gesetzliche Ziel mit genannter Ozondosis dennoch erreicht werden da die anderen betrachteten Leitsubstanzen bei dieser Dosis zu weit mehr als 80% eliminiert werden. Somit ist eine ausreichend hohe Elimination (im Mittel 80%) gegeben.

3.3 Volumenstromproportionale Steuerung der Ozondosis (Q-Steuerung)

Die volumenstromproportionale Ozondosierung (Q-Steuerung) stellt die technisch einfachste Steuerstrategie einer Ozondosierung dar. Durch Vorgabe der Soll-Ozondosis d_{soll} [$\text{g O}_3/\text{m}^3$] ergibt sich in Verbindung mit der Durchflussmessung des ARA Zulaufs (Q_{Abwasser}) die benötigte Menge an Ozon (\dot{m}_{Ozon}):

$$\dot{M}_{\text{Ozon}} = d_{\text{soll}} \times Q_{\text{Abwasser}} \quad [\text{kg O}_3 \cdot \text{h}^{-1}]$$

Die Untersuchung der Q-Steuerung erfolgte während den durchgeführten „Stufenversuchen“. Hierbei wurde über 1 Woche konstante Sollozondosen von 2 bis 5 g O_3/m^3 appliziert, und die Ozonproduktion erfolgte linear zur Durchflussmessung. Während dieser Zeit wurden auch Proben zur Analyse der Mikroverunreinigungen und des DOC im Labor genommen.

Durch den angenommenen, in der Anlagensteuerung hinterlegten Bezugs-DOC Wert (ARA Neugut im Mittel 5,5 mg/L) wird das Ozon nicht immer DOC-bedarfsgerecht dosiert, sondern konstant nach Vorgabe der Sollozondosis produziert. Der Bezugswert ergibt sich aus dem mittleren DOC Wert, welcher durch vorhergehende Messung bestimmt wurde. Die Q-Steuerung kann durch weitere Einstellungen verfeinert werden. Wenn beispielsweise der Wochengang des DOC und das Verhalten des DOC bei Regen ausreichend bekannt ist, kann man in der Steuerung den Bezugs-DOC temporär entsprechend anpassen.

Die Bildung von Bromat beginnt erst ab einer spezifischen Ozondosis von rund 0,4 g O_3/g DOC und erreicht bei 1 g O_3/g DOC etwa 20% der Bromidkonzentration, entsprechend 10 $\mu g/L$ bei 50-60 $\mu g/L$ Bromid, was dem Trinkwassergrenzwert entspricht (siehe Abb. 15). Daher muss darauf geachtet werden, dass die Ozondosierung möglichst bedarfsgerecht erfolgt, um die Bromatbildung zu minimieren.

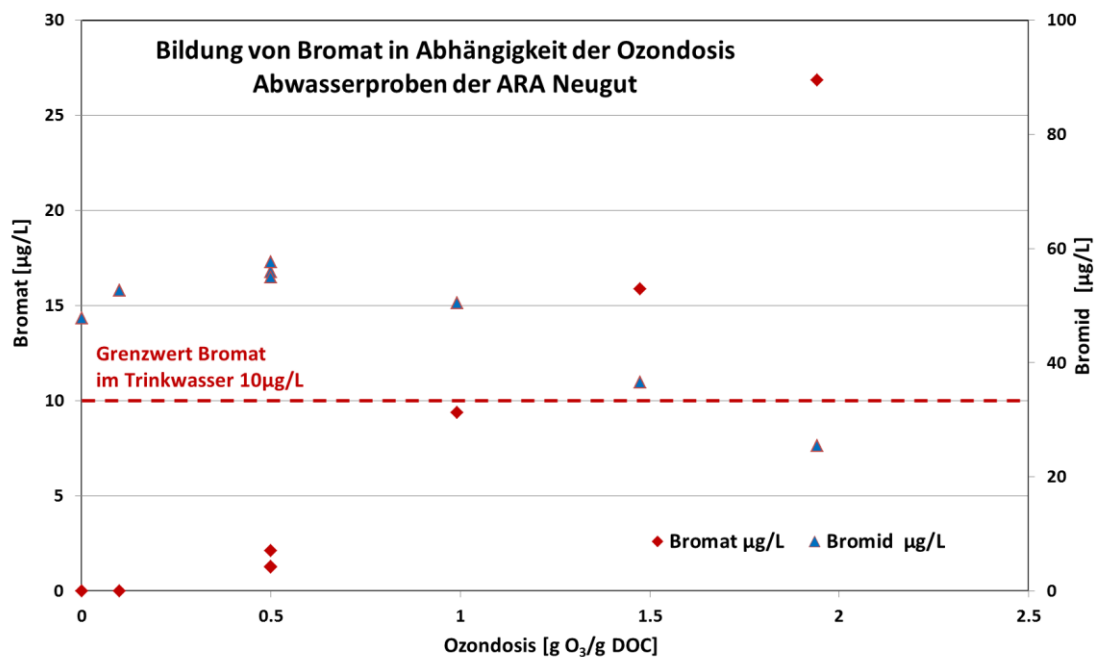


Abb. 15: Untersuchung zur Bildung von Bromat im Abwasser der ARA Neugut bei unterschiedlichen Ozondosen. [Böhler et al., 2012]

In nachstehender Abb. 16 sind die Betriebsdaten der ARA Neugut im Zeitraum der Stufenversuche ($3 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) abgebildet. Die vorgegebene Sollozondosis wird konstant eingehalten, wobei die Ozonproduktion der Dynamik der Zulaufwassermenge folgt. Einzelne Abweichungen der Sollozondosis sind durch ein langsames Regelverhalten der Ozonproduktion (Ozongenerator) zu erklären. Im Mittel wird die vorgegebene Ozondosis jedoch gut eingehalten.

Die Q-Steuerung der Ozondosierung ist sehr einfach zu realisieren und ermöglicht einen stabilen Betrieb der Ozonung. Der im Hintergrund der Steuerung fest hinterlegte Bezugs-DOC Wert (ARA Neugut $5,5 \text{ mg/L}$) im Zulauf der Ozonung bleibt hierbei konstant. Dies kann wegen der DOC Konzentrationsschwankungen im Zulauf von etwa $3,5 - 6 \text{ mg/L}$ in Bezug auf die DOC-bedarfsgerechte Ozondosierung zu unerwünschten Über- bzw. Unterdosierungen von Ozon führen. Im hier betrachteten Fall liegt der DOC-Wert meist unterhalb der Bezugsgrenze. Demzufolge muss in Bezug auf die DOC-frachtabhängige Ozondosierung von einer stetigen Überdosierung ausgegangen werden, wenn der Bezugs-DOC nicht entsprechend angepasst wird.

Im Vergleich zu einer DOC-bedarfsgerechten Ozondosierung führt die Q-Steuerung der Ozondosierung zeitweise zu einem erhöhten Ozonverbrauch, der aber kostenmäßig durch den geringeren Mess- und Wartungsaufwand deutlich kompensiert wird.

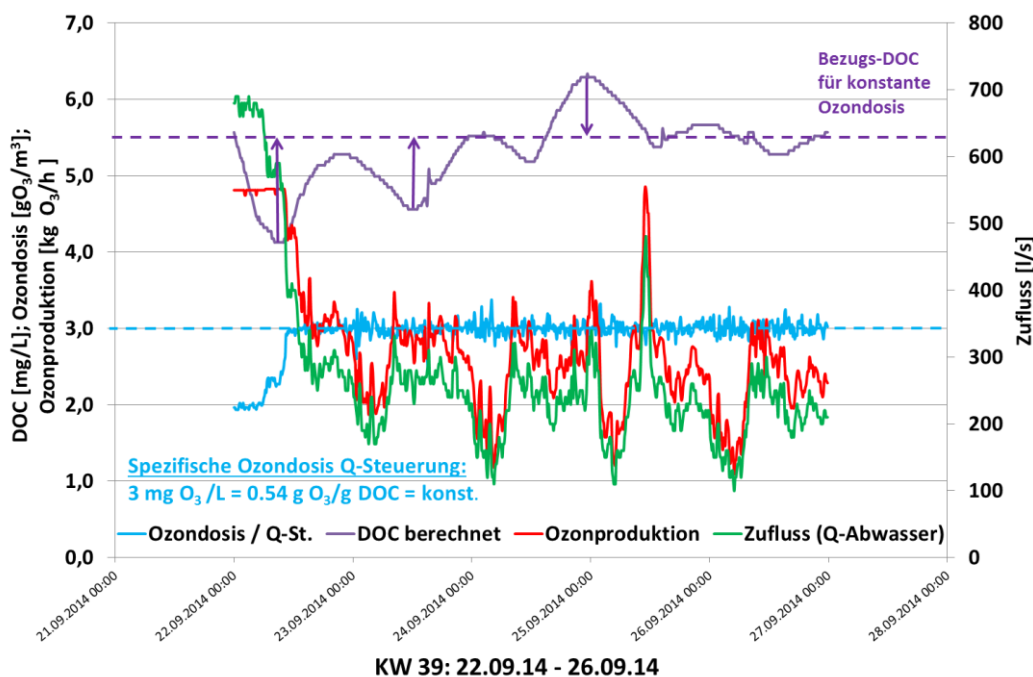


Abb. 16: Betriebsdaten der Ozondosierung nach Q-Steuerung ($3 \text{ g O}_3/\text{m}^3$), DOC-Konzentration, Ozonproduktion und Zulaufwassermenge

Die Q-Steuerung empfiehlt sich vor allem, weil sie sehr einfach in den Betrieb einer ARA zu implementieren ist. Es werden keine zusätzlichen Messeinrichtungen für die Steuerung der Ozondosierung benötigt und es entsteht kein weiterer Wartungsaufwand. Die Q-Steuerung eignet sich insbesondere als Steuerstrategie für die Inbetriebnahme oder zum „Kennenlernen“ einer Ozonungsanlage. Durch gewisse Anpassungen bei Regenereignissen oder bei geringem Zulauf in Nachtstunden, kann die Ozondosierung optimiert bzw. verfeinert und ein somit ein sicherer und robuster Betrieb der Anlage gewährleistet werden.

Regenwetterdämpfung bei Q-Steuerung

Das Problem bei Regenereignissen besteht darin, dass bei einer Q-Steuerung die Ozondosis entsprechend der steigenden Wassermenge erhöht wird, obwohl durch das Regenereignis die Konzentration des Hintergrund-DOC durch Verdünnung des Abwassers entsprechend reduziert und dadurch das O_3/DOC -Verhältnis erhöht wird. Demnach steht für die Elimination der Mikroverunreinigungen zuviel Ozon zur Verfügung und es können unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Dies gilt es durch eine Begrenzung der Ozondosierung bei Regenereignissen zu verhindern. Eine entsprechende Strategie wurde im Rahmen der Untersuchungen auf der ARA Neugut erarbeitet.

Die Regenwetterdämpfung setzt bei der ARA Neugut ab einer Zulaufwassermenge von rund 450 l/s bzw. 1620 m³/h ein (siehe Abb. 17). Unterhalb wird in Abhängigkeit der Zulaufwassermenge die spezifische Ozondosis von 2,7 gO₃/m³ konstant appliziert. Die Ozondosis wird bei weiter steigender Wassermenge linear bis auf 2,0 g O₃/m³ reduziert, bis bei der maximal behandelbaren Wassermenge ($Q_{RW,max} = 660$ l/s) eine Ozonproduktion von 4,8 kg O₃/h erreicht wird. Die eigentliche Maximalleistung eines Ozongenerators beträgt 5,5 kg O₃/h.

In Abb. 17 ist eine mögliche Regenwetterbegrenzung für die Q-Steuerung aufgezeigt. Dieser Darstellung liegt auch die Annahme zugrunde, dass während eines Regenereignisses auch das Flusswasser viel Regenwasser enthält und die MV daher deutlich stärker verdünnt werden als bei Trockenwetter. Die Hysterese dient dazu nach dem Regenereignis die spezifische Ozondosis rascher abzusenken, da dann das Abwasser verdünnt ist. Bei Einsetzen des Regens wird die Ozondosierung nicht sofort abgesenkt um den zunächst noch hohen DOC-Wert von der „Auswaschung“ des Belebungsbeckens gerecht zu werden.

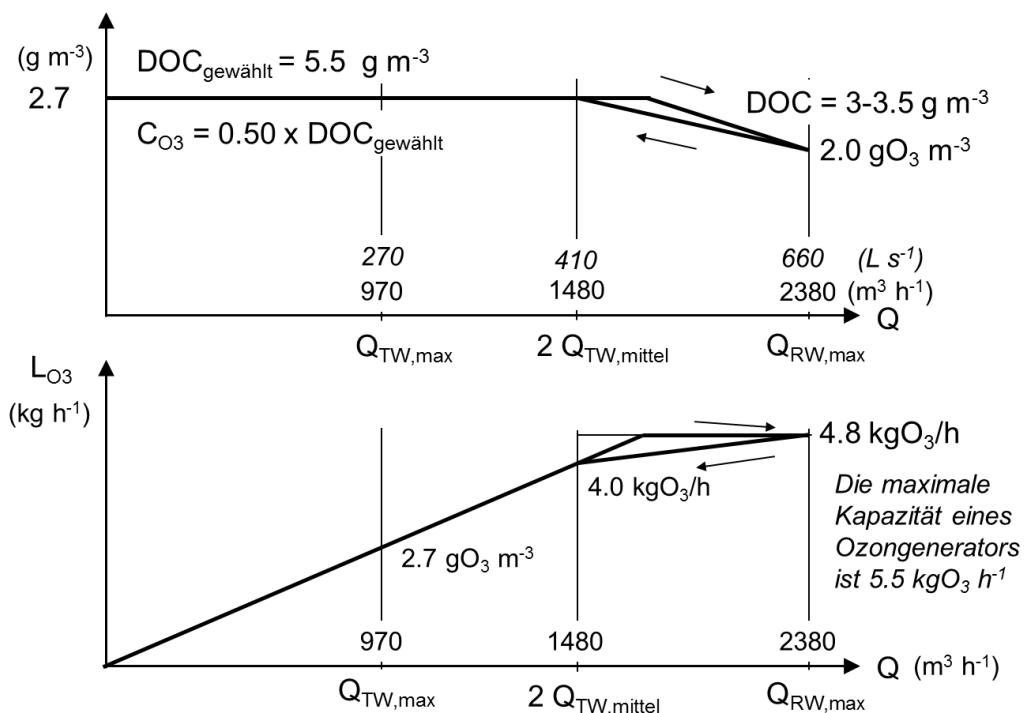


Abb. 17: Ozoneintrag in Abhängigkeit des Zufluss bei Q-Steuerung (Regenwetterdämpfung)

3.4 Frachtproportionale Steuerung der Ozondosis nach DOC-Signal

Die Steuerung der Ozondosis mittels einer thermischen quasi-online DOC-Messung stellt, unter der Annahme, dass die DOC-Zusammensetzung ähnlich bleibt, ein Verfahren der bedarfsgerechten Ozondosierung dar. Die Sollozondosis ($\text{g O}_3/\text{m}^3$) wird durch Vorgabe der spezifischen Ozondosis [$\text{g O}_3/\text{g DOC}$] und dem aktuellen online DOC-Messwert berechnet. Es erfolgt der Ozoneintrag in Abhängigkeit der tatsächlichen Zulaufmenge des DOC.

In der Praxisuntersuchung der großtechnischen Ozonung auf der ARA Neugut wurde diese Art der Steuerung jedoch nur kurzzeitig angewendet. Es wurde kein ausreichend robustes Messsignal erreicht, um eine stabile DOC-frachtabhängige Steuerung der Ozondosierung zu realisieren und einen zuverlässigen Betrieb der Ozonung zu gewährleisten.

Durch Vergleichsmessungen im Labor an der Eawag wurden konstante Abweichungen der DOC-Messwerte von bis zu 1 mg/L (rund 20%) festgestellt. Auch durch intensive Wartungs- und Qualitätssicherungsarbeiten konnten die Abweichungen des online DOC-Messgeräts nicht behoben werden. Die Abweichungen lagen im Zeitraum der Untersuchungen unterhalb der Vergleichsmessung der Eawag. Daher muss von einer DOC-frachtabhängigen Unterdosierung von bis zu 20% ausgegangen werden, wenn eine DOC-Steuerung der Dosierung vorgenommen werden würde. Aufgrund dieser Unsicherheiten und dem aufwendigen und teuren Betrieb, wurde diese Steuerungsstrategie im Rahmen dieser Untersuchung nicht weiter angewendet und untersucht.

In diesem Kapitel wird daher nur ein exemplarisches Beispiel gegeben, wie eine thermische DOC-Steuerung der Ozondosis im Vergleich zu einer Q-Steuerung aussehen könnte. Um die

theoretische Steuerung der DOC-proportionalen Dosierung zu veranschaulichen, ist in Abb. 18 ein berechnetes Beispiel für eine DOC-Steuerung gegeben. Für die Betriebsdaten im Zeitraum der Q-Steuerung mit $3 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ bzw. $0,54 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ wurde die Ozonproduktion und Sollozondosis nach fester Vorgabe der spezifischen Ozondosis [$\text{g O}_3/\text{g DOC}$] quasi DOC-proportional berechnet und mit den realen Werten der angewandten Q-Steuerung verglichen.

