Eawag-Wave21 Status Seminar:
**Neue Erkenntnisse zur Anwendung von Ozon in der
Wasserbehandlung**

23. September 2005
Eawag/EMPA Akademie, Dübendorf

Programm

- 9.15 **Begrüssung (Urs von Gunten)**
Information Wave21
Zukünftige Seminarien
- 9.20 **Ozon zur Wasserbehandlung: Grundlagen, Anwendungsmöglichkeiten,
Situation in der Schweiz (Urs von Gunten)**
Anwendungen von Ozon: Trinkwasser, Abwasser, industrielle Prozesse
Übersicht Trinkwasserbehandlung mit Ozon in der Schweiz
Chemie von Ozon (Oxidation, Desinfektion, Nebenprodukte)
- 9.50 **Ozonung von Trink- und Abwasser: Elimination von Arzneimitteln (Marc
Huber)**
Kinetik der Oxidation von Arzneimitteln (Ozon, OH, Chlordioxid, Chlor)
Produktbildung (Bsp. 17 α -Ethinylestradiol)
Einfluss der Wassermatrix (Vergleich Trinkwasser – Abwasser)
Resultate aus Pilotversuchen
- 10.20 **Pause**
- 10.40 **Oxidation von Arzneimitteln in Urin (Wouter Pronk)**
Kurze Einführung NOVAQUATIS
Verfahren zur Elimination von Arzneimitteln aus Urin
Resultate zur Ozonung von Urin (Rolle von Ozon und OH-Radikalen)
- 11.00 **Oxidation- und Desinfektionsnebenprodukte – Bromat (Marc-Olivier
Buffle)**
Übersicht Oxidations-/Desinfektionsnebenprodukte die bei der Ozonung
entstehen können
Bromatbildungsmechnismen (Chemie, wichtigste Faktoren der Wassermatrix)
Bromatminimierung (pH, Ammonium, Chlor-Ammonium Verfahren)
Situation bezüglich Bromat in der Schweiz und international

- 11.30 **Oxidation- und Desinfektionsnebenprodukte – AOC (Assimilierbarer organischer Kohlenstoff) (Frederik Hammes)**
Bedeutung von AOC (Biologische Stabilität des Wassers)
AOC-Methode (Vergleich Eawag Methode mit konventioneller Methode)
AOC-Bildung während der Ozonung (mechanistische Untersuchungen, Bildung von Säuren, Aldehyden etc., natürliche Waässer)
AOC-Bildung im Seewasserwerk Lengg
Bewertung der Resultate (Was bedeutet eine gewisse AOC Menge für die biol. Stabilität des Trinkwassers?)
- 12.00 **Mittagessen**
- 13.30 **Beurteilung der Ozonung im Seewasserwerk Lengg (H.P. Kaiser)**
Sicherheitskonzept WVZ (kritische Parameter der Wasserqualität)
Bedeutung der Ozonung in der Aufbereitung von Seewasser
Möglichkeiten der Prozessbeschreibung (Kopplung Laborexperimente (Ozonzerhung, Rct) mit hydraulischer Modellierung)
Korrelation k_{O_3} vs Rct
On-line Messungen des Ozonzerfalls und die Möglichkeiten für eine kontinuierliche Modellierung
- 14.00 **Unsicherheitsanalyse von Ozonungsanlagen – Reaktormodellierung (Marc Neumann)**
Konzepte der Unsicherheitsanalyse (Fragestellungen, Ansätze)
Diskussion der möglichen Modellierung der Ozonkonzentration im Ozonreaktor Lengg
- 14.30 **Pause**
- 14.50 **Neue Verfahren – Kombination Membranen-Ozon (Michele Steiner)**
Ozoneintragssysteme (Vor- und Nachteile)
Beschreibung des Membran-Ozon Systems
Resultate aus den Versuchen
Mögliche Verfahren mit Ozon-Membran Systemen
- 15.20 **Neue Verfahren – Kombination Aktivkohle-Ozon (Manuel Sanchez)**
Erklärung von AOPs
Eigenschaften von Aktivkohle (Porenverteilung, basische und saure Gruppen, funktionelle Einheiten)
Stabilität von Ozon in Anwesenheit von Aktivkohle
Mechanismen der Reaktion von Ozon mit Aktivkohle (direkte OH Bildung, Bildung von Superoxid)
Anwendungsmöglichkeiten
- 15.50 **Fazit (Urs von Gunten)**

http://www.wave21.eawag.ch/deutsch/status_seminar.htm

Wave21 - Wasserversorgung im 21. Jahrhundert

WaVe 21 ist ein integratives Projekt an der Eawag, welches sich auf die Produktion von Trinkwasser aus Oberflächenwasser konzentriert. In diesem Projekt sollen die Wechselwirkungen zwischen Parametern von unbehandeltem Wasser und den Reinigungsstufen untersucht werden, um ein besseres Verständnis der Prozessabläufe und Einflüsse auf die resultierende Wasserqualität zu erhalten.

Stetig steigende Anforderungen an die Trinkwasserqualität verlangen umfangreiche Innovationen in der Trinkwasserproduktion. Die Verfügbarkeit von innovativen Behandlungstechnologien und der Bedarf an effizienteren Behandlungsszenarien sind hier von größter Bedeutung.

Das Ziel des Projekts ist die Optimierung von Prozessen zur Trinkwasseraufbereitung mit Membranen, durch Oxidation und Adsorption, bezüglich Qualität und Kosten. Um dies zu erreichen, werden neue analytische Methoden zur Erfassung von chemischen und biologischen Parametern und zur Beurteilung der Rohwasserqualität entwickelt. Dieses Projekt wird in internationaler Zusammenarbeit mit Forschungsinstituten, sowie Wasserversorgern im In- und Ausland durchgeführt.

Projektteam:

Leitung: Dr. U. von Gunten (W+T) Mitarbeiter: Prof. Dr. M. Boller (SWW), Prof. Dr. T. Egli (UMIX), Dr. W. Pronk (SWW), Dr. S. Meylan (W+T), Dr. F. Hammes (UMIX), B. Sinnet (SWW), J. Traber (SWW), A. Peter (W+T), D. Jermann (SWW), S. Velten (SWW), M. Ramseier (W+T), C. Berger (UMIX), Teilhaber: Wasser Versorgung Zurich, VATEch, BUWAL

Projekt: 2003-2007

Referenten wave21 Status Seminar 'Neue Erkenntnisse zur Anwendung von Ozon in der Wasserbehandlung'

23. September 2005, Eawag Dübendorf

	Name	Vorname	Institution	Adresse	Ort	Tel G	Fax G	E-Mail
1	Boller	Markus	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 50 47	+41 44 823 53 89	markus.boller@eawag.ch
2	Buffle	Marc-Olivier	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 50 87		marc-olivier.buffle@eawag.ch
3	Hammes	Frederik	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 54 38	+41 44 823 55 47	frederik.hammes@eawag.ch
4	Huber	Marc	IB Grombach & Co AG	Zürichbergstr. 20	8032 Zürich	+41 44 267 43 00	+41 44 267 43 01	ibg@ibgrombach.com
5	Kaiser	Hans Peter	Wasserversorgung Zürich	Postfach	8023 Zürich	+41 44 435 24 63	+41 44 435 25 57	hans-peter.kaiser@wvz.stzh.ch
6	Meylan	Sébastien	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 53 48		sebastien.meylan@eawag.ch
7	Neumann	Marc	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 50 37		marc.neumann@eawag.ch
8	Pronk	Wouter	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 53 81		wouter.pronk@eawag.ch
9	Sanchez Polo	Manuel	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 52 69	+41 44 823 52 10	mansanch@eawag.ch
10	Steiner	Michele	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 50 46		michele.steiner@eawag.ch
11	von Gunten	Urs	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 52 70	+41 44 823 52 10	vongunte@eawag.ch

TeilnehmerInnen wave21 Status Seminar 'Neue Erkenntnisse zur Anwendung von Ozon in der Wasserbehandlung'

23. September 2005, Eawag Dübendorf

Name	Vorname	Institution	Adresse	Ort	Tel G	Fax G	E-Mail	
1	Albrecht	Hans-Ulrich	WSA Ingenieure und Planer AG	Forchstrasse 59	8032 Zürich	+41 44 389 60 80	+41 44 389 60 81	hans-ulrich.albrecht@wsa-ing.ch
2	Arpagaus	Silvio	Amt für Lebensmittelsicherheit	Planaterrastrasse 11	7001 Chur	+41 81 257 26 74	+41 81 257 20 49	silvio.arpagaus@alt.gr.ch
3	Auckenthaler	Adrian	Kantonales Laboratorium Kt. BL	Postfach 888	4414 Füllinsdorf	+41 61 901 52 67		Adrian.Auckenthaler@vsd.bl.ch
4	Bagaloni	Stefano	Wedeco AG	Birkenweg 4	8304 Wallisellen	+41 43 355 70 03		stefano.bagaloni@wedecoag.ch
5	Bär	Christoph	SR-Technics Switzerland		8058 Zürich	+41 43 812 17 65	+41 43 812 90 34	christoph.baer@srtechnics.com
6	Barfuss	Martin	Seewasserwerk Küsnacht	Tobelweg 4	8700 Küsnacht	+41 44 912 05 07	+41 44 910 30 16	r.m.barfuss@bluewin.ch
7	Baus	Christine	DVGW-Technologiezentrum Wasser	Karlsruher Strasse 84	DE-76139 Karlsruhe	+49 721 9678155	+49 721 9678104	baus@tzw.de
8	Beck	René	Amt für Lebensmittelkontrolle ZG	Postfach	6312 Steinhausen	+41 41 741 60 66	+41 41 741 60 53	rene.beck@gd.zg.ch
9	Berger	Cordula	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 51 55		cordula.berger@eawag.ch
10	Betschart	Alexander	Wasserversorgung Zürich	Postfach	8023 Zürich	+41 44 435 22 71	+41 44 435 25 62	alexander.betschart@wvz.stzh.ch
11	Bieber	Daniel	Wasserversorgung	Hauptstrasse 44	4655 Stüsslingen	+41 62 298 27 14		
12	Biner	Markus	SVGW, Schweiz. Verein des Gas- und Wasserfaches	Grütlistrasse 44	8027 Zürich	+41 44 288 33 44		m.biner@svgw.ch
13	Bitterli	Christoph	Amt für Industrielle Betriebe Kt. BL	Gerberstrasse 5	4410 Liestal	+41 61 925 62 44	+41 61 925 69 78	christoph.bitterli@bud.bl.ch
14	Blaser	Simone	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 51 75	+41 44 823 53 15	simone.blaser@eawag.ch
15	Brunner	Richard	HOLINGER AG	Galmsstrasse 4	4410 Liestal	+41 61 921 23 60	+41 61 921 23 24	
16	Brunner	Willi	Engineering von Wasser- und Abwasseraufbereitung	Attikerstrasse 10	8542 Wiesendangen	+41 52 338 23 18		
17	Burren	Jürg	WA-TEC AG	Postfach 126	3645 Gwatt	+41 33 336 60 91	+41 33 336 60 69	

