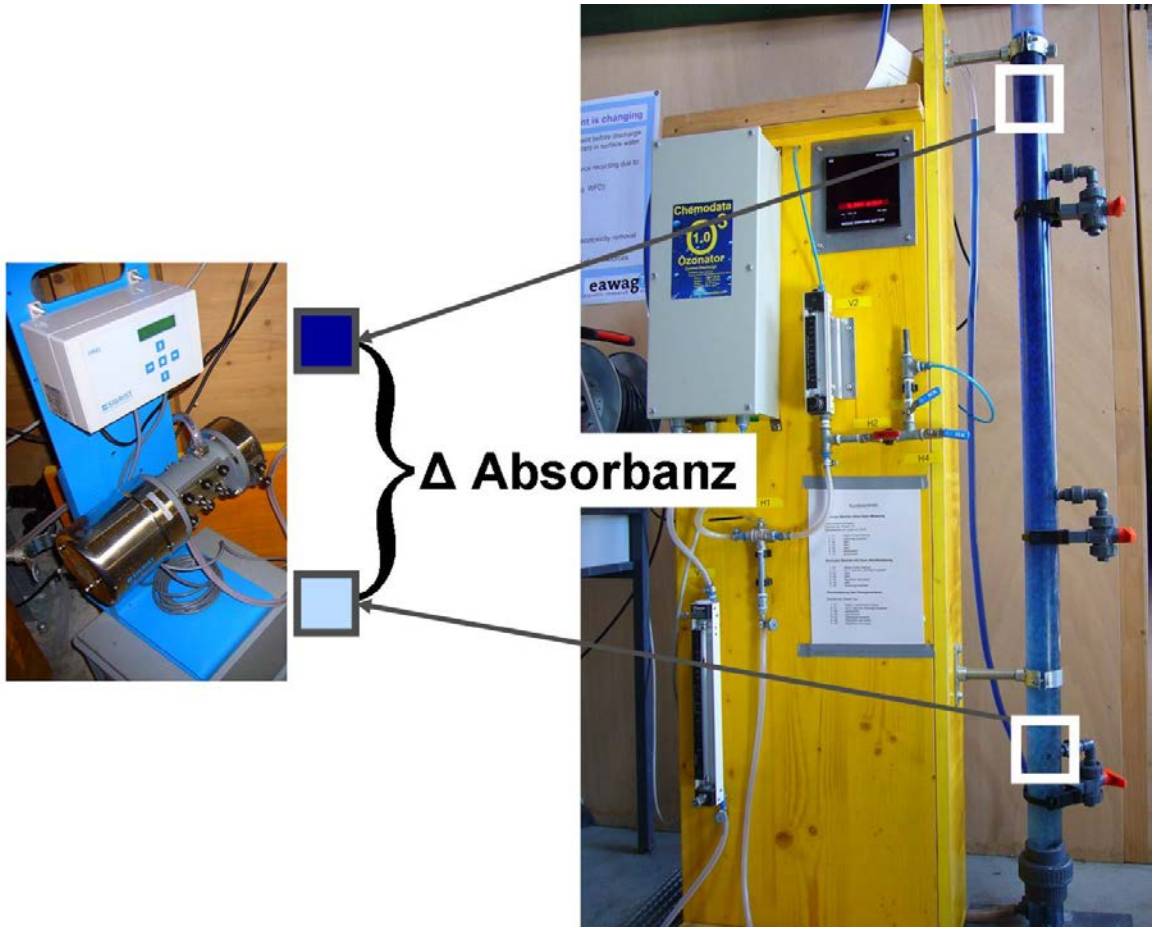


Schlussbericht



UV-Messung zur Regelung der Ozondosis und Überwachung der Reinigungsleistung Labor- und halbtechnische Pilotversuche

Ein Projekt

der **Eawag**

Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs

im Auftrag

des **BAFU**

Bundesamt für Umwelt, im Rahmen der Technologieförderung

*Bericht erstellt von:
Anita Wittmer, Aug. 2013*

Bearbeitung

Eawag

Anita Wittmer, Mario Ramisberger
Marc Böhler, Alexander Heisele
Hansruedi Siegrist, Juliane Hollender
Christa Mc Ardell, Philipp Longrée

Inhalt

ZUSAMMENFASSUNG	5
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	7
1.1 Hintergrund	7
1.2 Ozonung: Ausgangslage	8
1.3 Ozonung: Zielsetzung und Optimierungspotenzial	9
2. METHODE UND RESULTATE	10
2.1 Laborversuche - Absorbanzabnahme vs. Ozondosis	10
2.1.1 Versuchsdurchführung Experiment (I)	10
2.1.2 Absorbanzmessung unterschiedlicher Abwässer	12
2.1.3 Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme bei unterschiedlichen Ozondosen	14
2.2 Pilotversuch, variable O₃-Konzentration	18
2.2.1 Versuchsdurchführung Experiment (II)	18
2.2.2 Absorbanzmessung mit dem Photometer Color Plus von Sigris	19
2.2.3 Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme	21
2.3 Pilotversuch, konstante O₃-Konzentration - Evaluation der verschiedenen Messtechniken	23
2.3.1 Versuchsdurchführung Experiment (III)	23
2.3.2 Schwankungen der Zulaufgrößen und deren Auswirkung auf die Absorbanzabnahme	24
2.4 Pilotversuch; Mess- und Filtertests inkl. 700 nm Kompensation	26
2.4.1 Versuchsdurchführung Experiment (IV)	26
2.4.2 Filtergröße vs. Verschmutzung der Sigris-Messzelle	27
2.4.3 Trübungskompensation bei 700 nm	29
2.5 Ozonung / Absorbanz: Einfluss durch Nitrit und Nitrat	31
2.5.1 Ozondosis: Berechnung mit und ohne Nitritkompensation	31
2.5.2 Einfluss von Nitrit und Nitrat auf die Absorbanzmessung	32
2.5.3 Einflussgröße Nitrat; Aufstockversuch	34
2.6 Laborversuch: Absorbanzabnahme durch Pulveraktivkohle (PAK)- Dosierung	36
2.6.1 Versuchsdurchführung PAK-Dosierung	36
2.6.2 Absorbanzabnahme durch PAK-Dosierung	37
2.7 Spurenstoffanalyse - Online Festphasenextraktions (SPE)-LC/MS/MS Methode	38
3. ABSORBANZMESSUNG – GESAMTBETRACHTUNG	39
3.1 Korrelation der Absorbanzabnahme mit der Ozondosis	39
3.2 Korrelation der Absorbanzabnahme mit der Spurenstoff-elimination	41
3.3 Einflussgrößen auf die Absorbanz	45
3.3.1 Abwassermatrix	45

3.3.2	Schwebstoffe und Verschmutzung der Messzelle	47
3.3.3	Messunsicherheiten	48
3.3.4	Saisonale Schwankungen und Regenereignisse	48
3.4	Wartungsaufwand	50
3.5	Absorbanzabnahme bei der PAK Dosierung	51
4.	STEUERUNG / REGELSTRATEGIE	52
4.1	Untersuchte Steuerungs- und Regelungskonzepte zur Ozondosierung	52
4.2	Regelung der Ozondosierung über die Absorbanzabnahme	54
4.3	Überwachung der Qualitätsziele der Ozonung durch Absorbanzmessung	55
5.	FAZIT UND AUSBLICK	56
5.1	Offene Fragen	56
6.	DANKSAGUNG	57
7.	LITERATUR	58
8.	ANHANG	59
8.1	Rohwerte der Spurenstoffe aus Experiment (I): Laborversuche	59
8.2	Spurenstoffelimination aus Experiment I: Laborversuche	60
8.3	Rohwerte Spurenstoffe aus Experiment (II): Pilotversuch	61
8.4	Spurenstoffelimination aus Experiment II: Pilotversuch	62
8.5	Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme einzelner Mikroverunreinigungen	63
8.6	Logbuch des Experiments III	69
8.7	Logbuch des Experiments IV	71
8.8	Trübungskompensation mit unterschiedlichen Faktor „a“	73
8.8.1	Analyse der Trübungskompensation mit den Daten aus Experiment (IV), Versuch 2	73
8.8.2	Analyse der Trübungskompensation mit den Daten aus Experiment (IV), Versuch 3	78
8.9	Experimente im Überblick	80

Zusammenfassung

Verschiedene Pilotversuche im In- und Ausland zeigten, dass die Ozonung ein geeignetes Verfahren zur weitergehenden Elimination von organischen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser ist. Ein wesentliches Optimierungspotenzial besteht bei der bedarfsgerechten Dosierung des Ozons. Labor- und Pilotversuche zeigten, dass die Abnahme der Absorbanz über die Ozonung sowohl mit der dosierten Ozonmenge als auch mit der Elimination von Spurenstoffen korreliert. Diese Zusammenhänge wurden im Rahmen des Umwelttechnologieförderungsprojektes „Ozonung ARA Neugut, Dübendorf – Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung“ im Detail überprüft.

Das Projekt sollte insbesondere vier Fragestellungen klären:

- Eignet sich die Absorbanzabnahme als Regelparameter zur Dosierung von Ozon?
- Kann die Absorbanzabnahme einfach, stabil und zuverlässig online gemessen werden?
- Welche Umweltfaktoren beeinflussen die Absorbanzabnahme?
- Kann die online Messung der Absorbanzabnahme zur betrieblichen Überwachung der Reinigungsleistung herangezogen werden?

In ersten Laborversuchen wurde bestätigt, dass die Absorbanzabnahme mit der Ozondosis und der Spurenstoffelimination korreliert. Der Zusammenhang zwischen Absorbanzabnahme und Ozondosis unterscheidet sich zwischen verschiedenen Abwässern jedoch relativ stark. Der Zusammenhang zwischen Absorbanzabnahme und Spurenstoffelimination hingegen variiert zwischen unterschiedlichen Abwässern nur wenig, ist aber stoffabhängig. Diese ersten Laborversuche wurden im Wellenlängenspektrum von 250-700nm durchgeführt. Es zeigte sich, dass insbesondere Wellenlängen im UV und tiefen sichtbaren Bereich (zwischen 254 und 430nm) in Frage kommen. **Die Absorbanzabnahme eignet sich somit grundsätzlich als Parameter zur Regelung der Ozondosierung, muss jedoch für jedes Abwasser angepasst werden.**

In den halbtechnischen Pilotversuchen wurde die Absorbanzabnahme bei den Wellenlängen 254nm, 366nm und 700nm mit einem ColorPlus-Messgerät der Firma Sigrüst Photometer AG gemessen. Das Messgerät verfügt über eine interne Verschmutzungskompensation. Der Vorteil ist, dass damit das Reinigungsintervall deutlich verlängert werden kann. Trotzdem musste die Messzelle aufgrund von Schwebstoff-Ablagerungen und Biofilmwachstum **ohne Vorfilter** alle 1-2 Tage gereinigt werden. Da dieser Wartungsaufwand für den Kläranlagenalltag jedoch zu hoch ist, wurden verschiedene Vorfilter mit Porengrößen zwischen 1 und 50 µm sowie die Berücksichtigung der Trübung (Messung bei 700nm) getestet. **Die besten Resultate wurden mit einem 20 µm Vorfilter erzielt, das Reinigungsintervall für Filter und Messzelle lag zwischen 1 und 4 Wochen.**

In den halbtechnischen Versuchen wurde in einer ersten Phase nur mit einem Photometer gearbeitet, so dass dieses wechselweise in Intervallen von 30 Minuten mit Zu- respektive Ablauf Ozonungsanlage beschickt wurde. Es zeigte sich aber, dass für eine zuverlässige Messung der Absorbanzabnahme zwei Messgeräte – ein Messgerät im Zulauf, eins im Ablauf der Ozonung – notwendig sind. **Insgesamt konnte die Absorbanzabnahme mit dem verwendeten Messgerät aber zuverlässig und stabil gemessen werden.**

Für die Ozondosierung ist neben dem Gehalt an organischen Stoffen (DOC) insbesondere Nitrit relevant. Nitrit wird durch Ozon sehr rasch in Nitrat umgewandelt und zehrt somit - falls Nitrit im mg/l-Bereich vorhanden ist - sehr viel Ozon, welches dann nicht mehr für die Oxidation von Spurenstoffen verfügbar ist. **Der Vorteil der Absorbanzmessung ist nun, dass die Nitritzehrung berücksichtigt wird, d.h. die Absorbanzabnahme kompensiert den Einfluss von Nitrit. Eine separate Nitritmessung ist somit nicht notwendig.** Weitere Einflüsse der Abwasserzusammensetzung auf die Absorbanzabnahme (z.B. Verhalten bei Regenwetter) wurden noch nicht im Detail untersucht.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse lässt sich eine Regelungsstrategie für die Ozondosierung anhand der Absorbanzabnahme herleiten. Am Beispiel Benzotriazol kann dies exemplarisch aufgezeigt werden, die genaue Parametrierung hängt jedoch vom definierten Qualitätsziel und dem vorliegenden Abwasser ab: Benzotriazol wird in der biologischen Stufe zu etwa 20-40% entfernt, d.h. für eine 80%-Elimination bezogen auf den Zulauf zur Kläranlage müsste es in der Ozonung zu 50-80% entfernt werden. Dies entspricht einer Absorbanzabnahme von rund 45% bei 254nm, resp. 70% bei 366nm. Für die Ozondosierung müsste die entsprechende Absorbanzabnahme als Sollwert für die Regelung verwendet werden. **Der Vorteil der vorgestellten Methode ist, dass neben der Regelung auch eine Aussage über die Reinigungsleistung möglich ist. Sie eignet sich somit für die ARA-Betreiber als Überwachungsgröße.** Die aufwändige Spurenstoffanalytik ist weiter notwendig, kann aber zur Validierung des Systems bzw. der Regelparameter und für die behördliche Überwachung genutzt werden.

Der vorliegende Bericht fasst die Ergebnisse der Laborversuche und der halbtechnischen Pilotierung an der Eawag zusammen. *Kapitel 2* dokumentiert im Wesentlichen die Vorgehensweise der einzelnen Untersuchungen und stellt die gewonnenen Resultate im Einzelnen dar. Das Kapitel dient dem detaillierteren Studium der Versuche und kann gegebenenfalls übersprungen werden. In *Kapitel 3 und 4* werden die erzielten Ergebnisse abschliessend diskutiert und entsprechende Schlussfolgerungen für eine Gesamtbetrachtung vorgenommen.

Die gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen werden für die grosstechnische Ozonung auf der ARA Neugut (Inbetriebnahme Ende 2013/ anfangs 2014) Verwendung finden. Neben anfänglich konventionellen Steuerungen der Ozonung (Q- und DOC-Fracht proportional) soll eine Regelstrategie via Absorbanzabnahme eingeführt werden. In diesen Praxistests können dann allenfalls weitere Einflüsse der Abwasserzusammensetzung auf die Absorbanzabnahme (z.B. Verhalten bei Regenwetter) und die Tauglichkeit der vorgestellten Methode im Detail untersucht werden. Hierzu wird ein separater Bericht die Praxiserfahrungen im volltechnischen Betrieb dokumentieren.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Hintergrund

Der Konsum und Gebrauch verschiedener Pharmaka, Reinigungsmittel, Pflanzenschutzmittel oder Kosmetika hat in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen. Diese Stoffe (im Folgenden als Mikro-verunreinigungen oder Spurenstoffe bezeichnet) werden gar nicht oder nur teilweise biologisch abgebaut und sorbieren kaum an den Klärschlamm. Die Eliminationsleistung bzw. der Rückhalt dieser Stoffe ist daher meist gering und oft unzureichend. Daher gelangen entsprechende Frachten dieser Stoffe in die Oberflächengewässer, wo sie einen negativen Einfluss auf das Ökosystem haben können. Das bekannteste Phänomen ist wohl die Verweiblichung der Fische durch hormonaktive Stoffe, wie sie in der Antibabypille oder in Kunststoffen als Weichmacher beinhaltet sind.

Da der Eintrag von organischen Spurenstoffen, insbesondere aus gereinigtem kommunalem Abwasser, in die natürlichen Gewässer reduziert werden soll, wurde Ende 2009 eine Änderung der Gewässerschutzverordnung vom Eidgenössischen Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) in die Anhörung geschickt. Rund 100 Kläranlagen wären nach dem Änderungsvorschlag betroffen und müssten mit einer weiterführenden Reinigungsstufe ausgestattet werden. Unklar waren Fragen in Bezug auf die Finanzierung, die dem Verursacherprinzip möglichst gerecht werden soll. Der Bundesrat schlägt eine Spezialfinanzierung zur Deckung von 75 Prozent der Investitionskosten¹ vor. Am 25. April 2012 wurde eine entsprechende Änderung des Gewässerschutzgesetzes vom Bundesrat in die Vernehmlassung geschickt.

In diesem Kontext wurden verschiedene Konzepte und Technologien zur Elimination von Spurenstoffen diskutiert und in Pilotanlagen getestet (Abegglen und Siegrist, 2012 / Böhler et al., 2012 / Margot et al., 2011 / Abegglen et al., 2009). Eine wichtige Voraussetzung bildet dabei ein stabiler Betrieb der bisherigen Abwasserreinigung mit einer effizienten biologischen Reinigungsleistung. Dazu ist eine leistungsstarke biologische Stufe mit Nitrifikation notwendig. Untersuchungen haben ergeben, dass die Erhöhung des Schlammalters bei einzelnen Stoffen zu einer verbesserten Spurenstoffelimination führt. 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 zu betreiben.

Wie bereits erwähnt wurden verschiedene Technologien untersucht. Es haben sich dabei zwei Verfahren, die Behandlung mit Pulveraktivkohle (PAK) und Ozon herauskristallisiert, welche aus wirtschaftlichen und technischen Gründen geeignet scheinen, um Spurenstoffe weitgehend aus kommunalem Abwasser zu entfernen. Bei beiden Verfahren ist eine gute Vorreinigung essentiell, da der organische Kohlenstoff (DOC) und im Fall der Ozonung auch Nitrit die Effizienz der Verfahren deutlich reduzieren. Ansonsten müssten zu grosse Mengen PAK resp. Ozon dosiert werden, was die Wirtschaftlichkeit und den Energieverbrauch der Prozesse nachteilig beeinflusst.

¹ <http://www.news.admin.ch/>

1.2 Ozonung: Ausgangslage

Die Dosierung von Ozon wird in der Literatur meist in g Ozon pro g DOC angegeben. Der DOC (Dissolved Organic Carbon = gelöster organischer Kohlenstoff) ist ein Summenparameter, in dem auch die Mikroverunreinigungen enthalten sind. Allerdings machen diese eine sehr 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 anderen organischen Stoffen.

Die Produktion von Ozon findet vor Ort statt und weist einen gewissen Energiebedarf auf (Erhöhung des elektrischen Energiebedarfs der ARA um etwa 20 bis 25%). **Eine optimale Dosierung bedeutet demnach, genug Ozon, um die gewünschten Spurenstoffeliminationsraten zu erreichen, aber so wenig wie möglich, um nicht unnötig Energie zu verbrauchen.** In den im vorigen Kapitel erwähnten Pilotprojekten wurden verschiedene Steuerungs-² und Regelungskonzepte³ getestet. Im folgenden sind einige getestete Steuer- und Regelgrößen aufgelistet, Details zu deren Vor- und Nachteilen finden sich in *Kapitel 4.1*:

- **Durchfluss:** Die Dosierung des Ozons erfolgt proportional zur Abwassermenge.
- **DOC-Fracht:** 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.
- **SAK₂₅₄:** Die Absorbanzmessung bei 254 nm kann als Steuerparameter ähnlich wie der DOC verwendet werden, also in Kombination mit einer Durchflussmessung.
- **Ozonmessung im Ozonungsreaktor:** Bei dieser Regelung wird Ozon im Reaktor gemessen und auf eine bestimmte Ozonkonzentration geregelt (ähnlich der Sauerstoffregelung in der biologischen Stufe einer ARA).

Der grosstechnische Betrieb einer Ozonungsanlage wirft neben der Steuerung und Regelung des Prozesses noch weitere Fragen auf:

1. Wie hoch ist der spezifische Energiebedarf einer Ozonungsanlage, im Verhältnis zum Energiebedarf bestehender Abwasserreinigungsanlagen (ARA)?
2. Welche Wartungsarbeiten fallen bei einer Ozonungsanlage an und welchen Umfang haben diese? Welche Lebensdauer haben Materialien und Installationen welche dauernd mit Ozon in Kontakt kommen?
3. Wie kann eine stabile Überwachung der Eliminationsleistung der Ozonung, sowie der Leistung der biologischen Nachbehandlung (nach der Ozonung) zum Abbau von labilen, ökotoxikologisch relevanten Transformations- und Oxidationsnebenprodukten gewährleistet werden?

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. Absorbanzabnahme), anzupassen.

1.3 Ozonung: Zielsetzung und Optimierungspotenzial

Auf der Kläranlage Neugut (Dübendorf) wird in der Schweiz die erste dauerhafte grosstechnische Ozonung 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 Regelungs-/Steuerungskonzepts zur Dosierung des Ozons.

Um der Herausforderung einer optimalen Ozondosierung zu begegnen wird derzeit eine einfache online-Messmethode gesucht. Im Ablauf kann eine Ozonmessung installiert werden, die eine Überdosierung angeben würde. Um allerdings die Reinigungsleistung zu messen, bedarf es einer simplen Methode. Die Analyse von Mikroverunreinigungen ist ein zeitaufwändiger und teurer Prozess, 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 resp. Eliminationsleistung der Mikroverunreinigungen gefunden werden.

Ozon spaltet neben Aminogruppen lichtabsorbierende ungesättigte und 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 Spurenstoffe, die ebenfalls häufig Aminogruppen sowie Doppelbindungen und aromatische Strukturen enthalten und auf die verwendete Ozondosis geschlossen werden.**

Das Ziel dieses Technologieförderungsprojektes ist, mit diesem einfach zu messenden Signal geeignete Steuerungs- bzw. Regelstrategien zu evaluieren. Bisherige Laboruntersuchungen (Lee 2012/ Nanoboina und Korshin, 2010) zeigen eine gute Korrelation zwischen der Absorbanzabnahme (Spektrumsmessung) und der Spurenstoffelimination. Die hier aufgeführten Experimente sollen vertiefte Resultate zur Korrelation zwischen Ozondosierung, Eliminationsleistung und Absorbanzabnahme mit dem Abwasser der ARA Neugut erbringen. Übergeordnet wird eine Regelungsstrategie auf Grundlage dieser Zusammenhänge zur Ozondosierung gesucht. Das Projekt wird in enger Zusammenarbeit mit dem Photometer Hersteller Sigris-Photometer AG, den Ingenieurbüros Holinger AG und Gujer AG und der ARA Neugut (Dübendorf) durchgeführt.

2. Methode und Resultate

Die vorliegende Studie basiert auf vier Teiluntersuchungen (Experiment (I) bis Experiment (IV)). In diesem Kapitel werden die Vorgehensweise und die gewonnenen Resultate dargestellt. Das Kapitel dient dem detaillierteren Studium der Versuche und kann gegebenenfalls übersprungen werden. In *Kapitel 3 und 4* werden die erzielten Ergebnisse abschliessend diskutiert und entsprechende Schlussfolgerungen für eine Gesamtbetrachtung vorgenommen. Ein Überblick über die Fragestellungen, die durchgeführten Experimente und die evaluierten Ergebnisse sind im Anhang (*Kapitel 8.9*) dargestellt.

Experiment (I): Laborversuche - Absorbanzabnahme vs. Ozondosis (*Kapitel 2.1*)

In diesen ersten Untersuchungen werden die prinzipielle Eignung und die Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen betrachtet. Hierzu wurden Abwässer verschiedener Kläranlagen miteinander verglichen.

Experiment (II): Pilotversuch, variable O₃-Konzentration (*Kapitel 2.2*)

Die aus den Laborversuchen des Experimentes (I) gewonnenen Erkenntnisse werden an der Eawag mit einer Pilotanlage in einem semi-dynamischen System (Durchlaufanlage) getestet. Einerseits sollen weitere Ergebnisse zur Korrelation aber auch Erfahrungen zum allgemeinen Betrieb und zur Stabilität der Messungen gesammelt werden.

Experiment (III): Pilotversuch, konstante O₃-Konzentration – Evaluation der verschiedenen Messtechniken (*Kapitel 2.3*)

Um einen stabilen Betrieb der Ozonung gewährleisten zu können, müssen die Messtechniken verlässliche Werte liefern. In diesem Experiment werden vor allem Signalschwankungen und Einflussfaktoren auf die einzelnen Messwerte untersucht. Es sollen ausserdem Schwankungen der Zulaufgrössen (Veränderungen im Ablauf des NKB) analysiert werden.

Experiment (IV): Pilotversuch, Mess- und Filtertests inkl. 700nm Kompensation (*Kapitel 2.4*)

Aus Experiment (III) geht hervor, dass mit regelmässigen Wartungsarbeiten der Sigrist Messzellen gute und verlässliche Messungen erzielt werden können. In diesem Experiment wird abgeklärt, wie der Wartungsaufwand minimiert werden kann.

2.1 Laborversuche - Absorbanzabnahme vs. Ozondosis

2.1.1 Versuchsdurchführung Experiment (I)

Ziel der Laborversuche ist es, die Absorbanzabnahme respektive Spurenstoffelimination durch Ozonung in realen Abwässern (ohne Zugabe von Spurenstoffen) zu untersuchen. Im Labor wurden vier Versuche mit Abwässern von drei verschiedenen Kläranlagen durchgeführt. Die Proben wurden über 24 Stunden dem Ablauf des Nachklärbeckens (NKB) entnommen. In Batchexperimenten wurden den Abwasserproben vier unterschiedliche Mengen Ozon zugesetzt (0.3 / 0.6 / 0.9 und 1.2 g O₃/g DOC aus einer Ozonstocklösung). Nach einer Kontaktzeit von ca. 30 min wurden die Proben für die Spurenstoffanalytik

gemäss *Kapitel 2.7* vorbereitet. Die Absorbanz der Abwasserproben wurde vor und nach der Ozonung bestimmt.

Abwasserprobe:

- A: Ablauf Nachklärung der Versuchskläranlage der Eawag (ähnliche Zusammensetzung des Abwassers wie Kläranlage Neugut, Dübendorf, da Teileinzugsgebiet)
- B: Ablauf Nachklärung der Versuchskläranlage der Eawag, Abwasser wie A, jedoch mit einem 0.45 µm Filter filtriert
- C: Ablauf Nachklärung der ARA Werdhölzli (unfiltriert)
- D: Ablauf Nachklärung der ARA Uster (unfiltriert)

Ozon-Stocklösung:

Ozon wurde den einzelnen Abwasserproben über eine Ozon-Stocklösung zudosiert. Die Stocklösung wurde im Labor hergestellt. Mit Ozon angereicherte Luft wurde kontinuierlich in ein Becherglas mit Nanopurwasser geblasen, welches in einem Kältebad stand. Nach einer Stunde befand sich die Ozonkonzentration im Wasser im Gleichgewicht und konnte für den Zeitraum der Experimente (<1h) als stabil betrachtet werden.

Die Konzentration der Stocklösung wurde dann mittels UV Messung bei 258 nm ermittelt:

1. Um das Ozon für die Messung zu stabilisieren werden 2 ml einer H₃PO₄-Lösung in eine Küvette gefüllt und danach 1 ml der Ozonstocklösung zugegeben.
2. Absorbanzmessung bei 258 nm
3. Berechnung der Ozonkonzentration:

$$C_{O_3, Stocklösung} = \frac{Abs[258nm]}{\epsilon * b * v} * M_{O_3}$$

C_{O₃}: Ozonkonzentration [mg O₃/l]

Abs: Absorbanz bei 258 nm [1/cm]

ε: Umrechnungsfaktor der Absorbanz 258 nm für Ozon: 3000 µ⁻¹cm⁻¹

b: Küvettendicke = 1 cm

v: Verdünnungsfaktor = 1/3

M_{O₃}: 48 mg O₃/mmol

Ozon Dosierung:

Da anfänglich keine DOC Messungen der jeweiligen Abwässer vorlagen, wurde eine DOC-Konzentration von 7 mg DOC/l angenommen. Es wurden jeweils 50 ml Abwasserprobe in eine 100 ml Schottflasche gegeben. Die gewünschte Ozondosis (OD) wurde durch die zu dosierende Ozon-Stocklösung erzielt. Um z.B. den Zielwert von 0.3 g O₃/g DOC zu erreichen, sind 2.1 mg O₃/l notwendig. Das benötigte Volumen V_{O₃-Stocklösung} [ml] der Ozonstocklösung berechnet sich dann wie folgt:

$$V_{O_3-Stocklösung} = \frac{2.1mg O_3 / l * 50ml}{C_{O_3, Stocklösung}}$$

Um die effektive Ozondosis zu berechnen, mit der die Spurenstoffelimination verglichen wird, wurden die im Labor gemessenen DOC Werte verwendet.

UV-Spektrum:

Das UV Spektrum wurde mit einem Cary WinUV Messgerät (Küvettenlänge = 10mm) in einem Bereich von 200 bis 500 nm aufgenommen. Parallel wurde immer ein Nullwertabgleich mit Nanopurwasser durchgeführt.

2.1.2 Absorbanzmessung unterschiedlicher Abwässer

Tab. 1 können die für die Ozonung relevanten Parameter, der untersuchten Abwasserproben, entnommen werden.

Tab. 1: Relevante Parameter der drei untersuchten Abwasserproben (Ablauf NKB)

		DOC	Nitrit	pH	Entnahme Stelle
		[mg DOC/l]	[mg NO ₂ -N/l]	[-]	
A/B	Eawag	7.3	< 0.6	8.3	Ablauf NKB
C	Werdhölzli	9.2	< 0.6	8.1	Ablauf Sandfilter (nach NKB)
D	Uster	4.3	< 0.6	8.0	Ablauf NKB

Neben den in Tab. 1 aufgezeigten Unterschieden der Abwasserproben, wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Im UV-VIS-Spektrum der drei Abwässer sind Unterschiede erkennbar (siehe Abb. 1), wobei ein zusätzlicher Unterschied zwischen den filtrierten und unfiltrierten Abwasserproben besteht.

- Die Spurenstoffkonzentrationen in den Ausgangsabwasserproben (Ablauf NKB) der verschiedenen Kläranlagen weichen bis zu über 100% voneinander ab (siehe Anhang 8.1).
- In Abb. 2 wird die Absorbanzabnahme bei unterschiedlichen Wellenlängen und Ozonkonzentrationen von 0.3 resp. 0.6 g O₃/g DOC für die drei Abwässer aufgezeigt.
- Die prozentuellen Spurenstoffeliminationen bei 0.3 resp. 0.6 g O₃/g DOC sind für die drei Abwässer teilweise unterschiedlich. Die Absorbanzabnahme und die Spurenstoffelimination erhöhen sich aber deutlich mit steigender Ozonzugabe. In Abb. 3 sind die Eliminationsleistungen für sieben Spurenstoffe der drei Abwässer dargestellt. In Kapitel 3.2 wird die Korrelation der Absorbanzabnahme mit der Spurenstoffelimination und die Unterschiede zwischen den Abwässern näher diskutiert.

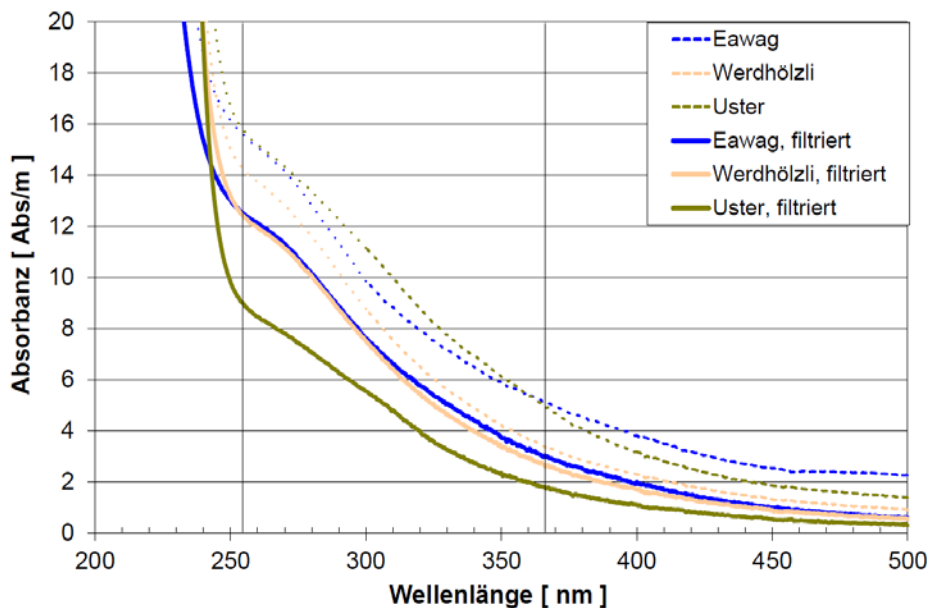


Abb. 1: UV-VIS Spektrum drei verschiedener Abwässer (unfiltriert und filtriert) ohne Behandlung mit Ozon

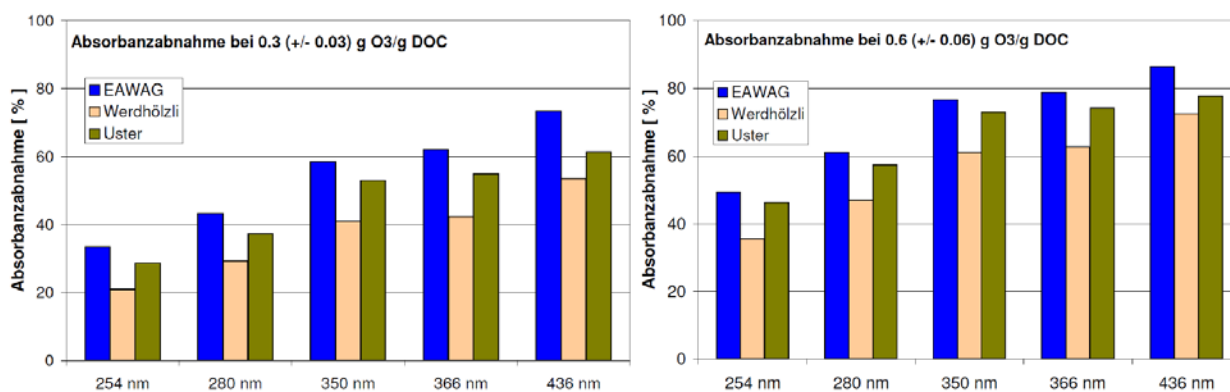


Abb. 2: Absorbanzabnahme unterschiedlicher Abwässer (Ablauf NKB, filtriert) bei einer Ozondosis von ca. 0.3 mg O₃/mg DOC und ca. 0.6 mg O₃/mg DOC für unterschiedliche Wellenlängen.

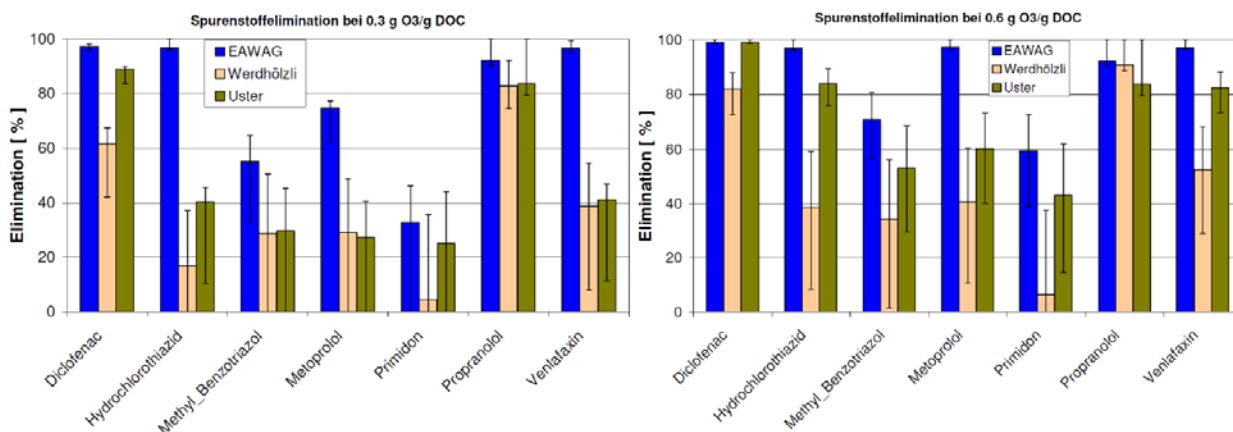


Abb. 3: Vergleich der Spurenstoffelimination drei verschiedener Abwässer (ohne Vorfiltration) bei rund 0.3 und 0.6 g O₃/g DOC, wobei leichte Abweichungen zu den Sollozondosierungen der Ozonkonzentration innerhalb der drei Abwasserproben vorliegen: Eawag 0.30 resp. 0.57 g O₃/g DOC, Werdhölzli 0.33 resp. 0.65 g O₃/g DOC, Uster 0.35 resp. 0.71 g O₃/g DOC.

2.1.3 Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme bei unterschiedlichen Ozondosen

In *Abb. 4* ist das gemessene Spektrum für den Wellenlängenbereich von 200 bis 500 nm für das filtrierte, unbehandelte Abwasser der Eawag Versuchskläranlage (Abwasserprobe B) sowie die mit unterschiedlichen Ozondosen behandelte Probe B dargestellt. Um den Einfluss der Filtration zu bestimmen, wurden die Experimente mit der Abwasserprobe A (Eawag, unfiltriert) und B (Eawag, filtriert) mit dem selben Abwasser durchgeführt.