Durch den effektiv höheren DOC-Wert im Zulauf des Reaktors, der rechnerisch mittels UV-Signal berechnet wurde, erhöht sich bei fester Vorgabe der spezifischen Ozondosis die tatsächlich applizierte Ozondosis bzw. die Ozonproduktion. Da für die Q-Steuerung im betrachteten Zeitraum für die Berechnung der Ozondosis ein mittlerer Bezugs-DOC von $5,5 \text{ mg/L}$ hinterlegt war, stimmen die Ozondosen nur überein, wenn der tatsächliche DOC-Wert im Abwasser auch $5,5 \text{ mg/L}$ beträgt. Dadurch ist zeitweise jeweils mit nicht bedarfsgerechten Dosierungen zu rechnen, sofern der effektive DOC-Wert (siehe Abb. 18) von der Bezugsgröße von $5,5 \text{ mg/l}$ abweicht.

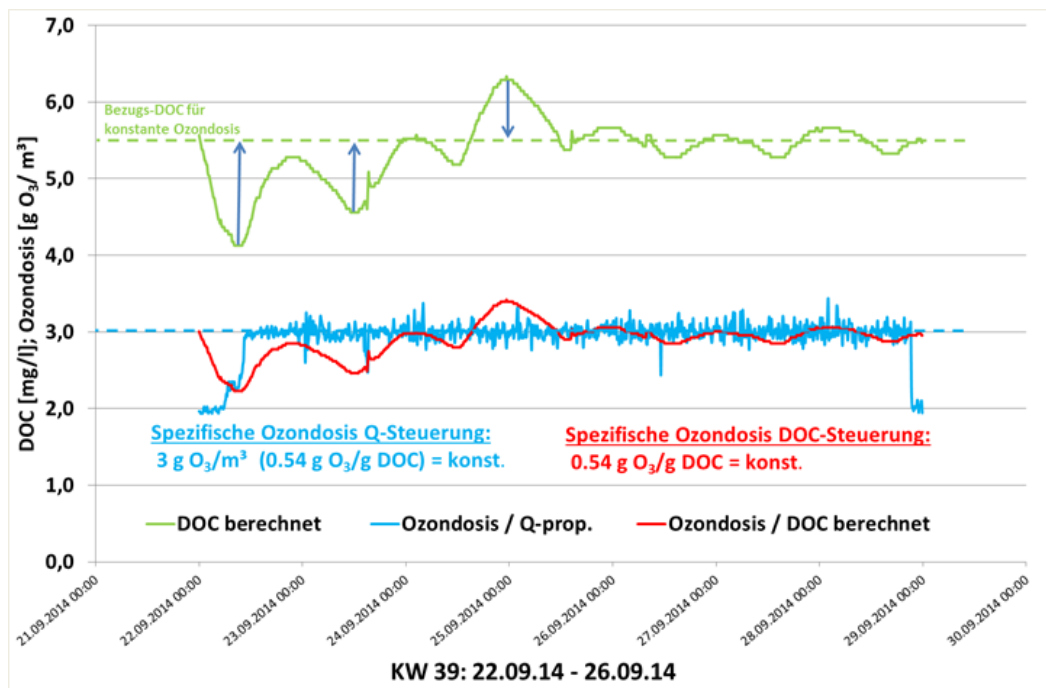


Abb. 18: Vergleich DOC-Steuerung (rechnerisch) mit Q-Steuerung. Wegen der tieferen DOC Zulaufkonzentration ($<5,5 \text{ mg/L}$) im Verlauf der Messperiode, wird durch die DOC-Steuerung nur die Menge an Ozon dosiert bzw. produziert, die dem tatsächlichen DOC-frachtabhängigen Bedarf entspricht.

Es ist zu erkennen, dass die DOC-Steuerung im Vergleich zur Q-Steuerung teilweise weniger Ozon dosiert, da der tatsächliche DOC-Wert des Abwassers unter dem Bezugs-DOC liegt. Dadurch kann die Aussage gemacht werden, dass die eingebrachte Ozonmenge den Bedarf für die Elimination der Mikroverunreinigungen abdeckt, und bzgl. der DOC-Frachten, die Über- bzw. Unterdosierungen von Ozon reduziert werden können.

Eine konstante bedarfsgerechte Ozondosierung durch DOC-Steuerung setzt ein zuverlässiges und stabiles Messsignal voraus. Der Betrieb eines solchen online DOC-

Messgeräts ist jedoch mit erheblichem zeitlichem und finanziellem Aufwand verbunden. Die thermische (katalytische) Analyseverfahren des Messgeräts benötigt, aufgrund der verschiedenen Reagenzien und Standardlösungen, einen hohen personellen Aufwand an Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten. Zudem sind Anschaffungspreis und die zur Instandhaltung benötigten Betriebsmittel und Ersatzteile vergleichsweise sehr teuer.

In der vorliegenden Untersuchung war das Messsignal des online DOC-Geräts trotz intensiver Qualitätssicherung (auch durch Support der Firma Shimadzu GmbH) nicht ausreichend stabil genug, um eine DOC-frachtproportionale Steuerung der Ozondosierung zu realisieren. Aus theoretischer Sicht, ist mit der DOC-Steuerung eine zuverlässige, dem DOC-Bedarf angepasste Ozondosierung grundsätzlich möglich. Jedoch muss ein geeignetes Messgerät gefunden werden, welches den hohen Anforderungen an die Messgenauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Verfahrenstechnik entspricht. Für zukünftige Untersuchungen wären der Vergleich unterschiedlicher „Online DOC-Messgeräte“ und deren Eignung hinsichtlich einer DOC-Steuerung der Ozondosierung interessant.

3.5 Frachtproportionale Steuerung der Ozondosis nach UV-Sonde (SAK₂₅₄)

Aufgrund der Messunsicherheiten der thermischen online DOC-Messung kann als Alternative zu der DOC-frachtabhängigen Ozondosierung eine Steuerung der Ozondosierung auch mittels einer UV-Absorbanzmessung (SAK₂₅₄) realisiert werden. Die im Abwasser gelösten Stoffe erzeugen bei der Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm Wellenlänge (SAK₂₅₄) eine Absorbanz welche mit dem DOC korreliert.

Nach Durchführung von DOC-Messungen im Labor an der Eawag und Auswertung der Betriebsdaten der ARA Neugut, konnte im Rahmen dieser Untersuchung eine empirische Korrelation des DOC-Werts und der UV-Absorbanz des Abwassers der ARA Neugut hergestellt werden.

Diese Beziehung ermöglicht es die UV-Steuerung analog zur DOC-Steuerung anzuwenden. Durch Vorgabe einer UV-spezifischen Ozondosis $[(g\ O_3/m^3)/(E/m)]$ und dem aktuell gemessenen online SAK₂₅₄-Wert $[E/m]$ (=Absorbanz/m), lässt sich die zu applizierende Ozondosis $[g\ O_3/m^3]$ berechnen. Man spricht hier ebenfalls von einer bedarfsorientierten (DOC-frachtabhängigen) Ozondosierung.

Während vorliegender Praxisuntersuchung auf der ARA Neugut wurde die UV-Steuerung drei Wochen lang mit jeweils drei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen $[0,2; 0,28; 0,36 (g\ O_3/m^3)/(E/m)]$ betrieben. Es wurden Proben für die Analysen der Betriebsparameter und der Mikroverunreinigungen in der Kalenderwoche 43 $(0,36 [(g\ O_3/m^3)/(E/m)])$ bzw. in der Kalenderwoche 45 $(0,2 [(g\ O_3/m^3)/(E/m)])$ genommen. Die Daten der Kalenderwoche 45 wurden zur Untersuchung ausgewertet.

In Abb. 19 sind die vorhergehenden DOC-Messungen (Labor Eawag, 24h Sammelprobe) und die für diesen Zeitraum bestimmten mittleren UV-Absorbanzwerte dargestellt, welche zur Bestimmung des Korrelationsfaktors beider Signale benötigt wurden.

Die mittleren UV-Werte über 24 Stunden wurden aus den Betriebsdaten der ARA Neugut entnommen und die DOC Vergleichsmessungen im Labor der Eawag vorgenommen.

Die Korrelation zwischen DOC- und UV-Messwert konnte für das Abwasser der ARA Neugut bestimmt werden. Aus dieser Beziehung ergibt sich ein Verhältnis von

$$DOC = 0,48 \times UV_{in} \text{ [g DOC/m}^3\text{]}.$$

Dieser Korrelationsfaktor gilt jedoch ausschließlich für das untersuchte Abwasser der ARA Neugut und muss bei anderen ARA bzw. Abwässern erneut durch Vergleichsmessungen bestimmt werden.

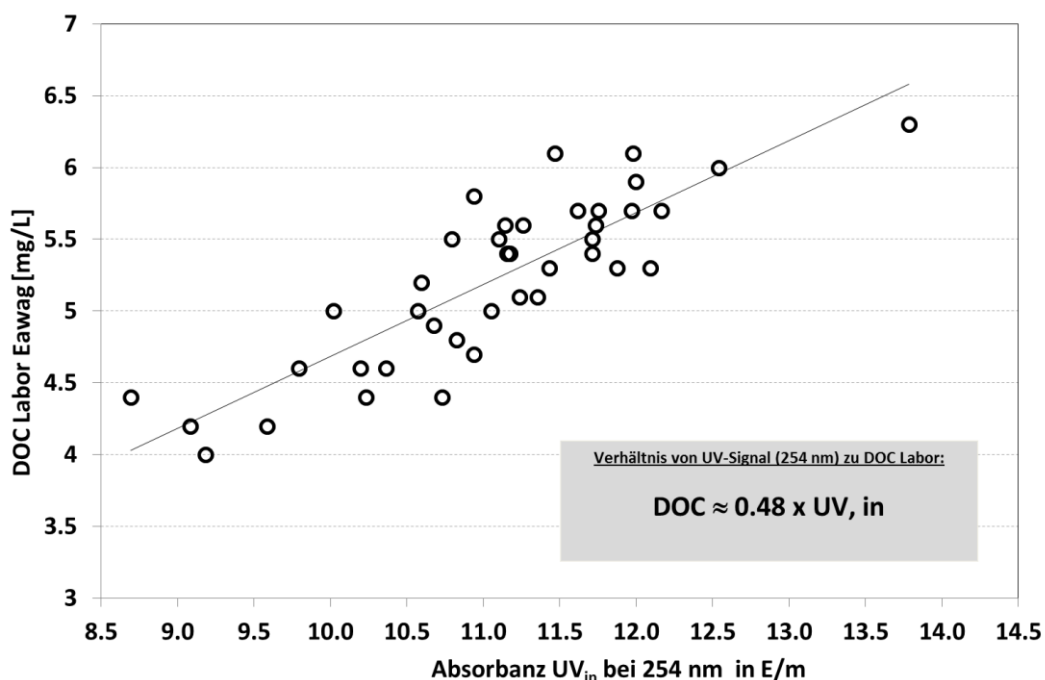


Abb. 19: Empirisch ermittelte Korrelation des UV_{in}-Signals und der DOC Konzentration (Eawag-Labor) im Zulauf des Ozonreaktors der ARA Neugut

Um den Bezug des UV-Signals zum DOC-Wert weiter zu veranschaulichen, ist in Abb. 20 ein Wochenverlauf der Signale (UV_{in}-Signal, online DOC- und berechneter DOC-Wert) dargestellt. Die Berechnung des DOC-Werts erfolgte über das UV-Signal und dem ermittelten Korrelationsfaktor ($0,48 \frac{\text{g/m}^3}{\text{E/m}}$). Die um rund 20% tieferen Werte des online DOC-Analyzers wurden durch Vergleichsmessungen im Labor der Eawag ebenfalls bestätigt. Qualitativ korrespondieren die Signale von online DOC und UV_{in}-Signal sehr gut, was die gute Korrelation der beiden Messungen bzw. Messgrößen nochmals unterstreicht.

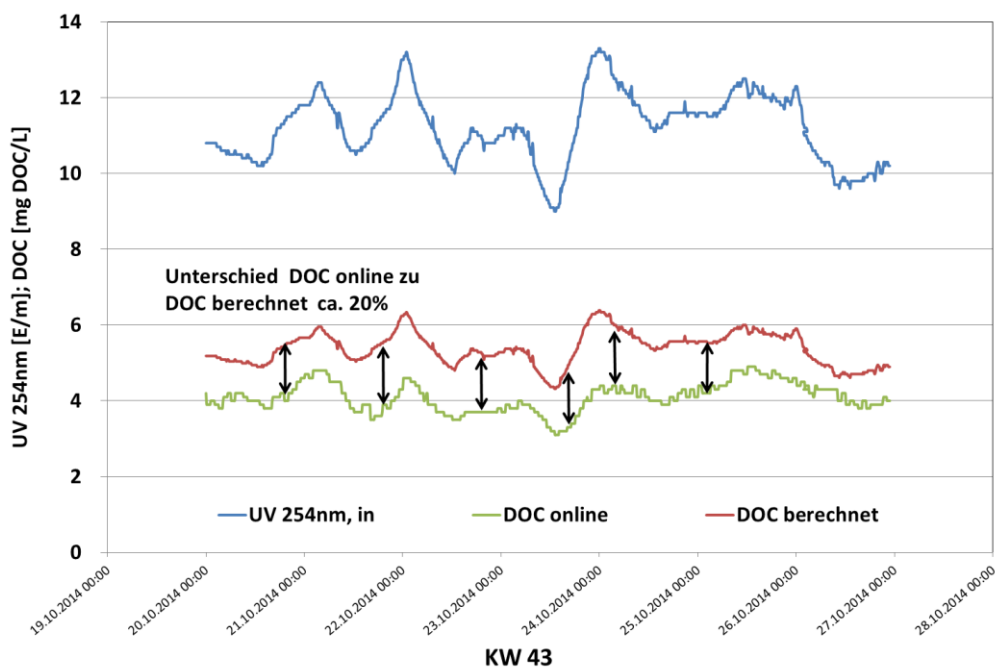


Abb. 20: Korrelation UV_{in} , DOC_{online} und $DOC_{berechnet}$. Der Unterschied zwischen DOC_{online} und $DOC_{berechnet}$ ist deutlich erkennbar und wird durch Eawag Labormessungen bestätigt.

In Tab. 6 sind die DOC-Werte der Einzeltage und der Mittelwerte über drei Tage aufgezeigt. Mit einer Abweichung des berechneten DOC-Werts von 10% auf den Mittelwert der Eawag Labormessungen, kann so mittels dem UV-Signal auf den tatsächlichen DOC-Wert des Abwassers geschlossen werden.

Tab. 6: Vergleich DOC Wert (mittels UV-Messung und Korrelationsfaktor berechnet) mit Eawag Labor DOC-Messung. Absolute Abweichung und prozentualer Fehler

Datum	DOC-Wert Eawag Labor	DOC-Wert Aus UV-Signal berechnet ($0.48 \times UV_{in}$)	Abweichung auf Eawag Labor- Messung	Prozentualer Fehler
	mg DOC/L	mg DOC/L	mg DOC/L	[%]
24.09.15	5.1	5.6	0.5	10
25.09.15	6.1	5.7	-0.4	6
26.09.15	5.1	5.5	0.4	7

Die vorhergehenden Messkampagnen zur Bestimmung des Korrelationsfaktors von SAK_{254} - und DOC-Wert sind für die Realisierung einer UV-Steuerung unerlässlich.

Die UV-Steuerung hat sich während der Praxisuntersuchungen als eine gut realisierbare und durchgehend zuverlässig funktionierende Steuerungsstrategie erwiesen. Die Vorgabe der spezifischen Ozondosis $[(gO_3/m^3)/(E/m)]$ wurde durch die UV-Steuerung entsprechend

eingehalten, und die applizierte Ozondosis [$\text{g O}_3/\text{m}^3$] folgte qualitativ der Dynamik der DOC-Fracht bzw. des UV_{in} -Signals.

Im abgebildeten Zeitraum (Abb. 21) ist ein Regenereignis zu sehen. Durch den Anstieg der Wassermenge ist gut zu erkennen, wie die Zulaufkonzentration (DOC bzw. UV) analog zur Zulaufwassermenge ebenfalls stark ansteigt. Dieser Vorgang ist auch unter „Ausspülen der Biologie“ aus Abegglen et al. (2009) bekannt. Bei anhaltender Zulaufwassermenge wird das Abwasser zunehmend stark verdünnt und die Konzentration verringert sich dadurch stetig. Diese Konzentrationsänderung wird von der Messung erfasst und die Steuerung passt die Ozondosis entsprechend an.

Dieser Vorgang zeigt im Vergleich zur Q-Steuerung den Vorteil einer bedarfsgerechten spezifischen Ozondosierung. Hinsichtlich der DOC-Fracht können Über- und Unterdosierungen weitestgehend vermieden werden. Die tatsächlich durch die UV-Steuerung eingebrachte Ozondosis folgt der Dynamik des UV_{in} -Signals im Zulauf des Reaktors, und durch die vorgegebene konstante spezifische Ozondosis wird stets die dem Bedarf entsprechende Dosis berechnet bzw. dosiert.