TeilnehmerInnen wave21 Status Seminar 'Neue Erkenntnisse zur Anwendung von Ozon in der Wasserbehandlung'
 23. September 2005, Eawag Dübendorf

Name	Vorname	Institution	Adresse	Ort	Tel G	Fax G	E-Mail	
18	Butz	Hanspeter	Gemeinde Herisau	Poststrasse 6	9100 Herisau	+41 71 354 54 63	+41 71 354 54 16	hanspeter.butz@herisau.ar.ch
19	Canonica	Silvio	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 54 53		silvio.canonica@eawag.ch
20	Cosandey	Marcel	Kantonales Laboratorium Kt. FR	Ch. de Musée 15	1700 Fribourg	+41 26 422 73 03	+41 26 422 73 33	cosandeyM@fr.ch
21	Diethelm	Karlheinz	Amt für Umwelt Kt. AR	Kasernenstrasse 17	9102 Herisau	+41 71 353 65 39	+41 71 352 28 10	karlheinz.diethelm@afu.ar.ch
22	Dodd	Michael	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 50 64	+41 44 823 52 10	
23	Faisst	Michael	Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung	Hauptstrasse 163	DE-70563 Stuttgart			por@zvbvw.de
24	Fuchs	Hansruedi	Tobler + Fuchs AG	Hartenfelsstrasse 71	6030 Ebikon	+41 41 440 33 93	+41 41 440 33 92	h.fuchs@tobler-fuchs.ch
25	Gabriel	Moritz	Rheno Umwelttechnik AG	Brandstrasse 24	8952 Schlieren	+41 43 444 86 00	+41 43 444 86 44	moritz.gabriel@rheno.ch
26	Gabriel	Thomas	Hardwasser AG	Postfach 1412	4133 Pratteln	+41 61 815 93 30	+41 61 815 93 33	t.gabriel@hardwasser.ch
27	Gmünder	Arnold	WABAG Wassertechnik AG	Postfach	8401 Winterthur	+41 52 262 43 46		water@vatec.ch
28	Göbel	Michael	Beratherm AG	Zehntenstrasse 54	4133 Pratteln	+41 61 821 81 00	+41 61 821 08 00	m.goebel@beratherm.ch
29	Godet	Louis	Laboratoire des eaux et de l'environnement	Quai Max-Petitpierre 28	2000 Neuchâtel	+41 32 717 85 80	+41 32 717 85 89	louis.godet@ne.ch
30	Grüner	Christian	Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung	Hauptstrasse 163	DE-70563 Stuttgart			por@zvbvw.de
31	Guillod	Pascal	Emch & Berger AG Solothurn	Schöngrünstrasse 35	4500 Solothurn	+41 32 624 48 81	+41 32 624 48 06	pascal.guillod@emchberger.ch
32	Haagmans	Bruno	Seewasserwerk TRKL	Dorfstrasse 10	8800 Thalwil	+41 44 723 22 90	+41 44 723 23 73	bruno.haagmans@thalwil.ch
33	Haefeli	Heinz	Regio Energie Solothurn	Röbistrasse 17	4502 Solothurn	+41 32 626 95 06	+41 31 622 89 53	
34	Haller	Markus	aqua System ag	Postfach 29	8410 Winterthur			

TeilnehmerInnen wave21 Status Seminar 'Neue Erkenntnisse zur Anwendung von Ozon in der Wasserbehandlung'
23. September 2005, Eawag Dübendorf

Name	Vorname	Institution	Adresse	Ort	Tel G	Fax G	E-Mail	
35	Hauser	Peter	Spalt-Hitz-Tobler AG	Kesslerstrasse 1	9000 St. Gallen	+41 71 600 930		p.hauser@sht-ingenieure.ch
36	Heiniger	Bruno	Innovative Ozone Services Inc.	Stauffacherstr. 130A	3014 Bern	+41 31 333 10 41	+41 31 332 72 75	bheiniger@io3s.com
37	Hitz	Werner	Spalt-Hitz-Tobler AG	Kesslerstrasse 1	9000 St. Gallen	+41 71 600 930		
38	Högger	Silvia	Kantonales Amt für Lebensmittelkontrolle	Blarerstrasse 2	9001 St. Gallen	+41 71 229 28 19	+41 71 229 28 01	silvia.hoegger@gd-kal.sg.ch
39	Hoigné	Juerg		Freudenbergstrasse 136	8044 Zürich			
40	Hollender	Juliane	Eawag	Überlandstrasse 133	8600 Dübendorf	+41 44 823 54 93		juliane.hollender@eawag.ch
41	Hungerbühler	Erich	Gebrüder Hunziker AG	Postfach 83	8411 Winterthur	+41 52 234 50 65	+41 52 234 50 99	eh@hunzikerwater.ch
42	Hüssy	Werner	Roshard AG	Seestrasse 175	8700 Küsnacht	+41 43 266 85 30	+41 43 266 85 20	wasser@roshard.ch
43	Jermann	Doris	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 54 09		doris.jermann@eawag.ch
44	Jolidon	Christa	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 51 74	+41 44 823 53 15	christa.jolidon@eawag.ch
45	Kampmann	Martin	ITT Industries Wedeco GmbH	Boschstrasse 6	DE-32051 Herford	+49 5221 930 184	+49 5221 33834	martin.kaufmann@itt.com
46	Kaulbach	Rüdiger	ProMinent Dosiertechnik AG	Trockenloostrasse 85	8105 Regensdorf	+41 44 870 61 70		info@prominent.ch
47	Klahre	Joachim	Membratec SA	Kunoweg 54	3047 Bremgarten	+41 31 302 32 63	+41 31 302 32 64	joachim.klahre@memratec.ch
48	Knappe	Detlef	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf			detlef.knappe@eawag.ch
49	Lang	Peter	Amt für Lebensmittelsicherheit und Tiergesundheit Kt GR	Planaterrastrasse 11	7001 Chur	+41 81 257 26 77	+41 81 257 20 49	peter.lang@alt.gr.ch
50	Leonardi	Flavia	Sezione protezione aria e acqua	Postfach	6500 Bellinzona	+41 91 814 38 53	+41 91 814 44 33	flavia.leonardi@ti.ch
51	Liechti	Pierre-André	Ozonias AG	Stettbacherstrasse 1	8600 Dübendorf	+41 44 801 86 53		pierre.liechti@ozonia.ch

TeilnehmerInnen wave21 Status Seminar 'Neue Erkenntnisse zur Anwendung von Ozon in der Wasserbehandlung'
 23. September 2005, Eawag Dübendorf

Name	Vorname	Institution	Adresse	Ort	Tel G	Fax G	E-Mail	
52	Lüönd	Markus	Labor Veritas	Postfach 353	8027 Zürich	+41 44 283 29 30	+41 44 201 42 49	m.luond@laborveritas.ch
53	Maier	Dietrich	Universität Karlsruhe	Valentinstrasse 46	DE-76189 Karlsruhe	+49 721 599 3000	+49 721 599 3009	
54	Meier	Hans-Rudolf	Hetzer, Jäckli und Partner AG	Postfach	8132 Egg	+41 44 986 36 66	+41 44 986 36 69	meier@hjp-ag.ch
55	Moser	Mirco	Sezione Protezione Aria Acqua e Suolo	Via Salvioni 2a	6500 Bellinzona	+41 91 814 38 31		mirco.moser@ti.ch
56	Müller	Robert	Wasserversorgung Zürich	Postfach	8023 Zürich	+41 44 435 21 11		robert.mueller@wvz.stzh.ch
57	Oberli	Peter	Polcontec	Vorstadtstr. 25	5722 Gränichen	+41 62 842 02 42	+41 62 842 02 43	polcontec@zik5722.ch
58	Onstad	Gretchen	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 50 83		gretchen.onstad@eawag.ch
59	Osman-Sigg	Gertrud		Waldheimstrasse 8	6010 Kriens	+41 41 320 89 74	+41 41 228 64 22	gertrud.osman@lu.ch
60	Osterwalder	Thomas	Ingenieurbüro Osterwalder Geisser & Brugger AG	Bergstrasse 72	8706 Meilen	+41 44 925 30 20		ogb.meilen@bluewin.ch
61	Peter	Andreas	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 51 50		andreas.peter@eawag.ch
62	Pfund	Daniel	Entsorgung + Recycling Zürich ERZ	Postfach	8010 Zürich	+41 44 645 53 14		daniel.pfund@erz.stzh.ch
63	Probst	Daniel	Wedeco AG	Birkenweg 4	8304 Wallisellen	+41 43 355 70 07		daniel.probst@wedecoag.ch
64	Raetz	Eric	Laboratoire cantonal des eaux	Avenue des Boveresses 155	1066 Epalinges	+41 21 316 43 51	+41 21 316 43 00	eric.raetz@lc.vdc.h
65	Ramseier	Maaike	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 55 76		maaike.ramseier@eawag.ch
66	Robert	Myriam		Faubourg de l'Hôpital 77	2000 Neuchâtel	+41 32 710 17 01		mrobert@bluewin.ch
67	Rudin	Peter	WSA Ingenieure und Planer AG	Forchstrasse 59	8032 Zürich	+41 44 389 60 80	+41 44 389 60 81	peter.rudin@wsa-ing.ch
68	Rudolf von	René	Regio Energie Solothurn	Röbistrasse 17	4502 Solothurn	+41 32 626 95 06	+41 31 622 89 53	rene.rudolfvonrohr@regioenergie.ch