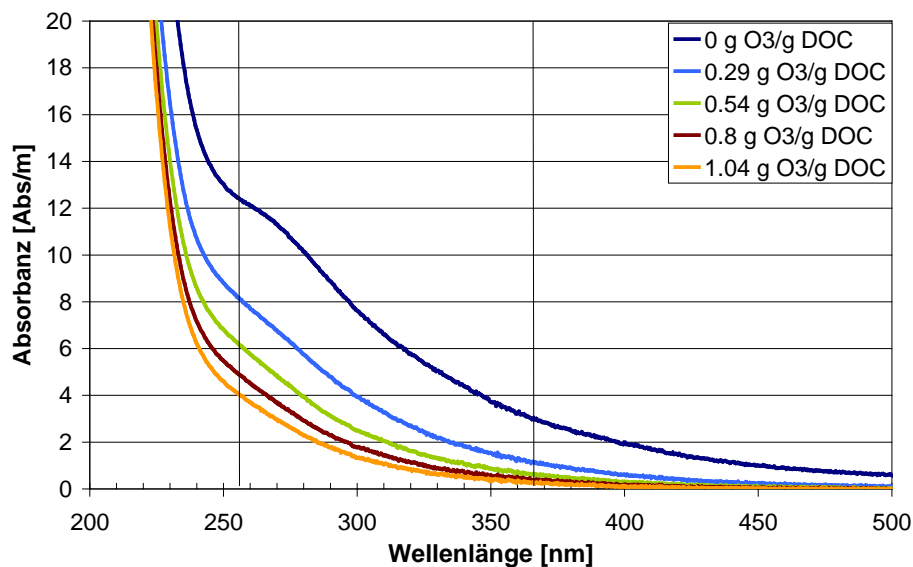


Abb. 4: UV-Vis Spektrum des filtrierten Abwassers (Abwasserprobe B) nach der Behandlung mit unterschiedlichen Ozonkonzentrationen.

In *Abb. 5* ist die Absorbanzabnahme für die unterschiedlichen Ozonkonzentrationen bei 254nm und 366nm der beiden Experimente aufgeführt. Bei der filtrierten Abwasserprobe ist eine höhere Absorbanzabnahme zu beobachten als bei der unfiltrierten. Ausserdem vergrößert sich die Absorbanzabnahme der Probe A ab einer Ozondosis von 0.9 g O₃/g DOC nicht mehr. Dies lässt darauf schliessen, dass die Probe vor der UV-Messung filtrierte werden sollte, um Messunsicherheiten zu vermindern.

Der Einfluss der Filtration auf die Absorbanzmessung wird in *Kapitel 3.3.2* diskutiert.

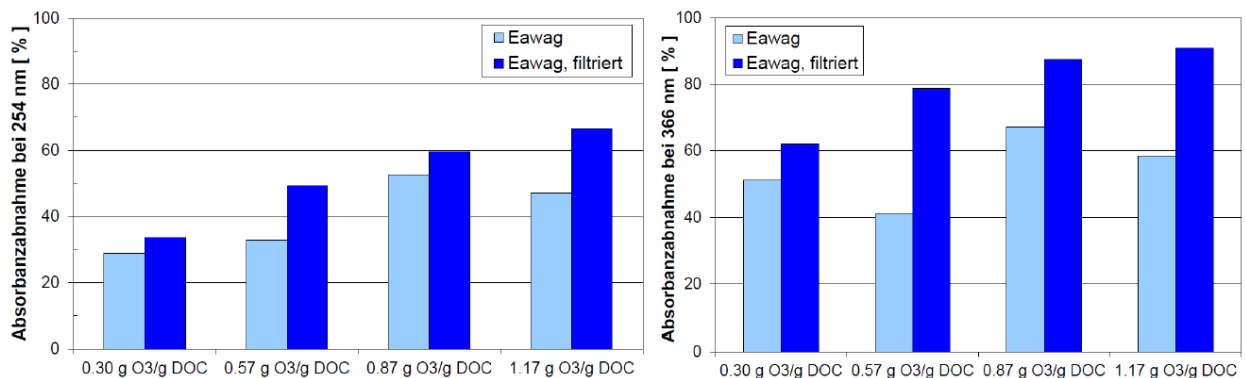


Abb. 5: Absorbanzabnahme bei 254nm und 366nm im Abwasser (Ablauf NKB, Eawag) bei unterschiedlichen Ozondosen. Das Ozon wurde dem unfiltrierten (Eawag) und dem filtrierten Abwasser (Eawag, filtriert) zu dosiert.

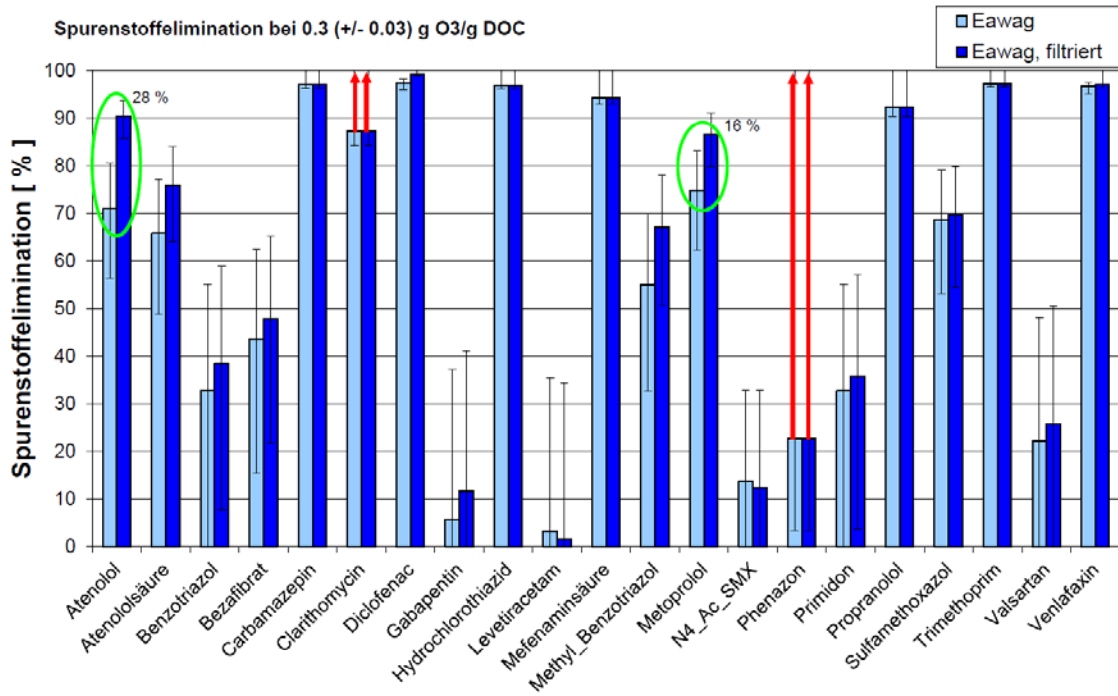


Abb. 6: Unterschiedliche Spurenstoffelimination bei 0.3 g O₃/g DOC im Abwasser der Eawag, einmal unfiltriert und einmal filtriert. Die Ablaufwerte von Clarithromycin und Phenazon unterschreiten den LOQ, ihre Elimination berechnet sich nach: $E = (C_{Zulauf} - LOQ) / C_{Zulauf}$ (roter Pfeil: Markierung, dass Eliminationsleistung unterschätzt sein könnte, da Messwert für Ablaufwert < LOQ)

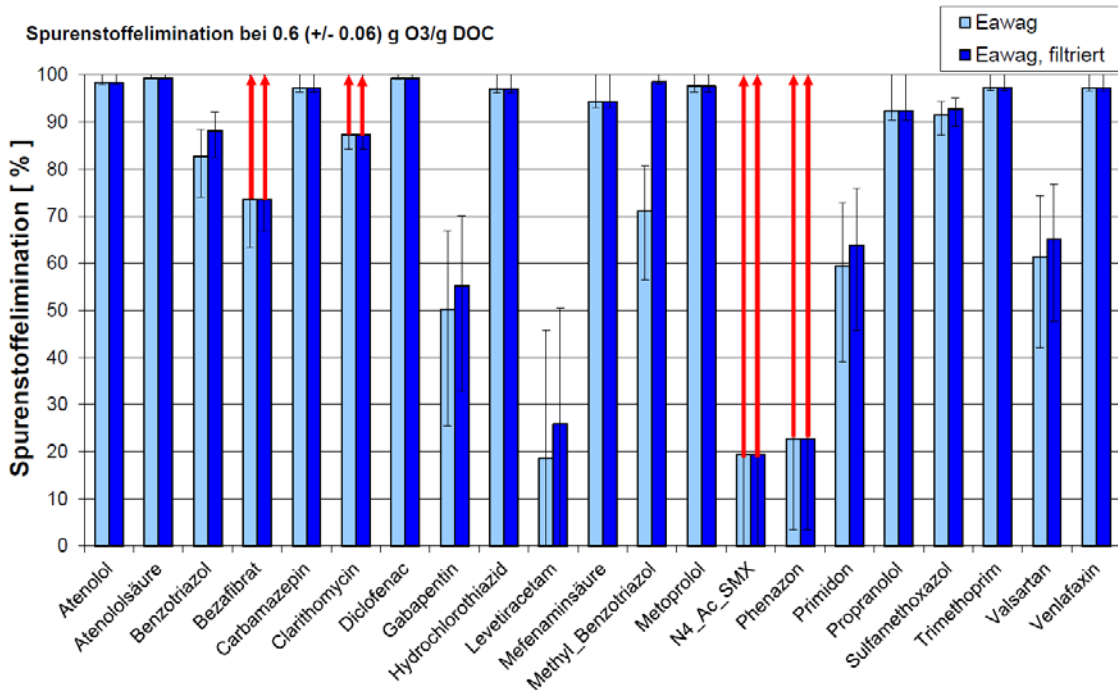


Abb. 7: Unterschiedliche Spurenstoffelimination bei 0.55 g O₃/g DOC im Abwasser der Eawag, einmal unfiltriert und einmal filtriert. Die Ablaufwerte von Bezafibrat, Clarithromycin, N4-Ac-SMX und Phenazon unterschreiten den LOQ, ihre Elimination berechnet sich nach: $E = (C_{Zulauf} - LOQ) / C_{Zulauf}$

In Abb. 6 und Abb. 7 sind die Spurenstoffeliminationen für die beiden Abwasserproben A (unfiltriert) und B (filtriert) für unterschiedliche Stoffe bei 0.29 und 0.54 g O₃/g DOC aufgezeigt. Bei der geringeren Ozondosis weisen einzelne Stoffe eine leicht höhere Elimination bei der filtrierten als bei der unfiltrierten Abwasserprobe auf. Bei der höheren

Ozondosis weist jedoch nur noch Methyl-Benzotriazol einen relevanten Unterschied zwischen der filtrierten und unfiltrierten Probe auf. Demnach kann der Einfluss von üblichem Suspensaabtrieb (genaue Grenzwerte wurden hier nicht ermittelt) aus dem NKB bei höheren Ozondosen vernachlässigt werden (siehe Kapitel 3.3.2).

Um einen Regelungs-/Steuerungsansatz für die Ozondosierung zu finden sollen die relative Absorbanzabnahme bei der Wellenlänge 254 und 366 nm und die Spurenstoffelimination bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen evaluiert werden. In Abb. 8 und Abb. 9 sind sowohl die relative Absorbanzabnahme bei 254 und 366 nm als auch die relative Elimination von ausgewählten Mikroverunreinigungen bei unterschiedlichen Ozondosen dargestellt. Es wird eine deutliche Korrelation zwischen relativer Absorbanzabnahme bzw. der Spurenstoffelimination) mit der Ozondosis ersichtlich (siehe Kapitel 3.1 und 3.2).

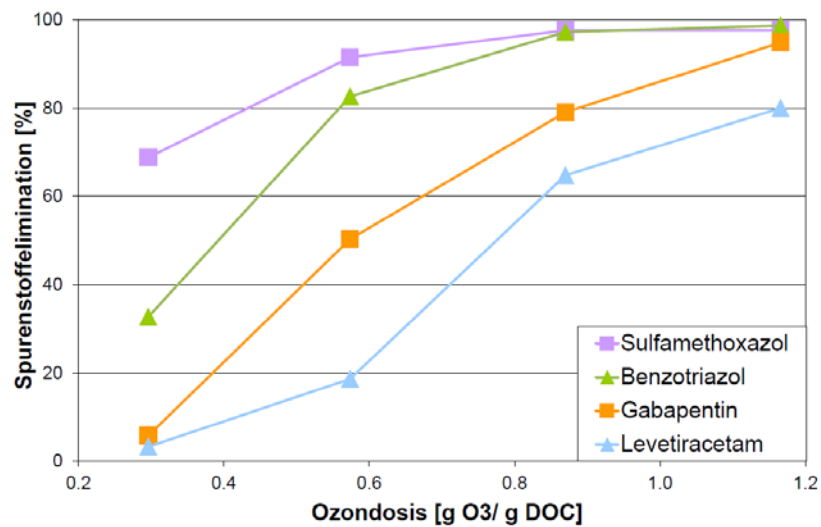


Abb. 8: Korrelation der Spurenstoffelimination mit der Ozondosis im biologisch gereinigten Abwasser der Eawag.

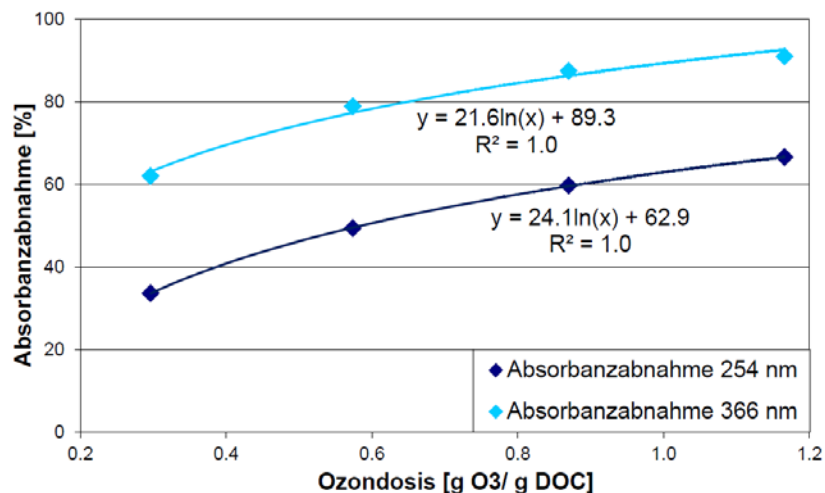


Abb. 9: Korrelation der Spurenstoffelimination und der Absorbanzabnahme bei 254 nm resp. 366 nm gegenüber der Ozondosis im biologisch gereinigten Abwasser der Eawag.

In *Abb. 10* und *Abb. 11* wird die Korrelation zwischen Spurenstoffelimination unterschiedlicher Spurenstoffe und der Absorbanzabnahme bei 254 resp. 366 nm dargestellt. Die Korrelation ist auch hier deutlich sichtbar. Die Korrelation ist allerdings stark abhängig von den einzelnen Stoffen und deren Reaktivität mit Ozon.

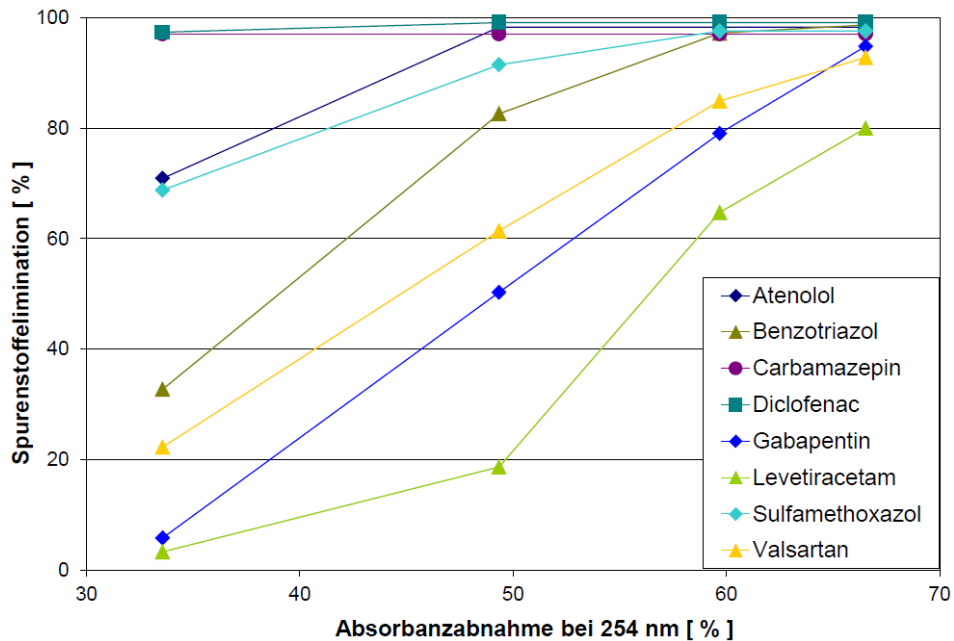


Abb. 10: Relative Spurenstoffelimination versus relative Absorbanzabnahme für die Wellenlänge 254 nm für das Abwasser der Versuchskläranlage der Eawag.

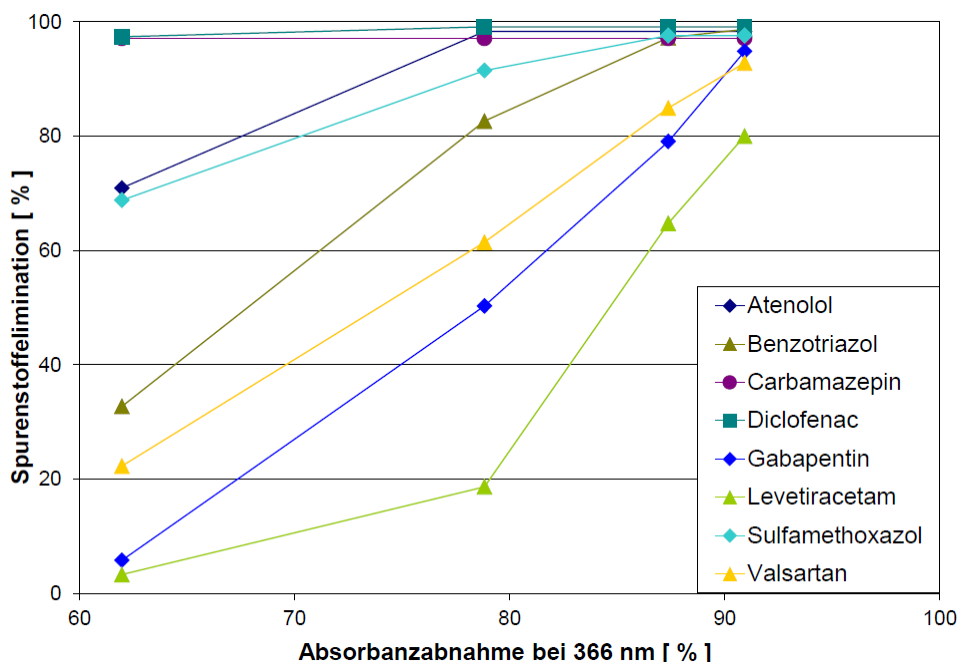


Abb. 11: Relative Spurenstoffelimination versus relative Absorbanzabnahme für die Wellenlänge 366 nm für das Abwasser der Versuchskläranlage der Eawag

2.2 Pilotversuch, variable O₃-Konzentration

2.2.1 Versuchsdurchführung Experiment (II)

In Experiment (II) wird die Abnahme der Absorbanz bzw. der Mikroverunreinigungen bei Anwendung unterschiedlicher Ozondosen in einem semi-dynamischen System untersucht.

Pilotanlage:

In *Abb. 12* ist das Fließschema der Ozonungspilotanlage dargestellt. Der Ablauf des Nachklärbeckens (NKB), der Versuchskläranlage der Eawag fließt im Gegenstrom zum Ozoneintrag am Boden der Reaktorkolonnen 1 (Ozonreaktor). Der Wasserstand im Ozonreaktor beträgt nur etwa 1.5 m. Wegen der geringen Kontaktzeit der aufsteigenden Gasblase mit dem Abwasser wird kein Gleichgewicht mit dem gelösten Ozon im Wasser erreicht, und es gelangt eine relativ hohe Ozonfraktion in die Abluft. Die Ozondosierung ist wegen der geringen Steighöhe bzw. Reaktorhöhe limitiert. Um trotzdem auch höhere Ozondosierungen (g O₃/g DOC) testen zu können, musste der Zufluss entsprechend gering gehalten werden, um die Kontaktzeit zu erhöhen und die eingebrachte DOC-Fracht zu verringern. Das mit Ozon angereicherte Wasser fließt am Boden der Kolonne 1 in Kolonne 2 (Kontaktreaktor) um eine ausreichende Reaktionszeit zu gewährleisten. Das Ablaufwasser weist somit kein Ozon mehr auf.

Die Probenahmen fanden im Zulauf (SP1) und im Ablauf (SP2) der Ozonung statt. An denselben Stellen ist auch das Sigrist-Photometer (UV Color Plus) angeschlossen. Die zwei Ventile (V1 und V2) sind zeitgesteuert abwechslungsweise geöffnet oder geschlossen. Somit kann mit einem Photometer sowohl die Absorbanz im Zulauf als auch im Ablauf gemessen werden (Messintervall jeweils 30 Minuten). Um Messunsicherheiten bezüglich der suspendierten Stoffe und zu häufiger Reinigung der Messzelle zu vermeiden, wird das Abwasser vor der UV-Messung über einen Doppelfilter gereinigt. Für diese Experimente wurden 1 µm und 0.5 µm Filterkartuschen eingesetzt. Ein identischer Doppelfilter mit denselben Filterkartuschen ist vor dem DOC- und Nitrit-Analyzer installiert. Dort dient der Filter allerdings nicht nur dem Schutz der Geräte sondern entspricht den Anforderungen zur Messung von DOC und Nitrit. Die einzelnen Messgeräte sind in *Kapitel 2.3.1* näher beschrieben.

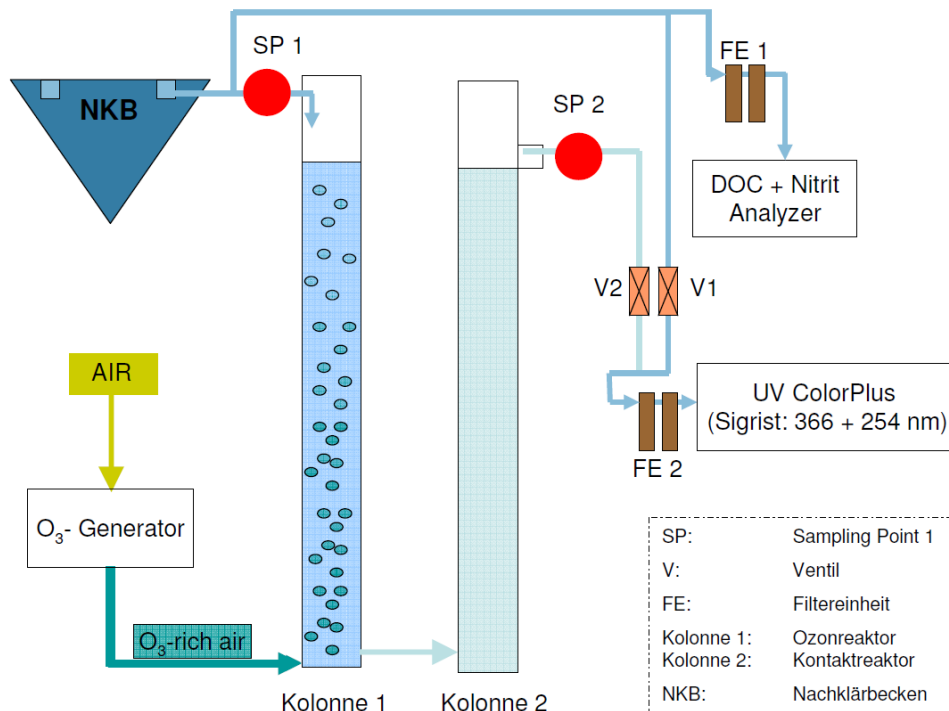


Abb. 12: Fließschema der Ozonungspilotanlage

2.2.2 Absorbanzmessung mit dem Photometer Color Plus von Sigrist

Das in der Versuchskläranlage der Eawag gereinigte Abwasser (Ablauf NKB) wurde der Ozonungs-Pilotanlage zugeführt. Die in Abb. 13 und Abb. 14 dargestellten Signale zeigen den Verlauf bei einer Dosierung von $0.1 (\pm 0.02)$ g O₃/g DOC und von $0.55 (\pm 0.1)$ g O₃/g DOC. Der schwankende Verlauf der UV Messung bei 254 und 366 nm ist auf den Aufbau der Pilotanlage zurückzuführen. In diesen ersten Experimenten wurde nur mit einer Sigrist-Messzelle gearbeitet, sodass diese abwechslungsweise mit Zu- und Ablauf des Ozonungsreaktors beschickt wurde. Die Ventilstellung änderte sich alle 30 Minuten, sodass sich ein stabiles Signal einstellen konnte bis wieder umgeschaltet wurde. Der vorgeschaltete Filter führt zu einer zeitlichen Verzögerung des Signals (Totvolumen des Filters), welche das verzögernd ansteigende resp. sinkende Signal erklärt.

Neben der UV Messung wurden auch der DOC und Nitrit im Zulauf online gemessen. Wie sich herausstellte, mass der DOC-Sampler, während diesem Experiment, aufgrund eines betrieblichen Fehlers jeweils ca. 2 mg DOC/l zu tief. Deshalb werden im Folgenden die im Labor gemessenen DOC Werte für weitere Betrachtungen verwendet. Danach konnte der Fehler behoben werden und die online gemessenen Werte entsprechen in etwa den im Labor gemessenen.

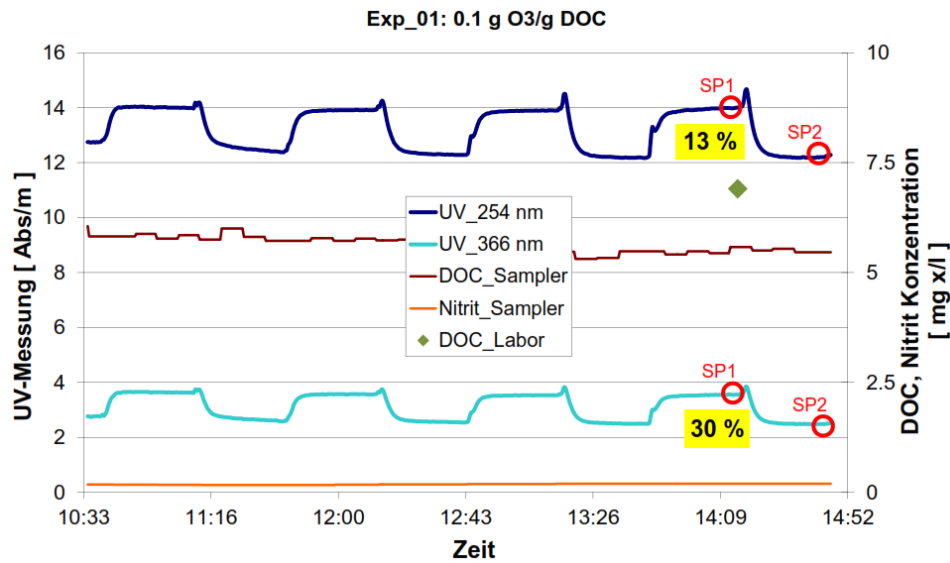


Abb. 13: Absorbanzmessung mit einer Sigrist-Messzelle im 30 Minuten Takt Zu- (SP1) und Ablauf (SP2) der Ozonungsanlage bei einer Ozondosis von 0.1 (\pm 0.2) g O₃/g DOC (mit Nitritkompensation). Die hier dargestellten DOC-Werte „DOC_Sampler“ liegen ca 2 mg/l zu tief. Für die Berechnungen wurde der im Labor gemessene Wert „DOC_Labor“ verwendet.

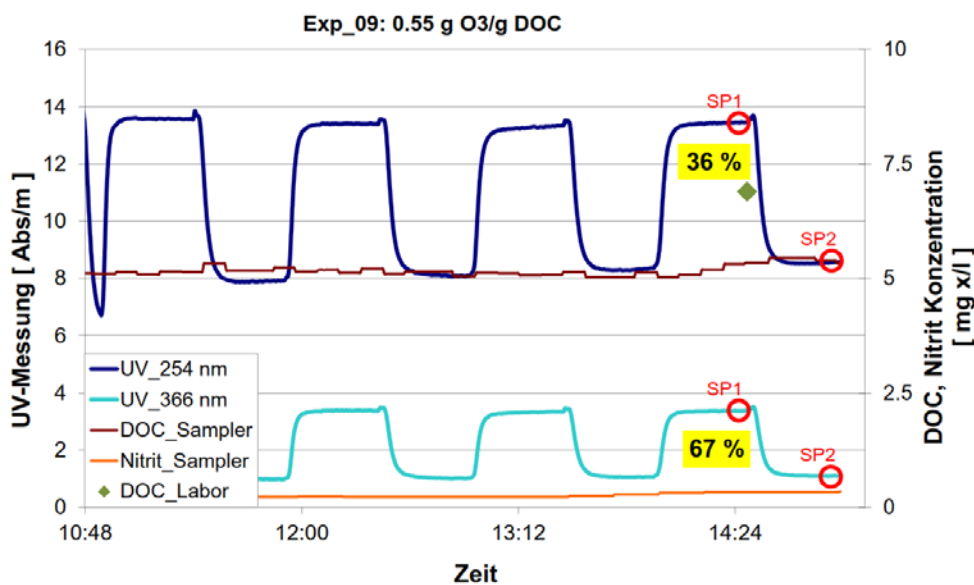


Abb. 14: Absorbanzmessung mit einer Sigrist-Messzelle im 30 Minuten Takt von Zu- (SP1) und Ablauf (SP2) der Ozonungsanlage bei einer Ozondosis von 0.55 (\pm 0.1)g O₃/g DOC (mit Nitritkompensation). Die hier dargestellten DOC-Werte „DOC_Sampler“ liegen ca 2 mg/l zu tief. Für die Berechnungen wurde der im Labor gemessene Wert „DOC_Labor“ verwendet.

Nach der Einstellung einer neuen Ozondosis wurden drei Zyklen (Dauer 3 h) abgewartet und erst im vierten Zyklus jeweils kurz vor dem Umschalten der Zu- bzw. Ablaufmessung Stichproben des Zulaufes (SP1) und des Ablaufes (SP2) genommen und im Labor analysiert. In *Tab. 2* sind die Laborwerte für DOC und Nitrit sowie die Absorbanzabnahme und die berechneten Ozonkonzentrationen der jeweiligen Dosierungen aufgelistet. Der Einfluss des Nitrits auf die Absorbanzabnahme und die Spurenstoffelimination werden in *Kapitel 2.5.2* diskutiert. In den darauf folgenden Kapiteln sind die Resultate jeweils mit den Ozondosen nach „*Formel 3: Ozondosis mit Nitritkompensation*“ (*Kapitel 2.5*) dargestellt.

Tab. 2: Laborwerte der Proben sowie die ausgewertete Absorbanzabnahme und berechnete Ozondosierung mit und ohne Nitritkompensation. (*gemäss Formel 2, **gemäss Formel 3)

Versuchs- name				Ozondosis		Absorbanzabnahme	
	DOC	SP1: Nitrit	SP2: Nitrit	ohne NO2 komp.*	mit NO2 komp.**	254 nm	366 nm
	[mg DOC/l]	[mg NO2-N/l]	[mg NO2-N/l]	[g O3/g DOC]	[g O3/g DOC]	[%]	[%]
OD 1	6.9	0.27	0.19	0.13	0.09	13	30
OD 2	7.7	0.89	0.54	0.23	0.07	15	31
OD 3	7.0	0.12	0.01	0.31	0.26	32	65
OD 4	6.8	0.68	0.01	0.92	0.58	39	69
OD 5	6.9	0.57	0.01	0.83	0.55	36	67
OD 6	8.5	0.64	0.02	1.11	0.86	47	72

2.2.3 Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme

In *Abb. 15* ist die Absorbanzabnahme sowie die Elimination ausgewählter Spurenstoffe bei verschiedenen Ozondosierungen aufgezeigt. Die Fehlerbalken zeigen die Messunsicherheiten der Spurenanalytik. Sie wurden mit den Werten der relativen Wiederfindung oder, falls nicht vorhanden, mit +/-20% berücksichtigt. Unsicherheiten bezüglich der berechneten Ozondosis sind in der *Bildlegende von Abb. 15* dargestellt.

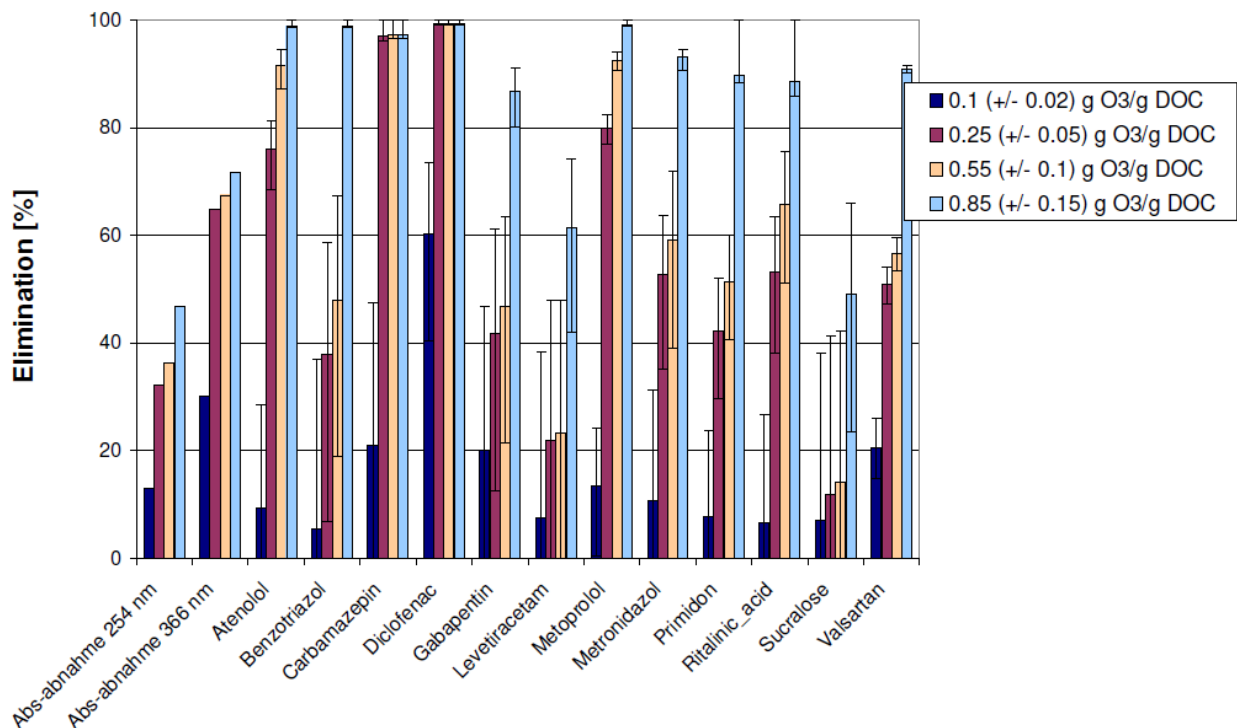


Abb. 15: Absorbanzabnahme und Spurenstoffelimination bei unterschiedlichen Ozondosen (mit Nitritkompensation)

In *Abb. 16* und *Abb. 17* ist die Korrelation zwischen Spurenstoffelimination unterschiedlicher Spurenstoffe und der relativen Absorbanzabnahme bei 254 resp. 366 nm dargestellt. In *Kapitel 3.2* wird näher auf die Korrelation eingegangen.

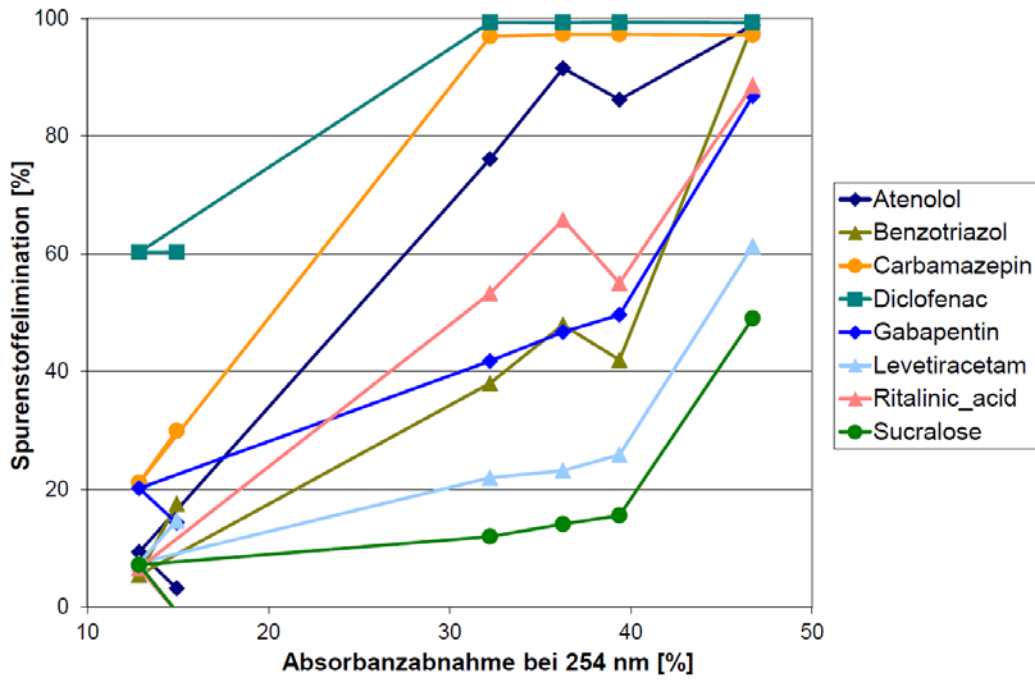


Abb. 16: Korrelation zwischen der Spurenstoffelimination und der Absorbanzabnahme bei 254 nm.