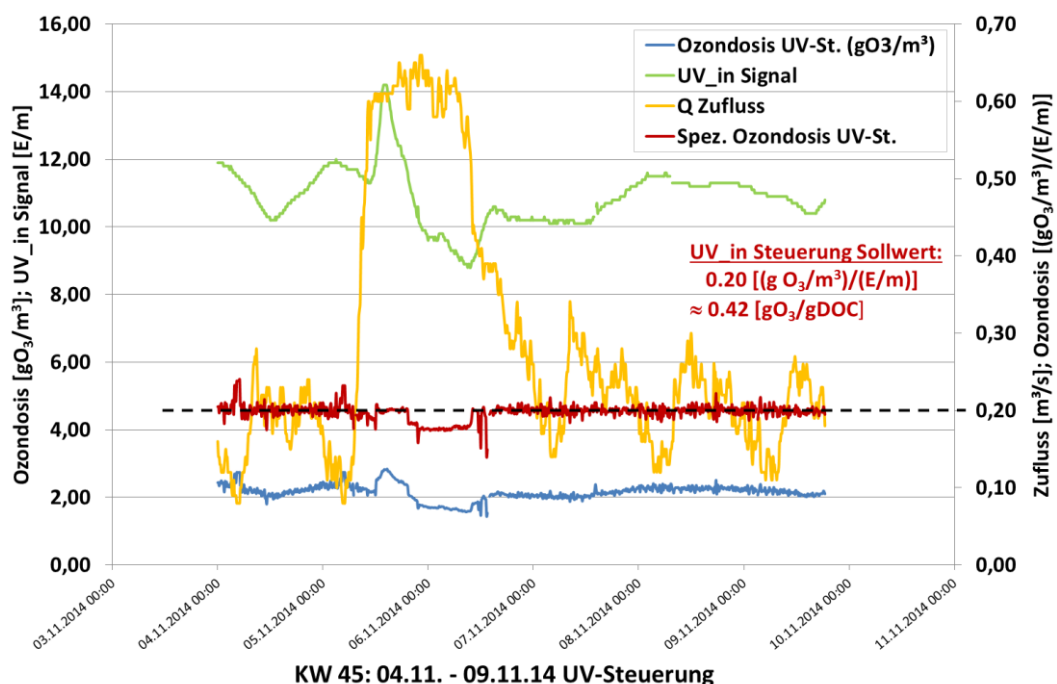


Abb. 21: Wochendynamik der UV-Steuerung mit vorgegebenen Sollwert $0,20 \text{ (gO}_3/\text{m}^3)/(\text{E}/\text{m})$. Der Eintrag des Ozons erfolgt proportional der Dynamik des UV_{in} -Signals.

Die Ozondosierung der Q-Steuerung würde im betrachteten Betriebszeitraum bei einer vergleichbaren konstanten Dosis von $2,3 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ ($= 0,42 \text{ g O}_3/\text{g DOC} = 0,20 \text{ (gO}_3/\text{m}^3)/(\text{E}/\text{m})$) liegen. Die Beziehung zwischen UV-Signal und applizierter Ozondosis nach UV-Steuerung wird in Abb. 22 noch genauer betrachtet. In dieser Darstellung lässt sich erkennen, dass die eingebrachte Ozondosis sehr gut mit dem Zulaufsignal der UV-Sonde (SAK₂₅₄) übereinstimmt, und dadurch eine DOC-bedarfsgerechte Ozondosierung realisiert

werden kann. Vergleicht man die Dosierung nach UV-Steuerung und nach Q-Steuerung, kann man feststellen, dass durch die konstante Dosierung mittels Q-Steuerung, vor allem während des Regenerereignisses, eine höhere Ozondosis eingebracht werden würde. Diese hohen überbedarfsmäßigen Dosierungen können bei Q-Steuerung durch Begrenzungen (z.B. Beschränkung der Ozonproduktion bei hoher Zulaufwassermenge), oder durch eine dem tatsächlichen Bedarf angepassten Ozoneintrag durch die UV-Steuerung vermieden werden. Hierdurch wird die Gefahr einer unerwünschten Bromatbildung verringert, und teilweise die Ozonproduktion gesenkt und somit Energie- und Betriebskosten eingespart.

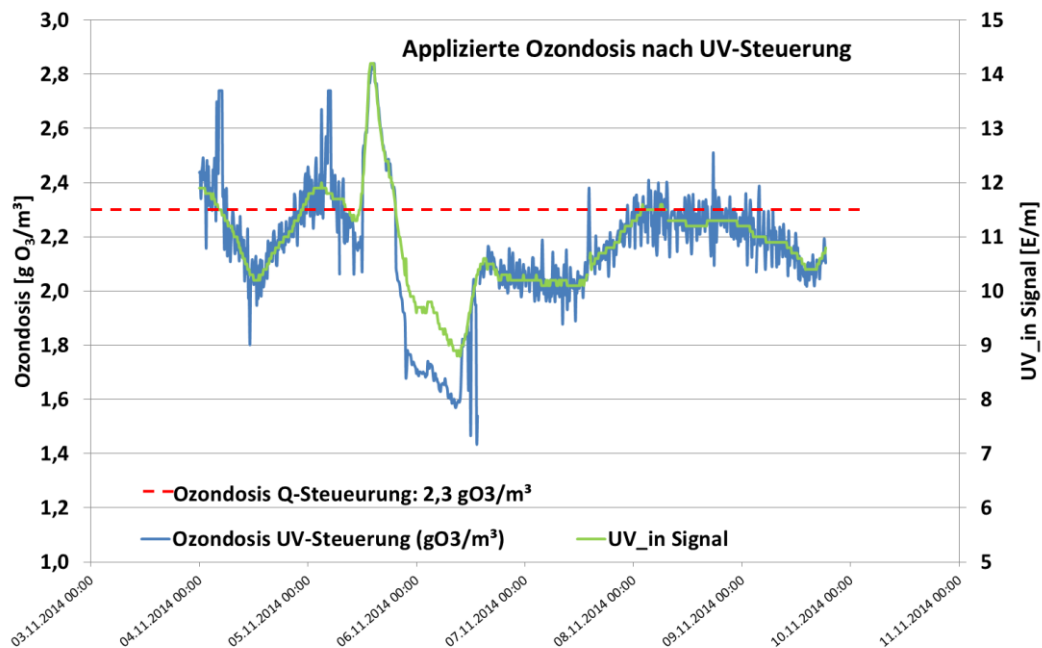


Abb. 22: UV-Signal und applizierte Ozondosis nach UV-Steuerung. Im Vergleich die Q-Steuerung mit äquivalenter Dosis (2,3 g O₃/m³). Es ist zu erkennen, wie die Ozondosis nach UV-Steuerung variiert und dem Verlauf der Zulaufkonzentration (UV_{in}-Signal) folgt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der ausschlaggebende Vorteil der UV-Steuerung gegenüber der Q-Steuerung in der Mitberücksichtigung der momentanen Wasserqualität und der bedarfsgerechten Ozondosierung liegt. Das UV-Messsignal im Zulauf des Ozonreaktors ist als stabil und robust zu bewerten. Gleichzeitig ist die UV-Messung relativ einfach in den Betrieb der Anlage zu implementieren und bedarf, im Vergleich zu einer thermischen online DOC-Messung, keiner bzw. weniger aufwändigen und kostenintensiven Wartungsarbeiten. Somit kann durch die UV-Steuerung einerseits die optimale Ozondosierung zur Elimination der Mikroverunreinigungen erfolgen und zum anderen ein vergleichsweise einfacher und wirtschaftlicher Betrieb der Ozonung realisiert und sichergestellt werden.

Regenwetterdämpfung bei frachtproportionaler Steuerung:

Bei der DOC-frachtabhängigen Steuerung der Ozondosis wird ähnlich zur Q-Steuerung vorgegangen. Hier setzt die Regenwetterdämpfung ebenfalls ab einer Zulaufwassermenge von etwa 500 l/s ein. In Abb. 23 ist zu sehen, wie die Dosis bis dahin konstant gehalten wird und der Dynamik des UV_{in} -Signals folgt. Erst ab diesem Moment setzt eine kontinuierliche Verringerung der Ozondosis ein, die schließlich bei der minimal festgelegten Dosis von $2,0 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ bei maximalem Zufluss der ARA (begrenzte Leistung der Ozonproduktion) limitiert wird. Um möglichen Fehlern der UV-Messung zu begegnen, werden für die UV-Absorbanzmessung obere und untere Grenzen eingeführt. Steigt bzw. sinkt der Wert über 13 E/m bzw. unter 9 E/m , wird die Ozondosis ebenfalls auf maximal $3,4 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ bzw. $2,0 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ begrenzt.

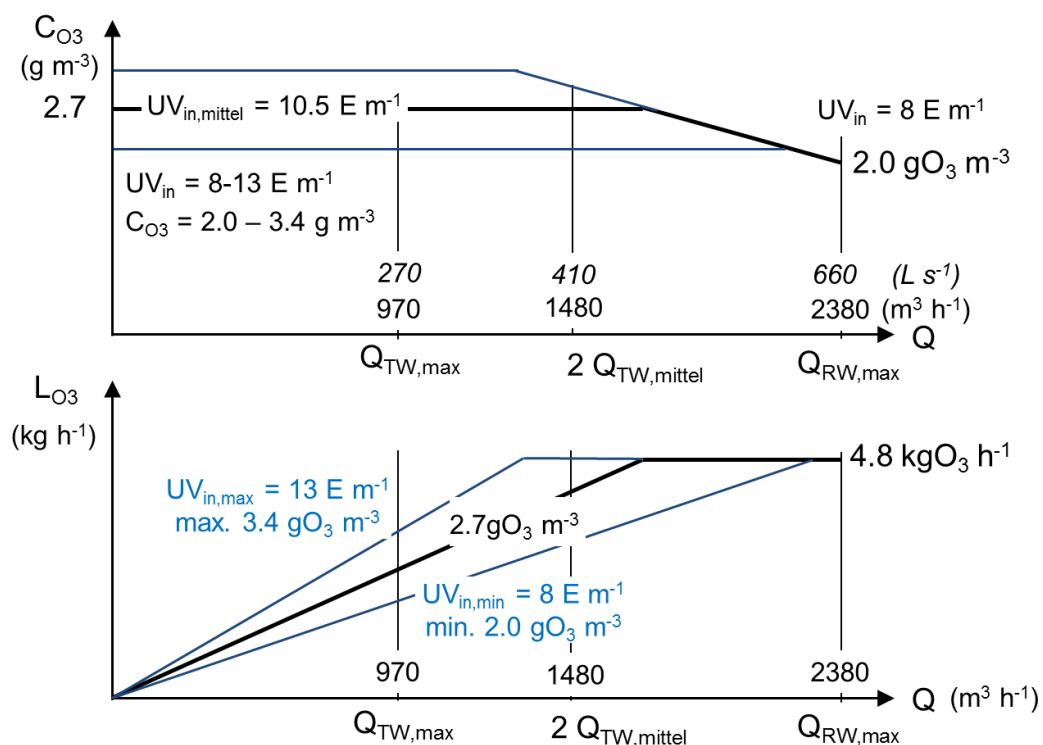


Abb. 23: Ozoneintrag in Abhängigkeit des Zufluss bei frachtproportionaler Steuerung DOC und SAK_{254} (Regenwetterdämpfung)

Eine Prozessüberwachung hinsichtlich der Elimination der MV kann alleine durch die UV-Steuerung nicht erfolgen, da keine Ablaufwerte gemessen werden und somit keine Abnahme der Absorbanz festgestellt werden kann. Mit der Korrelation O_3/UV_{in} zu Elimination der Mikroverunreinigungen kann jedoch auf die Elimination geschlossen werden, ausser es treten grosse Nitritschwankungen auf. Daher ist eine Regelung über die UV-Absorbanzabnahme interessant, wenn die DOC-Zusammensetzung bzw. Nitrit-Konzentration stark variieren. Über die Abnahme der UV-Absorbanz kann eine Aussage zur Elimination der Mikroverunreinigungen gemacht werden. Von daher bietet sich eine Regelstrategie mittels UV-Absorbanzabnahme (Zu- und Ablauf Ozonreaktor) an.

3.6 Regelung nach UV-Absorbanzabnahme (Delta-UV)

Die Regelung der Ozondosierung mittels der UV-Absorbanzabnahme zwischen Zu- und Ablauf der Ozonung wurde während der ersten Praxisuntersuchung innerhalb von zwei Wochen angewendet und untersucht. Aufgrund von Wartungs- und Kalibrationsarbeiten an den UV-Messsonden, konnten nur Daten und Wasserproben von einer Betriebswoche ausgewertet werden.

Die Regelung der Ozondosis durch die Delta-UV-Strategie vergleicht den gemessenen Istwert der Absorbanzabnahme im Zu- und Ablauf des Ozonreaktors mit dem vorgegebenen Sollwert, um die relative Soll-Abnahme zu erreichen (z.B. 45% rel. Absorbanzabnahme), und erhöht bzw. verringert die Ozondosis entsprechend. Somit wird durch die Regelung eine konstante relative UV-Absorbanzabnahme zwischen Zu- und Ablauf des Ozonreaktors eingehalten. Mit der erarbeiteten Korrelation der Absorbanzabnahme und der Elimination der Mikroverunreinigungen kann durch diese Art der Regelung gleichzeitig ein Hinweis auf die Reinigungsleistung der Ozonung gegeben werden. Für zukünftige Anwendungen könnte diese Art der Ozondosierung auch für Betreiber einer ARA zur Betriebsüberwachung einer Ozonungsanlage dienen.

Durch die vorhergehenden Spurenstoffmessungen und Auswertungen der Betriebsdaten wurde die Korrelation der UV-Absorbanzabnahme und der Elimination der Mikroverunreinigungen erarbeitet. Hierfür wurden aus den vorgegebenen 12 Leitsubstanzen die jeweils am schlechtesten durch die Ozonung abbaubaren Stoffe ausgesucht, um mit ausreichender Sicherheit auch diese Stoffe eliminieren zu können. Aus der Liste der Leitsubstanzen wurde daher *Benzotriazol*, *Candesartan*, und *Irbesartan* aus der Gruppe der vier „gut eliminierbaren“ Substanzen ausgewertet (siehe Kapitel 3.2). Die Stoffe der Gruppe „sehr gut eliminierbar“ werden dabei zu deutlich mehr als 80% abgebaut.

In Abb. 24 sind die Signale der UV-Sonden im Zu- bzw. Ablauf des Ozonreaktors und der Sollwert des UV_{out} -Signals (43% rel. Absorbanzabnahme) dargestellt.

Der schlagartige Anstieg des UV_{out} -Signals (1) zu Beginn des untersuchten Zeitraums ist durch einer manuellen Unterbrechung der Sauerstoffversorgung durch den Betreiber zu erklären. Eine Unterbrechung der Sauerstoffversorgung von rund 20min ist aus den Betriebsdaten der ARA Neugut ersichtlich.

Im Laufe der betrachteten Woche hat ein Regenereignis (2) stattgefunden. Das UV_{out} -Signal gleicht sich an das UV_{in} -Signal an, und die UV-Absorbanzabnahme verringert sich auf etwa 20%. Aufgrund der hohen Zulaufwassermenge wird die Ozondosis auf einen festgelegten Wert von $2 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ limitiert. Ab einer Zulaufwassermenge von ca. 660 l/s (max. Regenzulauf) ist die Leistung des Ozongenerators auf $4,8 \text{ kgO}_3/\text{h}$ begrenzt (max. $5,5 \text{ kgO}_3/\text{h}$) und es wird nicht mehr Ozon generiert. Da man bei einem starken Regenereignis von einer großen Abwasserverdünnung im Gewässer ausgeht, wird die Ozonproduktion daher nicht weiter erhöht. Hierzu müssen im Falle eines starken Regenereignisses gewisse Grenzwerte (siehe Regenwetterdämpfung) für die Regelung der Ozondosierung bestimmt werden. Erste Ansätze für die ARA Neugut wurden während der Untersuchungen erstellt.

Kurzzeitige Unterbrechungen (3) der UV-Signale werden durch Reinigungsarbeiten verursacht. Die Geräte wurden in der betrachteten Woche dreimal gereinigt. Während dieser Zeit geben die Messgeräte keinen Wert aus und die Ozonproduktion bzw. die Ozondosis wird auf den definierten unteren Grenzwert von $2 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ gehalten. Durch eine nachträgliche Programmierung im Prozessleitsystem, kann der Messwert heute vor der Reinigung „eingefroren“ und während der Reinigung konstant gehalten werden.

Die Ozondosierung durch Regelung der UV-Absorbanzdifferenz funktioniert generell gut (4). Die vorgegebene Absorbanzabnahme wird konstant eingehalten. Dennoch ist ein konstanter und robuster Betrieb momentan noch nicht möglich.

Im Verlauf der Versuchswoche ist zu beobachten, dass trotz konstanter UV-Absorbanzabnahme und gleichzeitig steigender DOC-Zulaufkonzentration (UV_{in} -Signal) sich die applizierte Ozondosis jedoch sichtlich verringert (5). Dies wurde als eine Abweichung (Drift) der UV-Ablaufmessung interpretiert. Der Drift zeigt sich auch durch die Zunahme der Ozonkonzentration nach durchgeführter Reinigung der UV-Sonden (3). Hinsichtlich der stark verkürzten Reinigungsintervalle, stellte sich die UV-Sonde im Ablauf des Ozonreaktors als sehr schnell verschmutzend heraus. Durch die in der Ozonung generierten assimilierbaren organischen Kohlenstoffe (AOC) findet in der Messzelle ein schneller Biofilmbewuchs statt. Dies könnte eine Erklärung für die genannten Schwankungen (Drift) des UV-Geräts im Ablauf der Ozonung sein.