TeilnehmerInnen wave21 Status Seminar 'Neue Erkenntnisse zur Anwendung von Ozon in der Wasserbehandlung'
 23. September 2005, Eawag Dübendorf

Name	Vorname	Institution	Adresse	Ort	Tel G	Fax G	E-Mail	
69	Salhi	Elisabeth	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 52 57	+41 44 823 52 10	elisabeth.salhi@eawag.ch
70	Schlumpf	Kurt	Amt für Lebensmittelkontrolle Kt. SG	Toggenburgerstrasse 11	9602 Bazenhaid	+41 71 931 44 72	+41 71 931 55 74	kurt.schlumpf@gd-kal.sg.ch
71	Schmidt	Brigitte	Ville de Lausanne	Postfach 7416	1002 Lausanne	+41 21 315 85 32	+41 21 315 80 05	brigitte.schmidt@lausanne.ch
72	Sinnet	Brian	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 52 52		brian.sinnet@eawag.ch
73	Stetter	Dieter	IWW Wasserforschung GmbH	Moritzstrasse 26	DE-45476 Mülheim /	++49 208 40303 240	++49 208 40303 82	d.stetter@iww-online.de
74	Stoll	Jean-Marc	Hochschule für Technik Rapperswil (HSR)	Oberseestrasse 10	8640 Rapperswil	+41 55 222 43 11	+41 55 222 48 61	jstoll@hsr.ch
75	Studer	Pierre	Bundesamt für Gesundheit, BAG	Postfach	3003 Bern	+41 31 323 31 05		pierre.studer@bag.admin.ch
76	Suarez	Sonia	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 44 823 50 89		sonia.suarez@eawag.ch
77	Suter	Jan	HOLINGER AG	Postfach	3000 Bern 14	+41 31 370 30 30	+41 31 370 30 37	jan.suter@holingerag.ch
78	Toggenburger	Heinrich	Kantonales Laboratorium Kt. TG	Spannerstrasse 20	8510 Frauenfeld	+41 52 724 22 64		kantlab@tg.ch
79	Traber	Jacqueline	Eawag	Überlandstrasse 133	8600 Dübendorf			jacqueline.traber@eawag.ch
80	Velten	Silvana	Eawag	Postfach 611	8600 Dübendorf	+41 4 823 54 09		silvana.velten@eawag.ch
81	Vescoli	Daniel	WABAG Wassertechnik AG	Postfach	8401 Winterthur			
82	Vogel	Kaspar	Ryser Ingenieure AG	Engestrasse 9	3000 Bern 9	+41 31 560 03 03	+4131 560 03 04	kaspar.vogel@rysering.ch
83	Walker	Hans	Kantonales Labor BL	Hammerstrasse 25	4410 Liestal	+41 61 906 64 64	+41 61 906 64 65	hans.walker@vsd.bl.ch
84	Wunderli	Thomas	Ozonias AG	Stettbacherstrasse 1	8600 Dübendorf	+41 44 801 85 11		thomas.wunderli@ozonia.ch
85	Wyler	Walter	Amt für Konsumentenschutz	Obere Vorstadt 14	5000 Aarau	+41 62 835 30 96		walter.wyler@ag.ch

TeilnehmerInnen wave21 Status Seminar 'Neue Erkenntnisse zur Anwendung von Ozon in der Wasserbehandlung'
23. September 2005, Eawag Dübendorf

	Name	Vorname	Institution	Adresse	Ort	Tel G	Fax G	E-Mail
86	Zürcher	Achim	Feldschlösschen Getränke AG	Theophil Roninger-Strasse	4310 Rheinfelden	+41 58 1234603	+41 58 1234540	achim.zuercher@fgg.ch

Herzlich willkommen zum Statusseminar „Ozon“

Urs von Gunten

eawag
aquatic research 060

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

Wave21

- Eawag Querprojekt im Bereich Wasserversorgung
- 1. Phase: Wasseraufbereitung (Seewasser)
 - Technologien (Membranen, Adsorption, Oxidation)
 - Wasserqualität/Analytik (AOC, Geschmack/Geruch, Viren, Nanopartikel, NOM, Spurenstoffe, Desinfektionsnebenprodukte, etc.)
- 2. Phase: Wasserversorgung
 - Kleinere und mittlere Wasserversorgungen
 - Verteilsysteme
 - Sozioökonomische Aspekte
 - Einbettung in eine moderne Siedlungswasserwirtschaft

Veranstaltungsreihe – Statusseminarien Wave21

- Jährlich ein Seminar
 - nächstes Seminar Sept. 2005
- Themen aus Wasserbehandlung und Analytik
- Ziele
 - Roadshow Eawag-Forschung
 - Know-how Transfer
 - Plattform für den Austausch zwischen Forschung und Praxis
 - Kontakte knüpfen und vertiefen

Ozon in der Wasserbehandlung

○ Urs von Gunten

Übersicht

- Anwendungen von Ozon zur Wasserbehandlung
- Chemie von Ozon
- Desinfektion und Oxidation
- Programmübersicht

5

Anwendungen von Ozon

- **Behandlung von Trinkwasser**
 - Desinfektion, Oxidation (G&G, Farbe, Spurenstoffe)
- **Behandlung von Abwasser/Urin**
 - Desinfektion
- Industrielle Prozessabwässer
- Reinstwassersysteme (Pharma- und Halbleiterindustrie)
- Bleichung von Zellstoffen
- Organische Synthese
-
-

6

Ozonanwendung im Trinkwasser in der Schweiz

- Seit 1950 (heute 108 Wasserversorgungen)

- 90% Desinfektion
- 50% Oxidation
- 25% Unterstützung der Flockung

Stettler et al. GWA 11, 1998, von Gunten und Salhi, GWA 10, 2000

Eigenschaften von Ozon

- Starkes und selektives Oxidationsmittel (Elektrophil)
 - Oxidation von aktivierten aromatischen Systemen, Doppelbindungen, deprotonierten Aminen
- Muss vor Ort hergestellt werden (unter Druck nicht stabil - explosiv)
- Ist im Wasser nicht stabil (als Netzschutz ungeeignet)
- Bildung von OH-Radikalen beim Zerfall im Wasser
 - Weitergehende Oxidation (Advanced Oxidation Processes (AOPs))

Oxidation von organischen Spurenstoffen: Ozon, Chlor, Chlordioxid

	Ozon	Chlor	Chlordioxid
Aktivierte Aromaten	+++	+	++
deprot. Amine	+++	+	++
Olefine	+++	-	--
Rest	+/-	-	-

pH spielt eine wichtige Rolle:
Speziierung der Spurenstoffe
Stabilität (Speziierung) der Oxidationsmittel

9

Mögliche Reaktionen von Ozon und OH-Radikalen mit Wasserinhaltsstoffen

10

Desinfektion

- Ozon ist das effizienteste Desinfektionsmittel für die Wasserbehandlung

- Vegetative Bakterien ☺
- Viren ☺
- Protozoen (*G. lamblia* ☺, *C. parvum* ☹)

- Chick-Watson:

$$\ln \frac{N}{N_o} = -k \int [O_3] dt$$

↖ Ozon-Exposition, CT-Wert
↖ Inaktivierungskonstante

- Trinkwasser

- Primärdesinfektion
- Nicht als Netzschutz geeignet

- Abwasser

- Desinfektion des ARA Ablaufs (Badegewässer)

11

Oxidation von Spurenstoffen mit Ozon

- Natürliche Spurenstoffe

- Eisen(II), Mangan(II), Sulfid, Iodid, Nitrit etc. ☺
- Cyanotoxine ☺, Geschmacks- und Geruchsstoffe ☺ ☹, Farbe ☺, Phytoestrogene ☺

- Anthropogene Spurenstoffe

- Pestizide ☺ ☹
- Benzinzusatzstoffe ☺ ☹
- Pharmazeutika ☺
- Hormonaktive Substanzen ☺

17α-ethinylestradiol

12

Kinetik der Oxidation von Spurenstoffen mit Ozon

- Oxidation durch Ozon und OH-Radikale muss berücksichtigt werden

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{O_3}[O_3][S] + k_{OH}[OH][S]$$

- k_{O_3} , k_{OH} : Geschwindigkeitskonst. 2. Ordnung
 - k_{O_3} : ca. 500 Werte ($< 1 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
 - $k_{OH} > 2000$ Werte ($10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
- Rolle von O_3 vs OH
 - $R_c = [OH]/[O_3]$ bestimmend
 - 1. Phase, AOP: $R_c > 10^{-7}$, 2. Phase $R_c < 10^{-8}$

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{O_3}[O_3][S] + k_{OH}R_c[O_3][S], \quad f(O_3) = \frac{k_{O_3}}{k_{O_3} + k_{OH}R_c}$$

13

Oxidation von Phenylharnstoff Herbiziden im Seewasserwerk Murten: Rolle von O_3 und OH

PO3-F-O3-CAB-CAB-D(ClO2)

Isoproturon: O3	$k(O_3) = 141 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Chlorotoluron: O3/OH	$k(O_3) = 51 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Diuron: OH	$k(O_3) = 15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$k_{OH} \approx 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	

14

Gerecke et al. 2000

Oxidation von Spurenstoffen: Oxidationsprodukte

- Keine Mineralisierung
- Grosse Geschwindigkeitskonstante mit Oxidationsmittel ($k > 100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
- Biologische Wirkung der Abbauprodukte < Edukte
- Abbaubarkeit Produkte > Edukte
- Beispiele
 - MTBE ☹
 - Atrazin ☹, Isoproturon ☹
 - Östrogene ☺
 - Carbamazepin ☺
 - Antibiotika ☺?