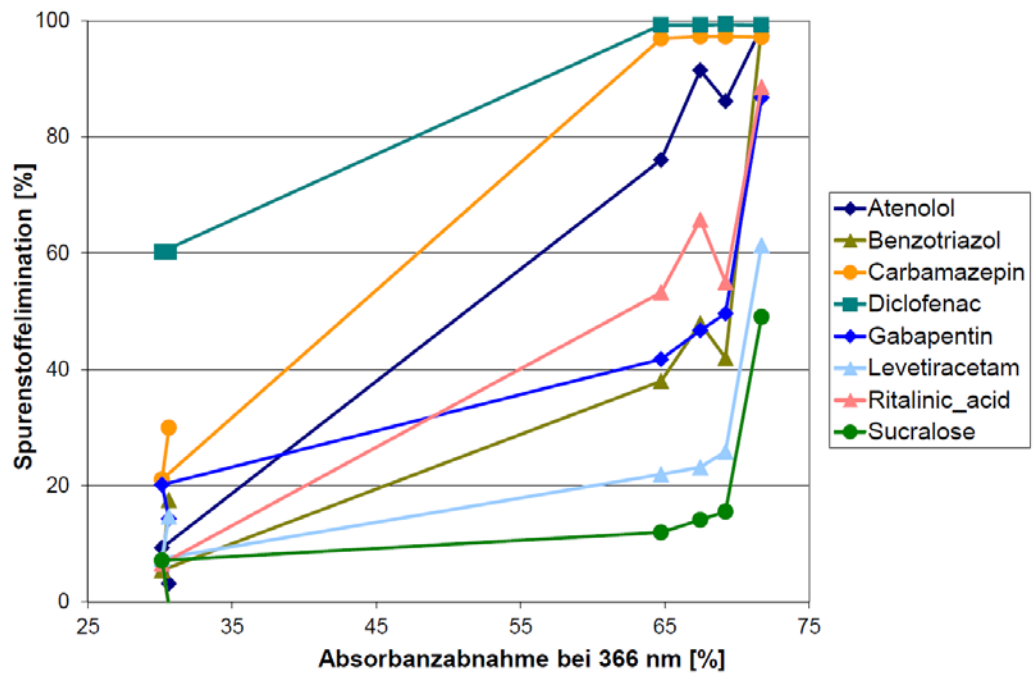


Abb. 17: Korrelation zwischen der Spurenstoffelimination und der Absorbanzabnahme bei 366 nm.

2.3 Pilotversuch, konstante O₃-Konzentration - Evaluation der verschiedenen Messtechniken

2.3.1 Versuchsdurchführung Experiment (III)

Der Versuchsaufbau für dieses Experiment bleibt weitgehend derselbe wie bei Experiment (II). Es wird allerdings mit einer zweiten Sigrist Messzelle gearbeitet, so dass der Zulauf und Ablauf konstant gemessen werden können und nicht zwischen den Messstellen hin und her geschaltet werden muss. Ausserdem wird den Messzellen neu nur noch ein Filter mit der Porengrösse von 20 µm vorgeschaltet.

Die Einstellungen zur Ozondosierung werden über einen längeren Zeitraum konstant gehalten. Mittels visueller und statistischer Auswertung in Excel werden die Schwankungen und Unsicherheiten der einzelnen Messungen evaluiert. Daneben wurde ein detailliertes Wartungsprotokoll geführt, welches auch die kontinuierliche Verschmutzung der Messzelle und der Filter aufzeigt (*siehe Anhang 8.6*).

Im Folgenden sind die verschiedenen Messtechniken beschrieben welche zur Onlineüberwachung der Pilotanlage verwendet wurden.

UV-Messung: Color Plus (Sigrist-Photometer AG)

Bei einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm wird die UV-Absorption gemessen und als Absorbanz/m (=Extinktion) ausgegeben. Die PVC-Durchfluss-Messzelle wird mit zwei Lichtstrahlen durchquert, wobei bei einem Strahl ein zusätzliches Kompensationsglas eingesetzt ist. Dieses Glas dient zur Kompensation der Verschmutzung des Lampen- und Detektorglases. Eine Verschmutzungskompensation von bis zu 40 % ist maximal möglich, danach muss die Messzelle gereinigt werden. Zusätzlich zur Verschmutzungskompensation ist eine Trübungskompensation anhand der Absorbanzmessung bei 700 nm möglich, welche jedoch erst im Experiment (IV) miteinbezogen wird.

DOC: TOC Analyzer (Shimadzu)

Die Probe wird in einem Trägergas (Reinluft oder Sauerstoff) mit einer Flussrate von 150 ml/min durch das Verbrennungsrohr geleitet. Im Verbrennungsrohr wird der Kohlenstoff durch eine katalytische Verbrennung bei 680 °C zu CO₂ oxidiert. Anschliessend strömt das Trägergas mit dem Verbrennungsprodukt durch einen Entfeuchter zur Messzelle, wo der CO₂-Gehalt mittels eines nicht-dispersiven Infrarotdetektors (NDIR) detektiert wird. Aus dem resultierenden analogen Messsignal lässt sich aus Proportionalitätsgründen der totale Kohlenstoff der Probe ermitteln. Durch unterschiedliche Probenaufbereitungssysteme lassen sich der anorganische Kohlenstoff sowie der gelöste organische Kohlenstoff (DOC-Gehalt) ermitteln. Da das Gerät den TOC (total organic carbon) misst, ist die Vorfiltration mit 0.5 µm bzw. die Abtrennung des partikulären Anteils zur Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffes erforderlich.

Im Zusammenhang mit dem Betrieb einer Ozonungsanlage interessiert der DOC-Gehalt des Abwassers, da Ozon mit vielen gelösten organischen Stoffen reagiert. Mikroverunreinigungen bilden einen Teil des im Abwasser vorkommenden DOC, allerdings lässt sich über die DOC Konzentration keine Aussage über die Spurenstoffe machen. Je

höher der DOC, umso mehr Ozon wird benötigt, um dieselbe Eliminationsleistung zu erzielen. Aus diesem Grund kann die DOC-Fracht unter anderem zur Steuerung der Ozondosierung verwendet werden.

Nitrit: Nitrit Analyzer (Endress + Hauser)

Der Nitrit-Analyzer vom Typ 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 filtriert und alle 14 min photometrisch gemessen. Das Gerät verfügt über einen Referenzstrahl zur Trübungs- und Verschmutzungskompensation.

Nitrit oxidiert mit Ozon sehr schnell zu Nitrat. Somit steht auch das Nitrit in Konkurrenz zu den Spurenstoffen und erniedrigt die tatsächlich zur Oxidation des DOC erforderliche Ozondosis. Mit zunehmender Nitritkonzentration im biologisch gereinigten Abwasser muss daher mehr Ozon dosiert werden, um die gleiche Spurenstoffeliminationsleistung zu erreichen wie bei nitritfreiem Abwasser. Bei einer Ozonungsanlage, die über den DOC-Gehalt gesteuert wird, müsste also zusätzlich die Nitritkonzentration gemessen werden, um den Ozonverbrauch für die Nitrit Oxidation zu kompensieren. In *Kapitel 2.5.1* wird die Berechnung der Ozondosierung mit und ohne Berücksichtigung der Nitritkonzentration beschrieben.

UV-Messung: S::can-Sonde

Die S::can-Sonde ist ein UV-VIS Spektrometer und misst den gesamten Wellenbereich von 220-720 nm. Die Trübung des Abwassers wird durch die Messung einzelner Wellenlängen geräteintern mathematisch kompensiert. Im Versuch wurden die trübungskompensierten UV-Messungen bei 254 nm und 366 nm gemessen (die Kompensationsparameter sind unbekannt). Zusätzlich wurde noch die unkompensierte UV-Messung, das heisst ohne Kompensation, bei 254 nm aufgezeichnet (im Folgenden als S::can total 254nm bezeichnet). Es wurde nur mit einer S::can-Sonde im Zulauf zur Ozonung gearbeitet. Deshalb sind keine Werte zur Absorbanzabnahme gemäss der S::can-Sonde oder Wartungsunterschiede zwischen der S::can-Sonde im Zu- resp. im Ablauf vorhanden.

2.3.2 Schwankungen der Zulaufgrössen und deren Auswirkung auf die Absorbanzabnahme

Insgesamt wurden über zwei Monate zwei Sigris-Messzellen parallel betrieben. *Abb. 18* zeigt die Daten dieser Messzellen (Zulauf und Ablauf bei 254 und 366 nm) einer üblichen Messwoche. Zusätzlich sind die Werte der S::can-Sonde im Zulauf eingetragen, ebenfalls bei 254 und 366 nm. Diese Werte wurden geräteintern trübungskompensiert (die Berechnung ist nicht bekannt). Die Messreihe „SCAN_total_254nm“ zeigt zum Vergleich die nicht kompensierten Daten der S::can-Sonde bei 254 nm.

Die Messungen zeigen vergleichsweise stabile Werte über die gesamte Woche. Die grösste Störung der Messsignale tritt am vierten Tag (1) auf und ist auf einen Unterbruch des Zulaufs zurückzuführen.

Bei der Betrachtung der beiden Absorbanzmessungen im Ablauf fallen verschiedene Punkte auf:

- Es gibt immer wieder kurze, unregelmässige Peaks (2), die vermutlich auf die Verschmutzung, resp. Verschmutzungskompensation zurückzuführen sind. Als Gegenmassnahme empfiehlt sich eine Reinigung schon bei 10-20 % Verschmutzung.
- Die Werte innerhalb des zweiten Tages liegen, wegen der geringeren Ozonzufuhr, konstant höher als sonst (3), und nähern sich sowohl zu Beginn als auch am Ende dieser Sequenz an die Messsignale des Zulaufs an (4), da der Ozonreaktor zu der Zeit ausser Betrieb genommen wurde, um die Messungen der beiden Messzellen miteinander zu vergleichen.
- Bei einer genaueren Betrachtung fällt zusätzlich noch auf, dass die Ablaufsignale im Laufe der Woche an Feinheit verlieren (stärkeres Rauschen des Signals → Strichdicke nimmt zu). Die Messzelle wird mit der Zeit durch Ablagerungen und den Biofilm verschmutzt. Diese Verschmutzungen sowie lokale Ablösungen des Biofilms beeinflussen die Verschmutzungskompensation und führen zu einem stärkeren Rauschen des Signals.

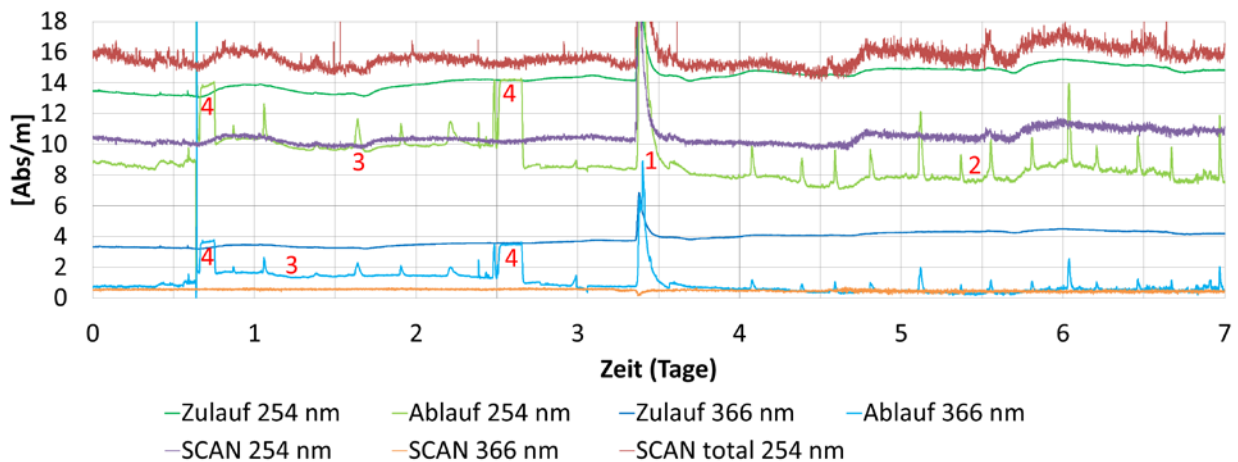


Abb. 18: Messresultate der Woche vom 02. bis 08.04.2012. Die Zu- und Ablaufwerte sind mit den beiden Sigrist Messzellen gemessen. Zum Vergleich sind hier auch die entsprechenden Messungen der SCAN-Sonde im Zulauf zur Pilotanlage abgebildet.

In *Abb. 19* (gleiche Periode wie *Abb. 23*) lassen sich die oben diskutierten Zusammenhänge bzw. das Verhalten der Messsignale des Ablaufes anhand der Ganglinien der Absorbanzabnahme und der Ozondosis ebenfalls feststellen. Beim DOC kommt es gegen Ende des ersten Tages zu einer sprunghaften Konzentrationserhöhung (5), was auf den Filterwechsel (0.5 μm) zurückzuführen ist. Die verbesserte Filterleistung infolge des wachsenden Filterkuchens, führt zu einer tieferen DOC-Messung.

Die Nitritkonzentration verdoppelt sich im Laufe des sechsten Tages (6). Die Ozondosis verändert sich während des ersten und dritten Tages zweimal abrupt (5, 7), weil der Ozonreaktor kurz ausser Betrieb genommen wurde. Mit Ausnahme der Nitritkonzentration sind die Werte der letzten drei Tage ziemlich konstant. Die Absorbanzabnahme weist ca. 90% bei 366 und ca. 50% bei 254 nm auf. Die DOC-Konzentration stellt sich ungefähr bei 7.5 mg DOC/l ein und die berechnete Ozondosis (mit Nitritkompensation) beträgt ca. 0.5 mg O_3 /mg DOC. Aufgrund betrieblicher Bedingungen nahm der Durchfluss durch die Anlage während den letzten Tagen unkontrolliert ab und führte real zu einer Zunahme der

Ozondosis, was man an der steigenden Absorbanzabnahme sieht. Die in *Abb. 19* dargestellte Ozondosis wurde mit einem konstanten Durchfluss berechnet und hat demnach eine gegeläufige Tendenz, aufgrund der zunehmenden Nitritkonzentration.

Die verschiedenen Einflussgrößen und deren Auswirkung auf die Absorbanzmessung werden in *Kapitel 3.3* diskutiert.

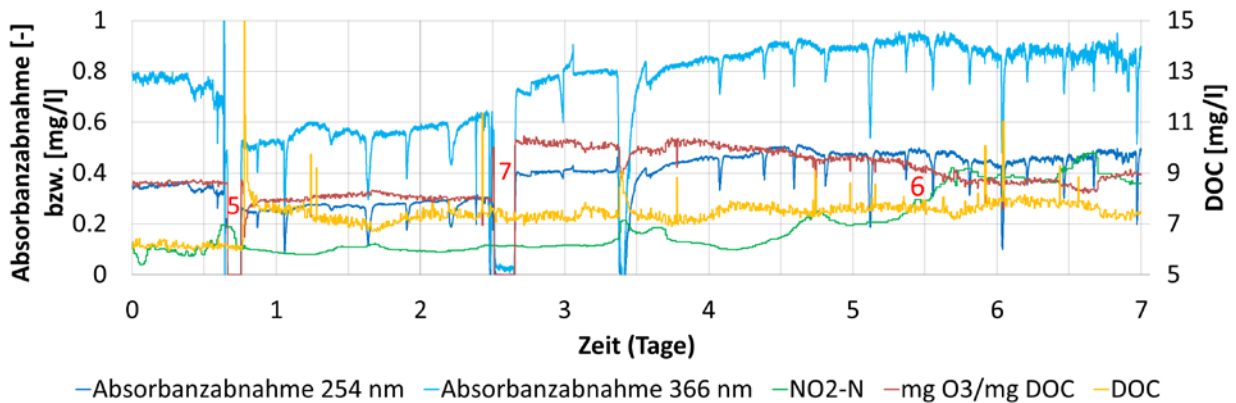


Abb. 19: DOC und Nitrit Messwerte sowie die berechnete Absorbanzabnahme bei 254 nm und 366 nm und die abgeschätzte Ozondosis aus derselben Messwoche wie in *Abb. 18* (02. - 08.04.2012).

2.4 Pilotversuch; Mess- und Filtertests inkl. 700 nm Kompensation

2.4.1 Versuchsdurchführung Experiment (IV)

Versuchsaufbau für Filtertests

Die hier durchgeführten Tests sollen Aufschluss darüber geben, wie die Wartungsarbeiten bezüglich Filterwechsel und Messzellenreinigung minimiert werden können. Ausserdem soll evaluiert werden, ob mittels Trübungskompensation anhand der Absorbanz bei 700 nm eine verbesserte Messgenauigkeit und Stabilität erreicht werden kann.

Hierfür wurde die Ozonungsanlage abgebaut und die beiden Messzellen an den Stapelbehälter (Ablauf NKB) angeschlossen. Die beiden Sigris-Messzellen (S1 und S2) können so simultan mit demselben Abwasser beschickt und miteinander verglichen werden.

Bei den Versuchen wurden unterschiedliche Filtergrößen eingesetzt, um die Auswirkung der Verschmutzung in der Messzelle zu beobachten. Folgende drei Versuche wurden durchgeführt:

- V1: Beide Messzellen S1 und S2 werden ohne Filtration betrieben
- V2: Messzelle S1 wird ohne Filter und S2 mit einem 20 µm Filter betrieben
- V3: Messzelle S1 wird mit einem 5 µm Filter und S2 mit einem 20 µm Filter betrieben

2.4.2 Filtergrösse vs. Verschmutzung der Sigris-Messzelle

Während der Versuche 1 und 2 wies die Pilotkläranlage im Ablauf des NKB einen erhöhten Suspensaabtrieb auf. Dies hat zur Folge, dass die Verschmutzung wie auch die Verstopfung der Filter deutlich schneller erfolgte. Die Werte für Verschmutzung und Durchfluss durch die Messzelle sind im Logbuch zum Experiment (IV) im *Anhang 8.5* dargestellt.

In *Abb. 20* ist die Absorbanz bei 254 nm im Verlauf von Versuch V1 dargestellt. Die beiden Messzellen S1 und S2 wurden dabei ohne Filter betrieben. Im Zulauf zu den Messzellen ist ein Nadelventil zur Durchflussregulierung angebracht. Dieses verstopfte mit der Zeit und führte zu einer Verminderung des Durchflusses von 0.8 l/min auf 0.3 l/min in drei Tagen. Leider ist nicht bekannt, wie schnell der Durchfluss abgenommen hat. Nach zwei Tagen bricht jedoch das Messsignal beider Messzellen ab, was eine Folge der Überschreitung der Verschmutzung von 40 % ist. Die Messungen der Messzellen S1 und S2 sind ansonsten sehr ähnlich. Das Rauschen des Messsignals ist durch die Schwebstoffe zu erklären, da diese eine Störung des Messsignals verursachen (± 0.25 Abs/m).

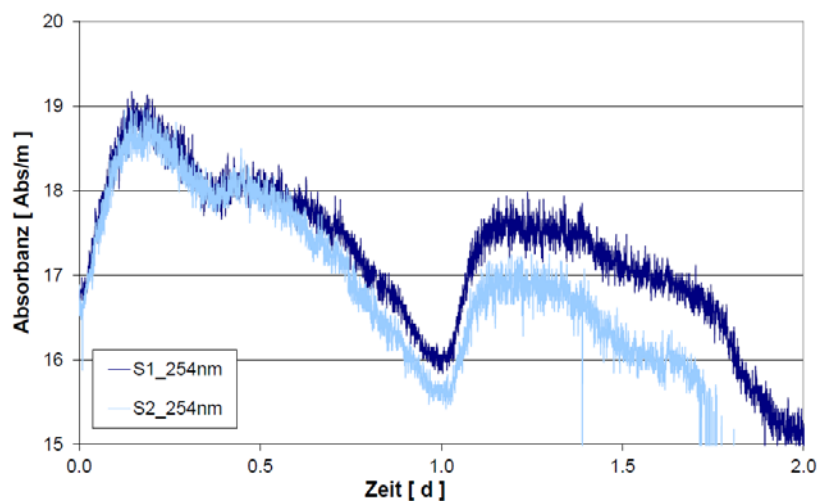


Abb. 20: Versuch 1: Beide Messzellen ohne Filter; Online Messungen der Absorbanz bei 254 nm der beiden Sigris-Messzellen S1 und S2.

Abb. 21 zeigt den Verlauf der Absorbanzmessung bei 254 nm für die beiden Sigris-Messzellen (S1 und S2) wobei S1 ohne Filter und S2 mit einem 20 μm Filter betrieben wurde. Hier wurden der Durchfluss und die Verschmutzung häufiger kontrolliert. Insbesondere für die Verschmutzung bei S1 (ohne Filter) hatte die frühzeitige Anpassung des Durchflusses auf 0.8 l/min am zweiten Tag einen reinigenden Effekt, welches die Verschmutzung der Messzelle verzögerte. Die beiden Signale weisen unterschiedliche Tagesgänge, wie auch einen Unterschied der Absorbanz von ca. 3 – 6 Abs/m, auf. Nach drei Tagen waren grosse Schwankungen der Verschmutzung zu beobachten was zu einem Rauschen auf dem Messsignal führte, so dass die Messzellen gereinigt werden mussten.

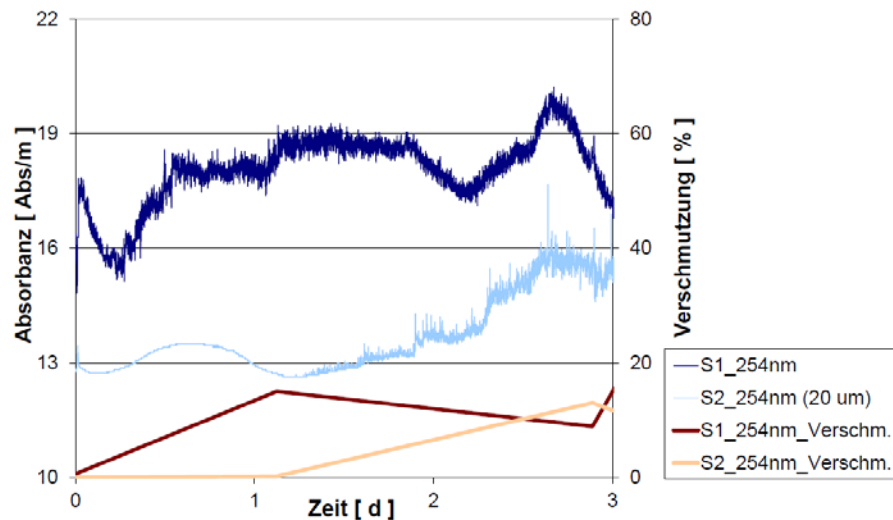


Abb. 21: Versuch 2: S1 ohne Filter S2 mit einem 20 µm Filter; Online Messungen der Absorbanz bei 254 nm der beiden Sigrist-Messzellen S1 und S2 sowie die manuell abgelesenen Werte der Verschmutzung der Messzellen.

In einem dritten Versuch wurden beide Messzellen mit einem Filter betrieben. S1 mit einem 5 µm Filter und S2 mit einem 20 µm Filter. In *Abb. 22* sind die Messresultate über 20 Tage aufgezeichnet. Nach 20 Tagen werden die Messsignale beider Messzellen ungenau, wobei insbesondere S2 den Verschmutzungsgrad von 40% deutlich überschreitet und demnach kein korrektes Signal mehr liefert. Bei S1 konnte mit einer Durchflusserhöhung die Verschmutzung kurzfristig wieder vermindert werden. Als die Zellen nach 30 Tagen gereinigt wurden war eine enorme Ablagerung von Schlamm, insbesondere bei S2 zu beobachten. Nach 14 Tagen Betrieb weichen die beiden Messsignale voneinander erneut ab, wobei sie nach wie vor demselben Tagesgang folgen. Beide Filter waren nach 30 Tagen noch nicht verstopft. Die Messzellen mussten also nicht aufgrund der Filter sondern wiederum aufgrund der Verschmutzung gewartet werden.

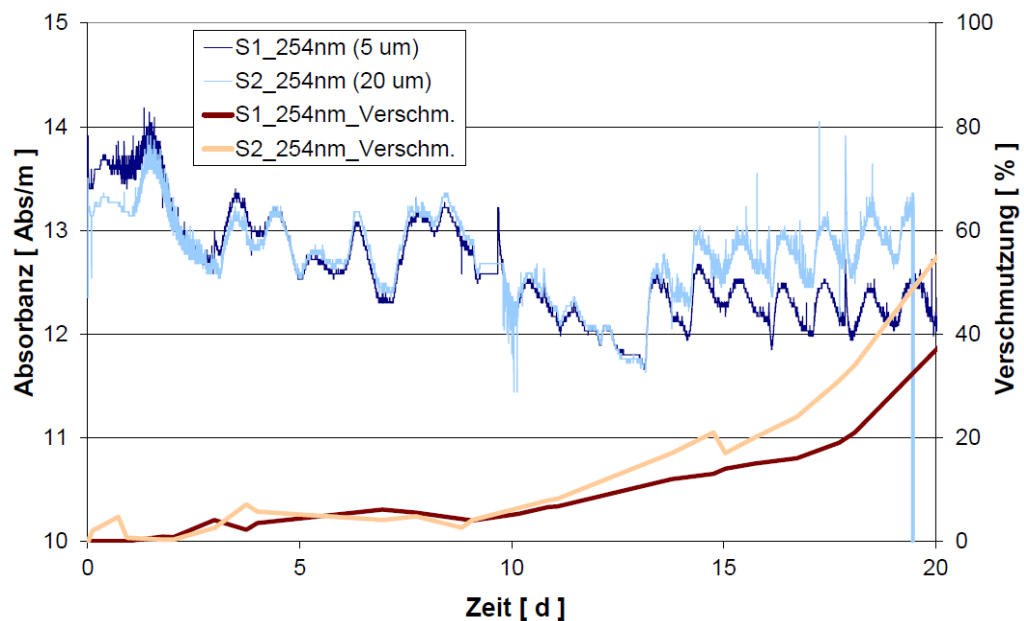


Abb. 22: Versuch 3: S1 mit einem 5 µm Filter und S2 mit einem 20 µm Filter; Online Messungen der Absorbanz bei 254 nm der beiden Messzellen S1 und S2 sowie die manuell abgelesenen Werte der Verschmutzung der Messzellen. Der Durchfluss durch die Messzelle lag im Durchschnitt bei 0.8 l/min und nie unter 0.6 l/min.

Im vierten Versuch (siehe Abb. 23) wurden beide Messzellen S1 und S2 mit einem 50 µm Filter betrieben und wie bei den bisherigen Versuchen die Verschmutzung manuell abgelesen. Ab sieben Tagen beginnen die beiden Messzellen abweichende Werte zu liefern während die Verschmutzung der beiden Messzellen noch <5 % liegen. Nach rund 9 Tagen überschreiten beide Messzellen 10 % Verschmutzung und es ist eine deutliche Abnahme der Absorbanz bei 254 nm zu beobachten, welche nach der Reinigung der Messzellen nicht mehr sichtbar war. Mit andern Worten sollte, beim Betrieb mit einem 50 µm Filter, die Messzelle schon bei einer Verschmutzung von 10 % gereinigt werden um grössere Messunsicherheiten zu vermeiden. Allgemein kann davon ausgegangen werden dass nach ca. 7 Tagen eine Reinigung stattfinden muss. Dies trifft nur auf den Zulauf zu Ozonung zu, da Erfahrungsgemäss die Verschmutzung im Ablauf der Ozonung schneller voranschreitet, wird das Reinigungsintervall eher zweimal wöchentlich sein.

Der Einfluss der Porengrösse auf die Verschmutzung der Messzelle und die Absorbanzmessung werden in Kapitel 3.3.2 diskutiert.

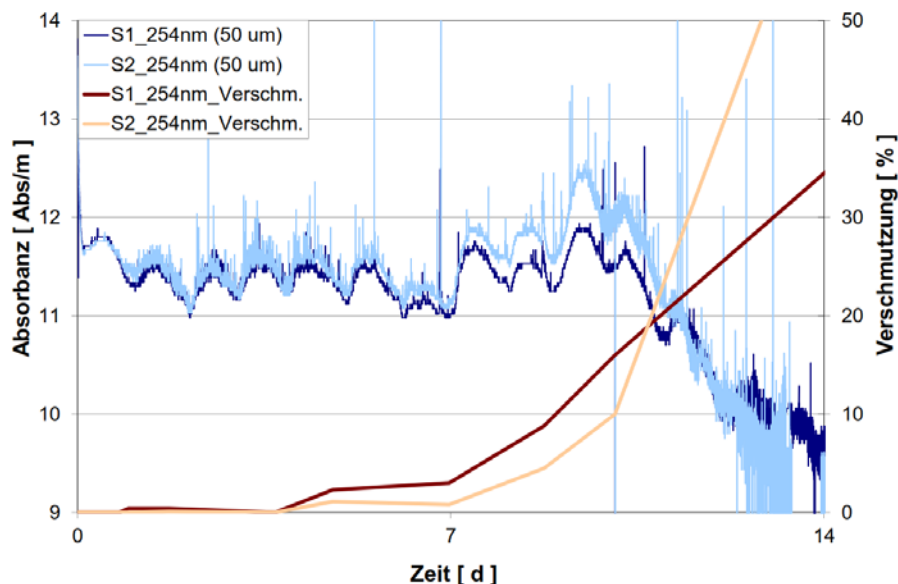


Abb. 23: Versuch 4: S1 und S2 mit einem 50 µm Filter; Online Messungen der Absorbanz bei 254 nm der beiden Messzellen S1 und S2 sowie die manuell abgelesenen Werte der Verschmutzung der Messzellen. Der Durchfluss durch die Messzelle lag im Durchschnitt bei 0.8 l/min und nie unter 0.6 l/min

2.4.3 Trübungskompensation bei 700 nm

Die Messung bei 700 nm zeichnet die Trübung des Abwassers auf. Ein möglicher Ansatz um den Trübungsschwankungen im Ablauf der Kläranlage zu begegnen und damit ein stabileres Signal bei der 254 nm-Messung zu erreichen, ist die Trübung anhand einer einfachen Formel (Formel 1) zu kompensieren.

Formel 1: Formel der trübungskompensierten Absorbanz

$$ABS_{254nm, kompensiert} = ABS_{254nm} - a * ABS_{700nm}$$

In Abb. 24 sind die Absorbanzmessungen bei 700 nm aus Versuch 2 dargestellt. Das Signal von Sigrüst-Messzelle S1 entspricht der unfiltrierten und das Signal von Sigrüst-Messzelle S2 der filtrierten (20 µm) Abwasserprobe. Auffällig ist dabei, dass die beiden Kurven nicht

einem einheitlichen Muster (Tagesgang) folgen, sondern unabhängig voneinander verlaufen. Anders als in *Abb. 22* wo die beiden Signale zwar nicht immer die identischen Werte angeben, aber dennoch demselben Muster folgen.

Der Faktor \hat{a} (*Formel 1*) kann graphisch ermittelt werden. In *Anhang 8.5* sind die Grafiken für die korrigierten Absorbanzwerte bei 254 nm und 366 nm dargestellt mit a -Werten zwischen 1 bis 4. In *Abb. 25* sind die trübungs-kompensierten Werte für S1 und S2 mit dem Faktor $a=3$ für die Absorbanzmessungen bei 254 nm dargestellt. Die hier kompensiert dargestellten Werte entsprechen den Roh-Messungen, die in *Abb. 21* dargestellt sind. Mit der Trübungs-kompensation wird ein sehr ähnlicher Tagesverlauf der beiden Messungen mit und ohne Filter erzielt. Soll die Sigrist-Messzelle also ohne Filter eingesetzt werden, so empfiehlt sich eine kurze Studie mit Filter zur Bestimmung des Kompensationsfaktors \hat{a} . In *Kapitel 3.3.2, „Trübung 700nm“*, wird auf die Anwendung der Trübungs-kompensation näher eingegangen.

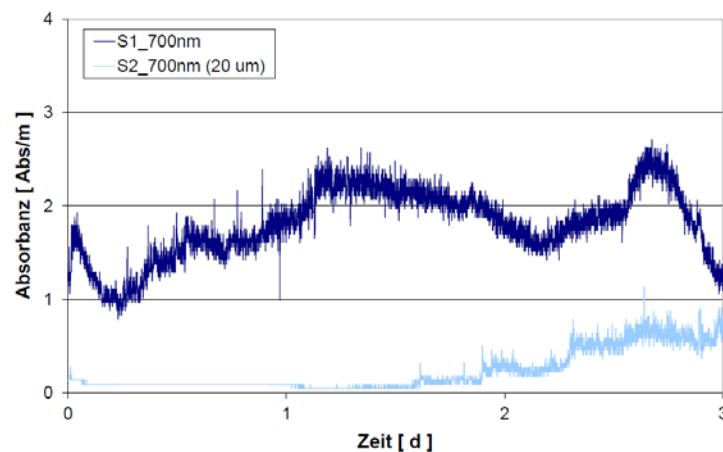


Abb. 24: Versuch 2 mit Sigrist-Messzelle 1 (S1) ohne Filter und S2 mit einem 20 μm Filter; Online Messungen der Absorbanz bei 700 nm der beiden Messzellen S1 und S2.

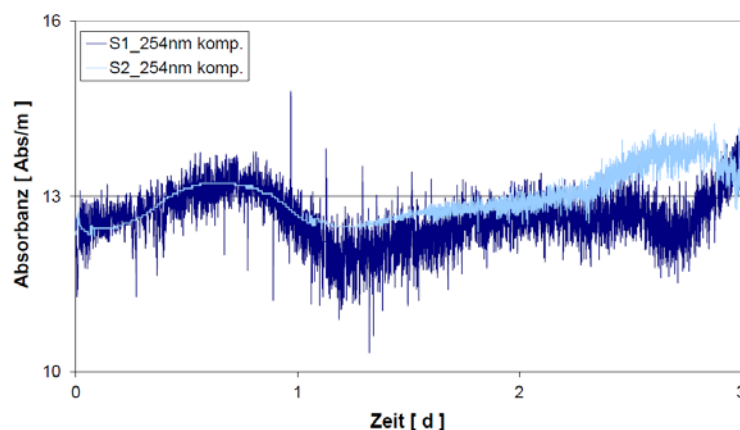


Abb. 25: Versuch 2 mit Sigrist-Messzelle 1 (S1) ohne Filter S2 mit einem 20 μm Filter; Kompensierte Absorbanzmessung bei 254 nm mit einer Trübungs-kompensation ($a=3$) der beiden Messzellen S1 und S2 (Vergleich mit Verlauf der Absorbanz ohne Kompensation in *Abb. 23*).

2.5 Ozonung / Absorbanz: Einfluss durch Nitrit und Nitrat

Ozon oxidiert Nitrit sehr schnell zu Nitrat. Eine hohe Nitritkonzentration zehrt somit viel Ozon, welches damit nicht mehr zur Oxidation von organischen (Spuren-)Stoffen zur Verfügung steht. Demnach sollte die berechnete Ozondosis mit Nitritkompensation erfolgen.

Nitrit wird mit der Absorbanzmessung nicht direkt erfasst (geringe bis keine Absorption, siehe Kapitel 2.5.2). Es hat aber einen indirekten Einfluss auf die Absorbanzabnahme: Durch die Ozonzehrung mit Nitrit steht weniger Ozon für die Reaktion mit organischen (absorbierenden) Stoffen zur Verfügung und die Absorbanzabnahme wird dementsprechend verringert.

2.5.1 Ozondosis: Berechnung mit und ohne Nitritkompensation

Um die Ozondosis (OD [g O₃/g DOC]) zu berechnen, müssen die DOC- und Ozonfrachten bekannt sein. Die DOC Konzentrationen (C_{DOC}) wurden jeweils im Labor gemessen und der Durchfluss der Pilotanlage (Q_W) wurde mittels Auslitern bestimmt. Die Ozonkonzentration der Luft wurde in der Zuluft (C_{O₃,Zu}) und in der Abluft (C_{O₃,Ab}) mithilfe eines BMT-Ozonmessgeräts gemessen. Der Luftstrom (Q_{Luft}) betrug während allen Experimenten 2.5 l/min. Neben dem DOC wurden für die Proben im Zu- und Ablauf die Nitrit Konzentrationen gemessen (C_{NO₂-N,Zu}, C_{NO₂-N,Ab}). Die Berechnung der Ozondosis (OD) kann mit und ohne Nitritkompensation gemäss *Formel 2* und *Formel 3* erfolgen. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss von Nitrit auf die Absorbanzabnahme ersichtlich und in *Kapitel 3.3.1* näher erläutert.

Formel 2: 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 _{ohne Nitrit} :	Ozondosis ohne Nitritkompensation [g O ₃ /g DOC]
C _{O₃,Zu} :	Ozonkonzentration in der Zuluft [g O ₃ /Nm ³]
C _{O₃,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_{NO₂-N,Zu} und C_{NO₂-N,Ab} benötigt.