Generell betrachtet, stellt die Delta-UV Regelung eine vielversprechende Möglichkeit zur optimalen und bedarfsgerechten Ozondosierung bei vorgegebener Elimination von Mikroverunreinigungen mit schwankenden Nitritkonzentrationen dar, da Nitrit Ozon zehrt, ohne dass die UV-Absorbanz reduziert wird. Durch die Delta-UV Regelung bzw. die Abnahme der UV-Absorbanz kann ein Hinweis auf die effektive Reinigungsleistung der Ozonung gegeben werden. Die erste Testphase in der großtechnischen Anwendung auf der ARA Neugut kann als grundsätzlich positiv bewertet werden.

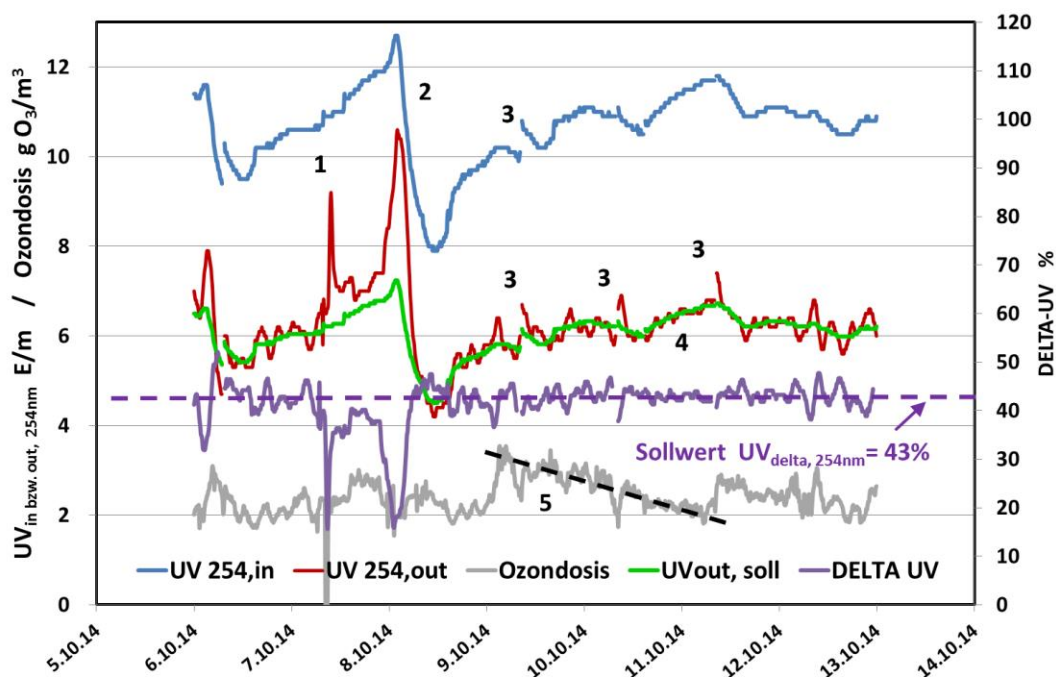


Abb. 24: UV-Signale (UV_{in} , UV_{out} und $UV_{out,soll}$), Ozondosis und Delta-UV bei Sollvorgabe der relativen Absorbanzabnahme von 43%.

Trotz dieser bisher positiven Ergebnisse sind noch weitere Untersuchungen nötig. Besonders die Stabilität muss weiter verbessert und die Wartungsintensität der Messgeräte (2-3 fache Reinigung pro Woche) reduziert werden.

Regenwetterdämpfung bei Regelung nach Delta-UV

Bei der Delta-UV Regelung wird analog zur frachtproportionalen Steuerung die Regenwetterdämpfung angewendet (siehe Abb. 25). Hier wird bei Über- bzw. Unterschreitung einer bestimmten relativen UV-Absorbanzabnahme die Ozondosis nach oben bzw. unten begrenzt.

Die genauen Grenzwerte sind noch zu definieren. Da die Delta-UV Regelung im Zeitraum der Untersuchungen nur für eine Woche angewendet werden konnte, sind bisher dieselben Grenzwerte wie bei UV-Steuerung definiert worden. Jedoch werden auf die Ozondosis bezogen, voraussichtlich die gleichen Grenzwerte analog den anderen Steuerungsstrategien angewendet werden.

Eine genauere Anpassung der Parameter erfolgte in den fortlaufenden Untersuchungen der Ozonung auf der ARA Neugut.

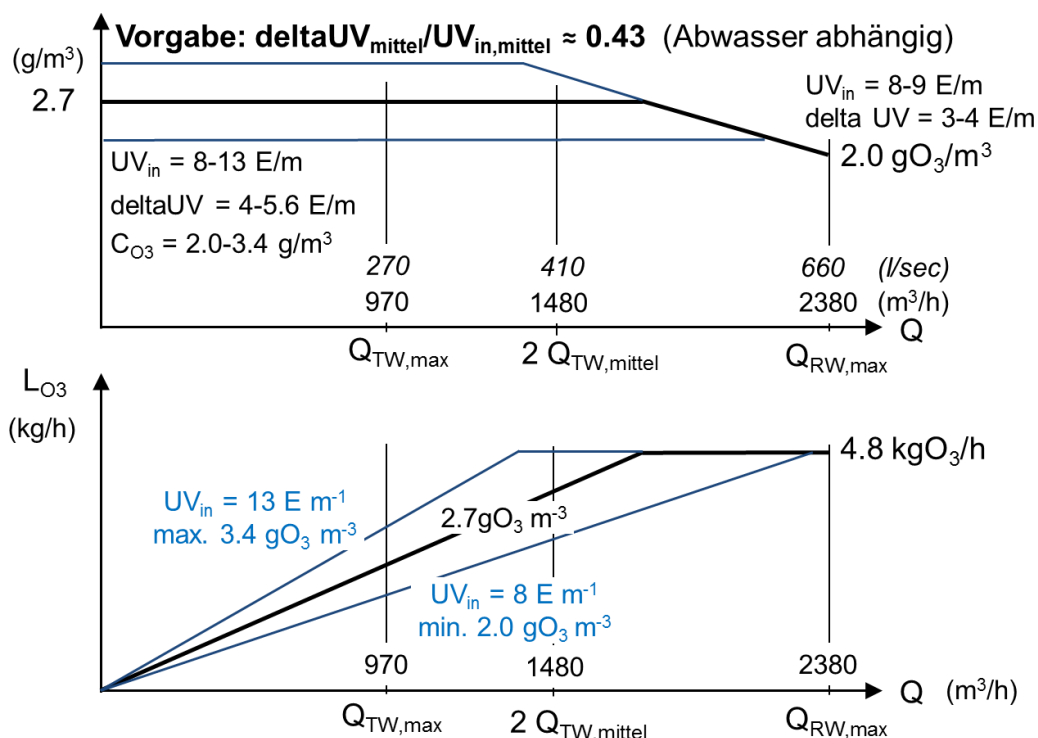


Abb. 25: Ozoneintrag in Abhängigkeit des Zufluss bei Delta-UV Regelung (Regenwetterdämpfung)

Die hier aufgezeigten Möglichkeiten einer Regenwetterdämpfung stellen momentan nur einen Entwurf für die einzelnen Steuerungs- und Regelungsstrategien dar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Regenwetterdämpfung bei jeder Steuerungs- bzw. Regelungsstrategie sinnvoll ist, um vor allem überbedarfsgerechte und hohe Dosierungen von Ozon zu vermeiden. Die optimale Regenwetterdämpfung muss von Fall zu Fall jedoch neu erarbeitet und an die spezifischen Randbedingungen einer ARA angepasst werden.

Welche Werte zu wählen sind, hängt stark von der Art der Steuerung, von der Zusammensetzung (Verdünnung) des Abwassers (Abwasserbewirtschaftung) ab.

3.7 Tracerversuch

Im Rahmen der Versuche auf der ARA Neugut wurden auch zwei Tracerversuche durchgeführt. Es wurde hierbei jedoch auf ein künstliches Tracermedium (Fluoreszenz) verzichtet und stattdessen mittels einer Unterbrechung der Ozondosierung und den UV-Sonden des Zu- und Ablauf gearbeitet. Die Durchführung des Versuches gestaltet sich im Vergleich zu einem herkömmlichen Tracerversuch als relativ einfach. Bei normalem Ozonbetrieb wird die Ozondosierung für eine bestimmte Zeit unterbrochen und dann wieder zugeschaltet. Während dem Experiment werden die Werte der UV-Sonden (UV_{in} und UV_{out}) aufgezeichnet. Durch das fehlende Ozon, während der Unterbrechung, findet keine Absorbanzabnahme statt, was in der Ablaufmessung des Reaktors (Zunahme der Absorbanz) detektiert werden kann. Die Absorbanz fungiert somit als eine Art Tracer.

Ziel des Tracerversuches ist es die hydraulischen Eigenschaften des Ozonreaktors zu betrachten, wie mögliche Kurzschlussströmungen zu identifizieren und auch das hydraulische Verhalten und die Aufenthaltszeit (HRT) zu studieren.

Durchführung Tracerversuch

Vor Beginn des Versuchs wurden die UV-Sonden im Zu- und Ablauf zuerst gereinigt und eine Kalibration mit Nanopurwasser durchgeführt. Anschliessend wurden beide Sonden in Serie geschaltet und die angezeigten Werte auf Übereinstimmung geprüft.

Die Ozonung befindet sich im Normalbetrieb (Q-Steuerung) bei einer Ozondosis von $4 \text{ g O}_3/\text{m}^3$, um eine ausreichend hohe Absorbanzabnahme zu generieren. Vor der Unterbrechung der Ozondosierung wurden die Werte der UV-Sonden rund 10 Minuten lang notiert, was dem Anfangszustand entspricht. Danach wurde das Ozon für genau 10 Minuten unterbrochen und dann wieder zugeschaltet. Bis der Ozongenerator wieder auf voller Leistung arbeitet vergehen zusätzlich 5 Minuten. Die Sauerstoffversorgung wurde während der Unterbrechung des Ozons weiter betrieben, um das hydraulischen Verhalten im Reaktor (Beibehaltung der Blasenbildung) nicht zu verändern. Die Werte der beiden UV-Sonden und der Zuflussmessung wurden durchgehend (rund 120min) mit einer Auflösung im Minutentakt (Q-Messung alle 10 Minuten) dokumentiert.

Auswertung Tracerversuch

Die Auswertung der Daten brachte folgende Ergebnisse:

Die Unterbrechung des Ozons (C_{in}) wird als Anfangskonzentration dargestellt. Der Ozonreaktor wurde bei der mathematischen Modellierung (Simulation) als ideale Rührkesselkaskade abgebildet. Die Reaktoren 1 – 6 stehen für die mittlere berechnete Konzentration in den einzelnen Kompartimenten des Ozonreaktors.

Folgende Annahmen wurden für die Berechnung vorgenommen:

- Ozonreaktor entspricht einer idealen Rührkesselkaskade (6 Reaktoren)
- Reaktorvolumen je 88 m^3 (Gesamt 528 m^3)
- Ozonunterbrechung 10 Minuten
- Verzögerung durch Rohrleitungen und Volumen im Ozongenerator, sowie Abbau des Ozons im Reaktor (Ausblasen des Restozons rd. 10 - 20min)
- Durchflussmessung $\pm 10\%$ Abweichung (\rightarrow Reduzierung Durchfluss)

In Abb. 26 ist die Simulation des Tracerversuches und die reale aufgezeichnete Ablaufkonzentration dargestellt.

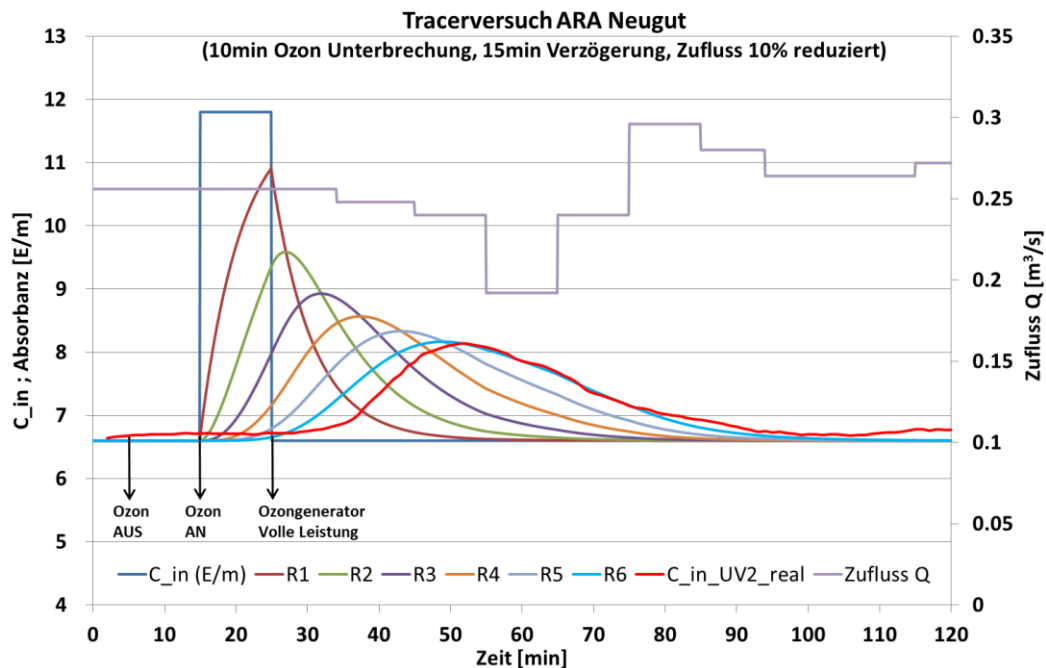


Abb. 26: Auswertung Tracerversuch ARA Neugut und Simulation mit idealer Rührkesselkaskade

Durch die getroffenen Annahmen kann die reale Ablaufkonzentration durch das Modell recht gut beschrieben werden. Die simulierte Kurve des 6. Reaktors (hellblau) ist fast deckungsgleich mit der realen Kurve, jedoch ist eine gewisse Verzögerung in der Realität zu verzeichnen. Dies könnte einem grösseren als angenommenen Rohrvolumen (Restozon) und einem mehr pfropfenförmigen Durchflussverhalten der Kompartimente geschuldet sein. Auch die hydraulische Aufenthaltszeit hat sich um etwas mehr als 10 Minuten verschoben (50 → 60min).

Fazit zum Tracerversuch

Die Durchführung des Tracerversuchs funktionierte in Zusammenarbeit mit der ARA Neugut einwandfrei. Die Vorteile des Tracerversuchs mittels Ozonunterbrechung im Vergleich zu einem klassischen Tracerversuch mit zudosiertem Tracerstoff liegen zum einen in der sehr einfachen Durchführung, da keine aufwendigen Vorbereitungen und keine künstlichen Tracer (Ozon = Tracermedium) nötig sind. Zum anderen kann die Messung durch die vorhandenen UV-Sonden erfolgen.

Die Genauigkeit des hier durchgeführten Tracerversuchs kann leider keine sehr präzise Aussage über entsprechende hydraulische Eigenschaften des Reaktors treffen, da bei der Simulation zuviele Annahmen getroffen werden mussten, und dadurch eine Aussage über das reale Reaktorverhalten erschwert wurde.

Sollten Probleme bzw. die Vermutung einer nicht erwarteten Reaktorhydraulik auftreten, empfiehlt es sich zusätzlich einen klassischen Tracerversuch mittels Fluoreszenzmedium durchzuführen.

3.8 Vergleich der grosstechnischen Anlage zu den Eawag Labor- und Pilotversuche

In den Vorversuchen wurden, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, Labor- und halbtechnische Pilotversuche durchgeführt. Dazu wurde gereinigtes Abwasser der Eawag Versuchskläranlage verwendet. Das Abwasser welches wir der Kläranlage zuführen entspricht einem Teilstrom des Zulaufs der ARA Neugut und weist daher vergleichbare Eigenschaften auf.

In Abb. 27 und Abb. 28 sind die Absorbanzabnahme und die Elimination von Benzotriazol in Abhängigkeit der Ozondosis für die verschiedenen Untersuchungen auf der ARA Neugut, im Labor und den halbtechnischen Pilotversuchen an der Eawag dargestellt. Der Vergleich zeigt eine relativ einheitliche Korrelation der Untersuchungen. Einzig die Pilotstudie weist einige Ausreisser auf, was aber auf die ungenaue Bestimmung der Ozondosis zurückzuführen ist.

In Abb. 29 bis Abb. 32 sind die Korrelation der Absorbanzabnahme mit verschiedenen schlecht abbaubaren Mikroverunreinigungen dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Korrelation für alle Untersuchungen eng beieinander liegen.

In Tab. 7 sind die Werte der Absorbanzabnahme für die 50% resp. 80% Elimination einzelner MV aufgelistet. Daraus ist wiederum ersichtlich, dass die Korrelation Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme für die meisten Stoffe sehr ähnlich ist. Spannend zu sehen ist beispielsweise auch, dass mit einer relativen Absorbanzabnahme von 40% bereits alle gut abbaubaren Indikatorsubstanzen zu mehr als 80% eliminiert wurden und die schlecht abbaubaren zu mehr als 50%.

Die Resultate aus den grosstechnischen Untersuchungen entsprechen den erwarteten Werten aus den Vorversuchen an der Eawag.