15

Oxidations-/ Desinfektionsnebenprodukte

- Nicht halogenierte organische Verbindungen
 - Aldehyde, Ketone, Hydroxy-ketone, Ketosäuren, Carbonsäuren $\Rightarrow$
AOC, **Abbau im biologischen Filter**
- Halogenierte organische Verbindungen
 - bromierte, (iodierte ?) Produkte
 - keine chlorierten Produkte
- Anorganische Produkte
 - **Bromat**, Iodat, Chlorat (nur HOCl/O_3 , ClO_2/O_3)

16

Alternative Oxidationsverfahren und Eintragungssysteme

- Weitergehende Oxidation (Advanced Oxidation Processes (AOPs))
 - Oxidation durch OH-Radikale
 - O_3/H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ H_2O_2
 - O_3 /Aktivkohle
- Ozoneintragungssysteme
 - Diffusoren
 - Statische Mischer
 - Membranen

17

Übertragung der Resultate auf den Grossmasstab

18

Programmübersicht

- Oxidation von Spurenstoffen
 - Trinkwasser, Abwasser, Urin (M. Huber, W. Pronk)
- Oxidations-/Desinfektionsnebenprodukte
 - Bromat, AOC (M. Buffle, F. Hammes)
- Grossanlagen Trinkwasserozonung
 - Seewasserwerk Lengg, Unsicherheitsanalyse (H.-P. Kaiser, M. Neumann)
- Neue Verfahren
 - Membran-Ozon, Aktivkohle-Ozon (M. Boller, M. Sanchez)

Oxidation von organischen Spurenstoffen - Elimination von Arzneimitteln aus Trink- und Abwasser

Marc Huber, IB Grombach & Co AG, Zürich
Urs von Gunten, EAWAG, Dübendorf

eawag
aquatic research 000

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

Verbrauch ausgewählter Arzneimittel in der Schweiz (im Jahr 2000)

Einführung

Oxidations-
kinetik
Trinkwasser-
aufbereitung
Abwasser-
reinigung
Oxidations-
produkte
Schluss-
folgerungen

Verbindung	Funktion	Verbrauch pro Person (mg/Jahr)	Verbrauch total (kg/Jahr)
Ibuprofen	Schmerzmittel	2160	15714
Sulfamethoxazol	Antibiotikum	353	2572
Iopromid	Röntgenkontrast- mittel	1509	11000
Ethinylestradiol	Verhütungsmittel	0.5	4

Einführung

Oxidations-
 kinetik

Trinkwasser-
 aufbereitung

Abwasser-
 reinigung

Oxidations-
 produkte

Schluss-
 folgerungen

3

Eintrag von Arzneimitteln in die Umwelt

Arzneimittel im Zulauf und Ablauf von Kläranlagen sowie in Flüssen (Deutschland)

Quelle: Poseidon-Report (2004)

Einführung

Oxidations-
 kinetik

Trinkwasser-
 aufbereitung

Abwasser-
 reinigung

Oxidations-
 produkte

Schluss-
 folgerungen

4

Kinetik der Oxidation von Arzneimitteln während der Aufbereitung mit Ozon

Ansatz:

- Bestimmung von k_{O_3} und k_{OH} im Labor in Reinstwasser
- Vorhersage der Oxidation in natürlichem Wasser aufgrund der Messung von O_3 und OH-Radikalen sowie den bestimmten k_{O_3} und k_{OH}

Geschwindigkeit der Reaktion von Ozon und OH-Radikalen mit Arzneimitteln

Oxidation von Arzneimitteln in natürlichem Wasser

Lake Roine, Finnland
 (DOC = 3.7 mg/L, pH = 8, T = 10 °C)

Verhalten von Arzneimitteln in einer realen Aufbereitungsanlage

- Einführung
- Oxidations-kinetik
- Trinkwasser-aufbereitung**
- Abwasser-reinigung
- Oxidations-produkte
- Schluss-folgerungen

Quelle: Thomas Ternes

7

Vergleich zwischen verschiedenen Oxidationsmitteln

- Einführung
- Oxidations-kinetik
- Trinkwasser-aufbereitung**
- Abwasser-reinigung
- Oxidations-produkte
- Schluss-folgerungen

8

Pilotversuche zur Ozonung von Abwasser

- Einführung
- Oxidations-kinetik
- Trinkwasser-aufbereitung
- Abwasser-reinigung**
- Oxidations-produkte
- Schluss-folgerungen

Ort: ARA Kloten-Opfikon
 Durchfluss: 2 m³/h, HRT: ~ 8 min
 Arzneimittel dosiert: ~ 2 µg/L
 Ozondosis: 0.5, 1, 2, 3.5, 5 mg/L
 DOC: 6-8 mg/L
 pH: ~7

9

Ozonung des Ablaufs der konventionellen Belebtschlammbehandlung

- Einführung
- Oxidations-kinetik
- Trinkwasser-aufbereitung
- Abwasser-reinigung**
- Oxidations-produkte
- Schluss-folgerungen

■ Iopromid (Kontrastmittel) ■ Ibuprofen (Schmerzmittel)
 ■ Sulfamethoxazol (Sulfonamid-Ant.) ■ Ethinylestradiol (Hormon)

10

Vergleich der Oxidation in Trinkwasser und Abwasser

11

Bildung von Oxidationsprodukten am Beispiel von Ethinylestradiol (EE2)

- Oxidationreaktionen führen zu Oxidationsprodukten.
- Oxidationsprodukte können immer noch pharmakologisch wirksam sein oder andere biologische Effekte zeigen

Wieso EE2 als Beispiel?

- Effekte von Ethinylestradiol bei < 1 ng/L
- Ethinylestradiol wird in Verbindung gebracht mit den auch in der Schweiz beobachteten Geschlechtsveränderungen bei Fischen
- Effizienter Test für östrogene Aktivität vorhanden

YES-Test

12

Ausgewählte Oxidationsprodukte von Ethinylestradiol

- Einführung
- Oxidations-kinetik
- Trinkwasser-aufbereitung
- Abwasser-reinigung
- Oxidations-produkte**
- Schluss-folgerungen

Identifikation: LC/MS/MS, teilweise GC/MS

13

Verminderung der östrogenen Aktivität als Funktion der Ozondosis

- Einführung
- Oxidations-kinetik
- Trinkwasser-aufbereitung
- Abwasser-reinigung
- Oxidations-produkte**
- Schluss-folgerungen

14

Schlussfolgerungen

Trinkwasseraufbereitung:

Die Ozonung ist eine effektive Barriere gegen sehr viele Arzneimittel. Ozon ist effizienter als Chlor und Chlordioxid.

Abwasserreinigung:

Für die Oxidation schnell reagierender Arzneimittel (Antibiotika, Hormone) genügen relativ kleine Ozondosen.

Generell:

Die Ozonung führt zur Bildung von Oxidationsprodukten. Im Bezug auf Hormone konnte gezeigt werden, dass die östrogene Wirkung durch die Ozonung eliminiert wird.

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Weitere Beteiligte:

Silvio Canonica, Gun-Young Park
Anke Göbel, Adriano Joss, Thomas
Ternes

Finanzielle Unterstützung:

Bundesamt für Bildung und
Wissenschaft / EU

Oxidation von Arzneimitteln in Urin

Urin im Abwasser:

Relativ grosser Anteil an Nährstoffen:

Stickstoff: 80% vom Gesamt-N in Abwasser

Phosphor: 50%

Kalium: 90%

Wertvoll, z.B. für
Dünger in der
Landwirtschaft

Relativ kleiner Volumenstrom:

Abwasser: ca. 150 Liter pro Person pro Tag

Urin: ca. 1.5 Liter pro Person pro Tag

Nur 1%
vom Volumen

→ Aufbereitung von Urin zu einem Düngerprodukt möglich?

Aufbereitungskonzepte

Einführung
Resultate
Outlook

Sammelsystem

- Spezifische Toilette,
- Anpassung der sanitären Installationen
- evt. Lokale Speicherung

- Verschiedene Konzepte möglich

Aufbereitung

- Lokale oder zentrale Aufbereitung

Produkt

- Feststoff oder Flüssigkeit

3

Wichtig:

**Urin kann auch Spurenstoffe
(Mikroverunreinigungen) enthalten:**

- **Arzneimittel**

- werden fast völlig über den Urin ausgeschieden

- **Hormonstoffe**

- Natürliche und Synthetische Hormone

4

Mögliche Verfahren für die Urinaufbereitung, u.A.:

- Ausfällung

- nur Bindung von P
- Nur Trennung; keine Eliminierung der Spurenstoffe

- Membranverfahren

- Nanofiltration
 - Nicht vollständige Rückgewinnung der Nutrienten
- Elektrodialyse
 - Nicht vollständige Entfernung von Spurenstoffe

→ **Zusätzliches Verfahren notwendig für die Eliminierung der Spurenstoffe**

5

Ozonung:

Effektiv für die Eliminierung von Spurenstoffen in Gewässern oder in Kläranlagen-Effluent

→ Hohe Selektivität für den Abbau von Spurenstoffen

Urin:

Spurenstoffe im Bereich $\mu\text{g/L}$ – mg/L

Org-C Gehalt ca. 8 Gramm / Liter !!!

Eliminierung der Spurenstoffe noch möglich?