Formel 3: 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_{mit Nitrit}: Ozondosis mit Nitritkompensation [g O₃/g DOC]
- C_{O₃,Zu}: Ozonkonzentration in der Zuluft [g O₃/Nm³]
- C_{O₃,Ab}: Ozonkonzentration in der Abluft [g O₃/Nm³]
- Q_{Luft}: Luftstrom [l/min]
- C_{DOC}: DOC-Konzentration im Abwasser [mg DOC/l]
- Q_W: Durchfluss durch die Kolonne [l/min]
- C_{NO₂-N,ZU}: Nitrit Konzentration im Zulauf [mg NO₂-N/l]
- C_{NO₂-N,AB}: Nitrit Konzentration im Ablauf [mg NO₂-N/l]
- f: Ozonverbrauch zur Oxidation von Nitrit: 3.43 g O₃/g NO₂-N

2.5.2 Einfluss von Nitrit und Nitrat auf die Absorbanzmessung

In *Abb. 26* und *Abb. 27* sind die Absorbanzabnahme und die Spurenstoffelimination in Abhängigkeit der Ozondosis ohne (*Formel 2*) und mit Nitritkompensation (*Formel 3*) 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 R²). Somit ist die Absorbanzabnahme bei 254nm repräsentativ für die Ozondosis mit Nitritkompensation.

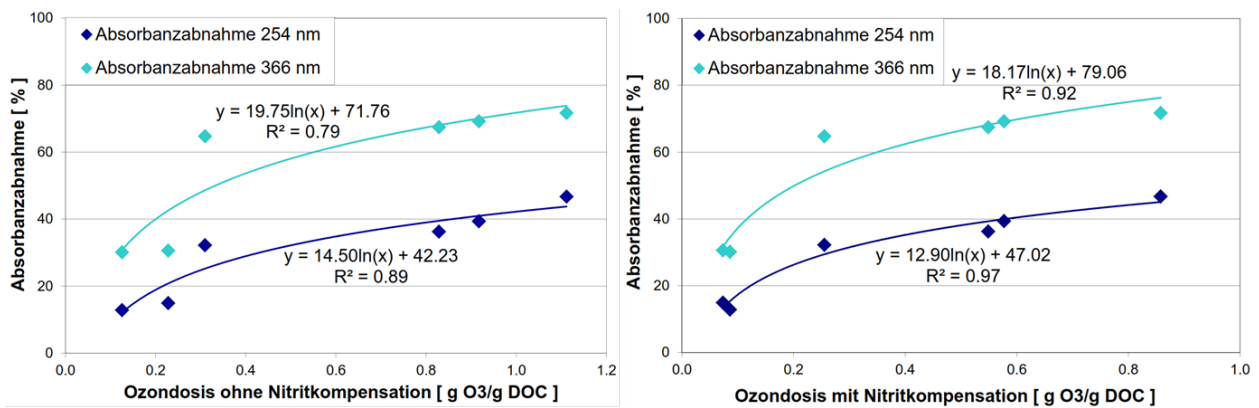


Abb. 26: Korrelation zwischen der Absorbanzabnahme und der Ozondosis ohne und mit Nitritkompensation.

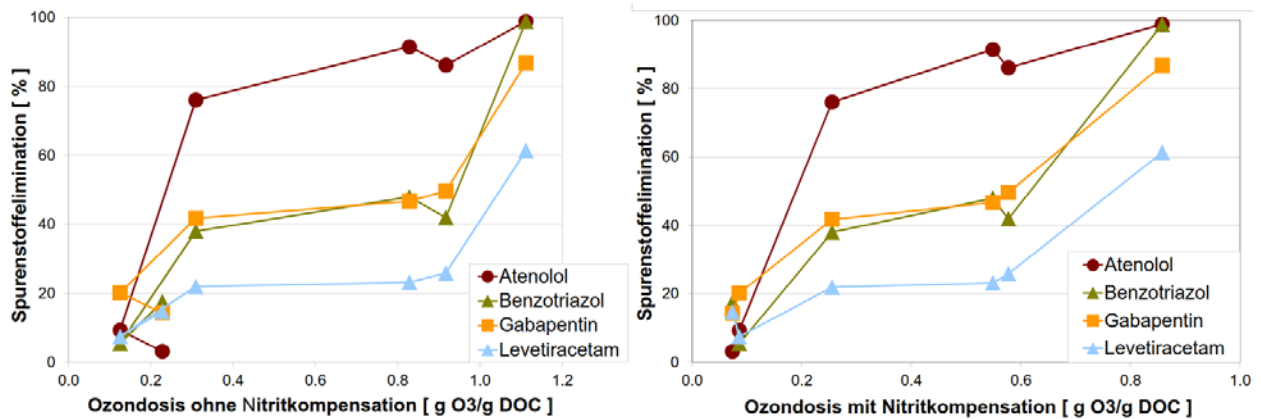


Abb. 27: Korrelation zwischen der Spurenstoffelimination und der Ozondosis ohne und mit Nitritkompensation.

Um den Einfluss von Nitrit und Nitrat auf die Absorbanzmessung zu testen wurden bei unterschiedlichen Konzentrationen UV-VIS-Spektren aufgenommen (Cary Win UV-VIS). In *Abb. 28* ist das Absorbanzspektrum bei 0.6 und 1 mg NO₂-N/l sowie 15 und 20 mg NO₃-N/l in Nanopurwasser aufgezeigt. Diese entsprechen realistischen Ablaufkonzentrationen von biologisch gereinigtem Abwasser mittels Nitrifikation und Denitrifikation. In *Tab. 3* sind die Messwerte mit deren relativen Anteilen an der Gesamtabsoorbanz im Abwasser (Ablauf NKB) aufgezeigt. Erhöhte Nitrit-Konzentrationen > 1 mg NO₂-N/l haben einen Einfluss auf die Absorbanzmessung bei 366 nm. Durch die Oxidation des Nitrits nimmt die Absorbanz bei 366nm um 10 % ab. Nitrat wird durch die Ozonung nicht verändert (nur geringfügig erhöht falls Nitrit zu Nitrat oxidiert wird) und der Anteil an der Gesamtabsoorbanz, welche durch das Nitrat (15 – 20 mg NO₃-N/l) verursacht wird, bleibt für den Zulauf und den Ablauf der Ozonung konstant und liegt für den mittleren Absorbanzwert im Zulauf unter 5 %.

Der Einfluss auf die Absorbanzmessung durch Nitrat und Nitrit kann für die Messung bei 254 nm vernachlässigt werden. Um allerdings eine exakte Aussage zu machen, müssten die Spektren mit einem hochwertigeren Gerät aufgezeichnet werden, um Messfehler, die durch das Messinstrument verursacht werden, zu vermeiden. In *Kapitel 2.5.3* wird ein Aufstockungsversuch mit Nitrat im Abwasser durchgeführt, daraus ist ebenfalls ersichtlich, dass der Einfluss der Nitratkonzentration auf die Absorbanz bei 254 nm einen sehr geringen Einfluss hat.

Tab. 3: Absorbanzmesswerte unterschiedlicher Nitrit- und Nitrat-Konzentrationen in Nanopurwasser relativ zu üblichen Ablaufwerten des NKB der Pilotanlage an der Eawag. Übliche Messwerte bei 254 nm liegen bei 14 Abs/m, und bei 366 nm bei 3.8 Abs/m.

	N- Konzentration	Abs bei 254 nm	Rel.	Abs bei 366 nm	Rel.
	[mg N/l]	[Abs/m]	[%]	[Abs/m]	[%]
Nitrit	0.6	- 0.15	0	0.14	3.7
	1	0.06	0.4	0.39	10.3
Nitrat	15	0.64	4.6	0.06	1.6
	20	0.67	4.8	0.13	3.4

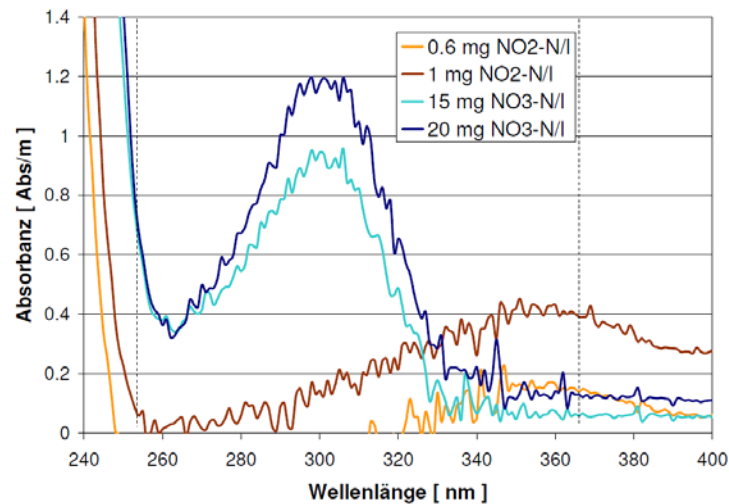


Abb. 28: Spektrums-Aufnahme mit einem UV-VIS Gerät unterschiedlicher Nitrit und Nitrat Konzentrationen in Nanopurwasser

2.5.3 Einflussgrösse Nitrat; Aufstockversuch

Der Einfluss der Nitratkonzentration im Abwasser auf die Absorbanzmessung mit dem ColorPlus von Sigrist wurde mit einem Aufstockversuch getestet. Dazu wurden 400 L Abwasser im Ablauf des NKB in einem Tank gesammelt. Die Abwasserprobe wies einen DOC⁴ von ca. 5.6 mg DOC/l auf. Der Versuchsaufbau bleibt wie in *Kapitel 2.2.1* beschrieben. Es wird allerdings nur eine Sigrist Messzelle eingesetzt und der Stapelbehälter (ca. 20 l) wurde nicht kontinuierlich beschickt sondern nach jedem Experiment entleert und mit der Abwasserprobe aus dem 400 L Tank neu gefüllt. Dem Stapelbehälter wurden unterschiedliche Mengen an Nitrat-Stocklösung zugegeben und so unterschiedliche Nitratkonzentrationen eingestellt. Bei einem Durchfluss in der Messzelle von 0.6 l/min dauerte es 20 Minuten, bis sich ein stabiles Messsignal eingestellt hatte. Nach dieser Durchlaufzeit wurden die Werte der Sigrist-Messzelle abgelesen und im Ablauf der Messzelle eine Probe entnommen. Diese Probe wurde mit einem 0.45 µm Filter filtriert und mit einem Dr. Lange Test (5-35 mg NO₃-N/l) analysiert. Durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen an Stocklösung ergaben sich folgende Nitratkonzentrationen: 3.7, 17.9, 19.2, 26.1, 30.0 und 54.4 mg NO₃-N/l.

Die Aufstockung mit Nitrat bewirkt einen geringen Anstieg der Absorbanz bei 254 nm (Abb. 30). Bei 366 nm und 700 nm sind sehr geringe Unterschiede in die entgegengesetzte Richtung erkennbar. Grund dafür ist vermutlich die Verdünnung durch die Aufstocklösung. Demnach könnte die Absorbanzzunahme bei 254 nm leicht höher ausfallen als im Folgenden dargestellt.

⁴ Das DOC Messgerät hatte während dem Versuch Probleme; der hier aufgeführte Wert bezieht sich auf eine Probe vom Vortag welche im Labor gemessen wurde.

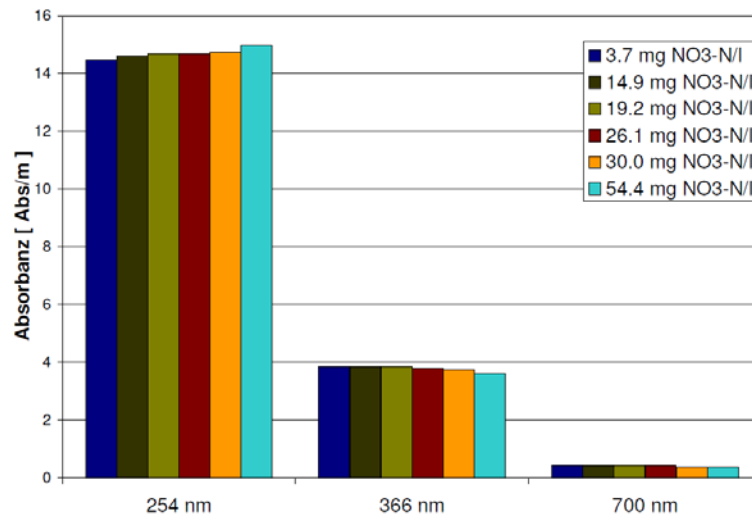


Abb. 29: Gemessene Absorbanzen mit dem Color Plus von Sigrist bei unterschiedlichen Aufstockungen mit einer Nitratlösung.

In *Abb. 30* ist die Absorbanz-Zunahme bei 254 nm im Verhältnis zur Nitrat aufstockung aufgezeigt. Dabei wurde die Abwasserprobe (3.7 mg NO₃-N/l; 14.46 Abs/m) ohne Zugabe von Nitratstocklösung als Nullwert genommen und die Unterschiede in Bezug auf die Absorbanz und Nitratkonzentration ausgewertet. Es ist eine deutliche Korrelation zwischen der Nitratkonzentration und der Absorbanz bei 254 nm zu erkennen. Die Zunahme der Absorbanz nach diesen Messungen liegt bei rund 0.01 Abs/m pro g N/m³. Geht man im Ablauf der ARA von einer maximalen Nitritkonzentration von 1 mg NO₂-N/l aus, erhöht sich die Absorbanz infolge der Oxidation von Nitrit zu Nitrat um maximal 0.01 Abs/m (dies entspricht 0.1 % der mittleren Absorbanz im Zulauf zur Ozonung und 0.5 % der mittleren Absorbanz im Ablauf). Dieser Anstieg ist somit vernachlässigbar.

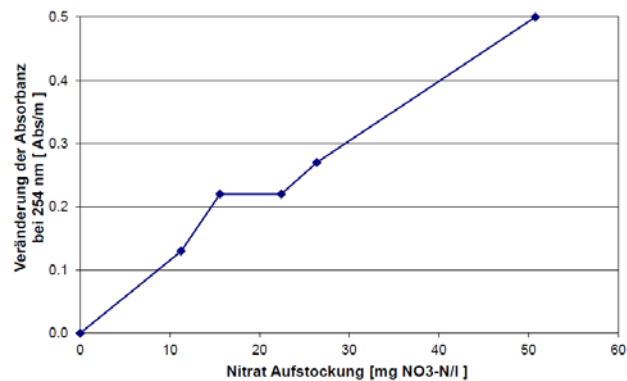


Abb. 30: Die Veränderung der Absorbanz gemessen im Verhältnis zur Nitrat Aufstockung im Abwasser.

2.6 Laborversuch: Absorbanzabnahme durch Pulveraktivkohle (PAK)-Dosierung

Das hier durchgeführte Experiment, soll einen groben Eindruck vermitteln, ob die Absorbanzabnahme im allgemeinen auch zur Regelung der PAK-Dosierung verwendet werden kann.

2.6.1 Versuchsdurchführung PAK-Dosierung

Um In diesem Experiment wurden im Labor verschiedene PAK Dosierungen getestet und mittels UV-VIS Spektrometrie aufgezeichnet.

Die Probe wurde dem Ablauf des Nachklärbeckens der Versuchskläranlage der Eawag am 01.11.12 um 9:30 entnommen. Das Abwasser weist einen DOC Wert von 5.6 mg DOC/l auf. Jeweils 1 Liter der Abwasserprobe wurde in 6 Bechergläser gefüllt. In *Tab. 4* sind die dosierten Mengen an Stocklösung und die daraus resultierende PAK-Dosierung der einzelnen Batches ersichtlich. Nach Zugabe der PAK-Stocklösung wurden die 6 Batches während 24 Stunden gerührt. Die Proben wurden anschliessend mit einem 0.45 µm Filter filtriert und im UV-VIS-Spektrometer analysiert.

PAK-Stocklösung:

In einem 100 ml Kolben wurden 100.3 mg PAK (Norit SAE Super) mit Nanopurwasser vermischt und mittels dreiminütigem Ultraschallbad homogenisiert.

Tab. 4: Pulveraktivkohle Batchversuche mit unterschiedlichen PAK-Dosierungen von 0 - 25 mg PAK/l

Batch-Name	PAK-Stocklösung	Dest.-Wasser	Abwasser Probe	PAK-Konz
	[ml]	[ml]	[l]	[mg/l]
B1	0	25	1	0.0
B2	5	20	1	4.9
B3	10	15	1	9.8
B4	15	10	1	14.7
B5	20	5	1	19.6
B6	25	0	1	24.5

2.6.2 Absorbanzabnahme durch PAK-Dosierung

In *Abb. 31* ist die berechnete Absorbanzabnahme bei drei verschiedenen Wellenlängen (700 nm, 254 nm und 366 nm) und unterschiedlichen PAK-Dosierungen ersichtlich. Während die Absorbanzabnahme bei 254 und 366 nm mit der erhöhten PAK-Dosierung korrelieren, scheint dies bei 700 nm nicht der Fall zu sein. Die absolut gemessenen Absorbanzwerte sind in *Tab. 5* aufgezeigt. Daraus geht hervor, dass die Absorbanz bei 700 nm sehr tief ist und damit auch Messunsicherheit bezüglich dem Messinstrument (Kompensationsfehler) der Grund für die schwankenden Messwerte sein könnte.

Übliche PAK-Dosierungen von rund 15 mg PAK/l ergeben für das Abwasser der Eawag eine Absorbanzabnahme von 15 % bei 254 nm und 32 % bei 366 nm. Zu diesen Untersuchungen wurde keine Spurenstoffanalytik durchgeführt. Es soll nur gezeigt werden, dass die Messtechnik auch auf die PAK Anwendung übertragbar ist. Wie sich aber zeigt, ist die Absorbanzabnahme bei der PAK Dosierung weniger deutlich als bei der Ozonung. Der Absorbanzabnahme durch PAK liegen andere Mechanismen zugrunde als durch die Ozonung. Daher lassen sich die Resultate nicht direkt vergleichen.

Tab. 5: Gemessene Absorbanzwerte bei drei Wellenlängen und unterschiedlichen PAK-Dosierungen.

	0 mg PAK/L	5 mg PAK/L	10 mg PAK/L	15 mg PAK/L	20 mg PAK/L	25 mg PAK/L
Wellenlänge	Abs/m	Abs/m	Abs/m	Abs/m	Abs/m	Abs/m
700 nm	0.11	0.07	0.05	0.08	0.03	0.06
366 nm	3.4	2.9	2.5	2.3	1.9	1.7
254 nm	26.1	24.4	22.4	22.3	20.4	19.2

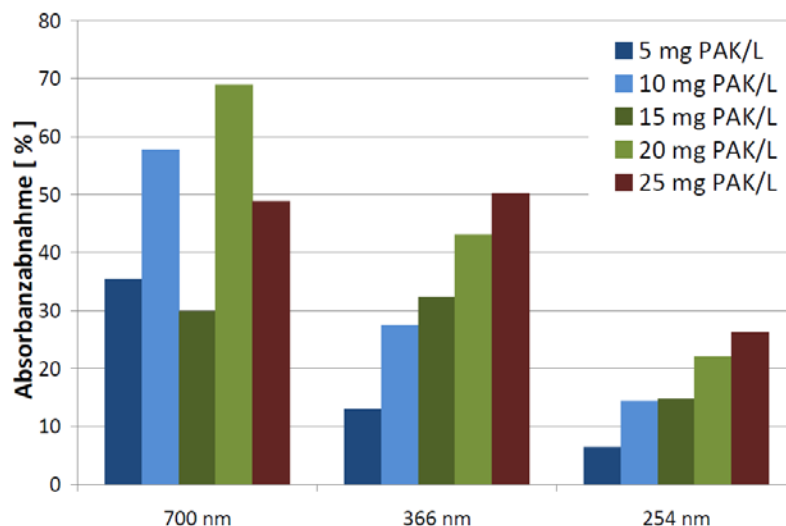


Abb. 31: Absorbanzabnahme für verschiedene Wellenlängen (700nm, 254 nm und 366 nm) bei unterschiedlichen PAK-Dosierungen von 0 – 25 mg PAK/l.

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

Zur gleichzeitigen Analyse von möglichst vielen Spurenstoffen wurde eine online SPE-LC/MS/MS Methode an der Eawag entwickelt. Diese Methode besteht aus einer automatischen Festphasen Extraktion mit einer online Verbindung zum HPLC-Tandem-MS-System. Die Methode und benutzten Geräte werden in *Kovalova (2012)* und *Stoob (2005)* detailliert beschrieben.

Die Komponenten sind ein automatisches Proben Injektionsgerät (PAL-Auto sampler, CTC), drei HPLC Pumpen (Rheos, Flux Instruments and Surveyor, Thermo Fisher) und ein Triple Quadrupole Massenspektrometer (Quantum Ultra, Thermo Fisher). Die Proben wurden mit einem 0.7 μm Glasfaserfilter (Whatman GF/F) filtriert, eine unverdünnte und eine 1:2 verdünnte Probe wurde mit einem internen Standard (IS) gespiked und danach liegend bis zur Analyse eingefroren. Für die Analyse werden 20 ml der vorbereiteten Probe mit einem Autosampler auf ein pH von 3 angesäuert und dann auf einer Festphasen Extraktionskartusche (20*2mm), welche aus 7 mg Oasis HLB and 13 mg ENV+ als adsorbives Material besteht, mit einem Durchfluss von 1ml/min angereichert. Die auf der SPE-Kartusche angereicherten Stoffe werden mit Methanol ausgewaschen. Methanol und HPLC-Wasser, welches 0.1 % Ameisensäure und 2mM Ammoniumacetat enthält, wurden als HPLC-Eluenten verwendet. Für die chromatographische Trennung wurde eine T3 Atlantis Kolonne von Waters (150 mm * 3 mm, Partikelgrösse 3 μm) verwendet. Zur Ermittlung der Analyten wurde die MS/MS Electrospray-Ionisation (ESI) und SRM-Mode (Selected Ion Monitoring) verwendet. Alles in allem können mit dieser Methode 64 Pharmaka im positiven und 4 im negativen Ionisations-Modus analysiert werden. Der Kalibrationsbereich war zwischen 1 und 2500 ng/l. Für alle Substanzen ausser für Metronidazol und Sucralose lag ein isotope markierter interner Standard vor. Um die Genauigkeit der Resultate zu überprüfen, wurden Aufstocklösungen mit bekannten Spurenstoffkonzentrationen (100 und 1000 ng/l) gespiked und deren Wiederfindung über die gesamte Methode berechnet. Die Wiederfindung der Substanzen im Zulauf zur Ozonung liegt zwischen 77 und 124 % und im Ablauf der Ozonung zwischen 94 und 124 %. Die relative Wiederfindung einzelner Spurenstoffe sind in *Anhang 8.3* aufgeführt. Die Bestimmungsgrenze (LOQ, Limit of quantification) wurde für jede Probenmatrix und Verdünnung separat ermittelt und jeweils im *Anhang 8.3* aufgeführt. Die Berechnung der Eliminationsleistung erfolgte jeweils mit den gemessenen Mittelwerten resp. bei Unterschreitung des LOQ mit dem entsprechenden LOQ-Wert der Substanz.

3. Absorbanzmessung – Gesamtbetrachtung

Eine Ozonung von gereinigtem Abwasser führt über den ganzen UV-VIS-Wellenlängenbereich zu einer Abnahme der Absorbanz (siehe *Abb. 1 - Abb. 3*), wobei sowohl die absolute (in m^{-1}) als auch die relative (in %) Absorbanzabnahme von der Ozondosis und der betrachteten Wellenlänge abhängt. Um die Messung und ein mögliches Regelungskonzept zu vereinfachen, beschränkt sich diese Studie auf die Wellenlängen 254 und 366 nm. Der $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ wurde in verschiedenen Studien bereits evaluiert (z.B. Nanoboina und Korshin, 2010) und zeigte eine gute Übereinstimmung zwischen Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme. Die Absolutwerte des $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ sind relativ hoch, allerdings ist relative Absorbanzabnahme bei tiefen Ozondosen wenig ausgeprägt. Der $\text{SAK}_{366\text{nm}}$ weist hingegen etwas tiefere Absolutwerte auf, dafür ist die prozentuale Abnahme höher, was die Messunsicherheit verringert.

In den folgenden Kapiteln werden verschiedene Einflüsse auf die Absorbanzmessung und -abnahme diskutiert.

3.1 Korrelation der Absorbanzabnahme mit der Ozondosis

Sowohl die Laborversuche mit Abwässern verschiedener Kläranlagen, als auch die Versuche mit der Eawag-Pilotozonungsanlage bestätigten eine deutliche Korrelation zwischen der Absorbanzabnahme und der Ozondosis.

In *Abb. 32* und *Abb. 33* sind die Ergebnisse der Korrelationen bei 254 und 366 nm für die vier untersuchten Abwässer aufgezeigt. Die Gründe für die unterschiedlichen Korrelationen liegen zum einen in der Abwassermatrix (*siehe Kapitel 3.3.1*) und zum andern in der Messunsicherheit bei der Bestimmung der Ozondosis. Es ist nicht klar ersichtlich, welcher für die Unterschiede massgebend ist. Deshalb kann vorerst nicht davon ausgegangen werden, dass eine allgemeingültige Korrelation für die Absorbanzabnahme und Ozondosis für verschiedene Abwässer vorliegt.

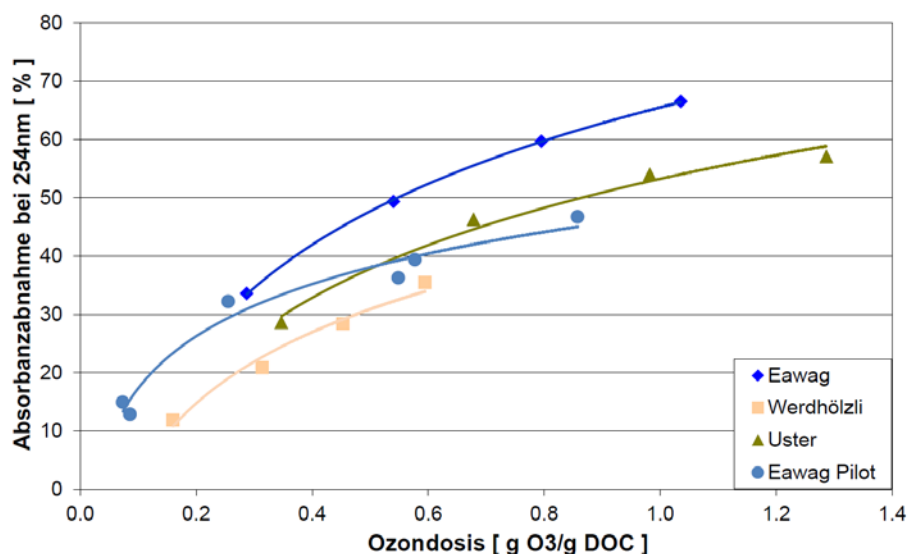


Abb. 32: Korrelation der Absorbanzabnahme bei 254 nm mit der Ozondosis; Labor (Eawag, Werdhölzli und Uster) und Pilotversuche (Eawag Pilot – Ozondosis mit Nitritkompensation) im Vergleich.

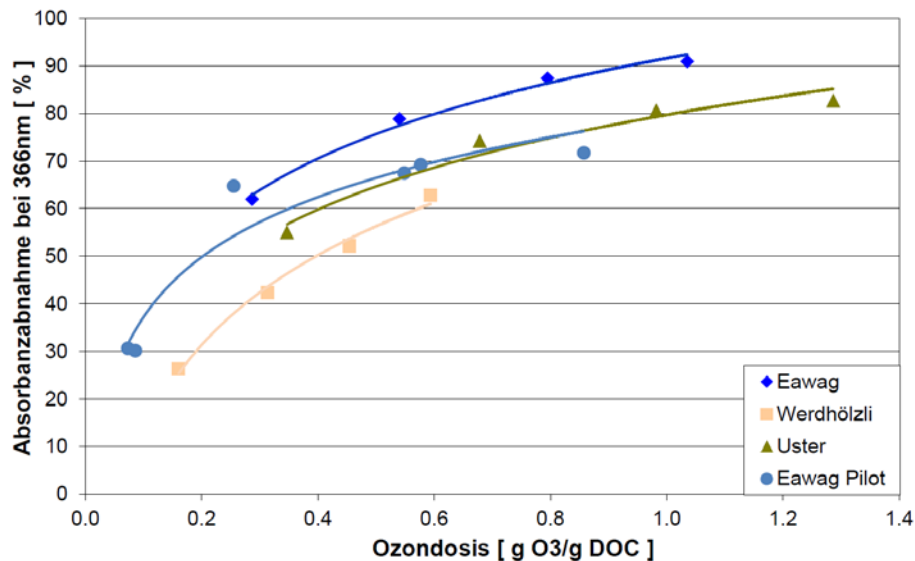


Abb. 33: Korrelation der Absorbanzabnahme bei 366 nm mit der Ozondosis; Labor (Eawag, Werdhölzli und Uster) und Pilotversuche (Eawag Pilot – Ozondosis mit Nitritkompensation) im Vergleich.

Bei den Laborversuchen (Experiment 1, *Kapitel 2.1*) wurden jeweils die Spektren zwischen 200 und 500 nm analysiert. Dabei wurden insbesondere die Messwerte bei 254 nm und 366 nm näher betrachtet. Die Korrelation zwischen Absorbanzabnahme und Ozondosis resp. Spurenstoffelimination (*siehe Abb. 9*) bei 254 und 366 nm zeigt bei beiden Wellenlängen eine deutliche Zunahme der Absorbanzabnahme mit steigender Ozondosis. Die relative Absorbanzabnahme ist bei einer Wellenlänge von 366 nm schon bei tiefen Ozondosen wesentlich stärker als bei 254 nm. Die Kurve wird allerdings bei den höheren Ozondosen flacher. Das bedeutet, dass bei 366 nm die Absorbanzabnahme für höhere Ozondosierungen weniger sensitiv ist. Der Unterschied der Absorbanzabnahme bei 366 nm bei einer Ozondosis von 0.8 g O₃/g DOC (Absorbanzabnahme 366nm: 87%) unterscheidet sich demnach nicht stark von der Absorbanzabnahme bei 1 g O₃/g DOC (Absorbanzabnahme 366nm: 91%, relative Zunahme <5%). Während der Unterschied bei 254 nm und den gleichen Ozondosen von 60 auf 67% ansteigt (relative Zunahme 11%). Bei Ozondosen von über 1 g O₃/g DOC ist anzunehmen, dass die Absorbanzabnahme bei 366 nm deutlich stärker abflacht als bei 254 nm. Es wäre allerdings zu untersuchen, wo die Grenzen der Absorbanzabnahme bei den jeweiligen Wellenlängen bei einer Überdosierung von Ozon liegen.

Da viele der Spurenstoffe bei Ozondosen von 0.6 bis 0.8 g O₃/g DOC genügend eliminiert werden, scheint sich die Messung bei 254 nm gut zur Regelung der Ozondosierung zu eignen.

Allerdings muss hier nochmals auf die Messunsicherheiten bei der Bestimmung der Ozondosis hingewiesen werden. Insbesondere für die Untersuchungen der Pilotanlage muss mit einem Fehler von $\pm 20\%$ gerechnet werden. Im Folgenden wird deshalb die Korrelation der Absorbanzabnahme gegenüber der Spurenstoffelimination betrachtet.

3.2 Korrelation der Absorbanzabnahme mit der Spurenstoff-elimination

Bei den Laborversuchen wie auch bei den Experimenten mit der semi-dynamischen Ozonungspilotanlage besteht eine deutliche Korrelation zwischen Absorbanzabnahme und Spurenstoffelimination.

Aus der Korrelation zwischen der Spurenstoffelimination und der Absorbanzabnahme lässt sich für jeden Spurenstoff die Absorbanzabnahme bei 50 resp. 80% Elimination grafisch ermitteln (siehe Abb. 34 für Benzotriazol). In Tab. 6 ist die entsprechende Absorbanzabnahme bei 50 resp. 80% Elimination durch die Ozonung verschiedener Spurenstoffe aus den verschiedenen Experimenten aufgezeigt. Die rot markierten Zahlen weisen eine eher geringere Zulaufkonzentration auf, was die Unsicherheit bei der Berechnung der Eliminationsleistung erhöht. Die grün markierten Zahlen weisen auf Messunsicherheiten bei der Analytik hin. Als Vergleichsliteratur wurden die Werte aus „Nanoboina und Korshin, 2010“ und „Gerity et al, 2012“ in die Tabelle aufgenommen (die entsprechenden Werte wurden von den Grafiken abgelesen).

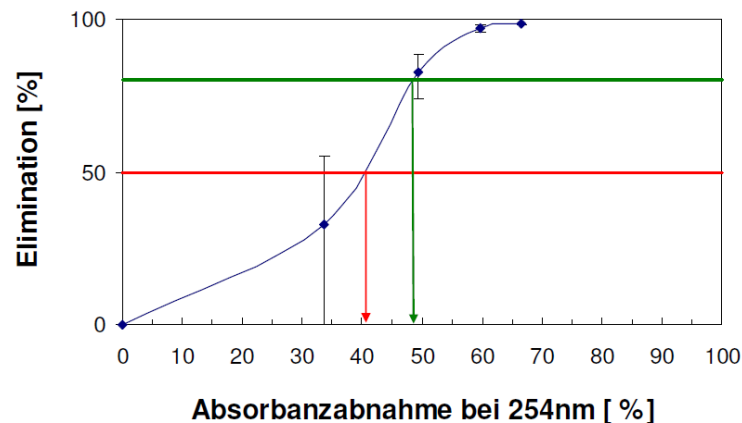


Abb. 34: Korrelation zwischen der Elimination von Benzotriazol und der Absorbanzabnahme bei 254 nm beim Eawag Abwasser aus den Laborexperimenten. Rot markiert ist die 50 % Spurenstoffelimination und grün markiert ist die 80 % Spurenstoffelimination.

Tab. 6: Absorbanzabnahme (254 und 366 nm) bei 50 resp. 80 % Spurenstoffelimination für die unterschiedlichen Experimente (resp. Abwässer) sowie vereinzelt Literaturwerte (Gerity et al, 2012 / Nanoboina und Korshin, 2010)

			Atenolol	Atenololsäure	Benzotriazol	Bezafibrat	Carbamazepin	Clarithomycin	Diclofenac	Fluconazol	Gabapentin	Hydrochlorothiazid	Levetiracetam	Mefenaminsäure	Methyl_Benzotriazol	Metoprolol	Metronidazol	Oxazepam	Primidon	Propranolol	Ritalinic_acid	Sucralose	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Valsartan	Venlafaxin	
			[%]																								
Absorbanzabnahme (254 nm) bei 50% Spurenstoffelimination	EXP I: Laborversuch	Eawag (Laborversuch)	24	26	41	37	17	18	17		49	16	57	17	30	22			44	17			24	16	45	17	
		Werdhölzli	-	-	-	-	17	15	13		-	-	-	8	-	-			-	13			20	14	-	32	
		Uster	42	47	-	-	16	16	15		-	33	-	15	44	42			54	16			23	17	45	33	
	EXP II: Pilotversuch	Eawag (Pilotanlage)	25	24	41		20	8	13	44	40		44	8	28	24	40	32	40	14	31	47	25	18	32	20	
	Literatur	Gerrity	20				12		10											38			15	10			
Literatur	Nanoboina	25				13		12												13		12	12				
Absorbanzabnahme (254 nm) bei 80% Spurenstoffelimination	EXP I: Laborversuch	Eawag (Laborversuch)	39	40	49	60	27	30	27		60	27	67	28	56	37			-	28			40	27	58	27	
		Werdhölzli	-	-	-	-	33	33	30		-	-	-	24	-	-			-	20			-	25	-	-	
		Uster	52	55	-	-	27	28	25		-	45	-	25	-	52			-	27			47	29	-	46	
	EXP II: Pilotversuch	Eawag (Pilotanlage)	34	35	45		28	13	23	-	45		-	13	42	33	45	45	45	27	46	-	44	28	45	28	
Literatur	Gerrity	38				20		20											42			21	20				
Absorbanzabnahme (366 nm) bei 50% Spurenstoffelimination	EXP I: Laborversuch	Eawag (Laborversuch)	44	48	71	67	31	34	31		79	31	85	32	56	41			74	33			45	31	76	31	
		Werdhölzli	-	-	-	-	35	33	29		-	-	-	17	-	-			-	27			41	31	-	57	
		Uster	70	75	-	-	32	33	30		-	62	-	30	72	70			80	32			44	33	73	62	
	EXP II: Pilotversuch	Eawag (Pilotanlage)	52	51	70		43	16	25	70	69		71	16	57	50	69	65	69	31	62	72	53	40	64	43	
Absorbanzabnahme (366 nm) bei 80% Spurenstoffelimination	EXP I: Laborversuch	Eawag (Laborversuch)	69	71	78	79	50	56	50		88	50	91	52	85	66			-	53			71	50	86	50	
		Werdhölzli	-	-	-	-	59	59	55		-	-	-	46	-	-			-	41			-	50	-	-	
		Uster	79	81	-	-	52	53	49		-	73	-	48	72	79			-	52			75	56	-	73	
	EXP II: Pilotversuch	Eawag (Pilotanlage)	67	67	71		57	27	48	-	71		-	26	70	65	70	71	70	55	71	-	71	57	71	57	

Grüne Zahlen: Messunsicherheit vorhanden

rote Zahlen: Tiefe Zulaufkonzentrationen

Für einzelne Spurenstoffe ist das Verhältnis zwischen Elimination und Absorbanzabnahme bei den verschiedenen Abwässern sehr ähnlich (siehe Abb. 35 und Abb. 36), für andere weniger gut (siehe Abb. 37 und Abb. 38). Weitere Einzelstoffe und deren Korrelation bei unterschiedlichen Abwässern sind in Anhang 8.5 aufgeführt.