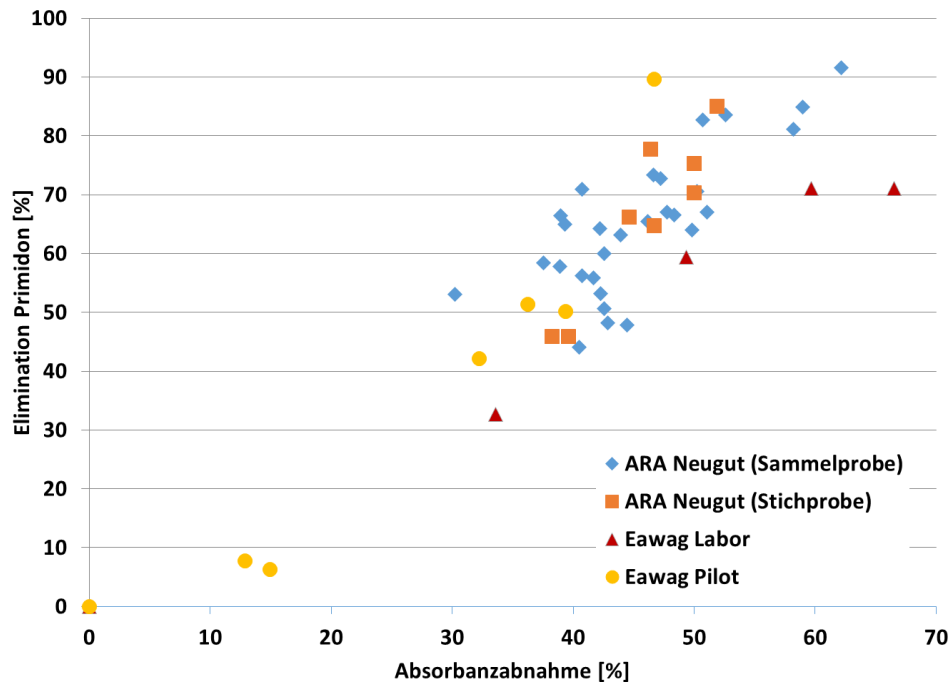


Abb. 31: Korrelation der Elimination von Primidon und der Absorbanzabnahme der Labor-, Pilot- und grosstechnischen Versuche

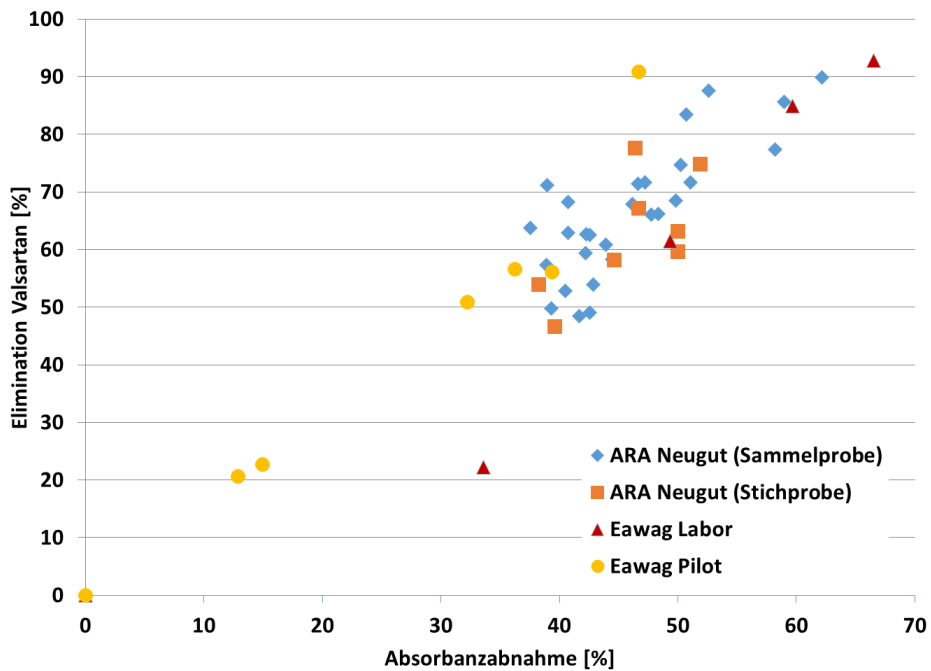


Abb. 32: Korrelation der Elimination von Valsartan und der Absorbanzabnahme der Labor-, Pilot- und grosstechnischen Versuche

Tab. 7: Relative Absorbanzabnahme (SAK₂₄₅) bei 50 resp. 80 % Spurenstoffelimination der Labor-, Pilot- und Volltechnischen Versuche, sowie vereinzelt Literaturwerte [Gerity et al., 2012; Nanoboina und Korshin, 2010]. Die Werte der volltechnischen Versuche wurden anhand der Stichproben bestimmt. (Rote Zahlen kennzeichnen Proben mit tiefen Zulaufkonzentration)

		12 Indikator Substanzen															
		Gut abbaubar							schlecht abbaubar			schlecht abbaubar					
		Amisulpride	Carbamazepin	Citalopram	Clarithromycin	Diclofenac	Hydrochlorothiazide	Metoprolol	Venlafaxine	Benzotriazol	Cardesartan	Irbesartan	Mecoprop	Gabapentin	Levetiracetam	Primidon	Valsartan
50% Elimination	Eawag Labor		17		18	17	16	22	17	41				49	57	44	45
	Eawag Pilot		20		8	13		24	20	41				40	44	40	32
	ARA Neugut	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	38	35	35	35	43	>50	40	40
	Gerity et. Al		12			10											
	Nanoboina		13			12											
80% Elimination	Eawag Labor		27		30	27	27	37	27	49				79	85	74	76
	Eawag Pilot		28		13	23		33	28	45				69	71	69	64
	ARA Neugut	<30	<30	<30	<30	<30	35	41	37	48	45	50	48	62	>50	55	54
	Gerity et. Al		20			20											

3.9 Der Einfluss saisonaler Schwankungen (DOC und SAK₂₅₄)

Als allgemeine Schwankungen im Zulauf des Ozonreaktors können Tagesschwankungen, sowie Wochenschwankungen des DOC und SAK₂₅₄ identifiziert werden.

Mit Hilfe der UV-Sonden kann nicht auf eine Änderung der Zusammensetzung des DOC geschlossen werden. Der SAK₂₅₄ im Zulauf der Ozonung bewegt sich über einen längeren Zeitraum (Aug-Nov 2014) im Bereich von 8-14 E/m (siehe Abb. 33). Diese Schwankungen sind der variierenden Zulauffrachten (Tages- und Wochengang), aber auch dem variierenden Zulauf (Regen- und Trockenwetter) geschuldet. Somit konnte bei den Untersuchungen auf der ARA Neugut keine aussergewöhnlichen saisonalen Schwankungen festgestellt werden.

Ob jedoch eine Änderung in der Zusammensetzung des DOC unter verschiedenen saisonalen Bedingungen der Abwasserreinigung stattfinden, konnte mittels den verwendeten UV-Sensoren nicht untersucht werden und wurde in diesem UTF-Projekt nicht weiter untersucht.

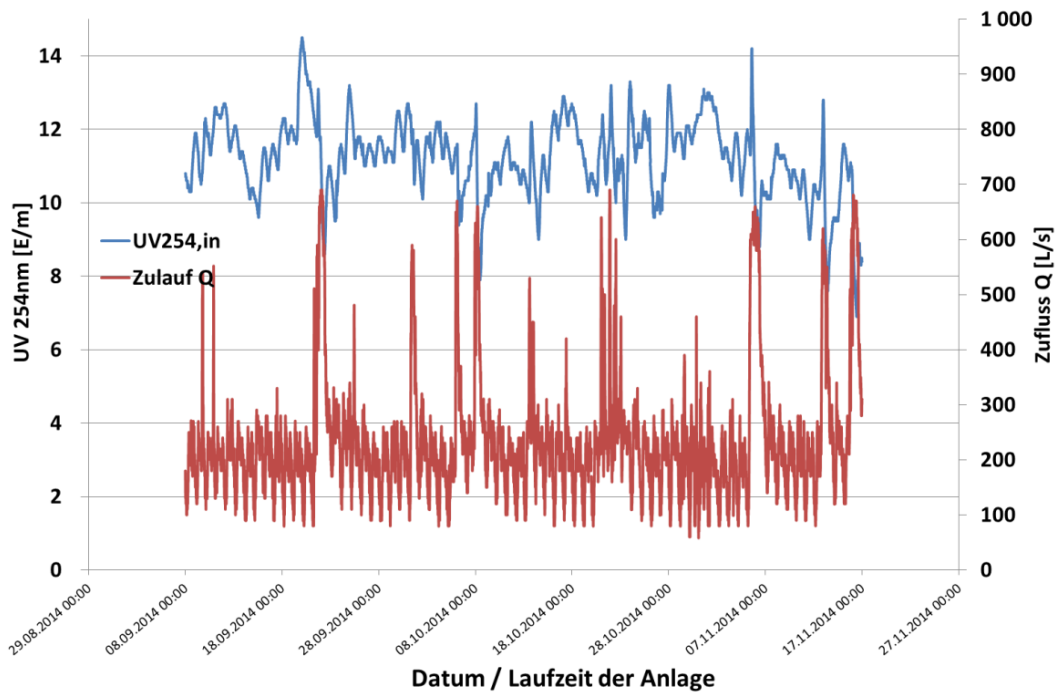


Abb. 33: Langzeitbetrachtung der Zulaufmenge und der UV-Zulaufmessung des Ozonreaktors

Die Messungen auf der ARA Neugut erfolgten von September 2014 bis März 2015, also von Herbst bis Anfang Frühling. In Abb. 34 und Abb. 35 ist die Elimination von Benzotriazol resp. Gabapentin in Abhängigkeit der Absorbanzabnahme während der unterschiedlichen Jahreszeiten dargestellt. Es konnte keine abweichende Korrelationen zwischen Absorbanzabnahme und Spurenstoffelimination in Abhängigkeit der Jahreszeit festgestellt werden. Allerdings müsste diese Untersuchung weitergeführt und auch in den fehlenden Monaten ergänzt werden.

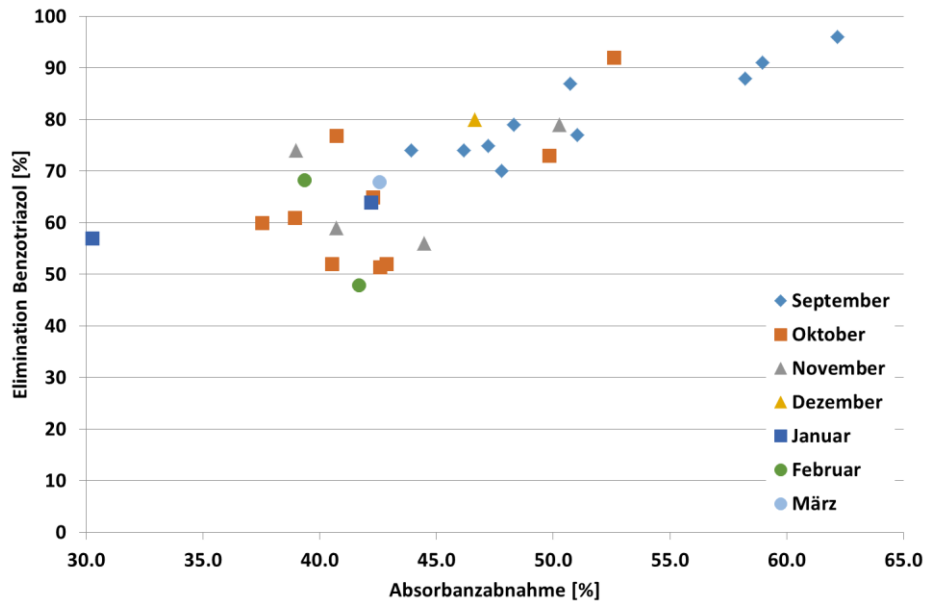


Abb. 34: Elimination von Benzotriazol in Abhängigkeit der Absorbanzabnahme für unterschiedliche Jahreszeiten.

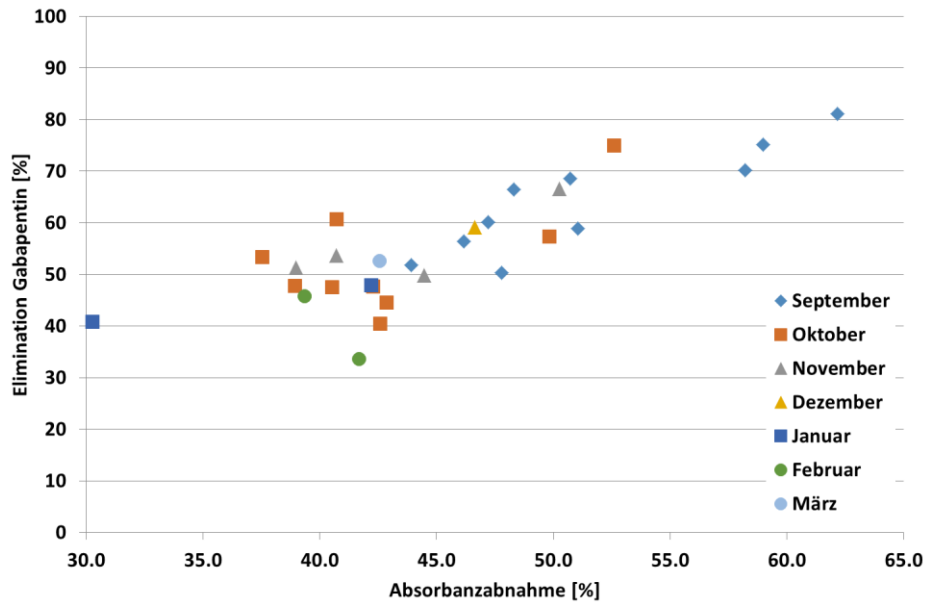


Abb. 35: Elimination von Gabapentin in Abhängigkeit der Absorbanzabnahme für unterschiedliche Jahreszeiten.

4. Fazit und Ausblick

4.1 Bewertung der Steuer- und Regelungsstrategien

Bei der Steuer- und Regelungstechnik gibt es bis heute keine vorgegebene Vorgehensweise für die Implementierung einer Steuer- bzw. Regelungsstrategie. Aus den Erfahrungen der Versuche auf der ARA Neugut können jedoch folgende Aussagen gemacht werden.

Die volumenproportionale Steuerung (Q-Steuerung) der Ozondosierung eignet sich prinzipiell in jedem Fall, da sie sehr einfach implementiert werden kann und einen stabilen und robusten Betrieb der Dosierung gewährleistet. Durch weitere Einstellungen (Regenwetterdämpfung, Tagesganganpassungen) kann die Ozondosierung Schritt für Schritt auf den jeweiligen Betriebszustand sowie Bedarf des Abwassers angepasst werden.

Weitergehend kann auf eine frachtproportionale Ozondosierung mittels SAK₂₅₄-Sonden erweitert werden. Die Implementierung der UV-Messung ist nicht sehr aufwendig und auch die Wartung und Unterhalt der Messtechnik sind mit akzeptablem Aufwand zu erledigen. Kleinere Anpassungen sind auch bei dieser Steuerungsstrategie ebenfalls empfehlenswert (Regenwetterdämpfung).

Die Regelung via UV-Absorbanzabnahme (Delta-UV) konnte in dieser Untersuchung nicht durchgehend zufriedenstellend stabil und robust betrieben werden, da die schnelle Verschmutzung der Ablaufmessung immer wieder zu Abweichungen der Messung führt und somit der entsprechende Wartungsaufwand sehr viel Zeit (Betriebskosten) verursacht.

Dennoch stellt die Delta-UV Regelung eine sehr interessante Möglichkeit zur Ozondosierung dar und bedarf in Zukunft weiterer Abklärungen. Eine mögliche Option zur Vermeidung einer schnellen Verschmutzung der Ablaufmessung wäre die Integration der Messung in den Ablauf der Sandfiltration, da dadurch im Wesentlichen die biologisch gut abbaubaren Nebenprodukte der Ozonung eliminiert sind und die Biofilmbildung in der Messzelle verringert wird. Diese Option müsste im Detail noch geprüft werden. Unter anderem auch der Einfluss des Sandfilters auf die Absorbanzmessung.