6

Dosisabhängiger Abbau (Urin)

Vergleich: Dosis bei Ozonung von Trinkwasser ca. 1.5 mg/L

7

Einführung
Resultate
Outlook

Vergleich Ozonverbrauch pro Person und Tag

Ethinylestradiol

→ Erforderliche Dosis für Ozonung in Urin ist Faktor 5.7 höher

8

Dosis für 80% Abbau: 750 mg 1550 mg

→ Erforderliche Dosis für Ozonung in Urin ist Faktor 2.1 höher

9

Zusätzliche Vorteile von Urintrennung und Aufbereitung:

- Nährstoffrecycling
- Entlastung der Kläranlagen
- Weniger N und P in Kläranlagen;
bessere Zusammensetzung für biologischen Abbau

10

Kinetik des Abbaus

	Fraktion reagierend mit O ₃	Fraktion reagierend mit OH Radikalen
Ethinylestradiol (synth.Hormon)	80%	20%
Ibuprofen (Entzündungshemmer)	60%	40%
Carbamazepin (Anti-epileptikum)	75%	25%
Diclofenac (Entzündungshemmer)	80%	20%

Pilotprojekt Elektrodialyse + Ozonung

- In Zusammenarbeit mit AIB
(Amt für Industrielle Betriebe Baselland)
- Unterstützt von Novatlantis
 - Programm zur Nachhaltigkeit im ETH Bereich

Pilotanlage

Einführung
Resultate
Outlook

Pilotversuche Ozonung + Elektrodialyse

Einführung
Resultate
Outlook

Elektrodialyse:

Nicht vollständige Entfernung der Spurenstoffe, aber zusätzliche
Barriere für Spurenstoffe und Bakterien / Viren

Aufkonzentrierung der Nährstoffe

Ozonung:

Eliminierung der Wirksamkeit von den Spurenstoffen

Landwirtschaftliche Aspekte

Wirksamkeit des Produktes als Dünger

wave 21⁰⁰

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Herzlichen Dank

eawag
equale research 009

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21⁰⁰⁰

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar - Neue Erkenntnisse zur Anwendung
von Ozon in der Wasserbehandlung

Bildung von Nebenprodukten während Trinkwasser Ozonung

Marc-Olivier Buffle

eawag
aquatic research

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21⁰⁰⁰
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Oxidantien in der Wasseraufbereitung

Erste Priorität = Desinfektion, dann DNP

NATURE 28 November 1991

NEWS

Cholera epidemic traced to risk miscalculation

- Cancer fear led to halting of chlorination
- Uncertainties in balancing risks

Washington

A decision by Peruvian officials not to chlorinate much of the country's drinking water, which was based on studies by the US Environmental Protection Agency (EPA) showing that the chlorine may create a slight cancer risk, is being blamed for the devastating cholera epidemic that is now sweeping Peru and a dozen other countries in South and Central America.

Since the first incidents of cholera were identified in January, more than 300,000 new cases have been reported, mostly in Peru. Statistics released earlier this month by the Pan American Health Organization (PAHO) show that the epidemic has claimed 3,516 lives. PAHO officials believe that the bacteria first arrived with a Chinese freighter, which released its ap-

Yet chlorine can also react with by-products of organic decay in the water to create several suspected carcinogens, including chloroform. A class of these chlorine-based compounds, called trihalomethanes (THMs), are currently regulated by EPA, which requires that their concentration in major water systems be less than one part per billion (p.p.b.). EPA studies in the 1970s found that a 100-p.p.b. level poses a cancer risk of about 1 in 10,000.

Since then, EPA has wrestled with the question of how to balance the cancer risk of chlorination with the microbial risk of no disinfection at all (chlorine alternatives, such as ozone gas, are expensive and may have even more serious health effects). Current US regulations set a 100-p.p.b. limit for THM chemicals, although

regional director for water quality, says the decisions may have been based more on the practical and economic difficulties of chlorination than on analysis of the risks. The EPA studies "were one of a number of excuses they used to not chlorinate their water," he says. Robert Clark, director of the EPA Drinking Water Research Division, adds, "They knew the dangers. I think that they were simply using the EPA position, so they could turn around and point the finger at us and say, 'Well, they told us not to.'"

This sobering case of risk assessment gone wrong is forcing US and international health officials to come to grips with the flaws in what most agree is a haphazard process of balancing real and theoretical public health risks. At a risk assessment meeting at the National Academy of Sciences in Washington last week, researchers and health organizations urged US officials to reexamine their analysis of chlorine's cancer risk in the light of the South American epidemic.

"Chlorination and disinfection of the water supplies are the public health success story of the century," said Carol Henry,

3

In der Wasseraufbereitung
Oxidation = Transformation
Oxidation ≠ Verschwindung
Ozonung ist keine Mineralisierung

4

Trinkwasserrichtlinien für Bromat

1990 IARC: Bromat mögl. krebsfördernd

Risk level	Standard
10^{-4}	30 µg/L
10^{-5}	3 µg/L
10^{-6}	0.3 µg/L

1993 WHO Richtlinien 25 µg/L
 2004 “ “ 10 µg/L

98 - 00 USEPA, EU, CH: 10 µg/L

5

Neue Bromat Messmethode, IC-UV

Bromat Nachweisgrenze 0.1 µg/L

US EPA Method 326

6

Salhi, E. and U. von Gunten, *Wat.Res.*, 1999

in O₃-Prozesse, (O₃ und OH[•]) wichtig !

7

Buffle, M.-O. et al., *Wat.Res.*, sub. 2005

Bromat Bildung

1. Phase
AOPs

8

Prozesse für Bromat Minimierung

- Nötig für Inaktivierung von *C. parvum* Oozysten in Wässern mit $[\text{Br}^-] > 50 \mu\text{g/L}$

- NH_3 Zudosierung
 - 50 % Bromate Senkung
- pH Senkung
 - 50 % Bromate Senkung

9

Bromat Bildung

10

Weitergehende Bromat Minimierung

Buffle, M.-O. et al., *Env.Sci.Tech.*, 2004

Buffle, M.-O., et al., *Wat.Res.*, sub. 2005

Bromat Auftretungshäufigkeit

Table I. Bromate formation in full-scale ozonation plants in Europe and the USA (adapted from von Gunten 2003).

Country	Number of plants	Bromide range µg/L	Bromate range µg/L	Number of water works > 10 µg/L *	ref.
France	10	12 - 658	< 2 - 19	2	1
France	32	< 20 - 200	< 2 - 19.6	2	2
Germany	4	30 - 150	< 1 - 12	1	3
USA	24	2 - 180	0.1 - 40	3	4, 5, 6

*once or more during survey

von Gunten, U. and E. Salhi, *Oz.Sc.Eng.* 2003

Zusammenfassung

- Viele verschiedene Nebenprodukte werden während der Ozonung gebildet
- Organische Verbindungen
 - Br-organische Verbindungen << Trinkwasser Richtlinien
 - AOC, für WW wichtigste Komponent (Bio-filtration nach Ozon)
- Anorganische Verbindungen
 - Iodide wird zu Iodate oxidiert (nicht toxisch)
 - Bromat Bildung kann ein Problem werden, wenn Br > 50 µg/L.
 - Optimierung und neue Minimierungsprozesse können Bromat weit unter der 10 µg/L Grenze halten

Danke für Ihre
Aufmerksamkeit!

Finanzielle Unterstützung:

Suez-Environnement

wave 21⁰⁰⁰
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar - Neue Erkenntnisse zur Anwendung
von Ozon in der Wasserbehandlung

Oxidations- und Desinfektionsnebenprodukte:

Assimilierbarer Organischer Kohlenstoff

Frederik Hammes

eawag
aquatic research 000

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21⁰⁰⁰
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar - Neue Erkenntnisse zur Anwendung
von Ozon in der Wasserbehandlung

Oxidations- und Desinfektionsnebenprodukte:

AOC

Frederik Hammes

eawag
aquatic research 000

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

Fraktionen des organischen Kohlenstoff

3

Fraktionen des Pools aus organischem Kohlenstoff

4

Was ist assimilierbarer organischer Kohlenstoff?

Definition:

AOC ist die Fraktion des labilen DOC welcher **sofort** von den Mikroorganismen als Substrat benutzt werden kann und sich in **mikrobiellem Wachstum** manifestiert.

Es ist deshalb:

Direkter Indikator für Wiederverkeimung von Wasser

Welche chem. Komponenten beinhaltet AOC ?

Niedermolekulare Substanzen wie organische Säuren, Aminosäuren, Säuren, Zucker, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Nucleinsäuren,.....

Welche AOC-Konzentrationen kommen in Wasser vor ?

Trinkwasser: 10 – 100 µg/L

Oberflächenwasser: 100 – 1000 µg/L

Sind 100 µg/L AOC ein Problem ?

Ja:

1 µg AOC führt zum Wachstum von 10^7 mikrobiellen Zellen

- **Generell heterotrophe Wiederverkeimung**
Geschmack und Geruch von Wasser
- **Wiederverkeimung mit pathogenen Mikroorganismen**
Hygienische Qualität des Wassers
- **Biofilm-Bildung**
Biofouling, biokorrosion

AOC ist der Schlüsselparameter für die biologische Stabilität von Wasser

Die zwei Dimensionen der biologischen Stabilität

(Dick van der Kooij, KIWA, Niederlande)

7

© Kiwa Research & Consultancy, D van der Kooij, 2000

Der Traum der Trinkwasserproduzenten

8

Ozonierung führt zur Bildung von AOC

Natürliches
organisches Material

Nieder- & Hoch-
molekularer
Kohlenstoff

Phytoplankton

etc.

1. Bromierte organische
Substanzen

2. **Niedermolekulare organische
Substanzen**

- Organische Säuren
- Aldehyde
- Ketone
- Alkohole

Ozonierung führt zur Bildung von AOC

Natürliches
organisches Material

1. Bromierte organische
Substanzen

2. **Niedermolekulare organische
Substanzen**

- Organische Säuren
- Aldehyde
- Ketone
- Alkohole

AOC

Ozonierung bildet AOC (Criegee Reaktion)

Wie wird AOC gemessen ?

(Hammes & Egli, 2004; 2005)

Wie wird AOC gemessen ?

Die Konzentration der Biomasse in der stationären Phase ist linear zur Konzentration des AOC in der Wasserprobe

Was ist Durchflusszytometrie?