Die Abweichungen dieser Korrelation für die unterschiedlichen Abwasserproben können verschiedene Ursachen haben. Insbesondere die (stoffspezifischen) Messunsicherheiten der Spurenstoffanalytik können einen grossen Einfluss auf die Berechnung der Eliminationsleistung haben. Um dies zu verdeutlichen wird in Abb. 37 die Elimination von Atenolol mit den berechneten Fehlerbalken dargestellt. Eine weitere Fehlerquelle für die Berechnung der Eliminationsleistung liegt bei langsam reagierenden Stoffen mit geringen Zulaufkonzentrationen im Verhältnis zum LOQ (Limit Of Quantification), wie zum Beispiel bei Primidon (siehe Abb. 38). Messfehler wirken sich bei diesen Stoffen stärker auf die Eliminationsleistung aus, zudem kann die „maximale“ Eliminationsleistung nur bis zum LOQ bestimmt werden.

In „Gerity et al, 2012“ wurden sehr unterschiedliche Abwässer aus mehreren Ländern untersucht und vergleichbare Korrelationen für die verschiedenen Abwässer gefunden. Bei dieser Untersuchung wurden dem Abwasser die Spurenstoffe zudosiert, was die Zulaufkonzentration deutlich erhöht und somit die Messunsicherheit verringert. Aus den Literaturwerten und aus den in diesem Bericht vorliegenden Ergebnissen kann also davon ausgegangen werden, dass die Korrelation zwischen der Absorbanzabnahme bei 254 nm und der Spurenstoffelimination für verschiedene Abwässer sehr ähnlich sein wird. Im Einzelfall sollten trotzdem spezifische Untersuchungen oder wenigstens eine Überprüfung mit dem vorliegenden Abwasser durchgeführt werden.

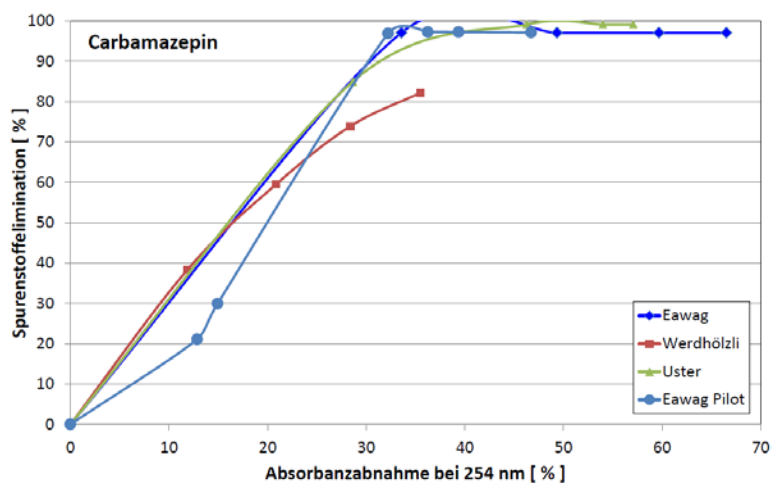


Abb. 35: Korrelation der Elimination von Carbamazepin und der Absorbanzabnahme bei 254 nm.
 LOQ: 10 ng/l; Zulaufkonzentration: Eawag/Eawag Pilot = 350 ng/l; Werdhölzli = 450 ng/l;
 Uster = 1200 ng/l

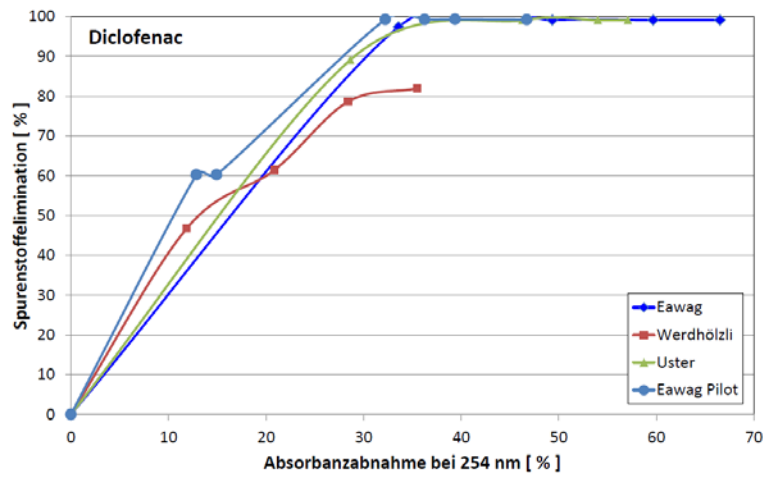


Abb. 36: Korrelation der Elimination von Diclofenac und der Absorbanzabnahme bei 254 nm. LOQ: 10 ng/l; Zulaufkonzentration: Eawag= 1200 ng/l; Werdhölzli = 1400 ng/l; Uster = 1100 ng/l; Eawag Pilot = 1500 ng/l

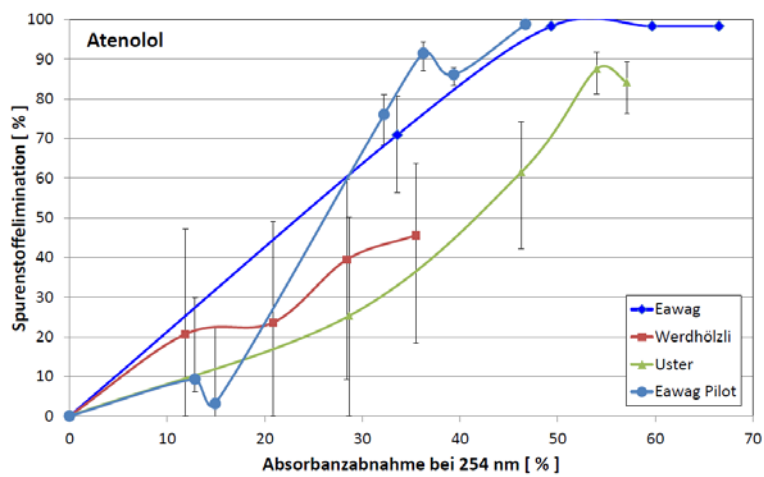


Abb. 37: Korrelation der Elimination von Atenolol und der Absorbanzabnahme bei 254 nm. LOQ: 10 ng/l; Zulaufkonzentration: Eawag= 600 ng/l; Werdhölzli = 1100 ng/l; Uster = 210 ng/l; Eawag Pilot = 690 - 1000 ng/l

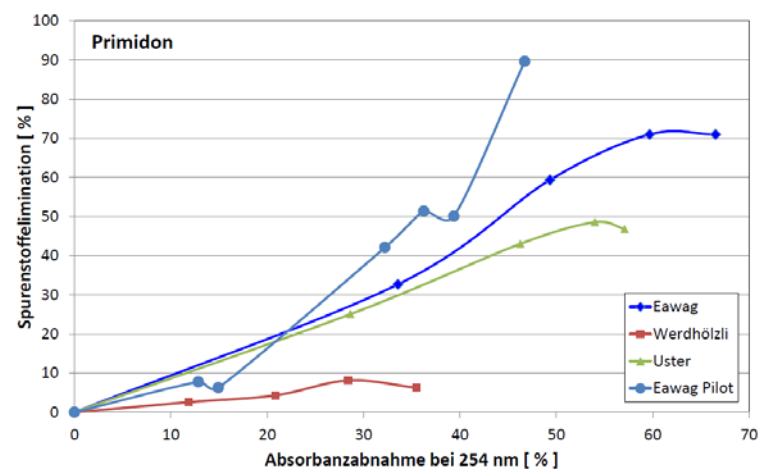


Abb. 38: Korrelation der Elimination von Primidon und der Absorbanzabnahme bei 254 nm. LOQ: 15 ng/l; Zulaufkonzentration: Eawag= 100 ng/l; Werdhölzli = 69 ng/l; Uster = 120 ng/l; Eawag Pilot = 150 ng/l

3.3 Einflussgrößen auf die Absorbanz

3.3.1 Abwassermatrix

Die Absorbanz eines Abwassers ist abhängig von der Abwassermatrix und der Zusammensetzung des DOC. Sie ist wie der DOC ein Summenparameter. Die Spurenstoffe machen nur einen kleinen Teil des DOC, resp. des UV-Signals aus und können deshalb aus dieser Messung nicht im Einzelnen identifiziert werden. Der DOC wird durch die Ozonung nur geringfügig reduziert (maximal 5%), während die Absorbanz im Ablauf der Ozonung deutlich geringer ist als im Zulauf. Diese Absorbanzabnahme wird durch verschiedene Effekte verursacht.

Aus *Abb. 3* geht hervor, dass die Spurenstoffelimination der drei Abwasserproben (A, C und D) bei gleicher Ozondosis zum Teil unterschiedlich ausfällt. Für diese Unterschiede gibt es drei mögliche Erklärungen:

- Messunsicherheiten der Spurenstoffanalytik: Die Messunsicherheiten bezüglich der Spurenstoffanalytik sind in *Abb. 3* mit den Fehlerbalken angezeigt. Im Allgemeinen liegen sie unter 20 % (*siehe relative Wiederfindung in Anhang 8.3*).
- Nitrit: In keiner der Proben wurde Nitrit nachgewiesen, allerdings lag die Bestimmungsgrenze des bei diesen Versuchen eingesetzten Tests bei 0.6 mg NO₂-N/l. Falls doch Nitrit vorhanden war, wirkt sich dies auf die berechnete Ozondosis aus. Um 0.6 mg Nitrit zu Nitrat zu oxidieren werden 2 mg O₃ verbraucht. Im Fall von Abwasserprobe C (Werdhölzli) wäre die Ozondosis, unter Berücksichtigung der Nitritkompensation nach *Formel 3* und einer Nitritkonzentration von 0.6 mg NO₂-N/l, nicht mehr 0.33 resp. 0.65 g O₃/g DOC sondern 0.1 resp. 0.43 g O₃/g DOC. Das Nitrit müsste also mindestens mit einer Genauigkeit von 0.1 mg NO₂-N/l bestimmt werden, um solche Fehler zu vermeiden. Bei tiefen Ozondosen muss sowohl vor als auch nach der Ozonung gemessen werden, da dann nicht alles Nitrit zu Nitrat oxidiert wird und trotzdem noch Ozon zur Elimination der Mikroverunreinigungen zur Verfügung steht.
- OH-Radikalbildung: Eine weitere Erklärung der Diskrepanz ergibt sich durch die unterschiedliche OH-Radikalbildung. OH-Radikale spielen eine wichtige Rolle bei der Elimination von Stoffen, die nur langsam oder gar nicht mit Ozon reagieren.

Abgesehen von diesen drei Erklärungen ist die Spurenstoffelimination der Abwasserprobe C (Werdhölzli) auffällig tief. Während der Probenahme gab es auf der Kläranlage wegen Umbauarbeiten betriebliche Probleme in der biologischen Stufe. Dies zeigt sich beispielsweise in den erhöhten DOC- (9.2 mg DOC/l), Valsartan- (1100 ng/l) und Levetiracetam- (850 ng/l) Werten. Diese biologisch relativ gut abbaubaren Stoffe sind Indikatoren dafür, dass die biologische Stufe nicht einwandfrei funktionierte. Damit war auch die Effizienz der Ozonung beschränkt. Dies zeigt die Bedeutung einer gut funktionierenden biologischen Reinigungsstufe für eine effiziente Behandlung mit Ozon.

Nitrit und Nitrat

Nitrit wird durch Ozon rasch zu Nitrat oxidiert, was zur Folge hat, dass weniger Ozon für die Spurenstoffelimination zur Verfügung steht. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass das Ozon zuerst nur mit Nitrit reagiert. Die Reaktionen von Ozon mit Nitrit, den

Spurenstoffen und anderen Substanzen laufen parallel ab. In *Tab. 2* sind die Nitrit Konzentrationen im Zu- (SP1) und Ablauf (SP2) aufgeführt. Während den ersten beiden Versuchen von Experiment II sind die Nitrit Konzentrationen im Zulauf so hoch und die Ozondosis so gering, dass im Ablauf noch Nitrit vorhanden ist. *Abb. 27* zeigt, dass schon bei geringen Ozondosen eine Spurenstoffelimination beobachtet wird. Dies ist ein Beleg dafür, dass die Reaktionen parallel ablaufen. Deshalb wird die Ozondosis nach *Formel 3: Ozondosis mit Nitritkompensation* berechnet. Diese berücksichtigt den Ozonverbrauch durch die Nitrit Oxidation, an Nitrit welches effektiv zu Nitrat oxidiert wurde (Zulauf – Ablauf) und nicht die gesamte Zulauffracht an Nitrit.

In *Abb. 26* sind die Korrelationen zwischen der Absorbanzabnahme, bei 254 und 366 nm, und der Ozondosis mit und ohne Nitritkompensation dargestellt (nach *Formel 2: Ozondosis ohne Nitritkompensation* und *Formel 3: Ozondosis mit Nitritkompensation*). Dabei ist vor allem für die Absorbanzabnahme bei 254 nm die Korrelation mit der nitritkompensierten Ozondosis besser als ohne Nitritkompensation. Der Korrelationsfaktor steigt von 0.89 auf 0.97 an. Die Absorbanzabnahme korreliert demnach mit der Ozondosis, welche effektiv für die Elimination vom DOC zur Verfügung steht. Daraus lässt sich schliessen, dass eine Nitrit Messung im Zulauf bei der Messung der Absorbanzabnahme nicht zwingend notwendig ist, um die Spurenstoffelimination abzuschätzen.

Die Absorbanz von Nitrit bei 254 nm ist verschwindend gering. Der Einfluss des Nitrats auf die Absorbanzmessung bei 254 nm ist zwar messbar aber mit 0.01 Abs/m pro 1g NO₃-N/m³ ebenfalls vernachlässigbar. Detailliertere Ausführung zum Einfluss von Nitrat finden sich in *Kapitel 2.5*.

DOC

Um den Einfluss des DOC auf den SAK₂₅₄ abzuschätzen, wurden die Werte aus der Messreihe des Experiments III gegeneinander aufgezeichnet (*siehe Abb. 39*). Die Daten zeigen, dass bei höherem DOC tendenziell eine höhere Absorbanz gemessen wurde. Die Korrelation zur Bestimmung des DOC mittels SAK₂₅₄ ist aber ungenügend (Korrelationsfaktor R²=0.3).

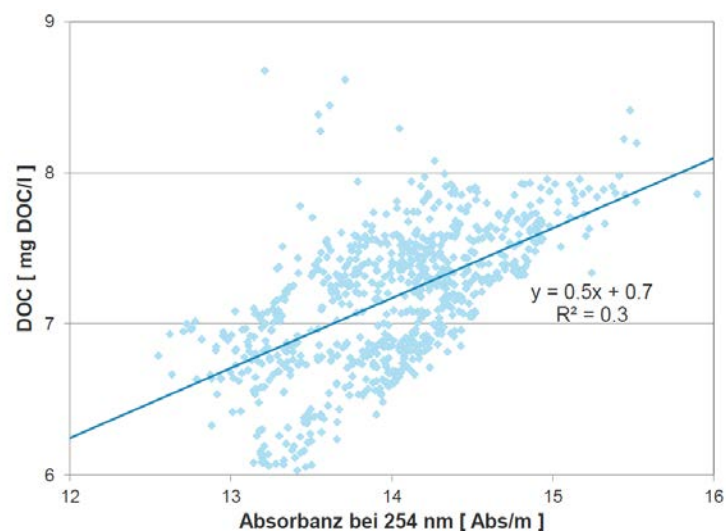


Abb. 39: Korrelation des DOC (semi-online Messung mit TOC-Analyzer, *siehe Kapitel 2.3.1*) mit der Absorbanz bei 254 nm. Die dargestellten Messwerte entsprechen den Stundenmittelwerten über den Zeitraum vom 15.03.2012 – 16.04.2012 (Messreihe aus Experiment III)

3.3.2 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 abgelenkt und damit die Absorbanz gegenüber der unfiltrierten Probe verringert (*siehe Abb. 1*). Für Filter mit Porengrößen zwischen 5 – 50 μm konnten allerdings keine signifikanten Änderungen der Absorbanz festgestellt werden (*siehe Kapitel 2.4.2*).

Die in *Abb. 5* (Experiment I) gezeigte Absorbanzabnahme für die filtrierten und unfiltrierten Proben mit zunehmender Ozondosis ist bei den unfiltrierten Proben gering und uneinheitlich. Dies ist auf ein technisches Problem des verwendeten Messgerätes zurückzuführen. Die eingesetzte Küvette ist nur 1 cm breit, und wegen der partikulären Stoffe kommt es insbesondere bei höheren Wellenlängen zu grossen Messunsicherheiten. Deshalb wurden für die Berechnung der Absorbanzabnahme jeweils die filtrierten Proben (Abwasserproben B, C2 und D2) verwendet. Um den Einfluss der suspendierten Stoffe auf die Spurenstoffelimination der Ozonung zu bestimmen, wurden in Experiment I die Abwasserproben A (Eawag, unfiltriert) und B (Eawag, filtriert) miteinander verglichen (*siehe Abb. 6* und *Abb. 7*). Einzig bei tiefen Ozondosen weisen einzelne Stoffe bei der unfiltrierten Probe eine etwas geringere Elimination auf. Schon bei einer Ozondosis von 0.6 g O_3/g DOC sind jedoch keine relevanten Unterschiede, zwischen filtrierten und unfiltrierten Proben, mehr zu erkennen.

Bei den Pilotversuchen (Experimente II – IV) wurde die Absorbanz mit der ColorPlus Messzelle der Firma Sigrist AG gemessen. Bezüglich der Messstabilität kann bisher von einem stabilen zuverlässigen Wert ausgegangen werden, solange die Messzelle eine Verschmutzung von 10% nicht überschreitet (*siehe Kapitel 2.4.2*) und die Filter einen genügenden Durchfluss von 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 und 0 wird näher auf den Einsatz geeigneter Filter und den Wartungsaufwand eingegangen.

Trübung (700 nm)

In *Kapitel 2.4.3* wird der Versuch mit verschiedenen Filtern und der online Aufzeichnung der Absorbanz bei 700 nm beschrieben. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass der Unterschied zwischen einem 5 μm und einem 20 μm Filter bezüglich der Verstopfung, der Verschmutzung der Messzelle wie auch der Absorbanzmessung (*siehe Abb. 22*) sehr gering sind. Daraus folgt, dass beim Einsatz eines Filters $\leq 20 \mu\text{m}$ keine Trübungskompensation mit dem 700 nm-Signal notwendig ist.

Beim Versuch 2 (Sigrist-Messzelle S1 ohne und S2 mit einem 20 μm Filter) sind deutliche Abweichungen der Absorbanzwerte wie auch der Tagesschwankungen der Signale zu erkennen (*siehe Abb. 21*). Wird das Signal der unfiltrierten Probe bei 254 nm mit der Messung bei 700 nm trübungskompensiert (*siehe Abb. 25*, Korrekturfaktor $a = 3$, *siehe Formel 1*), stimmen die beiden Kurven gut überein.

Somit wird bei einer unfiltrierten Abwasserprobe eine Trübungskompensation empfohlen. Wird das Abwasser hingegen filtriert, kann auf eine Trübungskompensation verzichtet werden.

3.3.3 Messunsicherheiten

Anzahl Messzellen: In den ersten Pilotversuchen war eine Sigrist-Messzelle im Einsatz, die abwechslungsweise 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 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 von Zeit zu Zeit mit demselben Abwasser zu beschicken, die Messabweichung zu bestimmen und, falls notwendig, Anpassungen vorzunehmen.

Kontinuierlicher Durchfluss: Um ein zuverlässiges Messsignal zu erhalten, ist ein Durchfluss von 0.5 – 1 l/min durch die Messzelle 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 vorgesehen, welche zudem einen Alarm auslöst, wenn der Filter zu stark verstopft ist.

3.3.4 Saisonale Schwankungen und Regenerereignisse

In *Kapitel 2.3.2* werden die Auswirkungen von Schwankungen der Zulaufgrössen anhand der gesammelten Daten über einen Zeitraum von einer Woche diskutiert. In *Abb. 40* sind die Stundenmittelwerte verschiedener Zulaufgrössen zur Ozonung über einen Monat (Mitte März – Mitte April 2012) dargestellt. Die grauen Flächen zeigen jeweils die Wochenenden an (von Mitternacht Freitag auf Samstag bis Mitternacht von Sonntag auf Montag). Es sind Tagesgänge zu erkennen, wobei die DOC und Absorbanzmessungen nicht immer korrelieren. Im Gegensatz dazu stehen die sehr unterschiedlichen Wochenschwankungen. Manchmal steigen die Werte aufs Wochenenden hin an, manchmal sinken sie. Betrachtet man Messreihen aus anderen Messkampagnen, sind auch die Tagesschwankungen nicht immer einheitlich (Biologie, Regenerereignisse, betriebliche Umstellungen usw.). In *Tab. 7* sind die berechneten Mittelwerte der Zulaufgrössen und deren Standardabweichung aufgezeigt. Die relativen Schwankungen für die Absorbanzmessung und den DOC sind sehr gering (254 nm Signal: $\pm 4 \%$; 366 nm Signal: $\pm 9.5 \%$, DOC: $\pm 7 \%$, Nitrit: $\pm 52 \%$). Die Kläranlage scheint also in Bezug auf die Zulaufgrössen zur Ozonung (Absorbanz und DOC) eine relativ einheitliche Abwasserzusammensetzung über den Tag und über die Wochen zu liefern. Es ist jedoch bekannt, dass im Falle eines Regenwetterereignisses die DOC Werte erst ansteigen und dann sinken, wobei der Durchfluss erhöht bleibt (Abegglen et al, 2009). Die Auswirkungen von Regenerereignissen auf die Absorbanz und insbesondere auf die Absorbanzabnahme müssen im grosstechnischen Betrieb genauer untersucht werden, ebenso die saisonalen Schwankungen.

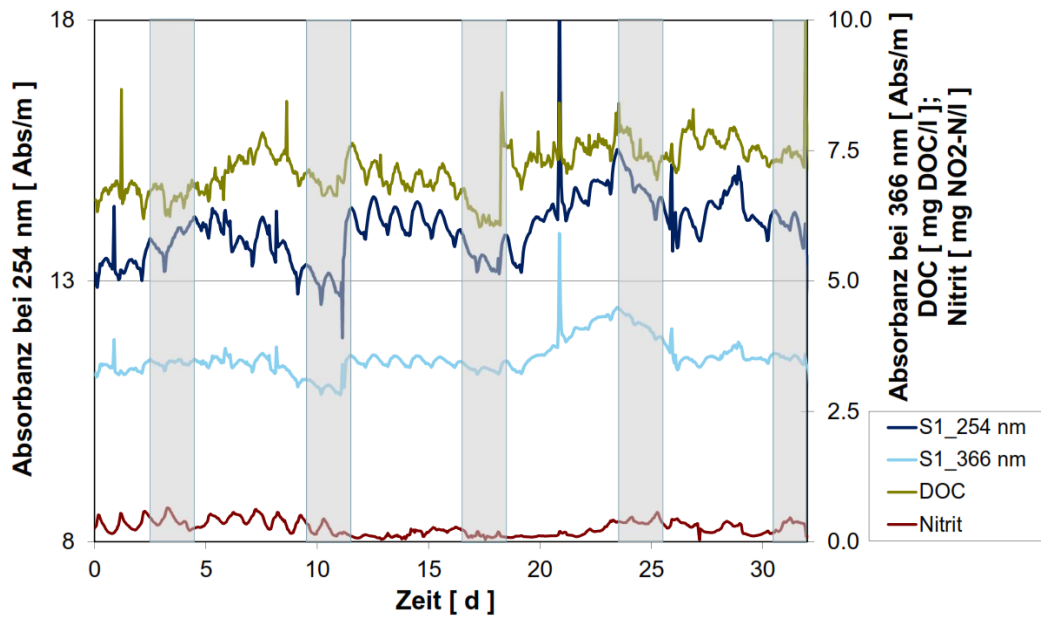


Abb. 40: Tagesschwankungen der Absorbanz, DOC und Nitrit Messungen im Zulauf der Ozonung (15.03.2012 – 15.04.2012). Die Messwerte entsprechen den in Experiment (III) gemessenen Onlinewerten jeweils über eine Stunde gemittelt.

Tab. 7: Mittelwerte und Standardabweichung der gemessenen Zulaufgrößen zur Ozonung im Zeitraum zwischen dem 15.03.2012 und dem 15.04.2012 (aus den Stundenmittelwerten berechnet)

Messung	Einheit	Mittelwert	Stabw.
Zulauf 254 nm	[Abs/m]	14.00	0.60
Zulauf 366 nm	[Abs/m]	3.53	0.33
DOC	[mg DOC/l]	7.17	0.49
Nitrit	[mg NO ₂ -N/l]	0.27	0.14

3.4 Wartungsaufwand

ColorPlus Messzelle (Sigrist): In Experiment (II) wurde mit einer Sigrist-Messzelle und zwei hintereinander geschalteten Filtern mit 1 μm und 0.5 μm gearbeitet. Die Verschmutzung der Messzelle war während dieser Experimente kein Problem, allerdings verstopften die Filter bereits nach 1-2 Tagen Betriebsdauer und mussten ersetzt werden. Da dieser Wartungsaufwand in der Praxis zu hoch ist, wurden Tests mit unterschiedlichen Filtern (grössere Porengrössen) durchgeführt, um einen optimalen Betrieb der Messzellen in Bezug auf verstopfen der Filter und Verschmutzung der Messzellen zu gewährleisten.

In Experiment I wurde die Messzelle abwechslungsweise mit Abwasser vom Zu- resp. Ablauf beschickt. Das Umschalten und die Aufenthaltszeiten im Filter führten zu einer starken Verzögerung des Signals, Umschaltzeiten von mindestens 30 Minuten waren erforderlich um ein stabiles Signal zu erreichen. Daraus folgte, dass für den Praxistest auf der ARA Neugut zwei Messzellen eingesetzt werden sollten, obwohl dadurch der Wartungsaufwand grösser wird.

Während Experiment (IV) (*Kapitel 2.4.2*) wurde die Verstopfung der Filter (Porengrössen: 5, 20 und 50 μm) und die Verschmutzung der Messzellen protokolliert. In *Tab. 8* sind die zu erwartenden Wartungsarbeiten und deren Häufigkeit aufgezeigt, welche aus den vorliegenden Experimenten hervorgegangen sind. Die Wartungsarbeiten betreffen hauptsächlich Filterwechsel und Reinigung der Messzelle, was sehr einfach und ohne grössere Kenntnis der Messtechnik möglich ist. Der Zeitaufwand für Filterwechsel und Reinigung einer Messzelle beträgt etwa 15 – 30 Minuten, je nach Verschmutzungsgrad der Messzelle. Alle drei Monate sollte zudem auch eine Kalibration des Gerätes mittels eines 100%-Abgleichs durchgeführt werden, was nach einer kurzen Einführung ebenfalls sehr einfach zu handhaben ist.

Tab. 8: Wartungsaufwand der Color Plus Messzelle; Reinigung der Messzelle und Filterwechsel bei unterschiedlichen Filtergrössen (*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

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 Substrat Bioverfügbar gemacht wird und so das Wachstum eines Biofilms gesteigert wird. Allenfalls sollte demnach bei der grosstechnischen Realisierung mit einem zusätzlichen Filter (evt. 20 μm), direkt vor der Messzelle, gearbeitet werden, um den Wartungsaufwand zu minimieren.

Nitrit-Analyzer: Ca. einmal im Monat muss die Stocklösung zur Kalibration gewechselt werden hingegen. Ansonsten ist der Nitrit-Analyzer relativ Wartungsarm. 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 fehlerhaften DOC-Messungen die auf betriebliche Fehler des Gerätes oder aber auf die Filtration zurückzuführen waren. Da es sich bei dem Gerät um einen thermischen TOC-Analyzer handelt ist der Messwert stark abhängig vom Vorfilter. 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 haben wir festgestellt, dass durch den anfallenden Filterkuchen die Filtrierleistung (Porengrösse) zunahm und damit der gemessene DOC-Wert kleiner war als der effektive DOC (bei 0.5 µm). Nach einem routine mässigen 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 Fehler von ca. 15 % rein durch die Filtration. Die Frage für die zukünftigen Untersuchungen lautet demnach wie häufig der Filter gewechselt werden muss um einen derartigen Fehler zu vermeiden.

3.5 Absorbanzabnahme bei der PAK Dosierung

In *Kapitel 2.5* wird die Absorbanzabnahme bei verschiedenen PAK-Dosen betrachtet. Es besteht eine deutliche Korrelation zwischen Absorbanzabnahme und PAK-Dosis. Allerdings in einem geringeren Masse als bei der Ozonung. Anders als bei der Ozonung könnte bei der PAK Dosierung das 366 nm Signal besser geeignet sein, da die Absorbanzabnahme bei 254 nm eher flach ist, insbesondere im Bereich von 10 – 20 mg PAK/l (*siehe Tab. 9*). Dieses Experiment wurde mit einer einmaligen PAK Dosierung in einem Batchversuch über 24 Stunden durchgeführt. In Realität dürfte die PAK in der Regel auch in die Biologie zurückgeführt werden was zu einer Abnahme der Absorbanz bereits vor der PAK-Anlage (nach dem NKB) führt und damit zu einer noch geringeren Differenz der Absorbanz im Zu- und Ablauf der PAK-Anlage.

Um eine zuverlässige Aussage darüber zu treffen, ob sich diese Messtechnik auch auf die PAK Anwendung übertragen lässt, sind weitere dynamische Untersuchungen an Pilotanlagen mit unterschiedlichen PAK-Altern und Dosierungen notwendig. Ausserdem müsste auch die Spurenstoffelimination berücksichtigt werden.

Tab. 9: Absorbanzabnahme bei 366 und 254 nm für unterschiedliche PAK Dosierungen

Wellenlänge	Absorbanzabnahme				
	5 mg PAK/l	10 mg PAK/l	15 mg PAK/l	20 mg PAK/l	25 mg PAK/l
[nm]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
366	13.0	27.4	32.3	43.1	50.2
254	6.4	14.3	14.7	22.0	26.2

4. Steuerung / Regelstrategie

Die Produktion von Ozon findet vor Ort statt und weist einen gewissen Energiebedarf auf (Erhöhung des elektrischen Energiebedarfs der ARA um etwa 20 bis 25%). Eine optimale Dosierung bedeutet demnach genug Ozon, um die gewünschten Spurenstoff-eliminationsraten zu erreichen, aber so wenig wie möglich, um nicht unnötig Energie zu verbrauchen. Hierfür sind geeignete Steuerungs- resp. Regelungskonzepte gesucht.

4.1 Untersuchte Steuerungs-⁵ und Regelungskonzepte⁶ zur Ozondosierung

Im Schlussbericht zum Pilotversuch in Regensdorf (Abegglen et al., 2009) sowie dem Schlussbericht des Projekts „Strategie Micropoll“ (Abegglen und Siegrist, 2012) werden unterschiedliche Steuerungs –und Regelungsstrategien zur Ozondosierung vorgestellt. Diese Erkenntnisse sind nach wie vor anwendbar. In *Tab. 10* werden diese Ansätze kurz erläutert und deren Vor- und Nachteile aufgezeigt.

⁵ Einen Prozess zu steuern bedeutet einen Prozessparameter (z.B die Ozondosis) aufgrund einer Zulaufgröße (z.B. Durchfluss und DOC) anzupassen.

⁶ Einen Prozess zu regeln bedeutet einen Prozessparameter (z.B die Ozondosis) aufgrund einer Ablaufgröße, die sich während dem Prozess verändert (z.B. Absorbanzabnahme), anzupassen.

Tab. 10: Steuerungs- und Regelungskonzepte zur Ozondosierung

	Beschreibung	Vorteile	Nachteile
Durchfluss*	Die Dosierung des Ozons wird proportional zur Abwassermenge gesteuert	+ Relativ einfach	<ul style="list-style-type: none"> - Nur geeignet bei stabiler Biologie → 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-Fracht*	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"> + Einfache Implementierung + Mit der Betrachtung der 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
SAK₂₅₄*	Die Absorbanzmessung bei 254 nm kann als Steuerparameter ähnlich wie der DOC verwendet werden. Allerdings sollte hier, wie auch beim DOC der Durchfluss miteinbezogen werden.	+ Einfachere und weniger wartungsintensive Messtechnik als ein thermisches DOC Gerät	<ul style="list-style-type: none"> - Da der SAK nicht genügend gut mit der DOC Konzentration korreliert sind grössere Schwankungen der Ozondosis zu erwarten.
Ozonkonzentration	Ein möglicher Ansatz zur Regelung der Ozondosierung bietet die Messung des gelösten Ozons im hinteren Teil des Ozonungsreaktors. Dabei wird die Restozonkonzentration nach einer gewissen Kontaktzeit gemessen und die Ozondosis angepasst.	+ Dosierung auf Abwasserzusammensetzung abgestimmt (DOC, Nitrit, usw.)	<ul style="list-style-type: none"> - Die Wahl des Messortes sehr entscheidend, da die Messgeräte eine Mindestkonzentration an Ozon benötigen - Insbesondere bei sehr tiefen Durchflüssen kommt es aufgrund der Ozonzehrung zu einer Überdosierung an Ozon
Abs.-Abnahme	Während der Ozonung kommt es zu einer Reduktion der Absorbanz (Absorbanzabnahme) aufgrund dessen die Ozondosierung geregelt werden kann (<i>siehe Kapitel 4.2</i>).	<ul style="list-style-type: none"> + Einfache Messung + Dosierung auf Abwasserzusammensetzung abgestimmt (DOC, Nitrit, usw.) + Gute Aussage über Effizienz der Reinigungsleistung 	<ul style="list-style-type: none"> - Zwei Messgeräte erforderlich, die aufeinander abgestimmt werden müssen.

*Nitritkompensierte Ozondosis: Die beschriebenen Steuerungskonzepte können zusätzlich mit einer Nitritkompensation erweitert werden.

- + Indem Nitrit im Zulauf gemessen wird, kann Ozon noch spezifischer auf die Eliminationsleistung dosiert werden
- Mit einem zusätzlichen Nitrit Messgerät steigt der Wartungsaufwand

4.2 Regelung der Ozondosierung über die Absorbanzabnahme

Die oben beschriebenen Strategien wurden in den verschiedenen Pilotstudien getestet und können nach einer gewissen Anpassungsphase stabil betrieben werden. Alle weisen gewisse Vor- und Nachteile auf (*siehe Tab. 10*), die bei der Wahl einer Steuerungs- rep. Regelungsstrategie im Einzelnen diskutiert werden sollten. Allgemein geben Betriebsarten mit Steuerung über eine Zulaufgrösse keinen Aufschluss darüber, wie effizient die Ozonung funktioniert. Diese Kontrolle hat man nur über die chemische Analytik, die kostspielig und nicht zeitnah ist.

Die Gefahr bei der Steuerung über eine Zulaufgrösse besteht darin, dass unter- oder überdosiert wird. Um die Ozondosierung zu optimieren, ist eine Regelstrategie, nämlich der Vergleich einer Zulaufgrösse mit einer Ablaufgrösse, von Vorteil. Die oben erwähnten Zulaufgrössen wie Durchfluss und DOC eignen sich nicht als Regelparameter, da sie sich während der Ozonung nicht oder nur geringfügig verändern. Der DOC wird nur zu sehr geringen Teilen eliminiert, da der Kohlenstoff nicht mineralisiert sondern nur transformiert wird.

Als Alternative zur Erfassung der Wirkung des Ozons ist es möglich, die Absorbanz im Zu- und Ablauf zu messen, bzw. die Absorbanzabnahme während der Ozonung (*siehe Kapitel 3.2*) zu berechnen.

Für eine mögliche Regelungsstrategie muss im Vorfeld abgeklärt werden, welches Qualitätsziel erreicht werden soll und zudem, welche Indikatorsubstanzen zur Überwachung herangezogen werden sollen. Mögliche Indikatorsubstanzen zur Überprüfung der Reinigungsleistung (Götz et al., 2010) sind Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Mecoprop und Sulfamethoxazol. Einzig Mecoprop wurde in der vorliegenden Studie nicht analysiert. Von den restlichen 4 Substanzen reagiert Benzotriazol am langsamsten mit Ozon und ist somit am „schwierigsten“ zu entfernen.

In *Kapitel 3.2* wird die Korrelation der Absorbanzabnahme und der Spurenstoffelimination beschrieben. Geht man nun von einer gewollten Elimination von mindestens 80 % für diese Indikatorsubstanzen über die gesamte ARA aus, kann man z.B. Benzotriazol als massgebend betrachten. Wenn Benzotriazol zu 80 % eliminiert wird, trifft das auch für die anderen Indikatorsubstanzen zu (ausser evtl. Mecoprop). Um dieses Qualitätsziel zu erreichen, müsste die Absorbanzabnahme bei 254 nm (für die Werte des Pilotversuchs *siehe Tab. 6*) 45% und bei 366 nm 70 % betragen. Unter Berücksichtigung der Eliminationsleistung der biologischen Stufe würde dann diese Substanz zu insgesamt 80% bezogen auf den Zulauf zur ARA eliminiert werden.