Als eine weitere Möglichkeit der bedarfsgerechten Ozondosierung wäre eine Kombination aus Steuerung und Regelung denkbar. Eine Steuerung nach UV_{in}-Signal als Hauptparameter wird mittels eines Korrekturterms durch Regelung mittels ΔUV -Signals verfeinert. Dieser Korrekturterm erhöht bzw. erniedrigt die Ozondosis entsprechend der prozentualen Abweichung von einer vorgegebenen relativen UV-Absorbanzabnahme und korrigiert dadurch die applizierte Ozondosis.

$$\dot{M}_{O_3} = Q_{Abwasser} * c_{O_3} = Q_{Abwasser} * \left(\underbrace{UV_{in} * z_{soll,UV}}_{\text{Steuerung nach } UV_{in} \text{ [E/m]}} + \underbrace{(\Delta UV_{soll} - \Delta UV_{ist}) * z_{soll,\Delta UV}}_{\text{Regelung nach } \Delta UV \text{ [\%] mit Verzögerung (HRT)}} \right)$$

Grenzwerte für ΔUV
Abweichung: max. $\pm 5\%$

$$8-14 \text{ E/m} * 0.2-0.3 \text{ (gO}_3\text{/m}^3\text{)/(E/m)} + X \% * 0.1 \text{ ((gO}_3\text{/m}^3\text{)/\%)}$$

Abb. 36: Kombination der UV_{in} -Steuerung mit ΔUV -Korrekturterm

Geht man von einer UV_{in} -Steuerung aus, so wird grundsätzlich durch die Vorgabe der spezifischen Ozondosis ($z_{soll,UV}$) und dem UV_{in} -Signal die bedarfsgerechte Ozondosis berechnet. Mit der gemessenen UV-Absorption des Ablaufs der Ozonung (mit entsprechender Verzögerung) kann nun eine Korrektur nach vorgegebener UV-Absorbanzabnahme erfolgen. Weicht das ΔUV -Signal von der Sollvorgabe ab, wird mittels spezifischer Ozondosis pro relativer Absorbanzabnahme ($z_{soll,\Delta UV}$) die vorhergehende UV-Steuerung angeglichen. Dies kombiniert die Vorteile beider Strategien. Durch die UV_{in} -Steuerung ist eine stabile und robuste Ozondosierung gewährleistet und durch die ΔUV -Regelung kann gleichzeitig eine Aussage über die Reinigungsleistung der Ozonungsanlage getroffen werden.

4.2 Übertragung auf andere Anlagen

4.2.1 Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon

Die auf der grosstechnischen Ozonungsanlage der ARA Neugut gewonnenen Ergebnisse lassen sich generell nicht pauschal auf andere Anlagen übertragen. Es sind unterschiedliche Faktoren zu beachten, wie beispielsweise

- Welche Abwasserzusammensetzung (Abwassermatrix) weist das zu behandelnde Abwasser auf?
- Welche bauseitigen Möglichkeiten bestehen bzw. können für den Bau einer Ozonungsanlage erschlossen werden?

Zum Thema Abwasserzusammensetzung wurde an der Eawag ein Testverfahren zur „Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon“ erstellt, welches von Urs von Gunten (Eawag) entwickelt wurde. Hierbei wird zuerst die generelle Eignung der Behandelbarkeit abgeklärt und dann sukzessive weitere Schritte zur Verfahrensbeurteilung durchgeführt.

In Abb. 37 ist der Modulare Aufbau des Testverfahrens dargestellt. Das Testverfahren gliedert sich in insgesamt 5 Module auf.

Die Module 1 bis 4 werden im Labor mit dem betreffenden Abwasser durchgeführt. Modul 5 wird anschliessend (analog zu Modul 3) im Pilotmassstab vor Ort auf der ARA durchgeführt.

Im ersten Modul wird die Ozonstabilität hinsichtlich der vorhandenen Abwassermatrix evaluiert, wobei im zweiten Module die durch Ozon schwer abbaubaren (ozonresistenten) Mikroverunreinigungen untersucht werden. Das dritte Modul analysiert bekannte Oxidationsnebenprodukte wie beispielsweise Bromat und NDMA. Daraufhin werden im vierten Modul unterschiedliche Biotests (in vitro und in vivo) [Kienle et al. 2011] durchgeführt. Schliesslich werden die im Labor gewonnenen Erkenntnisse auf der ARA im fünften Modul vor Ort überprüft. Treten während der Überprüfung der einzelnen Module unerwartete Ergebnisse auf, müssen entsprechend weitere Abklärungen getroffen werden.

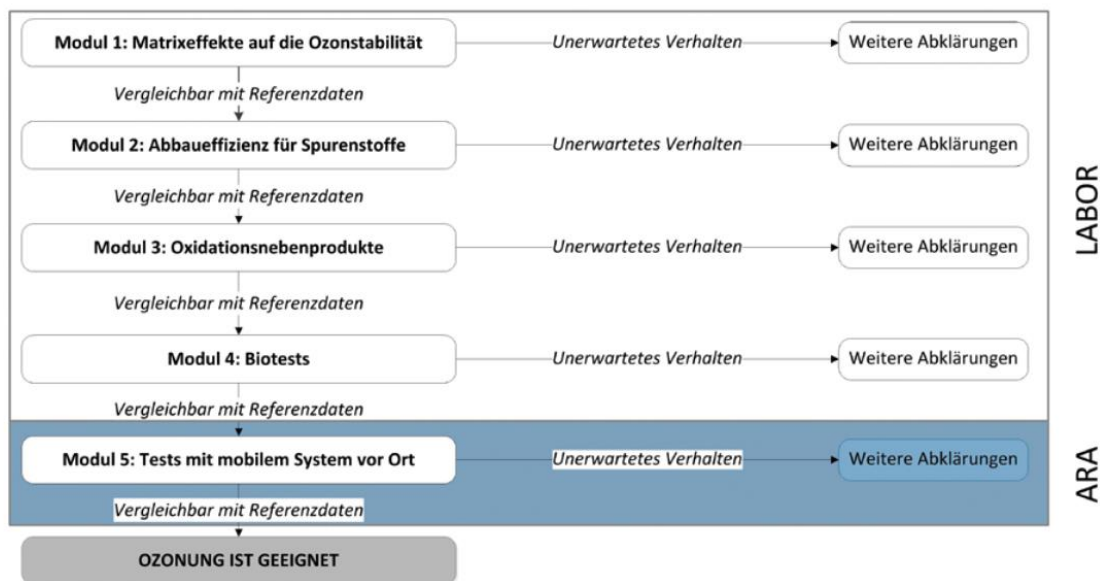


Abb. 37: Übersicht über den Ablauf des Testverfahrens. Module 1 bis 4 werden im Labor, Modul 5 direkt auf der jeweiligen ARA im Pilotmasstab durchgeführt [Schindler Wildhaber et al. 2015]

Für weitere Informationen zum hier gezeigten Testverfahren, siehe *Schindler Wildhaber, Y. et al. (2015)*.

4.2.2 Messtechnik

DOC-Analyzer: Die online DOC Messung ist sehr wartungsintensiv und bedarf einer gründlichen Kontrolle am Anfang und eine regelmässige Qualitätssicherung mittels Parallelmessung im Labor. Regelmässig benötigte Betriebsmittel und Ersatzteile sind zudem sehr kostenintensiv. Aus den Versuchen der ARA Neugut geht hervor, dass der Aufwand für das Gerät nicht in Relation mit den Vorteilen einer DOC-Frachtproportionalen Steuerung stehen.

Nitrit-Messung: Das Nitritmessgerät lief während den Versuchen stabil und lieferte ohne grossen Aufwand stabile Messwerte. Eine Nitritmessung ist trotzdem nur dann notwendig, wenn regelmässige Nitritspitzen auftreten. Dann kann die Messung zusätzlich als Steuergrösse der Ozondosierung eingesetzt und die Spitze mit höheren Ozondosen abgefangen werden.

UV-Messung: Die UV Messung hat sich sehr bewährt, allerdings war auch hier der Wartungsaufwand nicht zu vernachlässigen. Zusätzlich zur Vorfiltration ist eine automatische Reinigung der Messzelle (gerätespezifisch) zu empfehlen. Mit einer UV-Messung im Zulauf zur Ozonung kann eine Steuerung der Ozondosierung realisiert und stabil betrieben werden. Möchte man gleichzeitig den Prozess überwachen oder eine Regelung über die Absorbanzdifferenz mit berücksichtigen, empfiehlt sich eine zweite UV-Messung im Ablauf des Ozonreaktors. Hierfür müssen die beiden Sonden in regelmäßigen Abständen gereinigt und abgeglichen (Serienschaltung) werden, um eine Messabweichung aufgrund systematischer oder von Verschmutzung verursachten Fehler zu vermeiden.

5. Danksagung

Herzlicher Dank geht an alle Projektbeteiligten, besonders an

- Max Schachtler (CEO ARA Neugut) und das gesamte ARA Neugut Mitarbeiter Team, für die Unterstützung bei der Integration der Messtechnik, der Steuer- und Regelungsstrategien in das Prozessleitsystem, sowie bei der Probenahme, der Qualitätssicherung der Messgeräte und Bereitstellung der Betriebsdaten der Ozonungsanlage.
- Hansruedi Siegrist und Marc Böhler für die umfangreiche Betreuung und Führung des Projektes und die anregenden Diskussionen bei der Erarbeitung dieses Berichtes.
- Christa McArdell, Rebekka Teichler und Marc Bourgin von der **Eawag-Abteilung Umweltchemie (UCHEM)**, für die Durchführung der Analyse der Mikroverunreinigungen und Auswertung der Daten, sowie bei dem Probenmanagement.
- Karin Rottermann und Claudia Bänninger-Werffeli des **Eawag Labors ENG** für die unzähligen DOC-Analysen während der Versuchsphase.
- Herr Rechsteiner und Herr Gehri von der Firma **Sigrist Photometer AG** für den Support und Diskussion während der Erarbeitung der optimalen Betriebsparameter der UV-Sonden.
- Herr Neuschröer von der Firma **Shimadzu Schweiz GmbH** für seinen Einsatz und den Support während der Betriebsoptimierung und Qualitätssicherung des online DOC-Analyzers.

Insbesondere möchten wir dem **Bundesamt für Umwelt (BAFU)** bzw. die Umwelttechnologieförderung (UTF) des Bundes für die Finanzierung dieses für die Umsetzung der Spurenstoffelimination sehr wichtigen Projektes.

Ein grosser Dank geht auch an das EU-FP7 Projekt DEMEAU (Demonstration of promising technologies to address emerging pollutants in water and waste water, Grant No. 308339), über welches die chemische Analytik der MV vollumfänglich finanziert wurde.

6. Literatur

Abegglen C., Siegrist H. „*Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen*“, Bundesamt für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210 S (**2012**)

Abegglen C., Escher B., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., von Gunten U., Zimmermann S., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghaus M., Brocker S., Moser R., Rensch D.: „*Ozonung von gereinigtem Abwasser – Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf*“, Eawag, AWEL, BAFU, BMG, Hunziker Betatech (**2009**)

ARA Neugut, Schachtler M, Thomann M., „*Bericht zum Bauprojekt Ozonung*“ (**2011**)

Böhler, M., Wittmer, A., Heisele, A., Wohlhauser, A., Salhi, L., von Gunten, U., McArdell, C., Longrée, P., Beck, P. und Siegrist, H., „*Berichterstattung - Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut*“, Bafu, Bern (**2012**)

Bahr, C., Ernst, M. und Jekel, M., „*Pilotox. Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion*“, Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Band 5 (**2007**)

Böhler, M., Wittmer, A., Villez, K. und Siegrist, H., „*Regelung der Ozonung und der PAK – Dosierung bei der Spurenstoffelimination*“, Beitrag zur DWA Fachtagung Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen, Tagungsband, Fulda, 15-16.10.2013 (**2013**)

Böhler, M., Wittmer, A., Heisele, A., Wohlhauser, A., Salhi, L., von Gunten, U., McArdell, C., Longrée, P., Beck, P. und Siegrist, H., „*Berichterstattung - Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut*“, Bafu, Bern (**2012a**)

Böhler, M., Zwickenspflug, B; Hollender, J.; Ternes, J.; Joss, A. and Siegrist, H. „*Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon*“ Water Sci Technol., Vol. 66 Issue: 10, pp. 2115-21 (**2012b**)

Böhler M., Zwickenspflug B., Grassi M., Behl M., Neuenschwander S., Siegrist H., „*Aktivkohledosierung in den Zulauf zur Sandfiltration Kläranlage Kloten/Opfikon*“ (ergänzende Untersuchungen zum Projekt Strategie MicroPoll), Abschlussbericht, Eawag (**2011**)

Chèvre N., Loepfe C, Fenner K, Singer H, Escher B, Stamm C., „*Pestizide in Schweizer Oberflächengewässern: Wirkungsbasierte Qualitätskriterien*“, gwa, 4/06 (**2006**)

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK Bundesamt für Umwelt BAFU Abteilung Wasser: Erläuternder Bericht zur Änderung der Gewässerschutzverordnung (GSchV) (**2014**)

Gerity D., Gamage S., Jones D., Korshin G.V., Lee Y.,Pisarenko A., Trenholm R.A., Von Gunten U., Wert E.C., Snyder A.A. „*Development of surrogate correlation models to predict*

trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation", Water Research 46 (2012) 6257-6272 **(2012)**

Gewässerschutzgesetz, GSchG (Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer) vom 24. Januar 1991 (Stand am 1. Juni 2014)

Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998 (Stand am 1. Januar 2014)

Götz C., Kase J., Hollender J., „*Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalen Abwasser*“, Eawag und Ökotoxzentrum, Studie im Auftrag des BAFU **(2010)**

Götz C., Otto J., Singer H., „*Überprüfung des Reinigungseffekts, Auswahl geeigneter organischer Spurenstoffe*“, Fachartikel in Aqua & Gas N°2 **(2015)**

Hollender J., Zimmermann S.G., Koepke S., Krauss M., McArdell C.S., Ort C., Singer H., von Gunten U., Siegrist H., „*Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration*“, Environmental Science and Technology, 43, 7862-7869 **(2009)**

Hutscha S., Singer H., McArdell C.S., Frank C., Hollender J., „*Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry*“, Journal of Chromatography A, 1268, 74– 83 **(2012)**

Keyzers C., Thöle D., Pinnekamp J., „*Steuer- und Regelungskonzepte des dynamischen Rezirkulationsbetriebs zur Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Schwerte des Ruhverbands*“, Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen Universität. Beitrag zur DWA Fachtagung Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen, Tagungsband, Fulda **(2013)**

Kienle, C., Kase, R., Werner, I., "Evaluation of bioassays and wastewater quality: In Vitro and in vivo bioassays for the performance review in the Project "Strategy MicroPoll"". Swiss Centre for Applied Ecotoxicology, Eawag-EPFL, Duebendorf. **(2011)**

Kovalova L., Siegrist H., von Gunten U., Eugster J., Hagenbuch M., Wittmer A., Moser R., McArdell C.S., „*Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV*“, Environ. Sci. Technol., 47, 7899–7908 **(2013)**

Kreuzinger, N., Schaar, H., „*KomOzon - Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonierungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser - Heranführung an den Stand der Technik*“, Lebensministerium (Hrsg.), Wien **(2011)**

Margot J., Magnet A., Thonney D., Chèvre N., de Alencastro F., Rossi L., „*Traitement des micropolluants dans les eaux use – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Viduy (Lausanne)*“, Ed. Ville de Lausanne **(2011)**

McArdell C., Bourgin M.: „*DEMEAU Projekt: Demonstration of promising technologies to address emerging pollutants in water and waste water*“, Schlussbericht, in Bearbeitung **(2015)**

Metzger S., „Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser. Verfahrenstechnische, betriebliche und ökonomische Aspekte bei der Entfernung von Spurenstoffen“, Oldenbourg Industrieverlag (2010)

Nanoboina V. and Korshin, G.V., „Evolution of Absorbance Spectra of Ozonated Wastewater and Its Relationship with the Degradation of Trace-Level Organic Species“, Department of Civil and Environmental Engineering, Box 352700, University of Washington, Seattle, Washington 98195-2700, Environ. Sci. Technol., 44, 6130–6137 (2010)

Otto J., H. Singer und C. Götz, „Substanzen zur Überprüfung des Reinigungseffekts weitergehender Abwasserbehandlungsverfahren“, Fachbericht im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU, Eawag, Dübendorf (2014)

Schindler Wildhaber Y., Mestankova H., Schärer M., Schirmer K., Salhi E., von Gunten U., „Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone“, Water Research 75, 324–335 (2015)

Sigrist Process Photometer AG, „Elimination von Mikroverunreinigungen in Abwasseraufbereitungsanlagen“, Applikationsbericht, letzter Zugriff am 11.11.2015 (<http://www.photometer.com/svc/topicresource.axd?id=155&type=2&lang=D>)

Stapf, M., Miehe, U., Lesjean, B., Jekel, M., „Vergleichende Untersuchungen von Steuerungskonzepten für nachgeschaltete Ozonanlagen“, DWA Tagung Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen. Fulda (2013)

Stoob K., Singer H., Goetz C., Ruff M., Müller S. "Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography-tandem mass spectrometry Quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters“, J. Chromatogr. A 1097, 138-147 (2005)

Von Gunten U., Pascal Wunderlin, (Eawag/VSA); Hana Mestankova; Elisabeth Salhi, Eawag; Yael Schindler Wildhaber; Michael Schärer, (Bundesamt für Umwelt BAFU); Kristin Schirmer; Urs von Gunten, Eawag/EPFL, „Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon“, Fachartikel in Aqua & Gas N°7/8 (2015)

Von Gunten U., „Ozonation of drinking water: Part 1 Oxidation kinetics and product formation“, Water Research 37, 1443–1467 (2003)

Wittmer A., Heisele A., McArdell C., Böhler M., Longree P., Siegrist H., „Decreased UV absorbance as an indicator of micropollutant removal efficiency in wastewater treated with ozone“, Research Paper, WST-EM141003R1 (2015)

Wittmer A., Böhler M., Ramisberger M., Heisele A., Longrée P., McArdell C., Hollender J. und Siegrist H., „UV-Messung zur Regelung der Ozondosis und Überwachung der Reinigungsleistung - Labor- und halbtechnische Pilotversuche“, Abschlussbericht an das Bundesamt für Umwelt (BAFU) (2013)

7. Anhang

7.1 Berechnung der Ozondosis mit und ohne Nitritkompensation

Formel 1: Ozondosis ohne Nitritkompensation

$$OD_{\text{ohne Nitrit}} = \frac{(C_{O_3,Zu} - C_{O_3,Ab}) * Q_{Luft}}{C_{DOC} * Q_W} \quad [g O_3 / g DOC]$$

$OD_{\text{ohne Nitrit}}$:	Ozondosis ohne Nitritkompensation [g O ₃ /g DOC]
$C_{O_3,Zu}$:	Ozonkonzentration in der Zuluft [g O ₃ /Nm ³]
$C_{O_3,Ab}$:	Ozonkonzentration in der Abluft [g O ₃ /Nm ³]
Q_{Luft} :	Luftstrom [l/min]
C_{DOC} :	DOC-Konzentration des Abwassers im Zulauf [mg DOC/l]
Q_W :	Durchfluss durch die Kolonne [l/min]

Zur Oxidation von Nitrit zu Nitrat werden 3.43 g O₃/g NO₂-N verbraucht (stöchiometrisch). Um zu ermitteln, wie viel Ozon durch das im Abwasser vorhandene Nitrit verbraucht wird, wird die Differenz von $C_{NO_2-N,Zu}$ und $C_{NO_2-N,Ab}$ benötigt.