Fluoreszierende Farbstoffe, z.B. **SYBR-Green**, das alle Nukleinsäuren anfärbt

BEISPIEL 1

AOC KONZENTRATIONEN BEI INDIVIDUELLER AUFBEREITUNG DER TRINKWASSERPROBEN

- Effekt verschiedener Aufbereitungsarten
- Vergleich zwischen zwei verschiedenen AOC-Methoden:

EAWAG vs Van der Kooij Methode

15

AOC Konzentrationen bei individueller Aufbereitung

16

AOC Konzentrationen bei individueller Aufbereitung

17

BEISPIEL 2

OZONIERUNG VON FILTRIERTEM ZÜRICHSEE-WASSER

- Kein partikuläres organisches Material (POC)
- Verschiedene Ozoneinwirkung (Konz./Zeit)

18

AOC-Bildung bei Ozoneinwirkung

Das Wachstum der Mikroorganismen auf Ozon-AOC ändert sich mit der Ozoneinwirkung (Zeit, Konz.) – Funktion der AOC Qualität ?

AOC-Bildung bei Ozoneinwirkung

Organische Säuren sind typische Substanzen von AOC. Aber die AOC-Messung zeigen nicht den gleichen Trend wie die chemisch analysierten organischen Säuren

Diskussion / Outlook

AOC ist der Schlüsselparameter für die biologische Stabilität in der Trinkwasseraufbereitung und –verteilung

AOC wird meist nicht beachtet während Design, Optimierung und Routine-Überwachung in Wasseraufbereitungsanlagen

Ozonierung beeinflusst die Quantität und Qualität des gebildeten AOC

Herzlichen Dank

wave 21⁰⁰⁰

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar - Neue Erkenntnisse zur Anwendung
von Ozon in der Wasserbehandlung

Beurteilung der Ozonung im Wasserwerk

Hans-Peter Kaiser

Oder:

Why we like to spend our
time in the coldest,
dampest place in Zürich

(Mike Elovitz)

Wasserversorgung
Zürich

eawag
aquatic research centre

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21⁰⁰⁰
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

INHALT

Einführung

Rohwasser
Anlagen
Verfahren
Resultate

1. Einführung
2. Beurteilung des Rohwassers
3. Beurteilung der Ozonanlagen (Hydraulik)
4. Beurteilung der Ozonung (Verfahren)
5. Resultate

EINFUEHRUNG

Jederzeit einwandfreies Trinkwasser - wie garantieren wir das?

Die klassische Lösung

(durch altes Lebensmittelgesetz vorgegeben):

Prüfen von Trinkwasser und ev. Aufbereitungsstufen und Rohwasser.

Nach schlechten Resultaten: - Abklären der Ursachen
 - Einleiten von Massnahmen

Problem:

Das Wasser ist getrunken bevor es geprüft wurde

Neuer Lösungsansatz (schon lange praktiziert):

Beweisen, dass die Trinkwasser Aufbereitungsanlage jederzeit ein Wasser abgibt, das den Anforderungen entspricht.

3

Die 7 Schritte der HACCP

(Hazard Analysis and Critical Control Points)

- (1) Gefahrenanalyse und Risikobeurteilung vom Rohwasser bis zum Wasserhahn (source to tap)
- (2) Bestimme kritische Punkte und Verfahrensschritte, (Critical Control Points - CCP's)
- (3) Bestimme Sollwerte und Toleranzen für den Kontrollpunkt
- (4) Definiere ein Überwachungssystem um die Kontrolle des CCP's sicherzustellen
- (5) Definiere Massnahmen, wenn das Überwachungssystem anzeigt, dass der CCP nicht unter Kontrolle ist
- (6) Definiere ein Verifizierungsverfahren
- (7) Erstelle eine Dokumentation

➔ Water Safety Plan (WHO)

4

Beurteilung der Wasseraufbereitung nach vier Aspekten

5

“MATERIAL” ROHWASSER

Permanente Belastung (Monitoring)

Geruch, Geschmack, Farbe, Trübung, Spurenstoffe und Mikroorganismen

Gefahren aus worst case Szenarien:

Pathogene Mikroorganismen, chem. Stoffe nach Chemieunfällen, Stoffe aus Kläranlagen, Zuflüssen und diffuser Eintrag, Algentoxine

Massnahmen:

1. Alle Aktivitäten des Gewässerschutzes: Naturfremde Belastungen vermeiden! (Nährstoffe, Spurenstoffe), Störfallverordnung
2. Wasseraufbereitung (Methodik)

6

Spurenstoffe aus Kläranlagen und Zuflüssen

Einführung
Rohwasser
Anlagen
Verfahren
Resultate

Dichlormethan	<0.1 – 1.2 µg/L
MTBE	0.1 – 5.30 µg/L
Benzotriazol	7.0 – 14.0 µg/L
Methylbenzotriazol	0.4 – 2.5 µg/L
NTA	1.6 – 60.2 µg/L
EDTA	12.7 – 239 µg/L
Diclofenac	0.38 – 1.7 µg/L
Carbamazepin	0.12 – 1.6 µg/L
Atenolol	0.4 – 1.3 µg/L
Iopamidol	< 0.1 – 4.2 µg/L
Iopromid	< 0.1 – 38 µg/L
Ioxitalaminsäure	< 0.1 – 3.8 µg/L
Ioxaglinsäure	< 0.1 – 4.0 µg/L
Bisphenol A	< 0.05 – 1.0 µg/L
Iso- Nonylphenol	< 0.5 – 2.1 µg/L

7

Risiken aus Chemierisikokataster

[W. Funk, J. Hansen, Chemierisikokataster des Kt. Zürich]

Einführung
Rohwasser
Anlagen
Verfahren
Resultate

Heizöl/Diesel	4800 t
Benzin	740 t
Lösungsmittel, Farben	250 t
Halogenierte Lsm. (PER, TRI)	6.7 t
Cyanide	4.5 t
Tenside	3.8 t
Säuren/Basen	1000 t
Aluminiumsulfat + Diammonphosphat	3700 t
Natriumnitrit, Isocyanate, Benzol	53 t
Chlor, Ammoniak	22 t
Umweltgifte (Javel, etc.)	38 t
Phenol	-
Pestizide	-
Radioaktive Stoffe	-

8

Worst case Szenarien für Rohwasser

Einführung
Rohwasser
Anlagen
Verfahren
Resultate

Biologische Szenarien

Bakterien

Aerobe mesophile Keime,
E.coli, Enterokokken
(Indikator Organismen)

Pathogene Bakterien

Salmonella spp., Vibrio spp.,
Yersinia enterocolitica, Legionella
pneumophila, Pseudomonas
aeruginosa, Staphylococcus aureus,
Campylobacter spp., E.coli O157H7,
Clostridium perfringens Sporen

Viren

Rotaviren, Enteroviren (Poliovirus,
Coxsackievirus), Adenoviren,
Caliciviren, Echoviren

Protozoen (Parasiten)

Cryptosporidien, Giardien

Chemische Szenarien

Relevante Chemikalien

aus Chemierisikokataster

Cyanid, Nitrit, PER, Benzol, Benzin

Endokrin wirksame Stoffe

iso-Nonylphenol, Bisphenol A,

Arzneimittel

Diclofenac, Carbamazepin, Atenolol,
Röntgenkontrastmittel

Benzin Inhaltsstoffe

MTBE, BTEX

(Sprengstoffe)

Teerablagerungen (PAK)

Benzotriazole

Benzotriazol, Methylbenzotriazol,

Komplexbildner (NTA/EDTA)

Cyanotoxine

Microcystin)

9

ANLAGEN (OZONREAKTOREN)

Einführung
Rohwasser
Anlagen
Verfahren
Resultate

10

Probenahmestellen in der Vorozonung

Einführung
Rohwasser
Anlagen
Verfahren
Resultate

11

Hydraulik im Ozonreaktor Lengg: NaCl Tracer

Einführung
Rohwasser
Anlagen
Verfahren
Resultate

Modelliert mit 'Aquasim'
(Reichert, P; EAWAG 1994)

12

Hydraulik und Steuerung der Vorozonung

Einführung
Rohwasser
Anlagen
Verfahren
Resultate

13

METHODE/VERFAHREN

Einführung
Rohwasser
Anlagen
Verfahren
Resultate

Rohwasser

Aufbereitung
mit
Abbau /
Inaktivierung /
Rückhalt

Trinkwasser

Gefahren

- Permanente Belastung
- Potentielle Gefahren (worst case Szenarien)

Berechnung des (relativen) Abbaus/ der Inaktivierung in den Verfahrensstufen
CCP's mit Limiten um den gewünschten Effekt zu garantieren.

Anforderungen FIV, HyV

- Keine anthropogenen Spurenstoffe
Minimale Inaktivierung für Pathogene (EPA):
- Bakterien and Viren 99.99%
 - Giardia lamblia 99.9%
 - Cryptosporidium parvum 99%

14

Ozonabbau in der Vorozonung

15

OH Radikale und lineare Korrelation $k_{O_3} - R_{ct}$

$$R_{ct} = \frac{OH - \text{exposure}}{O_3 - \text{exposure}} = \frac{\int [OH] dt}{\int [O_3] dt} \rightarrow R_{ct} = \frac{[OH]}{[O_3]}$$

(Elovitz und von Gunten 1999)

16

Berechnung des Abbaus von Spurenstoffen und der Inaktivierung von Mikroorganismen

Abbau von Spurenstoffen
(O_3 , $\cdot OH$), Inaktivierung von
Mikroorganismen (O_3)

Abbaukonstanten:

Von Gunten, Wat. Res. 37:1443
(2003)

Inaktivierungskonstanten:

Gerba et al,
Marinas et. al.
US EPA Guidance Manual zu
SWTR 1989.