Daraus lässt sich eine Stufenregelung ableiten. Die Ozondosis könnte beispielsweise innerhalb einer vorgegebenen minimalen und maximalen Bandbreite stufenweise erhöht bzw. erniedrigt werden, sobald die über die Aufenthaltszeit im Ozonreaktor gemittelte Absorbanzabnahme bei 254 nm 40% unterschreitet bzw. 50% überschreitet.

Um eine Regelung zu entwickeln, sind weitere Analysen in Bezug auf die biologische Reinigungsleistung der ARA sowie die Eliminationsleistung bei unterschiedlichen Ozondosen, insbesondere auch bei Regenereignissen, notwendig.

4.3 Überwachung der Qualitätsziele der Ozonung durch Absorbanzmessung

Ob eine Regelung der Ozondosis über die Absorbanzabnahme möglich ist, wird sich in den folgenden Untersuchungen der grosstechnischen Ozonung auf der ARA Neugut in Dübendorf zeigen. Unter Berücksichtigung der vorliegenden Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass mit der Methode der UV Absorbanzabnahme bei mehrheitlich kommunalem Abwasser zumindest eine Überwachung des Prozesses und damit auch eine Bestimmung der Eliminationsleistung möglich ist. Dabei muss bei der Vorgehensweise wie in *Kapitel 4.2* eine Mindest-Absorbanzabnahme bei 254 nm von 45% eingehalten werden, um eine genügende Elimination der Indikatorsubstanzen zu gewährleisten. Wie in *Kapitel 3.2* beschrieben wird, ist dieser Wert für verschiedene Abwässer sehr ähnlich. Im Anwendungsfall müssen die Regel- resp. Überwachungsparameter aber an das lokale Abwasser angepasst werden.

5. Fazit und Ausblick

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die Absorbanzabnahme sowohl mit der Ozondosis als auch mit der Spurenstoffelimination deutlich korreliert. Die Korrelation zur Ozondosis kann jedoch nicht allgemein formuliert werden, sondern muss für jedes Abwasser (eventuell mit saisonaler Anpassung) bestimmt werden. Für die Korrelation Absorbanzabnahme - Spurenstoffelimination besteht eine grosse Ähnlichkeit für die verschiedenen Abwässer. Trotzdem sollten für jedes Abwasser verschiedene Ozondosierungen appliziert und die Absorbanzabnahme sowie die Spurenstoffelimination ermittelt werden.

Die relative Absorbanzabnahme bei der Wellenlänge 254nm scheint sich als Regelungsparameter für die Ozondosierung zu eignen. Die effektiv gewünschte Absorbanzabnahme ist abhängig von der geforderten Reinigungsleistung.

Um die Absorbanzabnahme als Regelungsparameter empfehlen zu können, fehlen weitere Abklärungen in Bezug auf die Stabilität der Messung, insbesondere beim grosstechnischen Betrieb. Die Frage ist, wie stark Umwelteinflüsse wie Regenereignisse oder saisonale Schwankungen die Korrelation Spurenstoffelimination - Absorbanzabnahme beeinflussen. In den ersten Versuchen konnte kein Einfluss durch Regenereignisse festgestellt werden. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, werden ab 2014 weitere Tests mit der grosstechnischen Ozonungsanlage auf der ARA Neugut durchgeführt. Ausserdem werden auf der ARA Neugut weitere online-Messungen mit der Sigrist-Messzelle vorgenommen und die Praxistauglichkeit des Systems erprobt und optimale Regelstrategien erarbeitet.

Voraussichtlich wird die grosstechnische Ozonungsanlage auf der Kläranlage Neugut Ende 2013 in Betrieb genommen.

5.1 Offene Fragen

- DOC Messung: Sind stabile Messungen mit dem Thermischen DOC-Sampler möglich? In welchem Intervall muss der 0.5 μm Filter gewechselt werden, um Messunsicherheiten durch den Filterkuchen zu vermeiden?
- Absorbanzmessung im Ablauf des Sandfilters: Ist es möglich die Absorbanz im Ablauf des Sandfilters zu messen und damit die Verschmutzung der Messzelle zu minimieren?
- Parallelmessung S1 und S2: Wie stark verändern sich die Signale der Messzellen im Zu- und Ablauf der Ozonung über die Zeit? Welche Faktoren sind wichtig (Lichtquelle, Verschmutzung, Drift, etc.)? Welchen Einfluss haben systematische Abweichungen auf die Absorbanzabnahme?
- Reicht der rückspülbare 50 μm Filter oder braucht es einen zusätzlichen Filter mit geringerer Porengrösse (5 oder 20 μm), um das Reinigungsintervall der Messzelle zu verlängern und um Messunsicherheiten vorzubeugen?

6. Danksagung

Bei Yunho Lee möchte ich mich für die Unterstützung im Labor zur Durchführung der Ozonexperimente bedanken. Für die Analyse der Mikroverunreinigungen gilt der Dank Philipp Longree und Falk Dorusch. Ein besonderer Dank geht an Anja Wohlhauser, die sich um die Wartung des DOC- und Nitrit- Analyzers gekümmert hat.

7. Literatur

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)

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)

Boehler, 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 (2012)

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)

Götz Ch., Hollender J. und Kase R. „*Mikroverunreinigungen – Beurteilung weitergehender Abwasserreinigungsverfahren anhand Indikatorsubstanzen*“, GWA (4/2010)

Kovalova L., Siegrist H., Singer H., Wittmer A., McArdeil C. „*Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance and Efficiency for Organic Micropollutant elimination*“, Environmental Science & Technology (2012)

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 Vidy (Lausanne)*“, Ed. Ville de Lausanne (2011)

Nanoboina V., 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. (2010), 44, 6130–6137

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)

8. Anhang

8.1 Rohwerte der Spurenstoffe aus Experiment (I): Laborversuche

	Eawag					Eawag, vorfiltriert				Werdhölzli				Uster					
	Roh	A_03_O3	A_06_O3	A_09_O3	A_12_O3	B_03_O3	B_06_O3	B_09_O3	B_12_O3	Roh	C_03_O3	C_06_O3	C_09_O3	C_12_O3	Roh	D_03_O3	D_06_O3	D_09_O3	D_12_O3
Atenolol	600	170	<LOQ	<LOQ	<LOQ	56	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1100	880	850	670	610	210	160	81	26	33
Atenololsäure	1400	480	<LOQ	<LOQ	<LOQ	340	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1500	870	1100	950	890	290	210	150	58	66
Benzotriazol	3800	2600	670	110	40	2400	450	75	20	9200	6900	6700	6800	6600	2900	2500	2000	1900	2200
Bezafibrat	38	21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	200	120	140	130	140	17	15	13	<LOQ	<LOQ
Carbamazepin	350	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	450	280	180	120	80	1200	180	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Clarithomycin	79	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	460	270	190	110	79	330	58	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Diclofenac	1200	31	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	23	1400	740	540	300	250	1100	120	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Gabapentin	970	910	480	200	40	860	430	130	<LOQ	2200	1900	1700	1700	1700	980	830	710	540	620
Hydrochlorothiazid	1600	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1500	1300	1300	1000	940	1800	1100	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Levetiracetam	260	250	210	91	52	250	190	130	130	860	540	730	680	720	50	46	41	40	44
Mefenaminsäure	180	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	280	72	67	25	22	94	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Methyl_Benzotriazol	3300	1500	960	470	<LOQ	1100	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4000	3100	2900	2700	2600	2000	1400	940	550	550
Metoprolol	420	110	<LOQ	<LOQ	<LOQ	56	<LOQ	<LOQ	<LOQ	350	270	250	230	210	530	390	210	63	85
N4_Ac_SMX	12	11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	29	24	23	22	20	35	29	23	18	<LOQ
Phenazon	13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	28	19	<LOQ	<LOQ	<LOQ	38	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Primidon	100	70	42	30	30	66	37	30	30	69	67	66	63	64	120	87	66	60	62
Propranolol	130	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	110	56	19	<LOQ	<LOQ	61	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Sulfamethoxazol	840	260	71	<LOQ	<LOQ	250	61	<LOQ	<LOQ	730	460	360	290	240	190	71	38	22	24
Trimethoprim	380	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	250	140	98	43	35	49	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Valsartan	340	260	130	51	24	250	120	53	22	1100	970	970	880	910	60	37	29	23	25
Venlafaxin	350	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	470	350	250	220	220	350	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

8.2 Spurenstoffelimination aus Experiment I: Laborversuche

	DOC	Ozondosis	Eawag					Eawag, vorfiltriert					Werdhölzli					Uster				
			[mg DOC/l]					[g O3/g DOC]					[g O3/g DOC]					[g O3/g DOC]				
			A_00_O3	A_03_O3	A_06_O3	A_09_O3	A_12_O3	B_00_O3	B_03_O3	B_06_O3	B_09_O3	B_12_O3	C_00_O3	C_03_O3	C_06_O3	C_09_O3	C_12_O3	D_00_O3	D_03_O3	D_06_O3	D_09_O3	D_12_O3
Absorbanzabnahme 254 nm			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Absorbanzabnahme 366 nm			0	51	29	41	33	0	62	34	49	67	0	26	12	21	28	0	55	29	46	57
Atenolol			0	71	98	98	98	0	91	98	98	98	0	21	24	39	46	0	25	61	88	84
Atenololsäure			0	66	99	99	99	0	76	99	99	99	0	40	23	35	39	0	28	49	80	77
Benzotriazol			0	33	83	97	99	0	38	88	99	99	0	25	28	27	28	0	14	30	34	24
Bezafibrat			0	44	74	74	74	0	48	74	74	74	0	41	27	33	30	0	12	26	41	41
Carbamazepin			0	97	97	97	97	0	97	97	97	97	0	38	60	74	82	0	85	99	99	99
Clarithomycin			0	87	87	87	87	0	87	87	87	87	0	42	59	75	83	0	83	97	97	97
Diclofenac			0	97	99	99	99	0	99	99	99	98	0	47	61	79	82	0	89	99	99	99
Gabapentin			0	6	50	79	95	0	12	55	86	95	0	16	24	23	22	0	15	27	44	37
Hydrochlorothiazid			0	97	97	97	97	0	97	97	97	97	0	15	17	35	39	0	40	84	97	97
Levetiracetam			0	3	19	65	80	0	2	26	50	49	0	37	14	21	16	0	8	18	12	12
Mefenaminsäure			0	94	94	94	94	0	94	94	94	94	0	74	76	91	92	0	89	89	89	89
Methyl_Benzotriazol			0	55	71	86	98	0	67	98	98	98	0	23	29	33	34	0	30	53	72	72
Metoprolol			0	75	98	98	98	0	87	98	98	98	0	23	29	34	41	0	27	60	88	84
N4_Ac_SMX			0	14	19	19	19	0	12	19	19	19	0	17	20	24	29	0	18	36	50	72
Phenazon			0	23	23	23	23	0	23	23	23	23	0	33	65	65	65	0	73	73	73	73
Primidon			0	33	59	71	71	0	36	64	71	71	0	4	8	6	6	0	25	43	49	47
Propranolol			0	92	92	92	92	0	92	92	92	92	0	49	83	91	91	0	84	84	84	84
Sulfamethoxazol			0	69	91	98	98	0	70	93	98	98	0	38	51	61	67	0	62	88	87	87
Trimethoprim			0	97	97	97	97	0	97	97	97	97	0	44	61	83	86	0	80	80	80	80
Valsartan			0	22	61	85	93	0	26	65	85	94	0	11	20	16	16	0	38	51	62	58
Venlafaxin			0	97	97	97	97	0	97	97	97	97	0	44	61	83	86	0	80	80	80	80

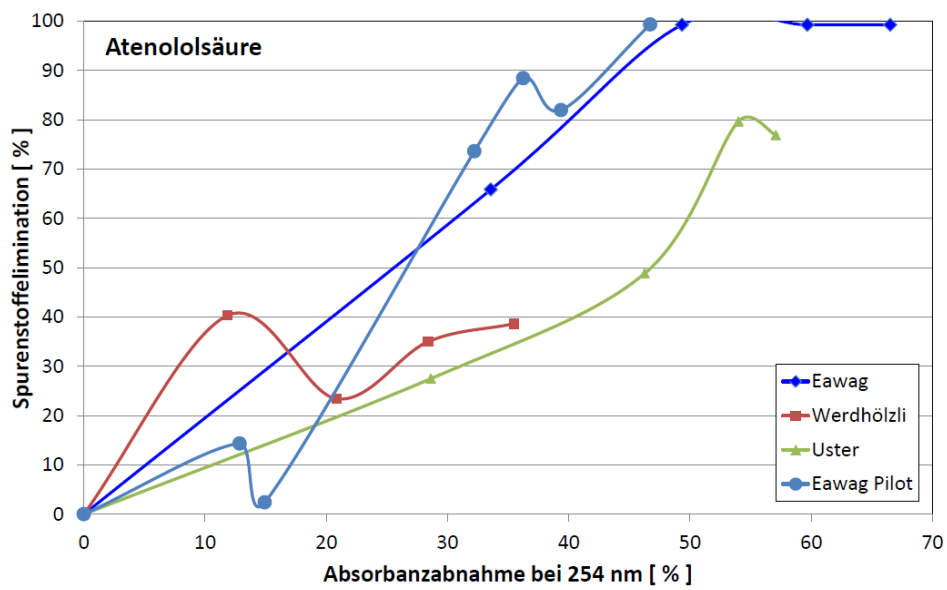
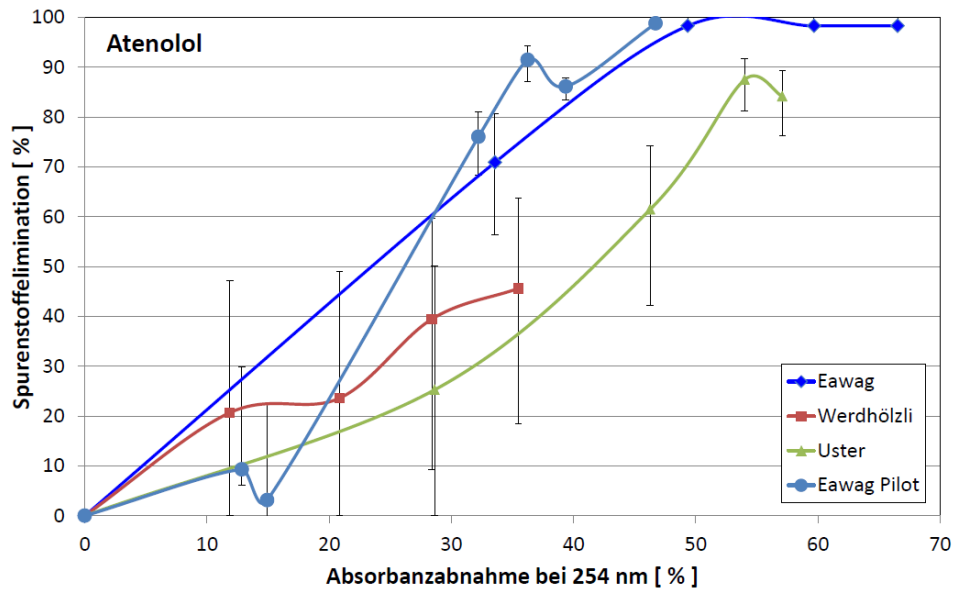
8.3 Rohwerte Spurenstoffe aus Experiment (II): Pilotversuch

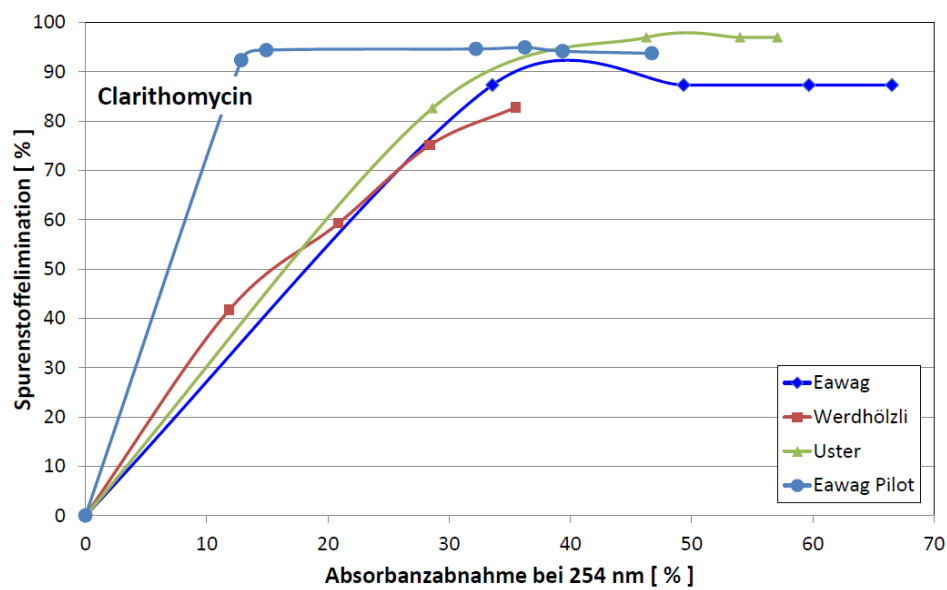
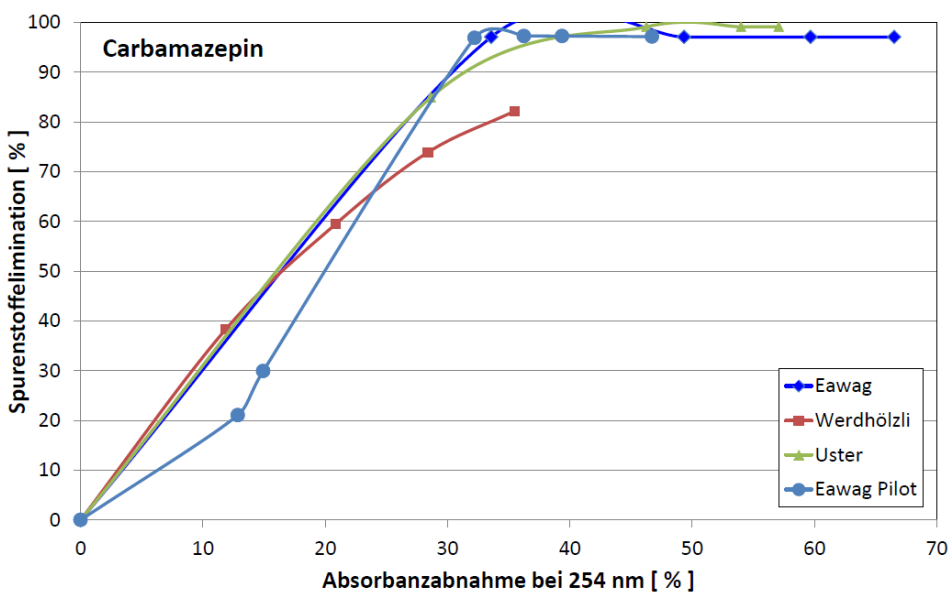
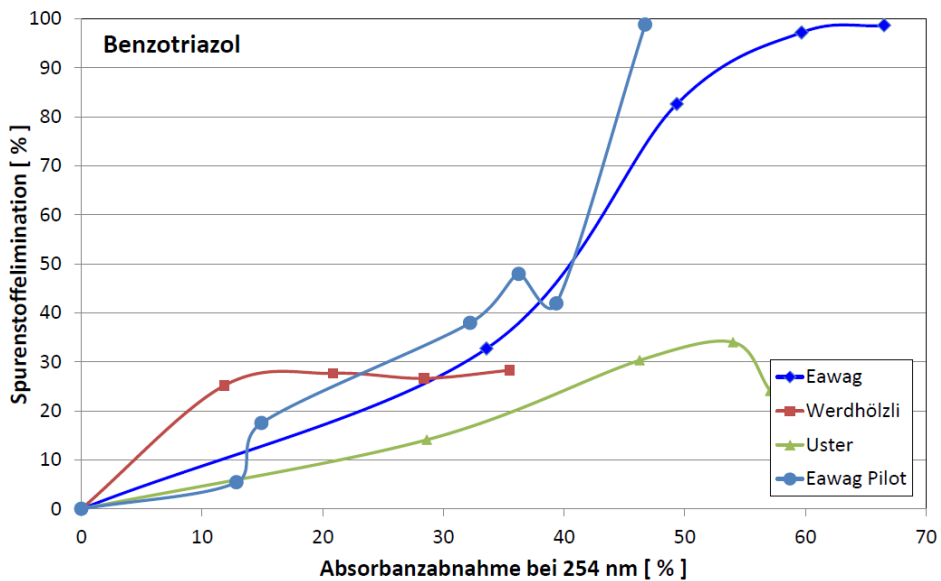
		Exp 1		Exp 2		Exp 3		Exp 4		Exp 5		Exp 6		LOQ	Rel. Wiederfindung [%]	
		ohne Nitrit	mit Nitrit	ohne Nitrit	mit Nitrit	ohne Nitrit	mit Nitrit	ohne Nitrit	mit Nitrit	ohne Nitrit	mit Nitrit	ohne Nitrit	mit Nitrit		Zulauf	Ablauf
Ozondosis	[g O3/g DOC]	0.13	0.09	0.23	0.07	0.31	0.26	0.92	0.58	0.83	0.55	1.11	0.86			
		Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf			
Nitrit	[mg NO2-N/l]	0.27	0.19	0.89	0.54	0.12	0.01	0.68	0.01	0.57	0.01	0.64	0.02			
Absorbanz bei 254 nm	[Abs/m]	14.0	12.2	14.8	12.6	13.8	9.4	14.1	8.5	13.5	8.6	14.0	7.5			
Absorbanz bei 366 nm	[Abs/m]	3.6	2.5	4.1	2.8	3.5	1.2	3.7	1.1	3.4	1.1	3.6	1.0			
		[ng/l]														
Atenolol		750	680	760	740	690	170	1000	140	720	61	850	<LOQ	10	80	105
Atenololsäure		2400	2100	2600	2600	2200	590	2700	480	2300	270	240	<LOQ	15	106	98
Benzotriazol		4300	4000	14000	11000	3800	2300	3000	1800	3900	2000	4200	<LOQ	50	-	-
Carbamazepin		350	280	380	260	330	<LOQ	370	<LOQ	370	<LOQ	350	<LOQ	10	-	-
Clarithomycin		260	<LOQ	360	<LOQ	370	<LOQ	350	<LOQ	400	<LOQ	320	<LOQ	20	98	-
Diclofenac		1500	600	1600	620	1400	<LOQ	1500	<LOQ	1400	<LOQ	1400	<LOQ	10	-	-
Fluconazol		75	72	98	99	79	59	110	82	120	96	110	37	10	111	102
Gabapentin		3100	2500	1500	1300	1600	960	1700	860	2000	1100	3100	410	50	-	-
Levetiracetam		500	470	670	570	490	380	560	420	780	600	570	220	10	-	-
Mefenamensäure		310	<LOQ	330	<LOQ	340	<LOQ	320	<LOQ	320	<LOQ	290	<LOQ	15	116	-
Methyl_Benzotriazol		3000	2800	3100	2800	3000	1100	3500	910	3100	600	3100	<LOQ	25	-	124
Metoprolol		510	440	560	440	510	100	540	69	490	37	520	<LOQ	5	109	96
Metronidazol		260	230	89	81	210	100	100	57	230	94	750	50	50	77	106
Oxazepam		160	140	140	130	140	72	130	64	140	67	150	<LOQ	10	-	-
Primidon		150	140	170	160	150	84	150	77	140	69	150	<LOQ	15	111	108
Propranolol		120	62	130	78	120	<LOQ	140	<LOQ	130	<LOQ	130	<LOQ	10	124	118
Ritalinic_acid		190	180	190	190	180	82	180	79	240	80	220	<LOQ	25	-	94
Sucralose		4100	3800	4100	4100	4300	3700	4300	3600	3700	3200	3900	2000	50	-	-
Sulfamethoxazol		280	350	120	190	450	71	170	63	220	75	270	<LOQ	20	120	118
Trimethoprim		140	90	120	63	160	<LOQ	160	<LOQ	150	<LOQ	150	<LOQ	10	106	102
Valsartan		650	510	820	640	850	420	1000	460	590	260	810	74	5	104	97
Venlafaxin		470	370	410	290	480	15	380	11	400	<LOQ	430	<LOQ	10	108	112

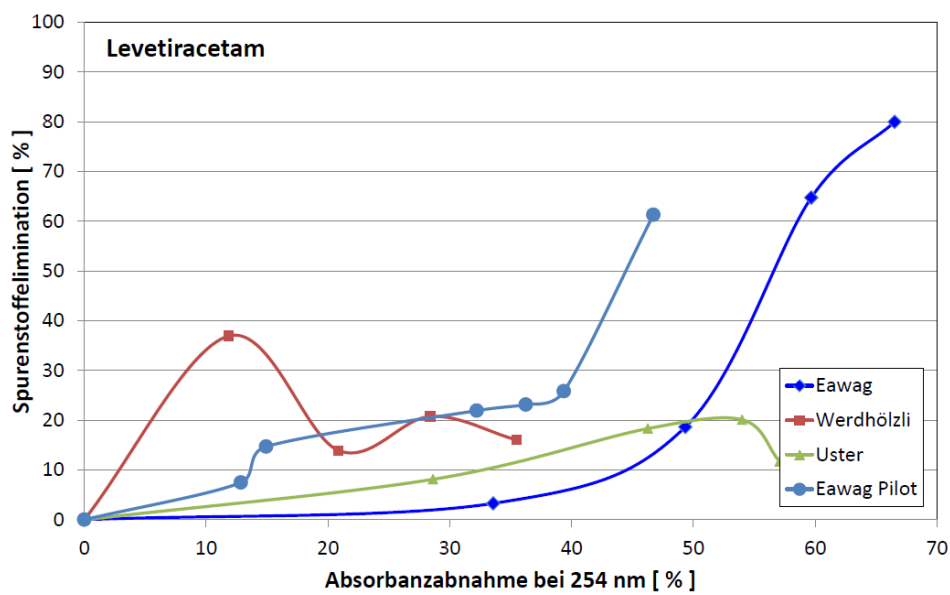
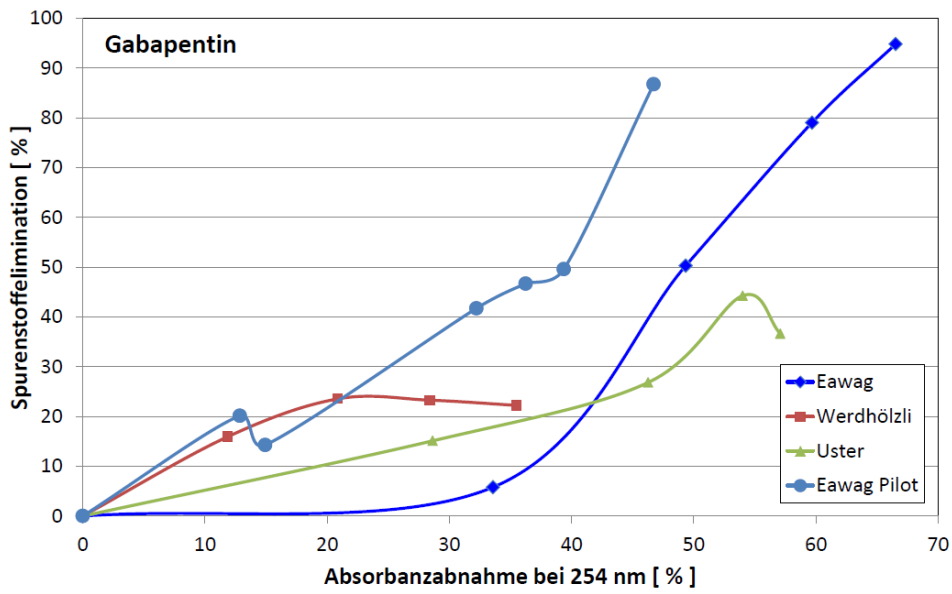
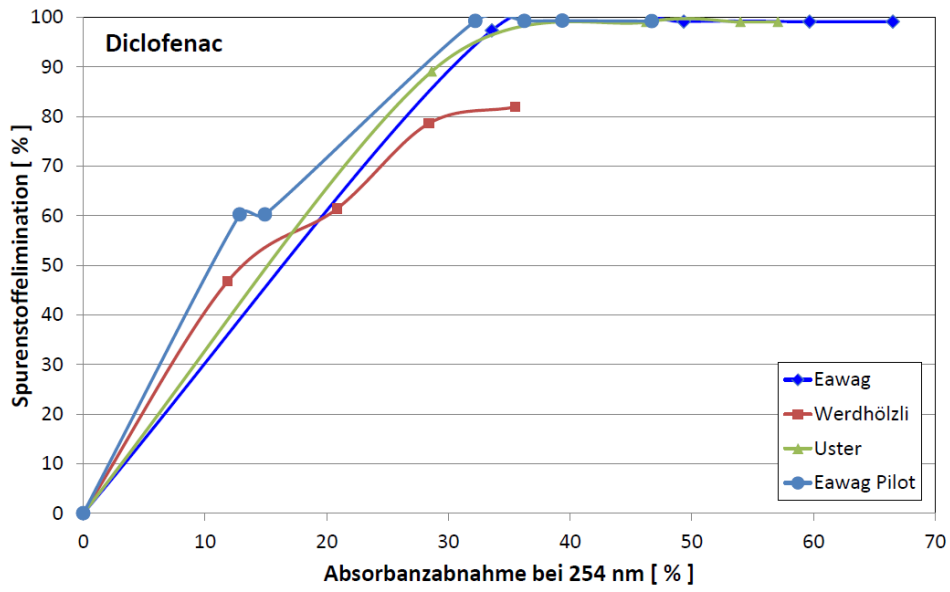
8.4 Spurenstoffelimination aus Experiment II: Pilotversuch

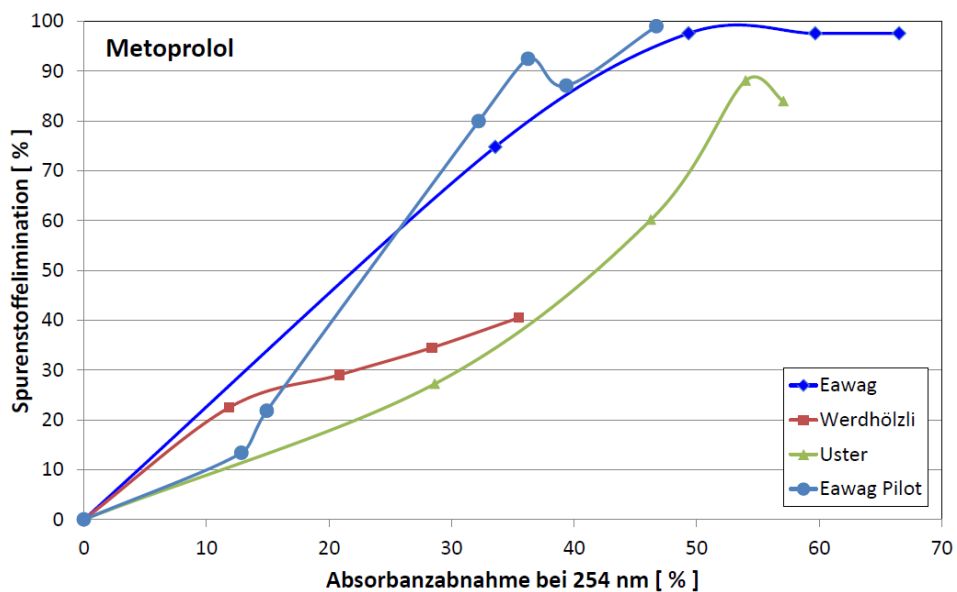
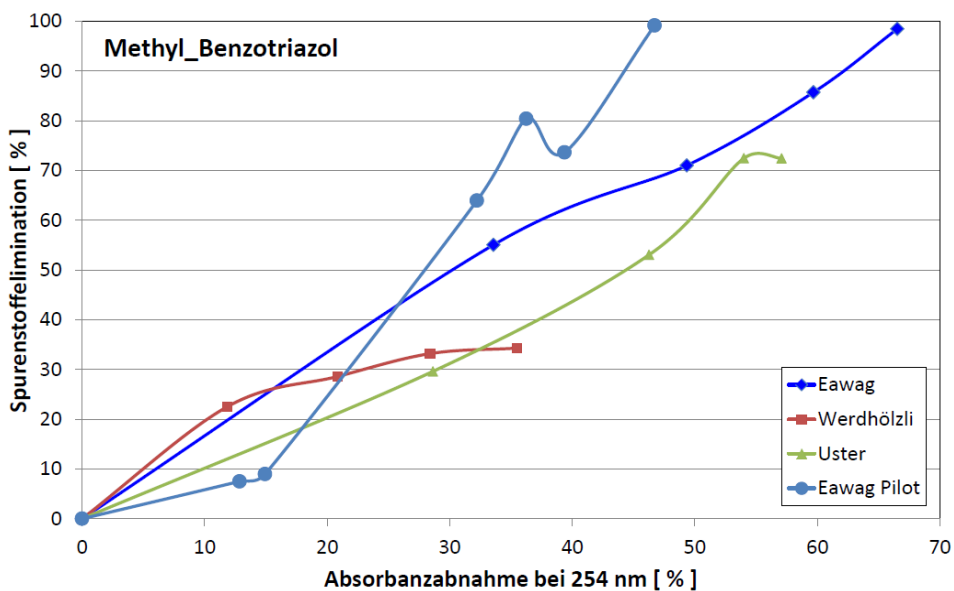
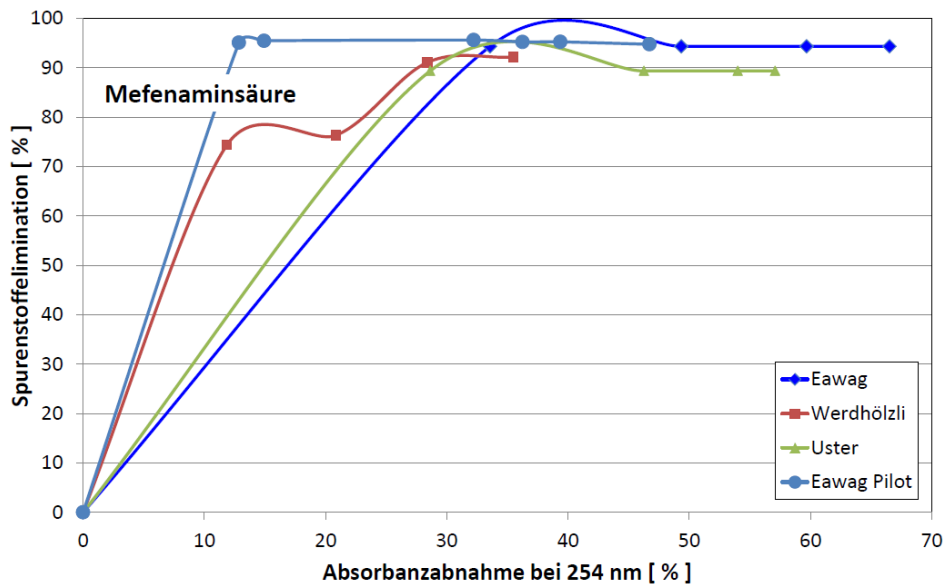
		Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6
DOC	[mg DOC/l]	6.9	7.7	7.0	6.8	6.9	8.5
Ozondosis ohne Nitritkompensation	[g O3/g DOC]	0.13	0.23	0.31	0.92	0.83	1.11
Ozondosis mit Nitritkompensation	[g O3/g DOC]	0.09	0.07	0.26	0.58	0.55	0.86
Nitrit Zulauf	[mg NO2-N/l]	0.27	0.89	0.12	0.68	0.57	0.64
Nitrit Ablauf	[mg NO2-N/l]	0.19	0.54	0.01	0.01	0.01	0.02
Nitritelimination	[%]	30	39	91	98	99	98
Absorbanzabnahme 254 nm	[%]	13	15	32	39	36	47
Absorbanzabnahme 366 nm	[%]	30	31	65	69	67	72
Atenolol	[%]	9	3	76	86	91	99
Atenololsäure		14	2	74	82	88	99
Benzotriazol		5	18	38	42	48	99
Carbamazepin		21	30	97	97	97	97
Clarithomycin		92	94	95	94	95	94
Diclofenac		60	60	99	99	99	99
Fluconazol		4	-1	25	25	22	66
Gabapentin		20	14	42	50	47	87
Levetiracetam		7	15	22	26	23	61
Mefenaminsäure		95	95	96	95	95	95
Methyl_Benzotriazol		8	9	64	74	80	99
Metoprolol		13	22	80	87	92	99
Metronidazol		11	8	53	45	59	93
Oxazepam		12	7	50	53	51	93
Primidon		8	6	42	50	51	90
Propranolol		48	40	92	93	93	92
Ritalinic_acid		7	-1	53	55	66	89
Sucralose		7	-1	12	16	14	49
Sulfamethoxazol		-25	-59	84	63	65	93
Trimethoprim		34	47	94	94	93	93
Valsartan	21	23	51	56	57	91	
Venlafaxin	22	28	97	97	98	98	