Formel 2: Ozondosis mit Nitritkompensation

$$OD_{\text{mit Nitrit}} = \frac{(C_{O_3,Zu} - C_{O_3,Ab}) * Q_{Luft} - (C_{NO_2-N,ZU} - C_{NO_2-N,Ab}) * Q_W * f}{C_{DOC} * Q_W} \quad [g O_3 / g DOC]$$

$OD_{\text{mit Nitrit}}$:	Ozondosis mit Nitritkompensation [g O ₃ /g DOC]
$C_{O_3,Zu}$:	Ozonkonzentration in der Zuluft [g O ₃ /Nm ³]
$C_{O_3,Ab}$:	Ozonkonzentration in der Abluft [g O ₃ /Nm ³]
Q_{Luft} :	Luftstrom [l/min]
C_{DOC} :	DOC-Konzentration im Abwasser [mg DOC/l]
Q_W :	Durchfluss durch die Kolonne [l/min]
$C_{NO_2-N,ZU}$:	Nitrit Konzentration im Zulauf [mg NO ₂ -N/l]
$C_{NO_2-N,AB}$:	Nitrit Konzentration im Ablauf [mg NO ₂ -N/l]
f :	Ozonverbrauch zur Oxidation von Nitrit: 3.43 g O ₃ /g NO ₂ -N

7.3 Konzentrationen der analysierten Mikroverunreinigungen auf der ARA Neugut

7.3.1 Stufenversuche

2 g O₃/m³: Angegebene Konzentrationen in ng/L

Ozondosis 2 mg/L	VKB	NKB	QT	SF	VKB	VKB	VKB	VKB	NKB	NKB	NKB	QT	QT	QT	SF	SF	SF
	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	02.10.2015	03.10.2015	04.10.2015	05.10.2015	03.10.2015	04.10.2015	05.10.2015	03.10.2015	04.10.2015	05.10.2015	03.10.2015	04.10.2015	05.10.2015
Benzotriazol	21	13	6	6	6231	6939	7903	6978	2598	2476	2559	1244	1204	1229	1397	1389	1385
Carbamazepine	13	9	4	4	163	227	256	238	230	260	290	9	14	17	35	48	55
Clarithromycin	26	14	7	6	534	554	672	685	299	290	317	17	18	28	48	56	76
Diclofenac	23	8	4	4	1675	1712	1913	2069	1371	1462	1542	42	62	79	196	245	251
Venlafaxine	11	6	3	3	230	249	255	268	230	249	268	32	39	49	57	70	80
Candesartan	23	15	7	7	353	389	401	399	354	413	438	132	151	164	159	192	202
Citalopram	20	13	6	6	40	101	139	104	102	113	118	7	7	15	19	24	28
Irbesartan	10	7	3	3	688	557	618	625	498	532	573	211	235	245	244	279	295
Metoprolol	9	5	2	2	404	455	498	508	268	268	309	60	70	83	85	96	109
Hydrochlorothiazide	21	17	7	7	1052	1197	1278	1257	1015	1116	1246	120	155	198	231	298	348
Mecoprop	58	20	9	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	54	31	38	23	13	15	23	14	17
Clarithromycin N-oxide	15	7	3	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	28	9	175	161	174	114	146	174
Venlafaxine N-oxide	10	5	3	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	44	49	46	41	44	40

3 g O₃/m³: Angegebene Konzentrationen in ng/L

Ozondosis 3 mg/L	VKB	NKB	QT	SF	VKB	VKB	VKB	VKB	NKB	NKB	NKB	QT	QT	QT	SF	SF	SF
	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	23.09.2015	24.09.2015	25.09.2015	26.09.2015	24.09.2015	25.09.2015	26.09.2015	24.09.2015	25.09.2015	26.09.2015	24.09.2015	25.09.2015	26.09.2015
Benzotriazol	43	27	13	12	6027	6562	6268	6248	2691	2631	2153	703	780	502	924	944	673
Carbamazepine	17	9	4	4	172	153	146	174	186	197	182	<LOQ	<LOQ	<LOQ	21	21	22
Clarithromycin	37	16	7	8	160	247	172	321	165	131	131	<LOQ	<LOQ	<LOQ	16	16	12
Diclofenac	25	9	4	5	1411	1641	1404	1523	1262	1267	1098	5	8	<LOQ	125	120	115
Venlafaxine	13	6	3	3	203	212	232	255	200	206	219	6	9	<LOQ	28	30	27
Candesartan	10	7	3	3	327	322	322	362	340	343	333	66	72	50	93	100	85
Citalopram	10	5	3	3	98	103	81	131	99	97	91	<LOQ	7	<LOQ	12	12	9
Irbesartan	13	8	4	5	506	628	596	610	554	524	474	137	148	111	178	187	154
Metoprolol	10	6	3	3	380	416	382	466	267	260	247	19	23	7	44	47	35
Hydrochlorothiazide	14	11	5	6	1006	1081	1097	1091	976	978	973	27	40	<LOQ	136	139	118
Mecoprop	20	7	3	3	35	<LOQ	53	<LOQ	35	48	49	8	12	10	10	14	13
Clarithromycin N-oxide	51	20	9	11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	22	69	62	74	71	60	55
Venlafaxine N-oxide	13	6	3	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	29	30	27	29	31	24

4 g O₃/m³: Angegebene Konzentrationen in ng/L

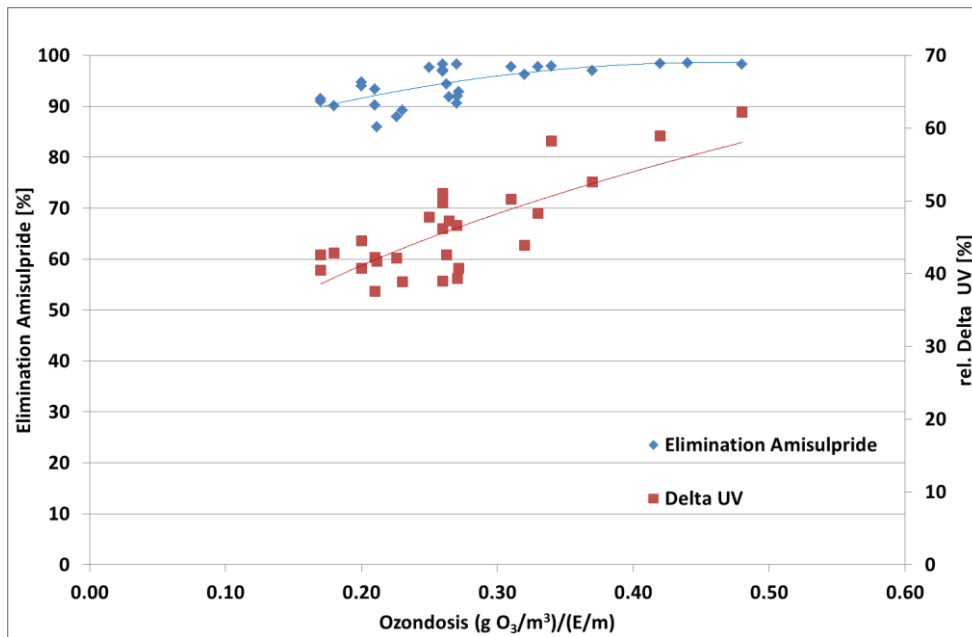
Ozondosis 4 mg/L	VKB	NKB	QT	SF	VKB	VKB	VKB	VKB	NKB	NKB	NKB	QT	QT	QT	SF	SF	SF
	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	10.09.2015	11.09.2015	12.09.2015	13.09.2015	11.09.2015	12.09.2015	13.09.2015	11.09.2015	12.09.2015	13.09.2015	11.09.2015	12.09.2015	13.09.2015
Benzotriazol	21	13	6	6	6481	5292	5397	5599	2213	2103	2124	570	448	263	758	619	482
Carbamazepine	13	9	4	4	178	173	198	202	240	256	257	<LOQ	<LOQ	<LOQ	24	24	26
Clarithromycin	26	14	7	6	221	201	204	172	121	113	119	<LOQ	<LOQ	<LOQ	10	8	12
Diclofenac	23	8	4	4	1437	1599	1477	1445	1343	1484	1335	16	18	<LOQ	121	142	139
Venlafaxine	11	6	3	3	195	188	194	211	213	226	227	13	7	<LOQ	32	26	22
Candesartan	23	15	7	7	300	287	293	299	355	384	386	73	62	35	100	93	71
Citalopram	20	13	6	6	78	101	93	80	98	101	105	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9	8	8
Irbesartan	10	7	3	3	507	464	503	435	471	517	492	118	117	82	145	145	118
Metoprolol	9	5	2	2	415	398	391	415	259	257	264	28	16	3	48	39	29
Hydrochlorothiazide	21	17	7	7	949	900	906	961	927	991	988	55	25	<LOQ	133	111	98
Mecoprop	58	20	9	10	537	150	136	157	370	149	168	89	30	17	99	41	31
Clarithromycin N-oxide	15	7	3	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	56	47	41	49	42	44
Venlafaxine N-oxide	10	5	3	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	30	29	16	28	26	16

5 g O₃/m³: Angegebene Konzentrationen in ng/L

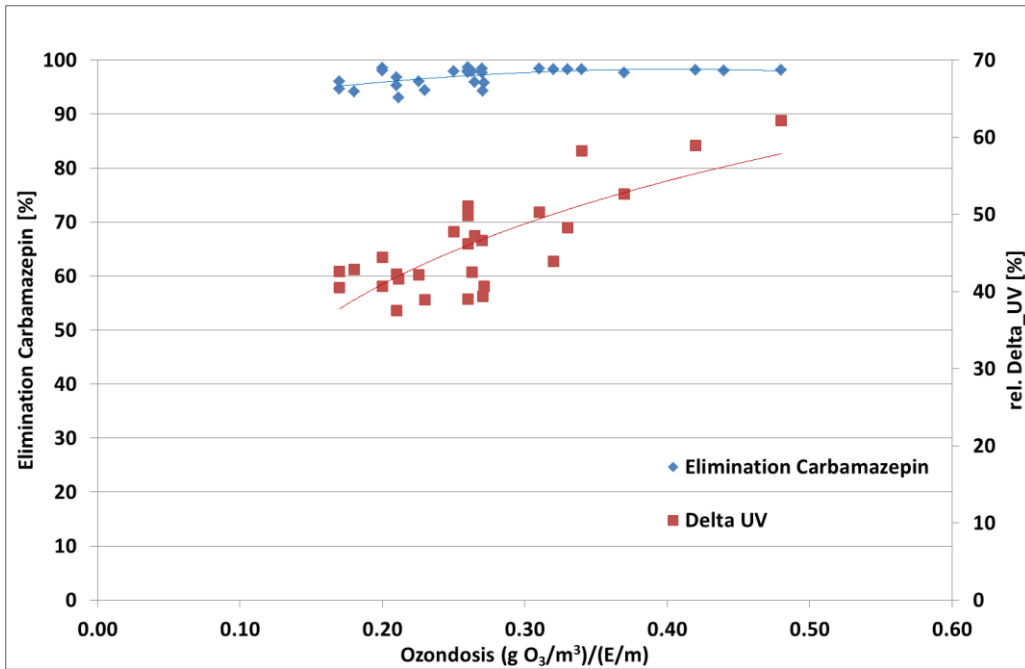
Ozondosis 5 mg/L	VKB	NKB	QT	SF	VKB	VKB	VKB	VKB	NKB	NKB	NKB	QT	QT	QT	SF	SF	SF
	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	14.09.2015	15.09.2015	16.09.2015	17.09.2015	15.09.2015	16.09.2015	17.09.2015	15.09.2015	16.09.2015	17.09.2015	15.09.2015	16.09.2015	17.09.2015
Benzotriazol	48	27	15	14	5018	6963	7516	8088	1688	2515	2619	68	317	235	259	501	536
Carbamazepine	17	9	4	4	202	171	191	187	221	225	229	<LOQ	<LOQ	<LOQ	23	25	21
Clarithromycin	22	9	4	4	242	437	314	434	112	173	170	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	14	11
Diclofenac	82	24	10	10	1337	2383	1905	2043	1259	1787	1541	4	<LOQ	<LOQ	108	152	151
Venlafaxine	45	16	10	8	217	256	252	245	198	249	253	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20	29	27
Candesartan	128	67	30	30	272	416	423	422	329	454	457	8	40	31	42	77	81
Citalopram	9	5	3	2	101	90	97	116	89	90	88	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5	<LOQ
Irbesartan	17	7	3	3	373	695	624	669	416	568	577	32	83	68	70	120	126
Metoprolol	12	6	3	3	391	490	514	515	222	309	308	<LOQ	5	<LOQ	23	34	35
Hydrochlorothiazide	16	13	6	6	959	1229	1249	1159	914	1187	1178	<LOQ	8	<LOQ	97	136	131
Mecoprop	11	8	3	3	<LOQ	72	44	53	47	58	46	<LOQ	7	4	5	7	11
Clarithromycin N-oxide	54	23	10	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	32	48	43	27	34	40
Venlafaxine N-oxide	18	6	4	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	21	14	<LOQ	12	17