'Aquasim' erlaubt die
Kopplung von
hydraulischen Daten mit
kinetischen Daten von
Ozon und Spurenstoffen

Berechnung des rel.
Abbaus/der rel.
Inaktivierung

[von Gunten et al., J. Water SRT – Aqua 48: 250 (1999)]

Abbau von Benzotriazol in der Vorozonung

k_{BT,O_3} : $243 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{BT,OH}$: $8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für $T=5^\circ\text{C}$
(Lutze, Giger, von Gunten / EAWAG)

Abbau von Spurenstoffen

Inaktivierung von Bakterien, Viren und Protozoen

Online Bestimmung von k_{O_3}

21

Online k_{O_3} und Trübung Seewasser

22

Zusammenfassung über die Aufbereitung

23

Resultate

Steuerung und Überwachung der Ozonung erlauben gesicherte Aussagen für die Desinfektion und den Abbau von nicht dauernd gemessenen Mikroorganismen und Spurenstoffen, sofern die Kinetik bekannt ist.

Ozonreaktoren des 21. Jahrhunderts zeichnen sich durch eine nahezu ideale Pfropfströmung aus und haben eine Steuerung der Dosis über die Ozonabbaukonstante. Dies erlaubt eine konstante Ozonexposition aufrechtzuerhalten, auch bei variierender Rohwasserqualität.

Chlororganische Verbindungen, MTBE und Röntgenkontrastmittel sind in der Ozonung schlecht abbaubar. Kontamination des Seewassers mit diesen Stoffen ist zu vermeiden.

Wir können im Rahmen der praktischen Möglichkeiten belegen, dass wir jederzeit einwandfreies Trinkwasser abgeben.

24

wave 21⁰⁰

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Dank: Mike Elovitz, Hervé Gallard,
Pascal Jäggi, Lisa Salhi, Urs von
Gunten

Herzliche Dank für die
Aufmerksamkeit

Wasserversorgung
Zürich

eawag
aquatic research core

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21⁰⁰⁰

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Unsicherheit in der O3 – Modellierung

Marc Neumann

eawag
aquatic research 000

Wahrscheinlichkeit Systemversagen?

Last Karren
Tragkraft Esel

Mikroorganismen / Stoffe
Eliminationsleistung

Belastung < **Kapazität** ?

Unsicherheitsanalyse der Ozonzehrung Lengg

- Ziel: Quantifizierung der Ozonzehrung

$$r_{O_3} = -k_{O_3} \cdot O_3$$

- Können wir k_{O_3} bestimmen?
- Wie genau?
- Wodurch wird die Bestimmung beeinflusst?
- Was sind die praktischen Konsequenzen?

k_{O_3} existiert nicht!

Hydraulik

Modellstruktur

Schema Modell 1

Modell 2 Modell 3

Kinetik

System

Messungen

Probenahme

Batch

Statistische Methode

Labor – k_{O_3}

Modellstruktur

Prognose Labor

Variabilität

Modellstruktur

Labor

Änderung k_{O_3} bei Änderungen der Rohwasservariablen?

Schwankungsbereich der Rohwasservariablen?

Empirisches Modell:

$$k_{O_3} = f(\text{Rohwasservariablen})$$

Zeitreihe

Rohwasservariablen

Prognose k_{O_3}

Modelle

Modellstruktur

System

$$k_{O_3} = k_{O_3,0} \cdot e^{f.Temp(T-5^\circ C)} \cdot e^{f.pH(pH-8)}$$

Prognose Labor

$$\frac{dO_3}{dt} = -k_{O_3} \cdot O_3$$

Batch

$$O_{3.in} = O_3(A) \cdot (1 + k_{O_3} \cdot \theta_{KG})$$

$$O_3(B) = \frac{O_{3.in}}{(1 + k_{O_3} \cdot \theta/2)^2}$$

Full Scale System
(Modell 3)

k_{O_3} - Resultate

System

$k_{O_3}: 0.5 - 3.5 h^{-1}$

Unsicherheitsanteile – k_{O_3}

	Labor Prognose	Batch	Full Scale
Modell
Daten
System- transfer			—

Konsequenzen für den Betrieb

- Ohne Regelung

→ Schwankung Ablauf

Abbau von
Benzotriazol in der
der Vorozonung
Lengg

k_{O_3}	BT/BT _{zu}
0.5	0.004
2	0.03
4	0.08

- Mit Regelung der O₃-Konzentration

→ Variation der Dosierung: $f(k_{O_3})$

Abbau von Benzotriazol

Empfehlungen für die Praxis

- Scale-up Kinetik mit Pilot Batch
- Systematische Messfehler reduzieren
 - Kalibrierung
 - Stabilität Sonden
- Aktive Reduktion von Unsicherheit
 - Optimierung Hydraulik
 - Optimierung Ozonetrug
- Quantifizierbare Ziele / Monitoring

k_{O_3} hängt ab von ...

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Dank:
Willi Gujer, Urs von Gunten
Hans-Peter Kaiser

Herzlichen Dank!

eawag
aquatic research ^{ooo}

Status Seminar - Neue Erkenntnisse zur Anwendung
von Ozon in der Wasserbehandlung
23. September 2005

Blasenfreie Ozonung mit Membranen

Markus Boller, Michele Steiner, Wouter Pronk, Urs von Gunten

Eawag: Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs

Status Seminar - Neue Erkenntnisse zur Anwendung
von Ozon in der Wasserbehandlung
23. September 2005

In Zusammenarbeit mit

AWWARF

American Waterworks Association Research Foundation

Technical University of Trondheim Norway

Eawag: Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs

eawag
 AQUATIC RESEARCH FOR ALL

Konventionelle Ozonierung mit AOP

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag ohne Reaktion

Ozoneintrag mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

Ozon

H₂O₂

Neueres Reaktordesign: Statische Mischer

26/09/2005 3

eawag
 AQUATIC RESEARCH FOR ALL

Herkömmliche Ozonierung mit Blasen

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag ohne Reaktion

Ozoneintrag mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

20 – 50 m²/m³

26/09/2005 4

Blasenfreie Ozonung mit Gasmembranen

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
 ohne Reaktion

Ozoneintrag
 mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

Platten-Membran-Modul

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
 ohne Reaktion

Ozoneintrag
 mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

Hohlfaser-Modul

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
ohne Reaktion

Ozoneintrag
mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 7

Mikrofiltermodul

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
ohne Reaktion

Ozoneintrag
mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 8

Funktionsweise (liquid in tube)

- Prinzip
- Gasaustausch
- Ozoneintrag ohne Reaktion
- Ozoneintrag mit Reaktion
- Modellierung
- Ausblick

Ermittlung der Gasübergangsgeschwindigkeit

- Prinzip
- Gasaustausch
- Ozoneintrag ohne Reaktion
- Ozoneintrag mit Reaktion
- Modellierung
- Ausblick

Sauerstofftransport in Reinwasser

$$K_L \cdot O_2 = \frac{J_{O_2}}{\Delta C_{O_2,lm}}$$

$$\Delta C_{O_2,lm} = \frac{((C_{O_2,G}^{in} / H_{O_2}) - C_{O_2,L}^{in}) - ((C_{O_2,G}^{out} / H_{O_2}) - C_{O_2,L}^{out})}{\ln \left(\frac{(C_{O_2,G}^{in} / H_{O_2}) - C_{O_2,L}^{in}}{(C_{O_2,G}^{out} / H_{O_2}) - C_{O_2,L}^{out}} \right)}$$

Gastransfer-Rate $j_{O_2} = K_{L,O_2} a (C_{O_2,G}/H_{O_2} - C_{O_2L})$

a = spezifische Oberfläche

Gasübergangs-Koeffizienten für Sauerstoff

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag ohne Reaktion

Ozoneintrag mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 11

Gasübergang – eine Frage der Turbulenz und des Membranwiderstandes

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag ohne Reaktion

Ozoneintrag mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 12

Gas transfer – eine Frage der Grenzfläche

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
 ohne Reaktion

Ozoneintrag
 mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 13

Globaler Gasaustausch von Sauerstoff

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
 ohne Reaktion

Ozoneintrag
 mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 14

Vergleich zur Blasenbelüftung:
 dank grosser spezifischer Oberflächen in Hohlfaser-Membranen
 ist der Gasübergang um einen Faktor 4 bis 6 höher

Theoretischer Ozon-Übergang im Vergleich zu Sauerstoff

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag ohne Reaktion

Ozoneintrag mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 15

Theoretischer Ozon-Übergang in Platten- und Hohlfasermodulen

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag ohne Reaktion

Ozoneintrag mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 16

Volumetrischer Ozoneintrag mit Membran-Modulen

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
ohne Reaktion

Ozoneintrag
mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 17

Laminare Strömung: Parabolisches v-Profil

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
ohne Reaktion

Ozoneintrag
mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 18

Transportlimitierung: Radiale Diffusion

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
 ohne Reaktion

Ozoneintrag
 mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

Radiale Diffusion ist limitierend

Der Durchfluss und die Länge bzw. die Aufenthaltszeit sind wichtige Auslegungsgrößen

Ozoneintrag in Wasser: Konzentrationen

$$O_{3, \text{ Gasphase, zu}} = O_{3, \text{ Gasphase, ab}} = 30\text{-}33 \text{ gO}_3\text{m}^{-3}$$

3 Minuten Aufenthaltszeiten 12 Sekunden

Ozoneintrag in Wasser: Experimentell bestimmte Eintragsrate

$$O_{3, \text{ Gasphase, zu}} = O_{3, \text{ Gasphase, ab}} = 30\text{-}33 \text{ gO}_3\text{m}^{-3}$$

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag ohne Reaktion

Ozoneintrag mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

26/09/2005 21

Ozon Transfer mit chemischer Reaktion

Definition
 Beschleunigungsfaktor
 (Enhancement Factor)

$$E = \frac{J_{O_3 \text{ mit Reaktion}}}{J_{O_3 \text{ ohne Reaktion}}}$$

26/09/2005 22

Transportlimitierung: *Schnelle Reaktion*

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
ohne Reaktion

Ozoneintrag
mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

- ▶ Radiale Diffusion ist limitierend
- ▶ Die Aufenthaltszeit (Durchfluss, Länge) wichtige Bemessungsparameter
- ▶ Reaktionsgeschwindigkeit von zentraler Bedeutung