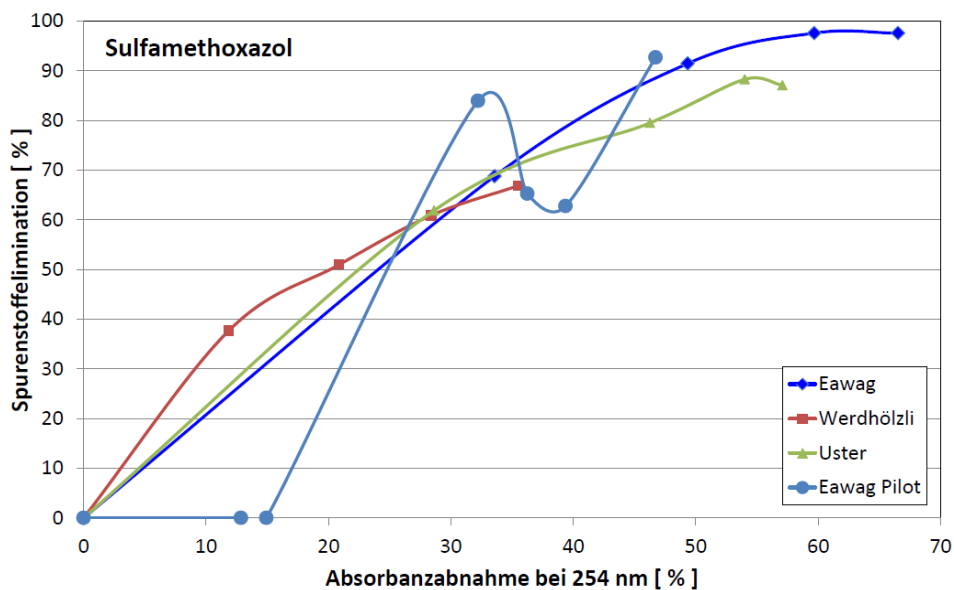
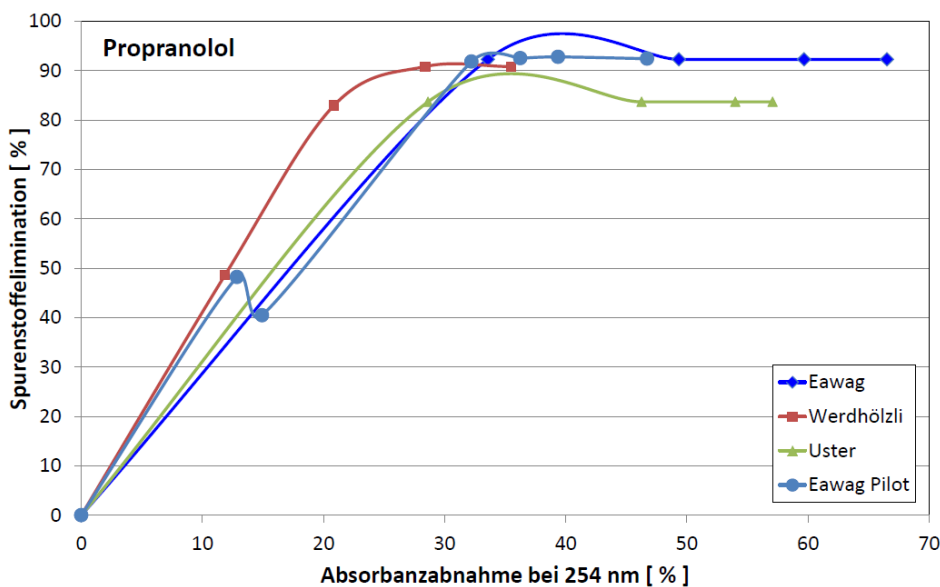
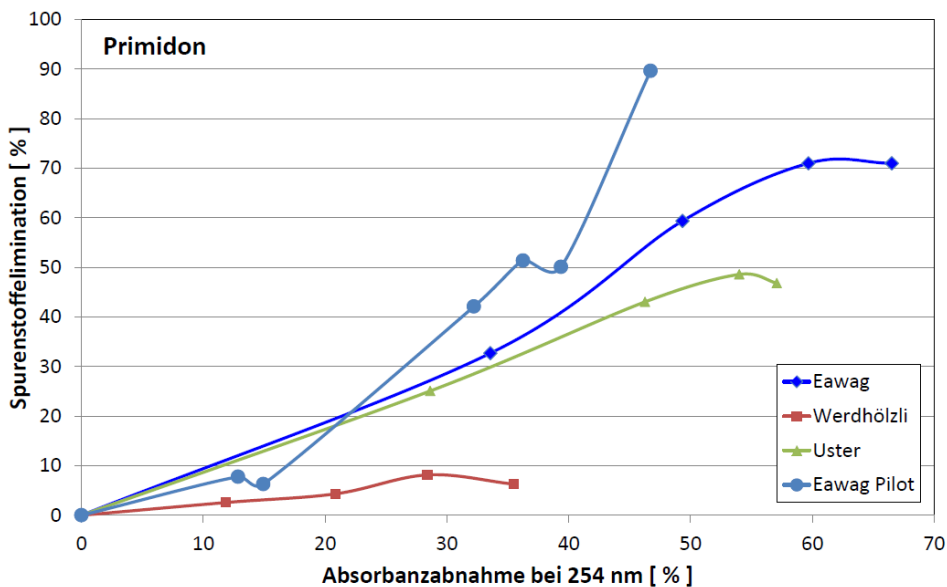
8.5 Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme einzelner Mikroverunreinigungen

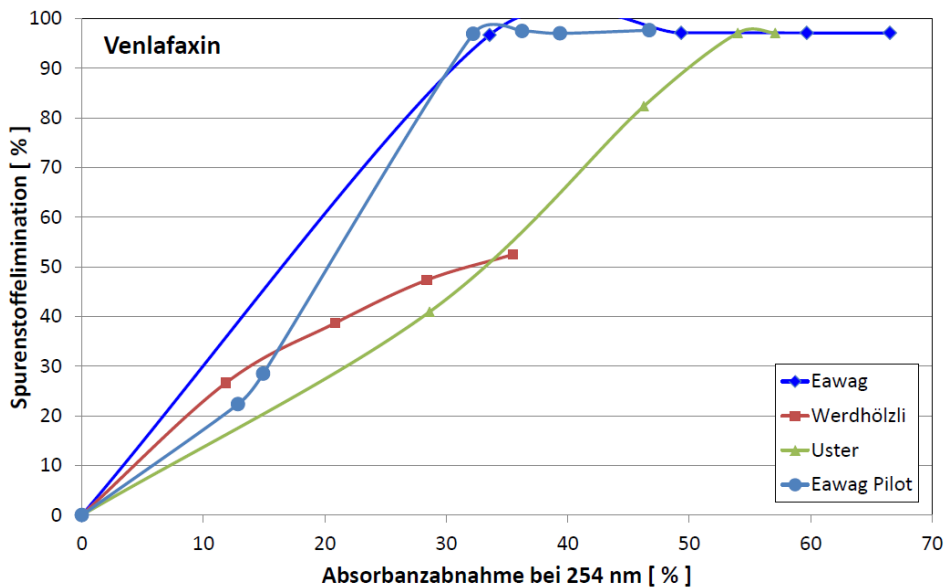
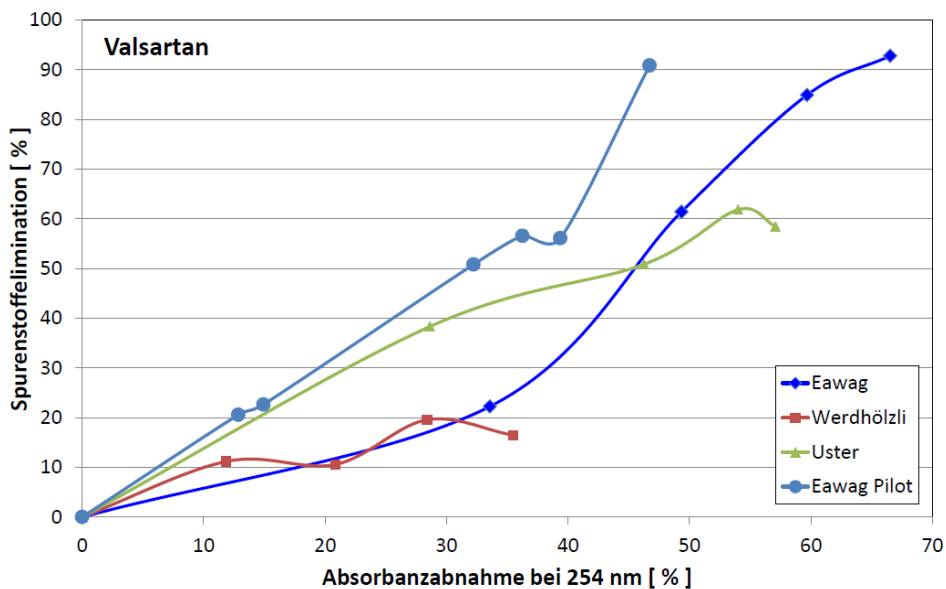
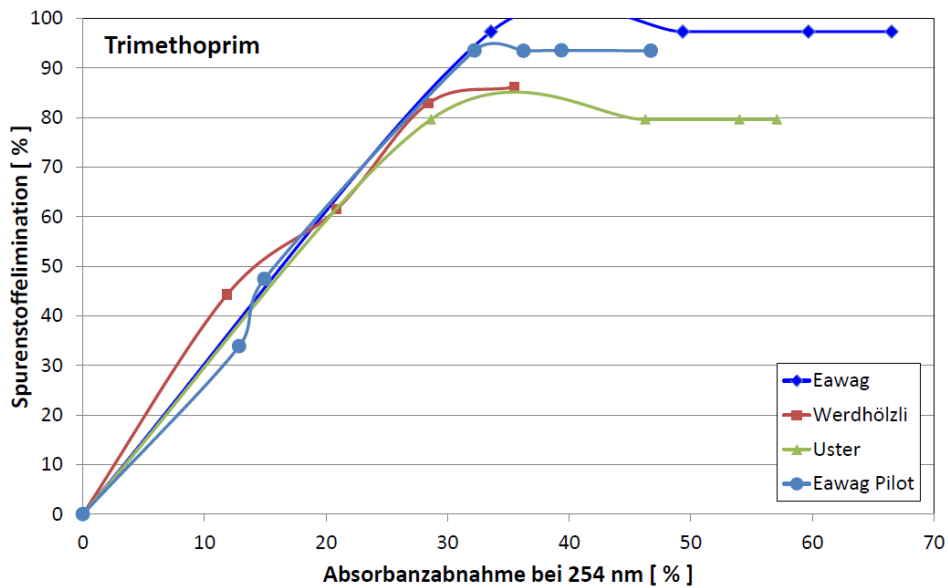












8.6 Logbuch des Experiments III

Datum	Gerät	Zeit	Bemerkung	
13.03.2012	O3-Kolonne	13:00	Q= 2.42 l/min	
15.03.2012	O3-Kolonne	13:00	Q= 3 l/min	
16.03.2012	O3-Kolonne	09:00	Q= 1 l/min	
	Sig Zu+Ab	09:00	Filterwechsel 20 um	
21.03.2012	O3-Kolonne	09:00	Kein Zulauf Ventil stärker geöffnet	
	Sig Zu	09:00	Filterwechsel 20 um	
	DOC	11:00	Neustart mit neuem Katalysator und Filter	
	O3-Kolonne	11:00	Q= 3.16 l/min	
26.03.2012	O3-Generator	09:30	Ozonung und Belüftung AUSGESCHALTET	
	SCAN	14:40	Reinigung	
	NKB2	14:50	Schlamm ablassen, leichte Flockenbildung	
	O3-Kolonne	14:55	Wasser entleeren	
	Sig Zu+Ab	15:00	Filterwechsel neu mit 25 um	
	Sig Zu	15:00	Verschmutzung vor Reinigung:	28 % 18 % 8.7 %
			Verschmutzung nach Reinigung:	4 % 3.6 % 3.4 %
	Sig Ab	15:00	Verschmutzung vor Reinigung:	0.8 % 2.3 % 1.8 %
			Verschmutzung nach Reinigung:	1.2 % 1.2 % 0.4 %
	O3-Kolonne	15:35	Q= 3.9 l/min	
Sig Zu	15:36	K1: 13.9 E/m K2: 3.49 E/m K3: 0.171 E/m Verschm: % % %		
Sig Ab	15:37	K1: 15.4 E/m K2: 4.55 E/m K3: 0.873 E/m Verschm: % % %		
28.03.2012	O3-Kolonne	09:30	Q= 3.8 l/min	
	Sig Zu	16:50	Q= 0.8 l/min K1: 13.9 E/m K2: 3.37 E/m K3: 0.222 E/m Verschm: 1.9 % 1.3 % 0.1 %	
			Q= 0.75 l/min K1: 14.4 E/m K2: 3.71 E/m K3: 0.344 E/m Verschm: 22 % 16 % 9.7 %	
	Sig Ab	16:50	Verschmutzung nach Reinigung: 4 % 3.6 % 3.4 %	
			K1: 14 E/m K2: 3.39 E/m K3: 0.223 E/m Verschm: % % %	
	Sig Ab	17:09	K1: 15.3 E/m K2: 3.45 E/m K3: 0.801 E/m Verschm: % % %	
29.03.2012	Sig Zu	11:16	Q= 0.8 l/min neu Q = 0.8 l/min K1: 13.9 E/m K2: 3.36 E/m K3: 0.199 E/m Verschm: 2.5 % 1.7 % 0.5 %	
			Q= 0.6 l/min neu Q = 0.8 l/min K1: 14.7 E/m K2: 3.89 E/m K3: 0.485 E/m Verschm: 3 % 2.6 % 1.3 %	
	O3-Generator	11:19	Ozonung und Belüftung EINGESCHALTET	
02.04.2012	Sig Zu	14:02	Q= 0.55 l/min K1: 13.2 E/m K2: 3.25 E/m K3: 0.185 E/m Verschm: 6.7 % 3.9 % 1.1 %	
			Q= 0.3 l/min neu Q = 0.8 l/min K1: 9.1 E/m K2: 1.65 E/m K3: 0 E/m Verschm: 38 % 26 % 18 %	
	O3-Kolonne	14:09	Q= 3.56 l/min	
	Sig Zu+Ab	15:25	Filterwechsel Q bei beiden 0.8 l/min	
	O3-Generator	15:50	Abluft: 1.2 gO3/Nm3 Zuluft 5 gO3/Nm3 O3-Fracht: 9.5 mg O3/min Luftstrom: 2.5 l/min DOC 21 mg DOC/min O3-Konz: 0.45 mg O3/mg DOC	
			Ozonung und Belüftung AUSGESCHALTET	
	DOC/NO2	?	Filterwechsel 0.5 + 1 um	
	Sig Zu	14:02	Q= 0.8 l/min K1: 13.4 E/m K2: 3.31 E/m K3: 0.247 E/m Verschm: 6.2 % 3.6 % 0.6 %	
			Q= 0.8 l/min K1: 14 E/m K2: 3.7 E/m K3: 0.435 E/m Verschm: 3.6 % 2 % 0.7 %	
	O3-Kolonne	09:30	Q= 3.7 l/min	
	O3-Generator	17:57	Ozonung und Belüftung EINGESCHALTET mit reduzierter Ozondosis	

04.04.2012	O3-Kolonne	09:30	Q = 3.1 l/min	Zulaufbeken nicht vollgefüllt				
	Sig Zu	09:15	Q = 0.75 l/min K1: 14.2 E/m K2: 3.58 E/m K3: 0.4 E/m	neu	Q = 1 l/min	Verschm: 7.2 % 2.5 % -0.4 %		
	Sig Ab	09:19	Q = 0.35 l/min K1: 11.3 E/m K2: 2.44 E/m K3: 0.83 E/m	neu	Q = 0.8 l/min	Verschm: 6.9 % 3.8 % 3.6 %		
	O3-Generator	11:15	Abluft: 0.6 gO3/Nm3 Luftstrom: 2.5 l/min	Zuluft: 3.7 gO3/Nm3 DOC: 28.5 mg DOC/min	O3-Fracht: 7.8 mg O3/min O3-Konz: 0.27 mg O3/mg DOC			
	O3-Kolonne	11:15	Q = 3.9 l/min	DOC-Konzentration: 7.32 mg DOC/l				
	Sig Ab	11:15	Q = 0.8 l/min K1: 9.95 E/m K2: 1.36 E/m K3: 0.14 E/m	Verschm: 9.8 % 5.6 % 3 %				
			11:20	Ozonkonzentration erhöht				
	O3-Generator	11:30	Abluft: 0.95 gO3/Nm3 Luftstrom: 2.5 l/min	Zuluft: 4.9 gO3/Nm3 DOC: 28.5 mg DOC/min	O3-Fracht: 9.9 mg O3/min O3-Konz: 0.35 mg O3/mg DOC			
	O3-Generator	11:45	Ozonung und Belüftung AUSGESCHALTET					
	O3-Kolonne	11:45	Q = 3.3 l/min	Q reduziert auf 2.4 l/min um O3 Konz zu erhöhen				
	Sig Zu+Ab	11:45	Q = 1 l/min für beide Messzellen					
	O3-Generator	15:35	Ozonung und Belüftung EINGESCHALTET					
	O3-Generator	15:35	Abluft: 0.95 gO3/Nm3 Luftstrom: 2.5 l/min	Zuluft: 4.9 gO3/Nm3 DOC: 18.2 mg DOC/min	O3-Fracht: 9.9 mg O3/min O3-Konz: 0.54 mg O3/mg DOC			
O3-Kolonne	11:15	Q = 2.43 l/min	DOC-Konzentration: 7.5 mg DOC/l					
10.04.2012	Sig Zu	11:07	Q = 0.6 l/min K1: 14.7 E/m K2: 3.88 E/m K3: 0.386 E/m	Verschm: 23 % 12 % 5.8 %				
	Sig Ab	11:08	Q = 0.85 l/min K1: 9.2 E/m K2: 1.26 E/m K3: 0.407 E/m	WARNUNG: Verschmutzung Verschm: 168 % 79 % 31 %				
	O3-Generator	11:15	Abluft: 1.3 gO3/Nm3 Luftstrom: 2.5 l/min	Zuluft: 5 gO3/Nm3 DOC: 17.0 mg DOC/min	O3-Fracht: 9.3 mg O3/min O3-Konz: 0.54 mg O3/mg DOC			
	O3-Kolonne	11:15	Q = 2.3 l/min	DOC-Konzentration: 7.4 mg DOC/l				
	O3-Generator	11:30	Ozonung und Belüftung AUSGESCHALTET Ozonkonzentration leicht verringern (Zuluft: 4.9 gO3/Nm3)					
	Sig Zu+Ab	11:30	Reinigung, Q = 1 l/min für beide Messzellen					
	SCAN	11:30	Reinigung					
	Sig Zu	14:30	Q = 0.8 l/min K1: 13.9 E/m K2: 3.4 E/m K3: 0.218 E/m	Verschm: 1.1 % 1 % 0 %				
	Sig Ab	14:30	Q = 0.8 l/min K1: 14.7 E/m K2: 3.93 E/m K3: 0.486 E/m	Verschm: 1.6 % 0.4 % 0.7 %				
	Sig Zu+Ab	14:30	Filterwechsel, Q = 1 l/min für beide Messzellen					
	Sig Zu	14:30	Q = 0.9 l/min K1: 13.7 E/m K2: 3.3 E/m K3: 0.214 E/m	Verschm: 1.1 % 1 % 0 %				
	Sig Ab	14:30	Q = 0.85 l/min K1: 13.7 E/m K2: 3.36 E/m K3: 0.169 E/m	Verschm: 2.2 % 0.7 % 1.2 %				
	O3-Generator	17:10	Ozonung und Belüftung EINGESCHALTET					
12.04.2012	Sig Zu	11:07	Q = 1.05 l/min					
	Sig Ab	11:08	Q = 0.75 l/min	neu	Q = 1 l/min			
13.04.2012	Sig Zu	13:13	Q = 1 l/min K1: 14.8 E/m K2: 3.7 E/m K3: 0.331 E/m	Verschm: 0.2 % 0.3 % -0.4 %				
	Sig Ab	13:15	Q = 0.4 l/min K1: 13.7 E/m K2: 3.36 E/m K3: 0.169 E/m	ZUWENIG DURCHLAUF DER KOLONNE Verschm: 2.2 % 0.7 % 1.2 %				
	O3-Kolonne	13:45	Q = 0.4 l/min	neu	Q = 2.15 l/min			
	Sig Ab	13:50	Q = 1 l/min					
16.04.2012	O3-Generator	09:00	Abluft: 2.8 gO3/Nm3 Luftstrom: 2.5 l/min	Zuluft: 4.8 gO3/Nm3 DOC: 6.1 mg DOC/min	O3-Fracht: 5.0 mg O3/min O3-Konz: 0.82 mg O3/mg DOC			
	O3-Kolonne	09:00	Q = 0.8 l/min	DOC-Konzentration: 7.6 mg DOC/l				
	DOC/NO2	09:30	Filterwechsel 1 um					

8.7 Logbuch des Experiments IV

Versuch	Datum	Zeit	Gerät	Q	Q-neu	K1	K2	K3	V1	V2	V3	Bemerkung
				[l/min]	[l/min]	[Abs/m]	[Abs/m]	[Abs/m]	[%]	[%]	[%]	
V1	07.09.2012	15:30										Start S1 und S2 beide ohne Filter
	07.09.2012	15:45	S1	0.8		16.74	5.07	1.01	0	0	0	
		15:50	S2	0.8		16.7	5.06	0.96	1.1	0	0.1	
	11.09.2012	09:10	S1	0.3	0.8	-	-	-	>100	>100	>100	Verschmutzung zu hoch, Durchfluss erhöht, aber nicht gereinigt
		09:10	S2	0.3	0.8	-	-	-	>100	>100	>100	
11.09.2012	10:50	S1	0.8		-	4.6	1.1	87	68	18	Verschmutzung zu hoch, Reinigung	
	10:50	S2	0.8		15.8	5.8	1.5	35	16	6.7		
V2	11.09.2012	11:45	S1	0.8		16.4	5.57	1.39	0.6	0	0	S1 und S2 gereinigt, S1 ohne Filter S2 mit 20um Filter
		11:45	S2	0.8		12.7	3.09	0.13	0	0	0	
	12.09.2012	14:45	S1	0.25	0.8	19.1	8.2	2.4	15	13	3	Absorbanz 5 min nach Durchflussänderung gemessen
		14:45	S2	0.5	0.8	12.9	3.12	0.095	0.2	0	0	
	14.09.2012	09:05	S1	0.8	0.8	19.3	6.07	1.75	8.9	13	4.7	S2 verstopft langsam
		09:05	S2	0.4	0.45	16.4	4.9	0.8	13	0	0.5	
14.09.2012	13:08	S1	0.6	0.8	16.61	5.35	1.01	18	14	10	Stark variable Verschmutzung, Pitzbefall -> Reinigung	
	13:08	S2	0.7	0.7	14.87	3.88	0.5	11	5.8	0.8		
	17.09.2012	15:15	S1	0.8								Reinigung; S1 - 5 um Filter; S2 - 20 um Filter
		15:15	S2	0.8								
	17.09.2012	15:30	S1	0.8		13.68	3.41	0.28	0	0	0	
		15:30	S2	0.8		13.55	3.22	0.23	0	0	0	
	17.09.2012	17:15	S1	0.6	1	13.4	3.23	0.19	0	0	0	
		17:15	S2	0.8		13.14	3.13	0.14	2	0.5	0.6	
	18.09.2012	08:35	S1	1		13.68	3.41	0.19	0	0	0	
		08:35	S2	0.7		13.27	3.71	0.09	4.7	0.8	1	
	18.09.2012	13:20	S1	1		13.59	3.32	0.19	0	0	0	
		13:20	S2	0.75		13.18	3.13	0.09	0.7	0.1	0	
	19.09.2012	09:30	S1	1.1		13.63	3.36	0.19	0.9	0	0	
		09:30	S2	0.75		13.41	3.26	0.14	0.3	0	0	
	19.09.2012	15:45	S1	1.1	0.9	13.08	3.13	0.14	0.8	0	0	S1: Durchfluss von hand verringert
		15:45	S2	0.65	0.8	13.04	3.12	0.14	0.3	0.7	0.1	
	20.09.2012	14:15	S1	0.9		12.72	2.99	0.14	4	1.4	0.1	
		14:15	S2	0.8		12.63	2.94	0.14	2.5	0.8	0.2	
	20.09.2012	14:22	S1	Ausgeschaltet								S1: Messzelle wurde verwendet um ProRheno Abwasser zu testen
		14:48	S1	Eingeschaltet								
	20.09.2012	14:55	S1	0.9		13.4	3.08	0.14	4.1	0.8	0	
		14:55	S2	0.8		12.63	2.94	0.14	2.5	0.8	0.2	
21.09.2012	09:00	S1	0.85		13.18	3.17	0.14	2.2	1.1	0		
	09:00	S2	0.8		13	3.08	0.14	7.1	2.9	0.8		
21.09.2012	15:15	S1	0.85		12.94	3.04	0.14	3.5	1.3	0		
	15:15	S2	0.8		12.81	2.98	0.09	5.7	3.4	0.8		
24.09.2012	10:00	S1	0.6		12.3	2.76	0.054	6.1	3.7	1.9		
	10:00	S2	0.65		12.4	2.79	0.064	4.1	3.6	1.7		

Datum	Zeit	Gerät	Q	Q-neu	K1	K2	K3	V1	V2	V3	Bemerkung
			[l/min]	[l/min]	[Abs/m]	[Abs/m]	[Abs/m]	[%]	[%]	[%]	
25.09.2012	09:10	S1	0.45	0.8	13.27	3.08	0.1	5.5	3.8	1.8	
	09:10	S2	0.55	0.8	13.23	3.12	0.09	4.8	3.9	1.6	
26.09.2012	10:55	S1	§	0.8	12.9	2.94	0.05	4.3	2.7	1.6	
	10:55	S2	0.95		13.4	3.08	0.14	2.6	2.3	0.3	
26.09.2012	17:00	S1	0.55	0.8	12.81	2.9	0.05	4	2.6	1.3	
	17:00	S2	1		12.91	2.98	0.09	4.1	2.9	1.2	
27.09.2012	19:05	S1	0.4	0.8	12.2	2.83	0.146	5.3	2.7	1.1	
	19:05	S2	0.4	0.75	12.4	2.96	0.115	6.4	4.8	1.5	
28.09.2012	12:00	S1	1.2	1	12.1	2.73	0.099	6.6	3.6	1.5	
	12:00	S2	1.2	1	12.2	2.74	0.083	7.9	4.5	1.5	
28.09.2012	17:00	S1	1	1.2	12.1	2.68	0.102	6.7	3.3	0.9	
	17:00	S2	1	1.2	12.2	2.79	0.111	8.2	4.6	1.4	
01.10.2012	09:50	S1	1.15	1	12.2	2.8	0.1	12	6.7	2.4	
	09:50	S2	1		12.4	2.8	0.09	17	10	3.3	
02.10.2012	09:25	S1	0.6	1	12.35	2.89	0.05	13	7.4	2.4	
	09:25	S2	0.75		12.58	2.93	0.09	21	19	4.9	
02.10.2012	16:10	S1	1.05		12.26	2.8	0.05	14	7.9	2.7	
	16:10	S2	0.6	1	12.59	2.94	0.18	17	10	2.6	
03.10.2012	08:45	S1	1		12.21	2.84	0.05	15	8.1	3.1	
	08:45	S2	1.05		12.68	2.98	0.14	20	12	3.4	
04.10.2012	08:40	S1	1		12.21	2.89	0.1	16	8.7	2.6	
	08:40	S2	1.05		12.72	3.03	0.18	24	15	4.4	
05.10.2012	08:40	S1	1		12.21	2.99	0.14	19	9.3	3	
	08:40	S2	1.05		12.77	3.07	0.18	31	14	5	
05.10.2012	17:30	S1	0.95		12.03	2.9	0.14	21	11	3.2	
	17:30	S2	1.05		12.68	3.08	0.23	34	22	7	
08.10.2012	14:40	S1	0.8		12.5	3.01	0.114	45	26	9.8	
	14:40	S2	0.75		13.1	3.03	0.105	65	42	15	
09.10.2012	10:50	S1	0.8		13	3.05	0.1	43	30	13	
	10:50	S2	0.8		13.1	3.23	0.08	70	42	13	
10.10.2012	12:10	S1	0.8		12.3	3.16	0.219	37	28	8.4	
	12:10	S2	0.75		11.8	2.5	0.084	98	62	19	
11.10.2012	16:20	S1	0.45	0.7	14.4	3.58	0.344	20	46	8.7	
	16:20	S2	1.05		12.7	2.23	0	99	72	25	
12.10.2012	14:00	S1	1.2		15.5	3.91	0.341	25	20	7.8	
	14:00	S2	1.05		13.7	2.1	0	118	90	29	
16.10.2012	15:05	S1	1.15		16.2	4.32	0.495	42	38	15	
	15:05	S2	1.1		13.3	1.85	0	210	110	50	
18.10.2012	17:30	S1	1.15		16.4	4.39	0.548	71	59	21	
	17:30	S2	1.15		11.1	0.904	0	422	224	69	
22.10.2012	15:30	S1	1.15								
	15:30	S2	1.15								

8.8 Trübungskompensation mit unterschiedlichen Faktor „a“

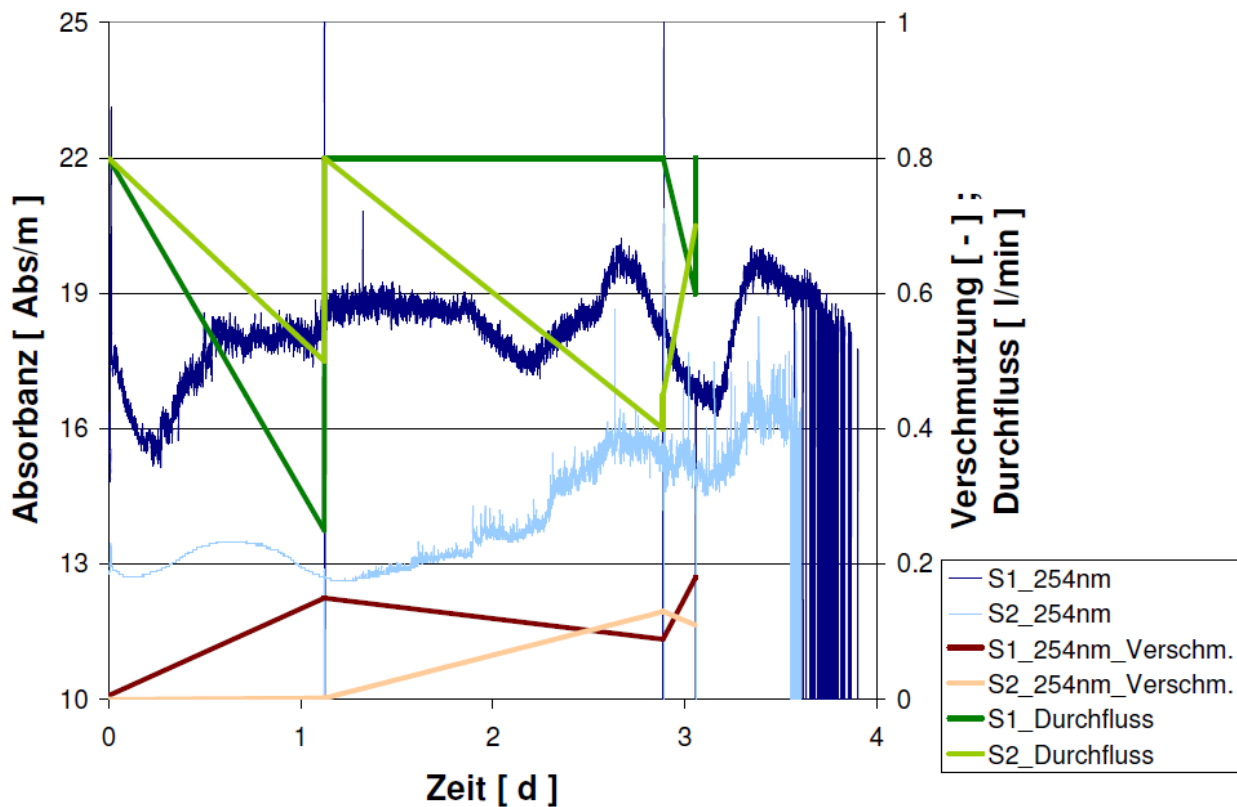
Um den Einfluss der Trübung zu bestimmen wurde die untenstehende Formel verwendet und der Faktor „a“ verändert.

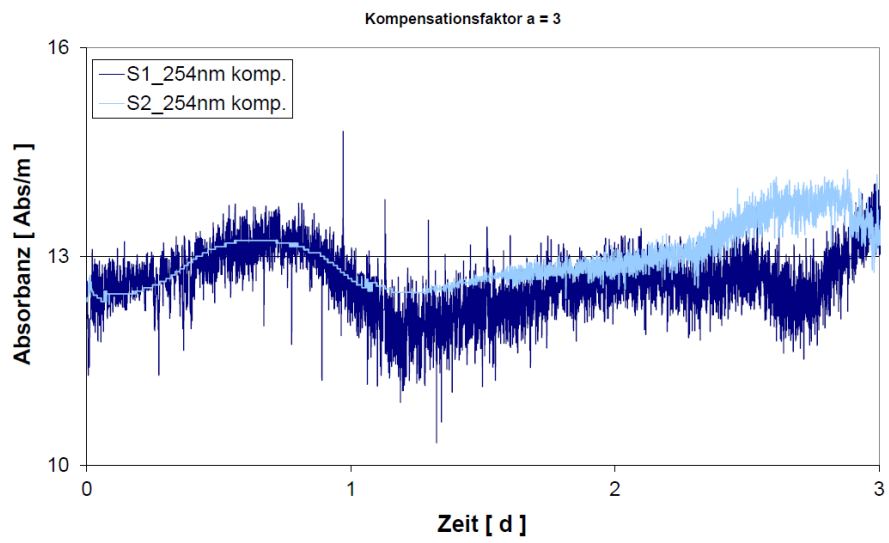
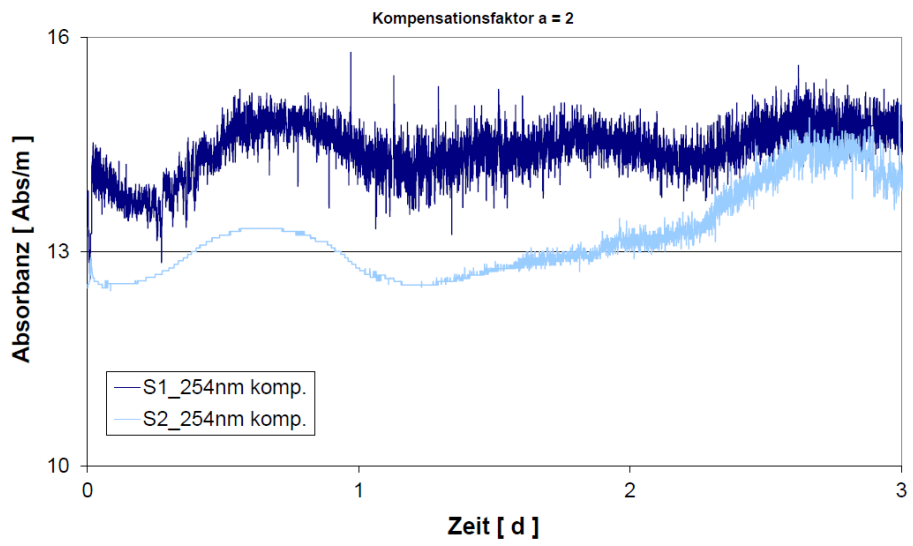
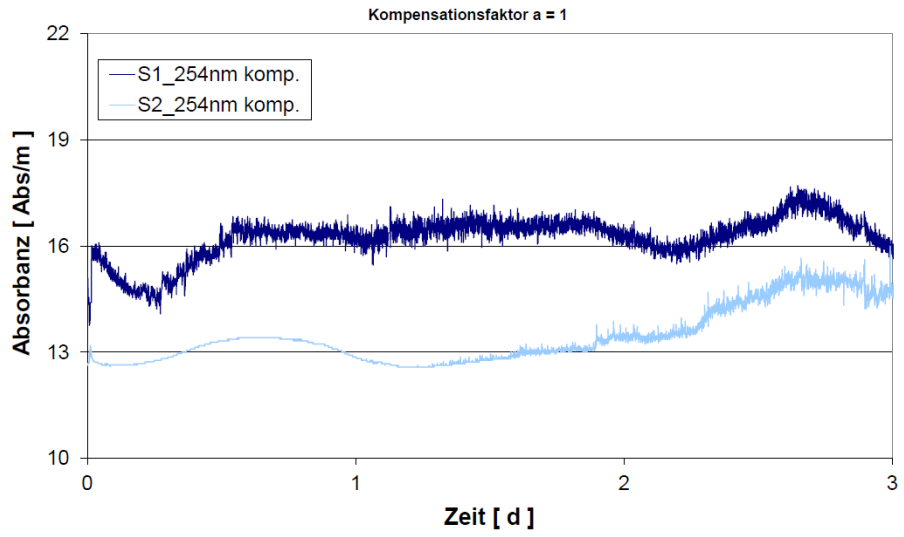
$$ABS_{254\text{ nm, kompensiert}} = ABS_{254\text{ nm}} - a * ABS_{700\text{ nm}}$$

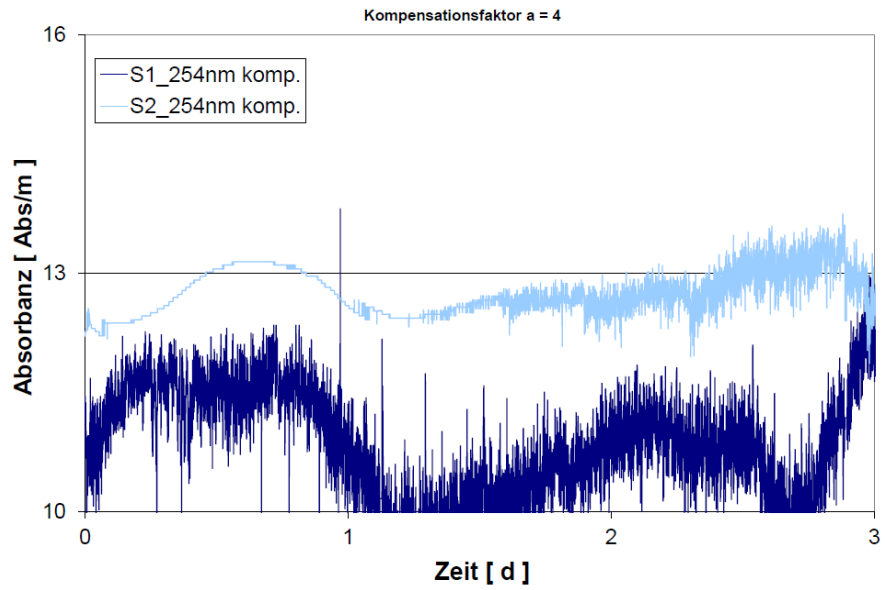
8.8.1 Analyse der Trübungskompensation mit den Daten aus Experiment (IV), Versuch 2

Die Folgenden Grafiken zeigen die Absorbanzmessungen aus Experiment IV, Versuch 2 bei dem die Sigrist Messzelle S1 ohne Filter und S2 mit einem 20 µm Filter betrieben wurde.