7.4 Elimination und Absorbanzabnahme der Leitsubstanzen

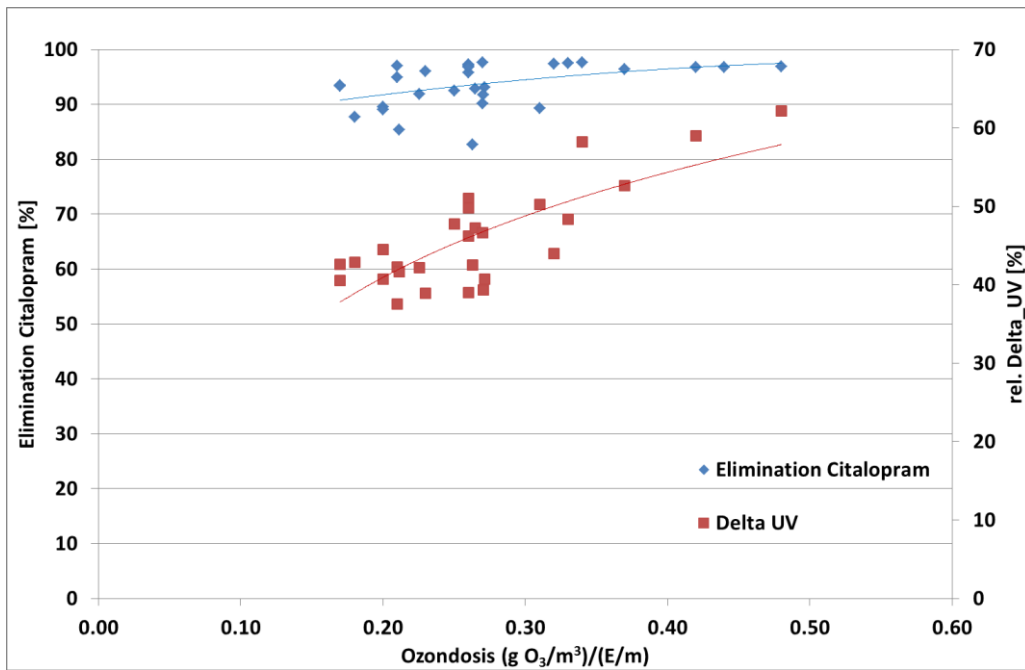
Amisulpride



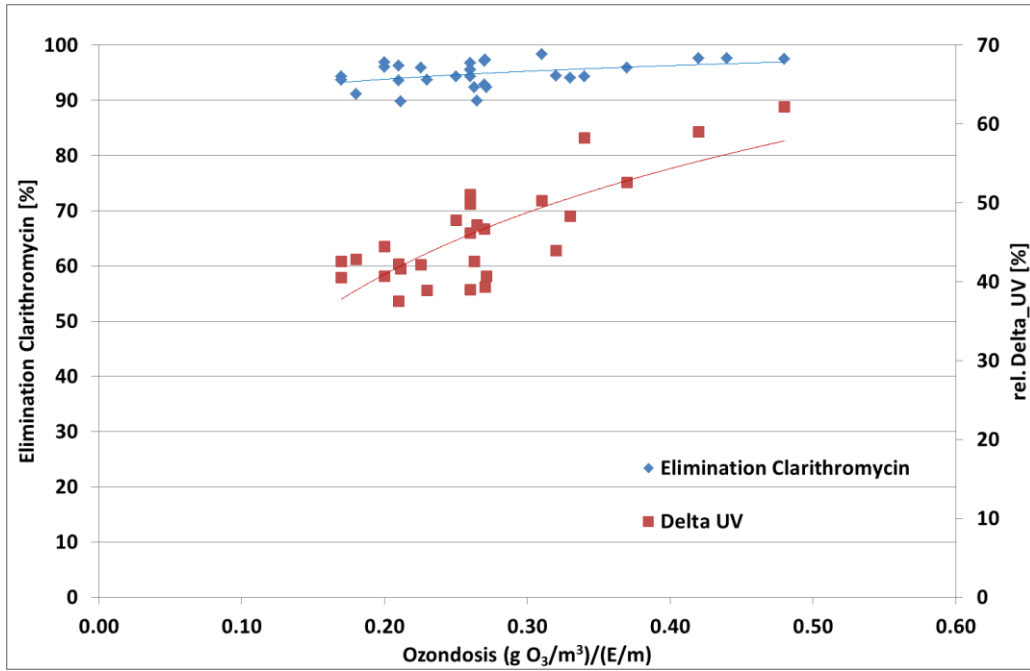
Carbamazepin



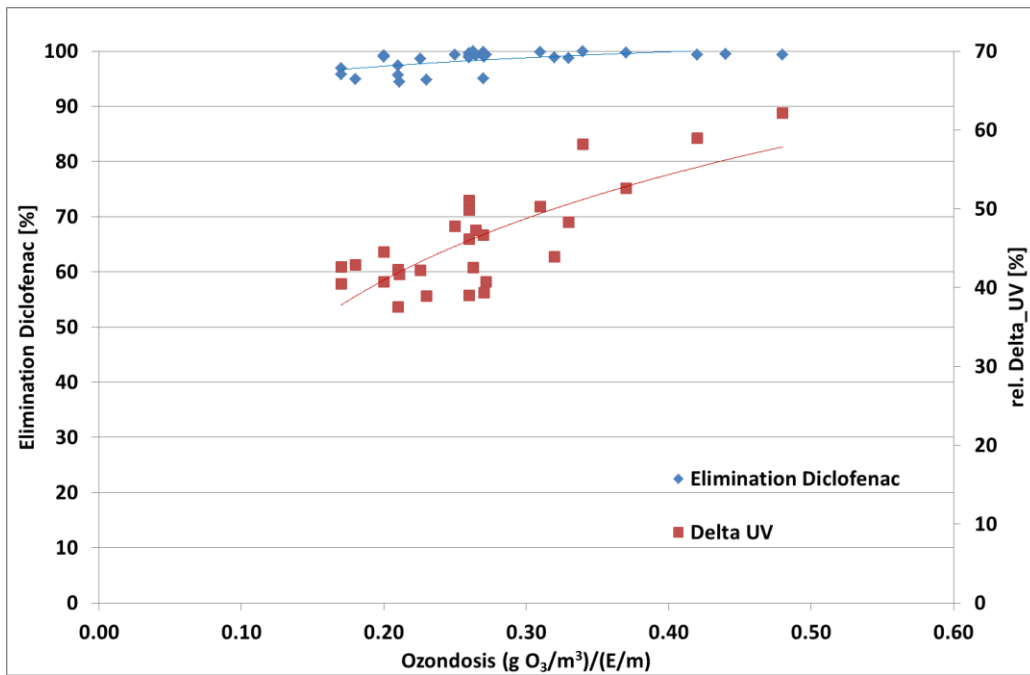
Citalopram



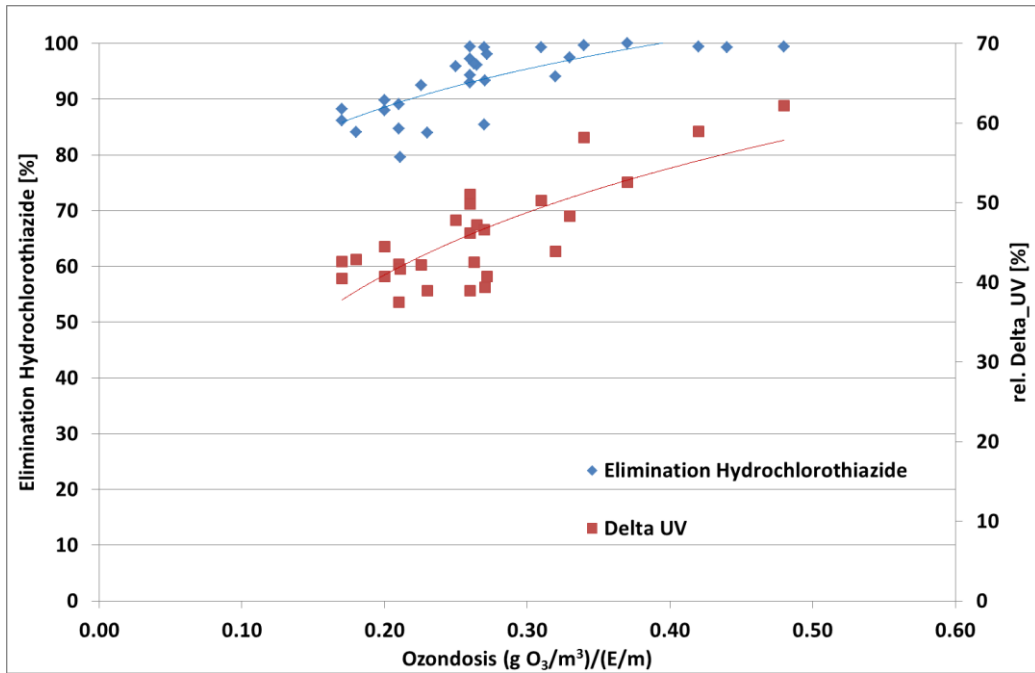
Clarithromycin



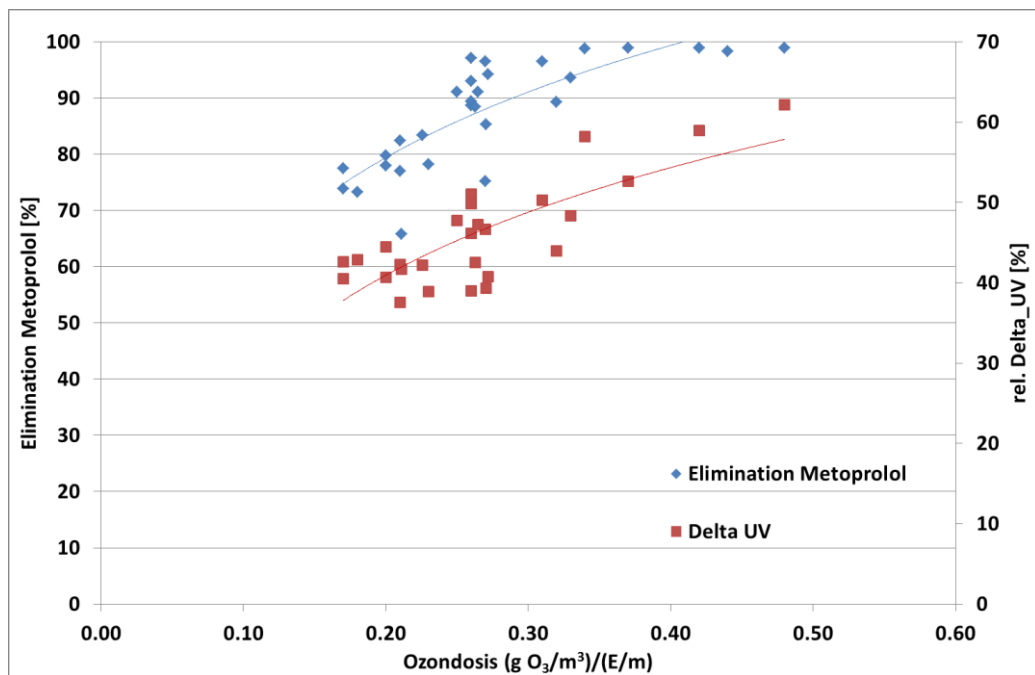
Diclofenac



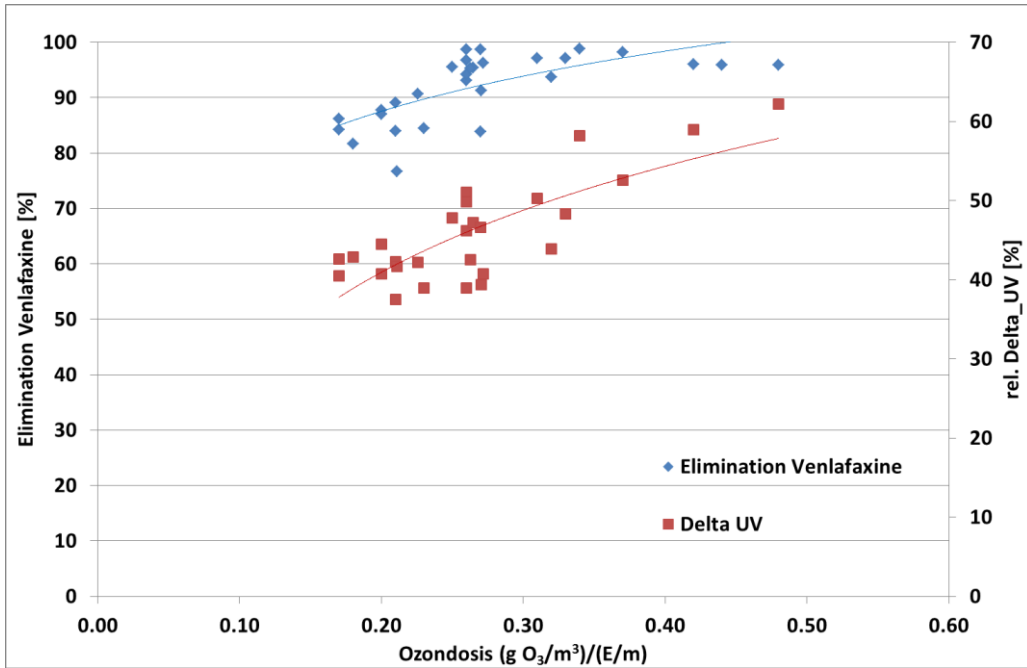
Hydrochlorothiazide



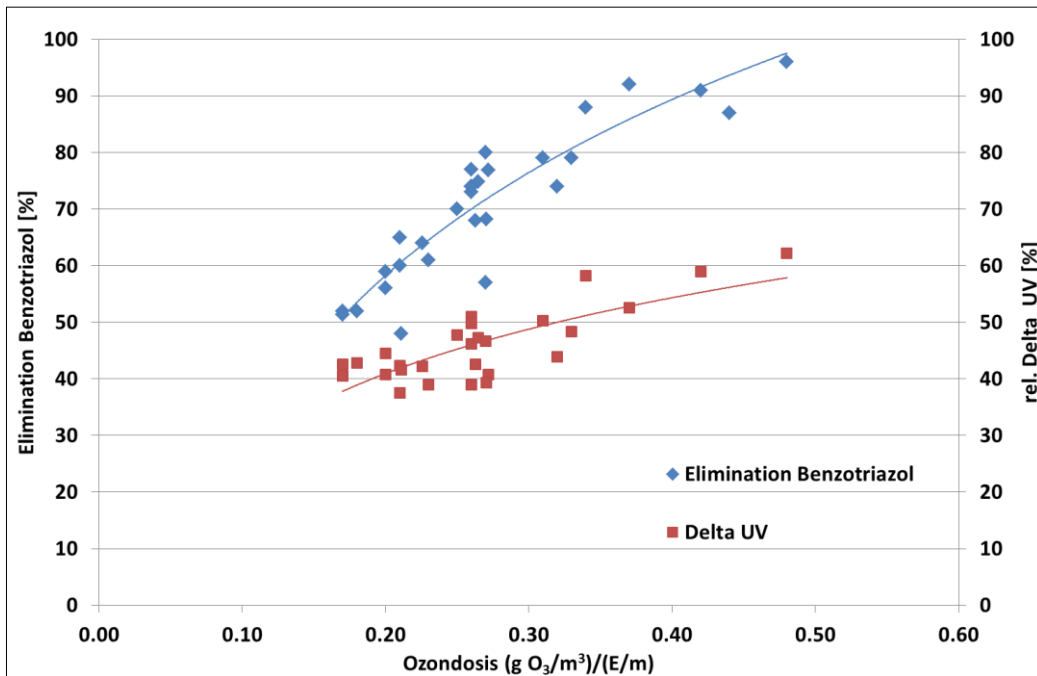
Metoprolol



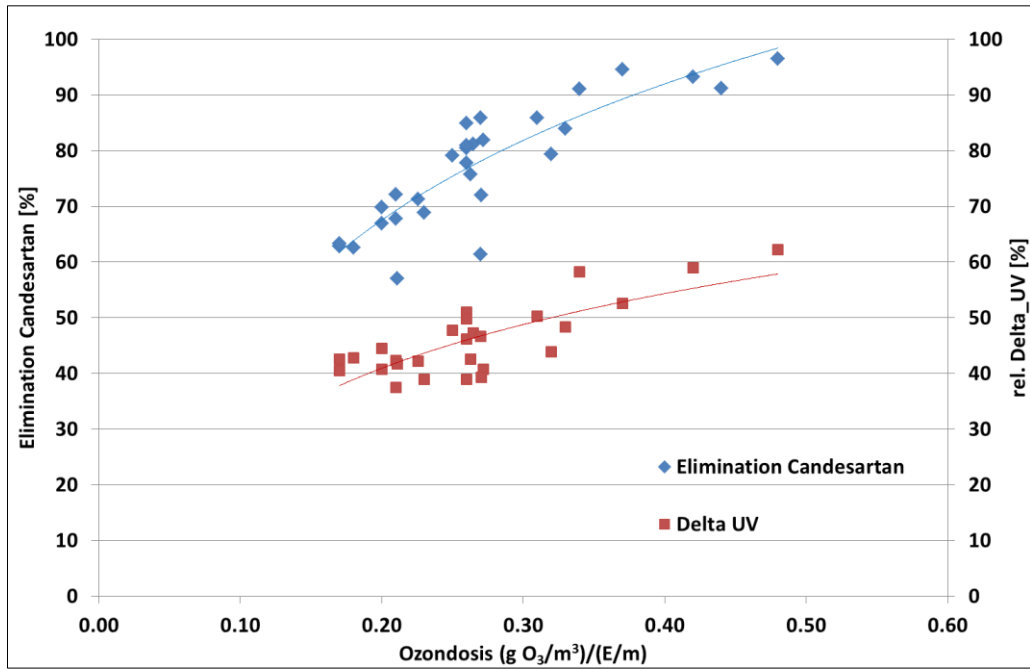
Venlafaxine



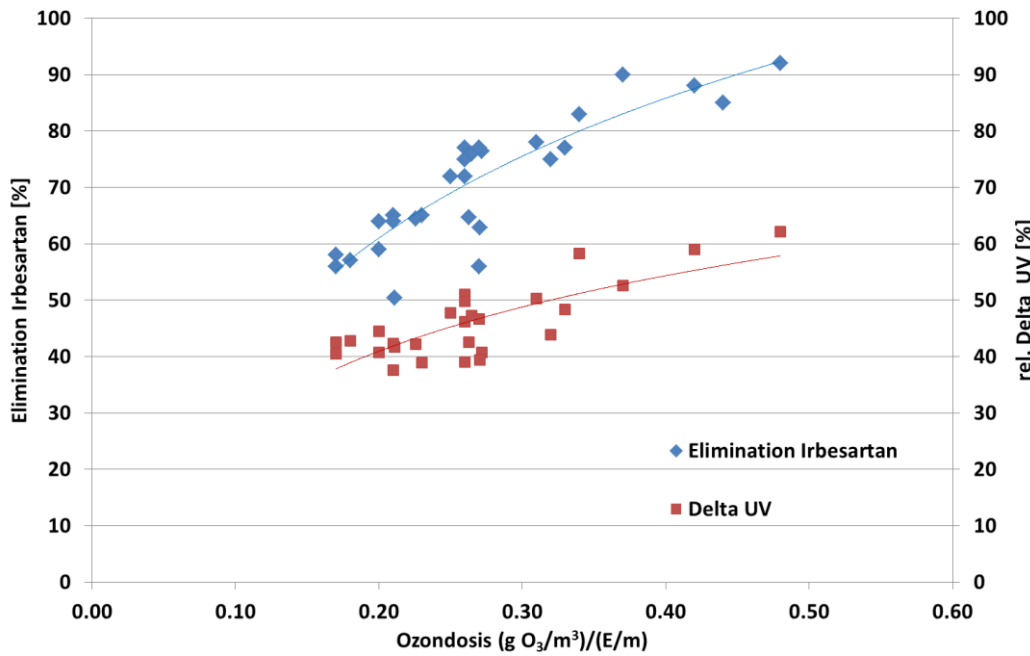
Benzotriazol



Candesartan



Irbesartan



Mecoprop (alte Leitsubstanz)