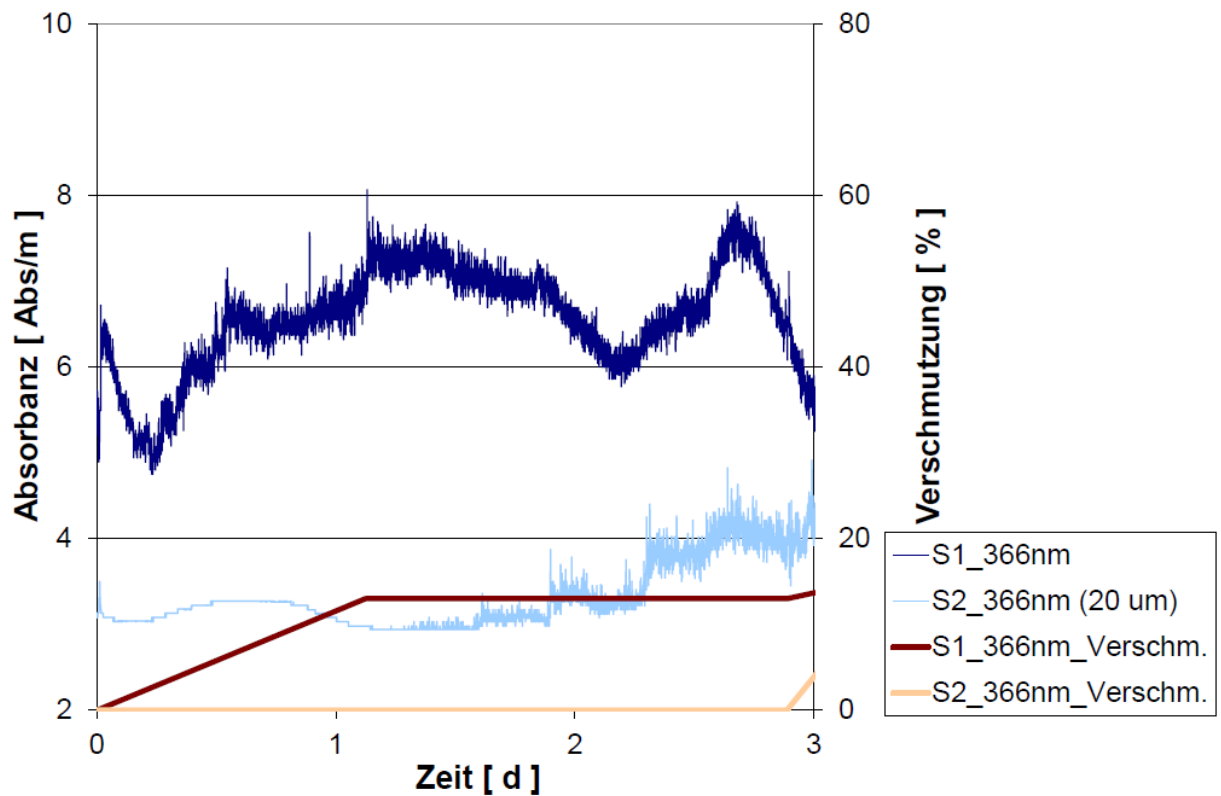
Das erste Bild zeigt die Rohdaten der Absorbanzmessung bei 254 nm ohne Kompensation und die folgenden sind die Absorbanzen bei 254 nm kompensiert mit dem Signal bei 700 nm mit steigendem Faktor „a“.

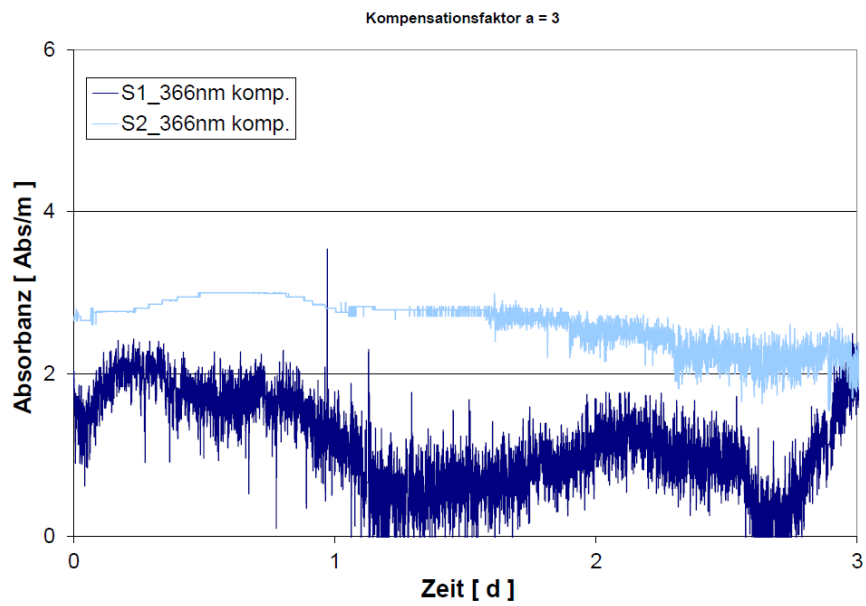
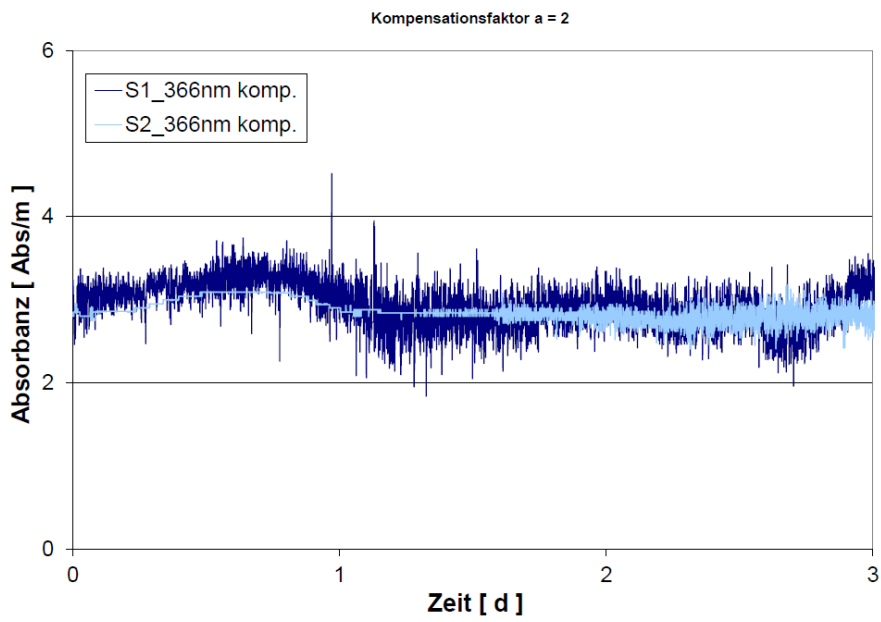
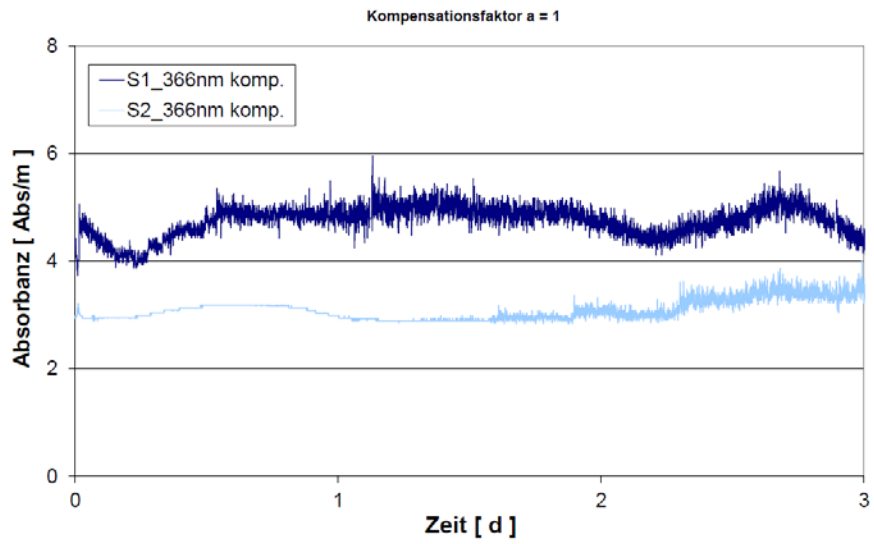


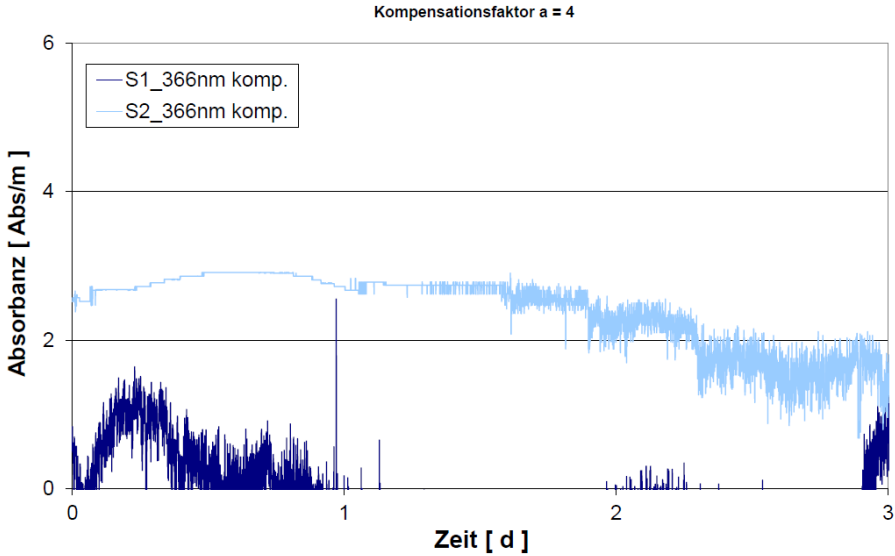




Das nächste Bild zeigt die Rohdaten der Absorbanzmessung bei 366 nm ohne Kompensation und die folgenden sind die Absorbanzen bei 366 nm kompensiert mit dem Signal bei 700 nm mit steigendem Faktor „a“.



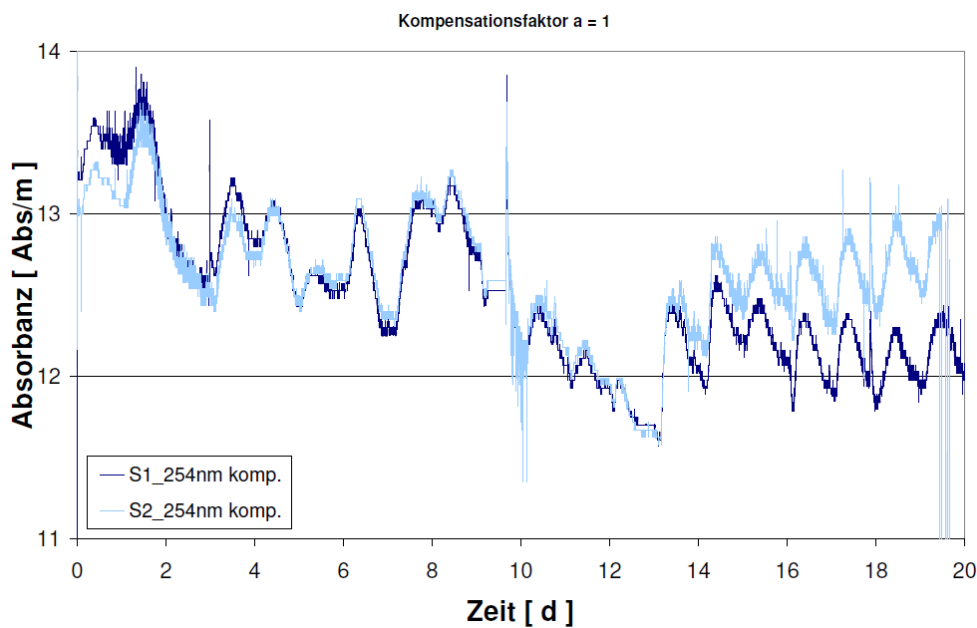
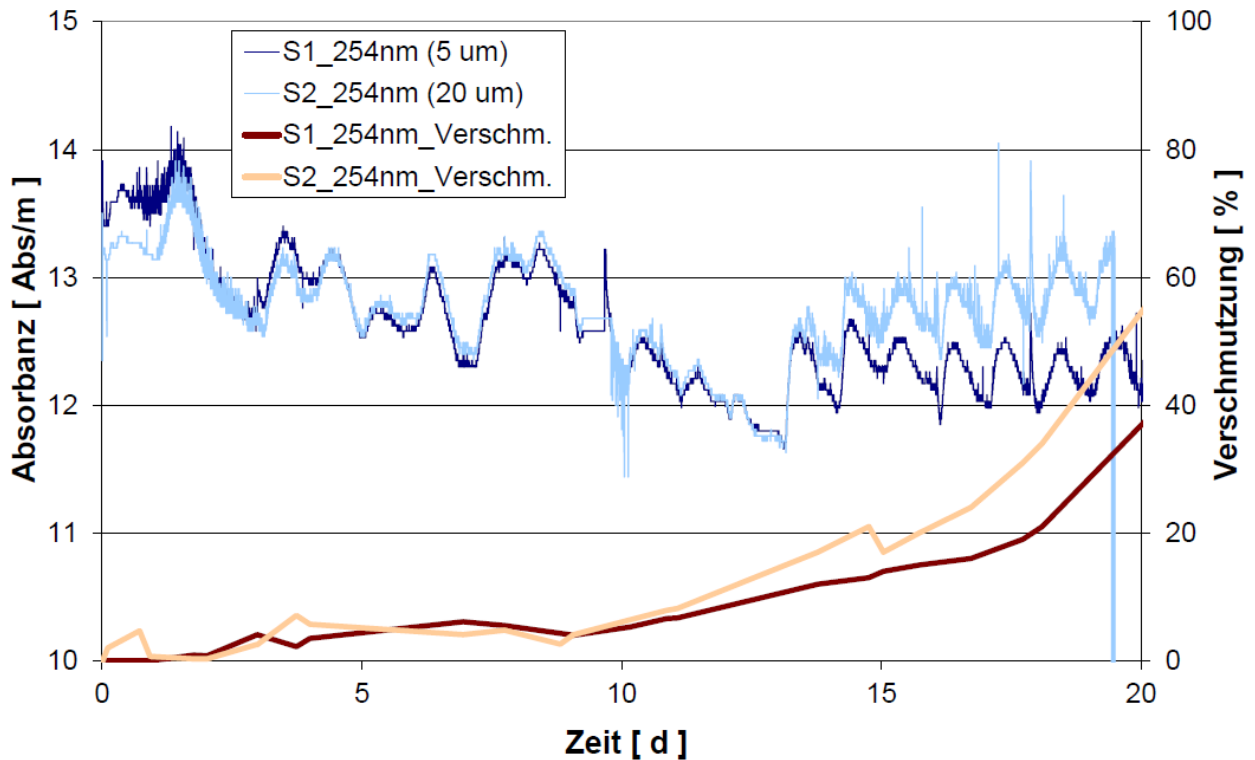


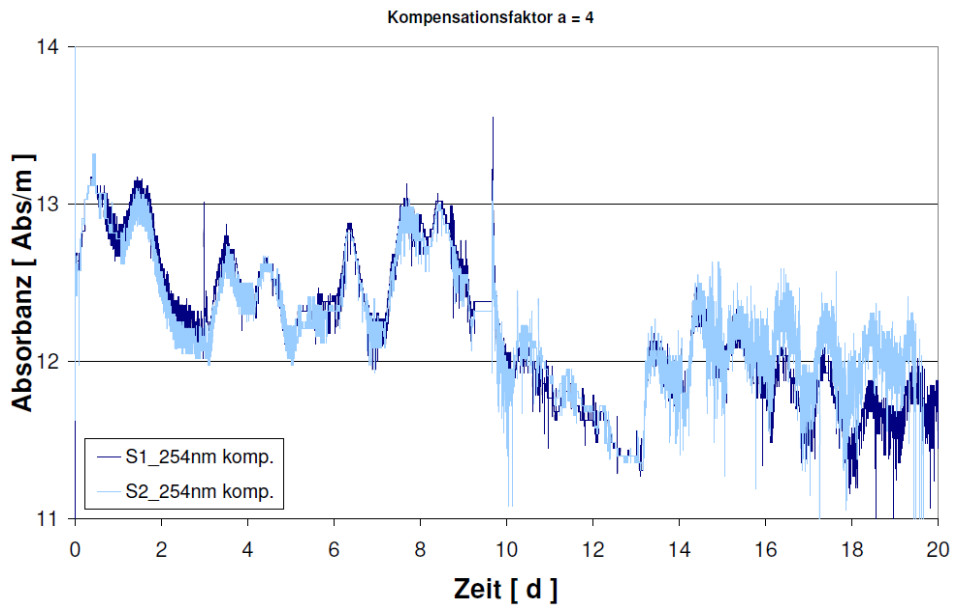
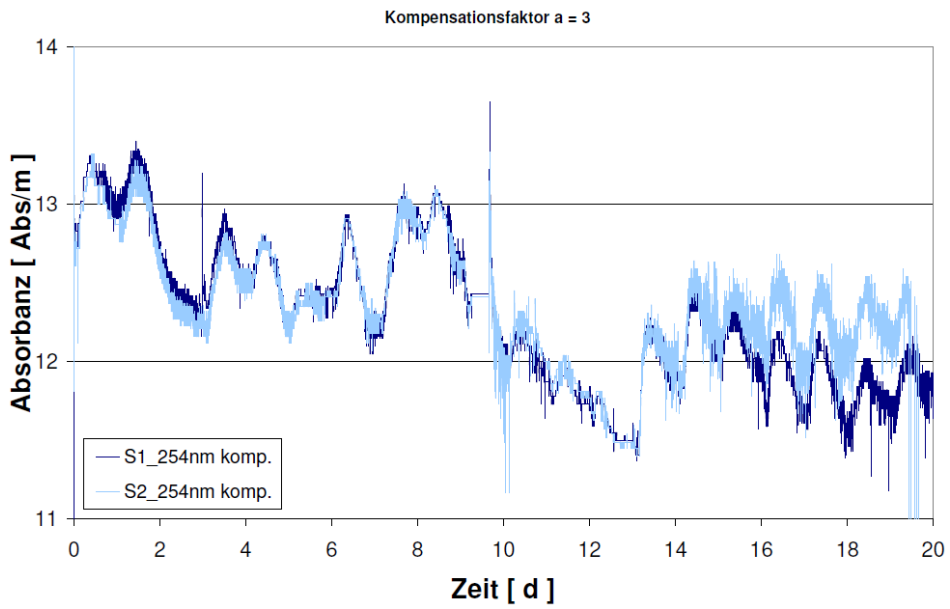
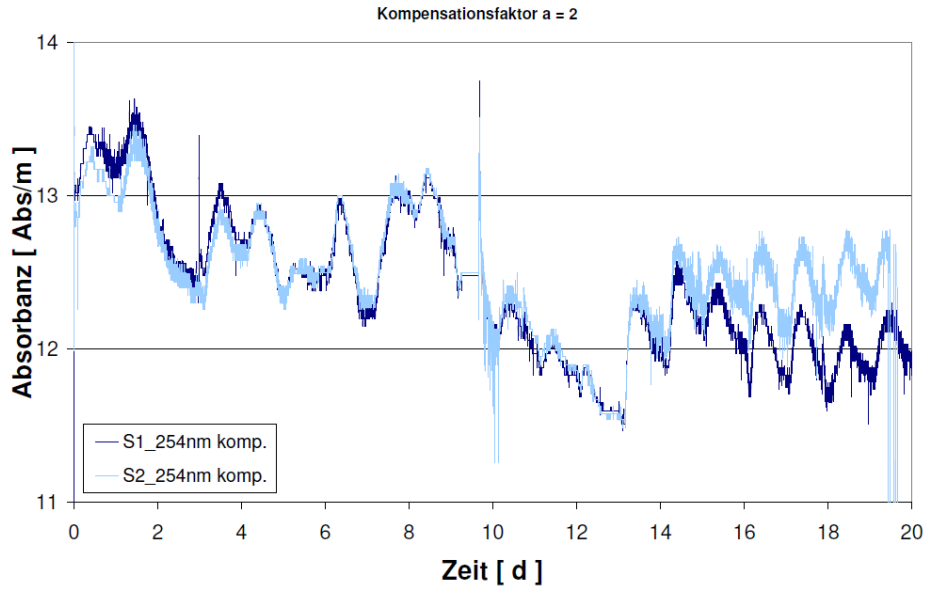


8.8.2 Analyse der Trübungskompensation mit den Daten aus Experiment (IV), Versuch 3

Die folgenden Grafiken zeigen die Absorbanzmessungen aus Experiment IV, Versuch 3 bei dem die Sigrist Messzelle S1 mit einem 5 µm Filter und S2 mit einem 20 µm Filter betrieben wurde.

Das erste Bild zeigt die Rohdaten der Absorbanzmessung bei 254 nm ohne Kompensation und die folgenden sind die Absorbanzen bei 254 nm kompensiert mit dem Signal bei 700 nm mit steigendem Faktor „a“.





8.9 Experimente im Überblick

Exp.	Kurzbeschreibung	Ziele	Resultate	Offene Fragen und Bemerkungen
Experiment (I)	Laborversuche zu UV-Messung und der Veränderung der Absorbanz durch die Ozonung. Erste Untersuchungen zur Eignung und möglichen Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen und unterschiedlichen Abwässer	Kann eine Korrelation zwischen Absorbanzabnahme und Spurenstoffelimination in realen Abwässern (ohne zudosieren von Spurenstoffen) nachgewiesen werden?	Es konnte eine deutliche Korrelation in allen getesteten Abwässer nachgewiesen werden.	Wie sieht die Absorbanzabnahme in einem dynamischen System aus. Welches sind die Einflussfaktoren, welche die Korrelation verändern könnten.
		Ist die Korrelation für verschieden Abwässer unterschiedlich?	Die Korrelation zwischen Absorbanzabnahme und Ozonosis ist für die verschiedenen Abwässer nicht die selbe. Betrachtet man allerdings die Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme der unterschiedlichen Abwässer, so besteht für einzelne Mikroverunreinigungen eine Übereinstimmung, allerdings gilt das nicht für alle Stoffe.	Gibt es saisonal bedingte Schwankungen?
		Was für Einflussfaktoren müssen berücksichtigt werden?	DOC und Nitrit Konzentration welche bekanntlich einen Einfluss auf die notwendige Ozonosis haben. Ein weiterer Einflussfaktor sind die Schwebstoffe welche einen Einfluss auf die Absorbanz-Messung haben. Das Abwasser muss vor der Messung Vorfiltriert werden. Aber auch gelöste Stoffe können einen Einfluss auf die Absorbanz haben.	Wie gross ist der Störeffekt von Nitrit (siehe Experiment II) und Nitrat (siehe Experiment IV) auf die Absorbanzmessung?
				Welche Filter grösse eignen sich zur Vorfiltration (siehe Experiment IV). Welchen Einfluss haben saisonale Schwankungen und Regenereignisse?

Exp.	Kurzbeschreibung	Ziele	Resultate	Offene Fragen und Bemerkungen
Experiment (II)	Die aus Experiment I gewonnenen Erkenntnisse sollen mit einer Pilotanlage in einem dynamischen System (mit Tages- und Wochenschwankungen) getestet werden. Einerseits sollen weitere Ergebnisse zur Korrelation aber auch Erfahrungen im Betrieb gesammelt werden.	Kann die Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und Absorbanzabnahme auch im Pilot-Massstab nachgewiesen werden?	Die Korrelation konnte bestätigt werden	Wie verhält sich die Absorbanzabnahme bei gleichbleibender Ozondosis bei saisonalen Schwankungen?
		Welchen Einfluss hat Nitrit auf die Ozondosis, die Absorbanzmessung und auf die Absorbanzabnahme?	Nitrit wird durch Ozon zu Nitrat oxidiert, um 1 g NO ₂ -N zu oxidieren werden 3.43 g Ozon verbraucht, welches dann nicht zur Reaktion mit dem vorhandenen DOC zur Verfügung steht, und damit wird die Ozondosis (g O ₃ /g DOC) verringert.	
			Der Einfluss von Nitrit auf die Absorbanzmessung bei 254 und 366 nm sind vernachlässigbar.	
			Die Verminderung der Ozondosis durch Nitrit führt zu einer geringeren Absorbanzabnahme. Damit korreliert die Absorbanzabnahme mit der effektiven Ozondosis (mit Nitritkompensation)	
		Eignet sich die UV-Messung mit den Sigris Messzellen im Betrieb?	Die Messzellen geben stabile Messwerte. Allerdings ist der Betrieb mit nur einer Messzelle ungeeignet, da die Aufenthaltszeiten im Vorfilter zu einer Verzögerung im Signal führen. Für eine direkte Messung wird empfohlen zwei Messzellen, eine im Zu- und eine im Ablauf der Ozonung zu installieren	
			Die Vorfiltration mit 1 und 0.5um ist nicht geeignet, da die Filter einmal pro Tag ausgewechselt werden müssen, was den Wartungsaufwand stark erhöht.	Weitere Tests um die geeignete Filtergröße zu finden müssen durchgeführt werden (siehe Experiment IV).
Wie könnte eine geeignete Regelungsstrategie aussehen?	Eine 80 %ige Elimination von Indikatorsubstanzen über die gesamte Anlage würde für die Ozonung eine mindest Absorbanzabnahme bei 254 nm von über 45 % und bei 366 nm über 71% bedeuten. Es lässt sich also möglicherweise eine Stufenregelung ableiten. Beispielsweise in der Art und Weise, dass die Ozondosis innerhalb von vorgegebenen minimalen und maximalen Ozondosen stufenweise erhöht bzw. erniedrigt wird, sobald die über die Aufenthaltszeit im Ozonreaktor gemittelte Absorbanzabnahme bei 254 nm 40% unterschreitet bzw. 50% überschreitet.	Es ist eine klare Definition der Qualitätsziele, nämlich Indikatorsubstanzen und deren erforderliche Eliminationsleistung (nach Mol oder Masse?) erforderlich. Mögliche Indikatorsubstanzen zur Überprüfung der Reinigungsleistung (Abegglen und Siegrist, 2012) sind Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Mecoprop, Sulfamethoxazol?		

Exp.	Kurzbeschreibung	Ziele	Resultate	Offene Fragen und Bemerkungen
Experiment (II)	Pilottest mit zwei Sigrist Messzellen, mit einem Vorfilter (20 um)	Eignung des 20 um Filters	Der 20 um Filter eignet sich sehr gut. Das Messsignal der Messzelle ist nach wie vor stabil, und die Messzelle muss alle 7-14 Tage gereinigt werden.	Gibt es ein Filter der sich besser eignet, Schutz der Messzelle vor Verschmutzung, ohne zu häufiges auswechseln (siehe Experiment IV).
		Schwankungen Signalunsicherheiten?	Insbesondere im Ablauf der Ozonung sind Schwankungen des Signals zu beobachten. Einerseits sind diese auf Betriebliche Probleme der Pilotanlage zurückzuführen, aber andererseits weist es dauernd ein leichtes Rauschen auf. Um die Signalschwankungen zu analysieren und zu testen ob ein noch größerer Filter möglich wäre, wird eine 700 nm Messung in die Sigrist Messzelle integriert, um die Trübung zu messen.	Wie ist der Verlauf der Trübung? Wie verhält sich die Trübungskompensation (siehe Experiment IV)?
		Einsatz von zwei Sigrist Messzellen, Vor- und Nachteile?	Der klare Vorteil ist die durchgehende Messung der Absorbanzabnahme ohne Umschaltzeiten. Der Nachteil ist der doppelte Wartungsaufwand, welchen es aber noch zu verringern gilt. Ausserdem besteht eine gewisse Messunsicherheit durch systematische Fehler der beiden Messzellen (Lichtquelle, Verschmutzung usw.). Deshalb muss von Zeit zu Zeit ein Vergleich der beiden Messzellen angestrebt werden um die Abweichung zu definieren.	Wenn sich erweist, dass der Messwert im Ablauf des NKB nicht grossen Schwankungen unterliegt, könnte dieser nur ein paar mal pro Tag gemessen werden und damit könnte die Anlage auch mit einer Messzelle betrieben werden. Allerdings werden weiterhin zwei Messzellen eingesetzt.
		Evaluation der Messunsicherheiten	Die Zwei Sigristmesszellen wurden zum Vergleich immer wieder einmal ohne die Ozonung gefahren und wiesen praktisch identische Werte auf, somit kann von einem geringen Fehler ausgegangen werden, da hauptsächlich mit der Differenz gerechnet wird. Beim DOC ist es stark davon abhängig wie frisch der Vorfilter (je verstopfter desto kleiner wird der DOC Wert, bis zu 1 mg DOC/l unterschied). Zudem spielt offensichtlich der Kalkgehalt im Abwasser eine Rolle welcher einen Einfluss auf das Katalysator Material und auch auf das Rohr hat und insofern können die Messungen wiederum mit 1 mg DOC/l abweichen Der Durchschnittliche DOC im Abwasser der Versuchskläranlage an der Eawag liegt zwischen 5 und 7 mg DOC/l. Die Messunsicherheit liegt also im Bereich von 20 - 40 %. Der Nitritanalyzer wies nach ersten Startproblemen sehr konstante Werte auf welche mit Dr. Lange tests von Zeit zu Zeit überprüft wurden.	Gewisse Unsicherheiten, insbesondere beim DOC Messgerät gilt es weiter abzuklären.
		Wie gross ist der Wartungsaufwand und die Messunsicherheiten für die unterschiedlichen Messtechniken (UV, DOC, Nitrit)?	Der Wartungsaufwand der Sigrist Messzellen konnte durch den Gröberen Filter reduziert werden. Auffällig dabei ist, dass der Filter im Ablauf der Ozonung wesentlich schneller verstopft als der im Zulauf der Ozonung. Grund dafür könnten die biologisch abbaubar gemachten Stoffe sein, welche zu einem zusätzlichen Bewuchs des Filters führen. Durch den gröberen Filter kommt es zu einer grösseren Verschmutzung der Messzelle, da die Messung mit einer Verschmutzungskompensation bis 40 % klarkommt war die Reinigung der Messzelle praktisch nie notwendig bevor auch der Filter ausgewechselt werden musste. Der Aufwand für DOC hält sich in Grenzen, es muss wöchentlich das Nanopurwasser ausgewechselt werden und die Standard und Säure lösung alle Paar Wochen, je nach Messintervall. Allerdings sieht es so aus, dass bei 9 min Intervall das Gerät ca alle 3 Monate grob Saniert werden muss (Katalysatormaterial und Katalysatorrohr sind verstopft). Zwischengeschaltete Filter müssen ebenfalls ausgewechselt werden (Kosten hierfür müssen noch abgeschätzt werden). Das Nitritgerät zeigte sich am Ende als das Wartungsärmste, nur alle Paar Wochen muss die Standardlösung ausgetauscht werden.	Weitere Tests mit der Sigrist Messzelle sind notwendig um allenfalls auch in Kombination mit der 700 nm Trübungskompensation die optimale Lösung zu finden. Da sich eine doppelt so schnelle Verschmutzung im Ablauf der Ozonung einstellte gilt es zu klären, ob die Ablauf Absorbanz auch nach dem Sandfilter gemessen werden könnte. Damit hätte man eine optimale Vorfilterstufe, aber es ist noch unklar ob die Absorbanz so noch vergleichbar ist, oder ob andere Einflüsse die Absorbanz beeinflussen. Die Korrelation zwischen Spurenstoffeliminatioon und Absorbanzabnahme müsste so definitiv neu bestimmt werden. Ausserdem wird durch den Sandfilter das Signal weiter verzögert (höhere Aufenthaltszeit) was sich negativ auf einen effizienten Regelalgorithmus auswirkt. Dies soll bei der volltechnischen Ozonungsanlage der ARA Neugut getestet werden.
		Sind Schwankungen der Absorbanz bei 254 nm im Ablauf des NKB zu beobachten?	Die Schwankungen der Absorbanz im Ablauf des NKB unterliegen keinen grossen Tages oder Wochenschwankungen. Der Mittelwert aus den aufgezeichneten Werten zwischen 15.03.2012 bis 15.04.2012 beträgt 14 Abs/m und die Standardabweichung über den Zeitraum liegt bei 0.6 Abs/m (+/- 4 % des Mittelwerts)	Wie verhält sich die Absorbanzmessung und die Absorbanzabnahme bei einem Regenereignis?

Exp.	Kurzbeschreibung	Ziele	Resultate	Offene Fragen und Bemerkungen
Experiment (IV)	Mess- und Filtertests mit 700 nm Kompensation	Ist der Einfluss der Trübung auf die Absorbanzmessung bei 254 und 386 nm ersichtlich?	Für den Fall, dass die Sigrist Messzellen ohne Filter betrieben werden, ist eine Trübungskompensation mit 700 nm zu empfehlen. Wenn allerdings ein Filter vor der Sigrist Messzelle installiert wird ist eine Trübungskompensation nicht mehr notwendig.	Die Tests wurden mit 20 um Filtern durchgeführt. Es gilt abzuklären, ob ein 50 um Filter auch ausreichen würde. Für die Volntechnische Anlage würde das heissen der Rückspülbare Filter mit 50 um ist ausreichend und es muss kein weiterer Filter vor der Sigristmesszelle installiert werden.
		Wie verhält sich die Verschmutzung der Messzelle ohne Filter?	Ohne Filter muss die Messzelle jeden Tag gereinigt werden und weist gesamthaft ein instabileres Signal auf.	
		Welche Porengrösse eignet sich am Besten in Hinblick auf einen optimalen Wartungsaufwand bezüglich Messzellenreinigung und Filterwechsel.	Mit einem 1 um Filter ist die Verschmutzung der Messzelle zwar sehr gering, allerdings muss der Filter viel zu häufig gewechselt werden. Die Filter mit Porengrössen 5 und 20 um wiesen ähnliche Filterwechsel- und Reinigungsintervalle auf.	Auch hier gilt es noch zu klären wie sich ein 50 um Filter auf das Reinigungsintervall der Messzelle auswirkt und wie häufig der Filter gewechselt werden muss.
		Signalschwankungen?	Es sind keine grossen Tages noch Wochenschwankungen bei der Absorbanzmessung im Ablauf des Nachklärbeckens ersichtlich.	Es gilt weitere Saisonaleschwankungen wie auch der Einfluss bei Regenwetter zu beobachten.
		Wie gross ist der Einfluss von Nitrat auf die Basisabsorbanz. Beruht die Restabsorbanz nach der Ozonung nur noch auf der Nitrat-Absorbanz?	Der Einfluss der Nitratkonzentration (bei üblichen Ablaufwerten) auf die Absorbanzmessung bei 254 nm ist im Vergleich zur Hintergrundabsorbanz des Abwassers vernachlässigbar.	
Weitere Abklärungen	Absorbanzmessung im grosstechnischen Betrieb	Wie lässt sich eine Gesetzeskonforme Betriebsüberwachung formulieren?		
		80% Elimination über die gesamte ARA, wie gross muss die Elimination einzelner Spurenstoffe während der Ozonung sein um dieses Qualitätsziel zu erreichen; und welche Absorbanzabnahme ist dazu erforderlich?		
		Wie verhält sich die Absorbanzabnahme im dynamischen System und wie schnell zeigt sich eine Änderung der Zulaufgrössen (Durchfluss, DOC, Nitrit) oder der Ozondosis in einer veränderten Absorbanzabnahme		
		Kann die Absorbanzmessung auch auf die PAK-Dosierung angewandt werden?	Es konnte eine klare Korrelation zwischen PAK Dosierung und Absorbanzabnahme festgehalten werden.	Korrelation mit der Spurenstoffelimination üsste weiter abgeklärt werden, insbesondere die Relevanz der Absorbanzabnahme bei der gewünschten Spurenstoffelimination (wie ist der Verlauf der Kurve, wenn sie zu steil ist zu beginn und dann abflacht also wenn die Absorbanzabnahme zu beginn sehr stark ist und dann aber nur noch gering)