Modellreaktion: *Nitritoxidation*

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
ohne Reaktion

Ozoneintrag
mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

Sehr schnelle Reaktion!

$$\frac{d\text{NO}_2^-}{dt} = -k \cdot \text{NO}_2^- \cdot \text{O}_3$$

Enhancement factor bei schneller Reaktion mit NaNO_2

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag ohne Reaktion

Ozoneintrag mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

O_3 -Eintrag steigt mit zunehmender Nitrit-Konzentration
 keine Membranlimitierung

Nitritoxidation unter Betriebsbedingungen

$$\text{O}_{3, \text{ Gasphase, zu}} = \text{O}_{3, \text{ Gasphase, ab}} = 30\text{-}33 \text{ gO}_3\text{m}^{-3}$$

Vergleich spezifischer O₃-Eintrag unter Betriebsbedingungen

- Prinzip
- Gasaustausch
- Ozoneintrag ohne Reaktion
- Ozoneintrag mit Reaktion
- Modellierung
- Ausblick

Modellierung des Membranreaktors

Bsp. Oxidation von Atrazin

- Prinzip
- Gasaustausch
- Ozoneintrag ohne Reaktion
- Ozoneintrag mit Reaktion
- Modellierung
- Ausblick

(Potenzielle) Vorteile

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
 ohne Reaktion

Ozoneintrag
 mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

- ▶ Höhere spezifische Oberflächen für den Ozoneintrag
 Kleinere Reaktoren
- ▶ Getrennter Gas- und Wasserstrom
 - definierte hydraulische Bedingungen (*plug flow*)
 - besser definierbare Betriebsparameter (*Aufenthaltszeitverteilung*)
 - bessere Möglichkeiten zur Kontrolle der Reaktionen (AOP), DBP-Bildung
- ▶ Höhere Flexibilität bei der Anlagendimensionierung
 (langsame und schnelle Reaktionen, Desinfektion)

Vorteile der Membran-Ozonierung *experimentell noch zu verifizieren*

Prinzip

Gasaustausch

Ozoneintrag
 ohne Reaktion

Ozoneintrag
 mit Reaktion

Modellierung

Ausblick

Ideale Propfenströmung (plug flow)
 vorteilhaft für Desinfektion

eawag
 ETH ZÜRICH
 INSTITUT FÜR ABWASSERTECHNIK UND UMWELT

Vorteile der Membran-Ozonierung *experimentell noch zu verifizieren*

Idealer Dosierpunkt für AOP

Ozon Reaktionen
 spezifisch
 langsam und schnell

OH Radikal Reaktionen
 nicht spezifisch
 schnell

H2O2

Prinzip
 Gasaustausch
 Ozoneintrag ohne Reaktion
 Ozoneintrag mit Reaktion
 Modellierung
 Ausblick

26/09/2005 31

eawag
 ETH ZÜRICH
 INSTITUT FÜR ABWASSERTECHNIK UND UMWELT

Weiteres Vorgehen

- ★ Experimente mit schnellen und langsamen Reaktionen
- ★ Experimente mit bevorzugten direkten O_3 -Reaktionen und solchen mit ausschliesslich OH-Radikal-Reaktionen
- ★ Experimente mit AOP
- ★ Weiterentwicklung der Modellierung und Verifikation der Modellberechnungen
- ★ Anwendung der Modellrechnung zur Optimierung von Membranozon-Reaktoren
- ★ Verfahrenstechnischer und wirtschaftlicher Vergleich mit konventioneller Ozonung

Prinzip
 Gasaustausch
 Ozoneintrag ohne Reaktion
 Ozoneintrag mit Reaktion
 Modellierung
 Ausblick

26/09/2005 32

Neue Verfahren – Kombination Aktivkohle-Ozon

Manuel Sánchez Polo

eawag
aquatic research ^{ooo}

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

- ✓ Einführung
- ✓ Weitergehende Oxidation - Advanced oxidation processes (AOPs)
- ✓ Kombination Ozon/Aktivkohle
- ✓ Schlussfolgerungen

Weitergehende Oxidation – warum?

Einführung

AOPS

Ozon/AK

Fazit

- **Behandlung von nicht biol. abbaubaren und persistenten Spurenstoffen**
- **Grenzen von konventionellen Behandlungsmethoden**
- **Neue Technologien zur Verminderung der Toxizität und Verbesserung des biol. Abbaus von unerwünschten Spurenstoffen**

3

Oxidationsprozesse zur Behandlung von organischen Verunreinigungen

Einführung

AOPS

Ozon/AK

Fazit

4

Weitergehende Oxidation (AOP)

Einführung
AOPS
Ozon/AK
Fazit

- ◆ Technologie zur Oxidation von Spurenstoffen im Wasser
- ◆ In den letzten 10-20 Jahren intensiv untersucht
- ◆ OH-Radikale ($\bullet\text{OH}$) als wichtigstes Oxidationsmittel
- ◆ Verschiedene Methoden, $\bullet\text{OH}$ zu generieren

5

AOPs: Beispiele

Einführung
AOPS
Ozon/AK
Fazit

AOPs

- ✓ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
- ✓ O_3/UV
- ✓ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
- ✓ Ozonung bei erhöhtem pH (> 8.5)
- ✓ Ozonung + Katalysator
- ✓ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
- ✓ Photokatalytische Oxidation (UV/TiO_2)
- ✓ Fenton system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)
- ✓ Photo-Fenton

6

Ozon + Wasserstoffperoxid

Einführung
AOPS
Ozon/AK
Fazit

Ozonzehrung / $\cdot\text{OH}$ Bildung

1 : 1

7

Ozon + Wasserstoffperoxid

Einführung
AOPS
Ozon/AK
Fazit

Wasserversorgung, Porrentrey

Wasserstoffperoxid

8

Ozon + Aktivkohle

Einführung
AOPS
Ozon/AK
Fazit

Aktivkohle: Adsorber

Gut bekannt

Ozon: Oxidationsmittel

Gut bekannt

Aktivkohle zur Beschleunigung der Ozontransformation (Jans + Hoigné, 1998)

Ozon/Aktivkohle

Einführung
AOPS
Ozon/AK
Fazit

Aktivkohle

Ozon/Aktivkohle: Modellverbindungen

Einführung
 AOPS
 Ozon/AK
 Fazit

Sodium dodecylbenzenesulphonate

$$k_{O_3} = 3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{OH} = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

1,3,6-naftalentrisulphonic acid

$$k_{O_3} = 6.7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{OH} = 3.7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Para-chlorobenzoic acid

$$k_{O_3} = 0.15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{OH} = 5.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

11

Ozon/Aktivkohle

Einführung
 AOPS
 Ozon/AK
 Fazit

Operationelle
 Parameter

Ozondosis

Aktivkohle-Dosis

Kohletyp

Ozonungszeit

12

Rolle der Ozondosis

Einführung
 AOPS
 Ozon/AK
 Fazit

13

Rolle der Kohledosis

Einführung
 AOPS
 Ozon/AK
 Fazit

14

Rolle des Kohletyps

Mit Harnstoff behandelte Aktivkohle

Stickstoffgruppen an der Oberfläche erhöhen die Aktivität von Aktivkohle während Ozonungsprozessen

Rolle des Kohletyps

Röntgenspektrometrische Analyse

	Pyridine (398.5 ± 0.2 eV) (%)	Pyridone (399.5 ± 0.2 eV) (%)	Pyrrol (400.5 ± 0.2 eV) (%)	N-oxide (402.5 ± 0.2 eV) (%)
W	0	0	0	0
W-U	8	42	50	0
W-U (O_3)	7	47	16	30

Role des Kohletyps

Einführung
 AOPS
 Ozon/AK
 Fazit

19

Ozon/Aktivkohle

Einführung
 AOPS
 Ozon/AK
 Fazit

Ozonungszeit

$$\text{Rct} = [\cdot\text{OH}]/[\text{O}_3]$$

Sample	pH _{PZC}	Acid groups (μeq/g)	Basic groups (μeq/g)	Rct
F400	8.8	234	570	1.2·10 ⁻⁸
F400 (aqueous ozonation)	8.6	285	529	1.5·10 ⁻⁸
F400 (gas ozonation)	2.6	3370	< d.l.	3.8·10 ⁻⁹

20

Ozon/Aktivkohle

Aktivkohle
verhält sich nicht
wie ein **Katalysator**

Aktivkohle verhält sich wie ein
Initiator und/oder **Kettenträger**

Ozon/Aktivkohle

GRANULIERTE AKTIVKOHLE

DIFUSSIONS-
PROBLEME

HOHE DOSIS

¿PULVERKOHLE?

Ozon/Aktivkohle

Einführung
AOPS
Ozon/AK
Fazit

Vergleich mit konventionellen Oxidationssystemen

Ozonation of SDBS in surface waters

·OH:
Oxidation
von polaren
Substanzen

25

Ozon/Aktivkohle

Einführung
AOPS
Ozon/AK
Fazit

O₃/Pulverkohle

Ozonation of atrazine in surface waters

Adsorption:
Abtrennung
von nicht-
polaren
Stoffen

26

Ozon/Aktivkohle

Einführung
 AOPS
 Ozon/AK
 Fazit

O₃/Pulverkohle

**DOC
 Abtrennung**

O₃/PULVERKOHLE

Einführung
 AOPS
 Ozon/AK
 Fazit

**Oxidation von
 polaren
 Spurenstoffen**

**Adsorption von
 nicht-polaren
 Spurenstoffen**

DOC Abtrennung

Vielversprechender Ansatz

Fazit

✓ O_3/H_2O_2 ist hauptsächlich in der Wasserbehandlung eingesetzter ozonbasierter AOP

✓ O_3 /Aktivkohle: Neuer AOP (Wichtiger Beitrag der EAWAG):

- ✓ Oxidation von polaren Spurenstoffen
- ✓ Abtrennung von nicht-polaren Stoffen
- ✓ Abtrennung von DOC

Fazit

Ozon + Aktivkohle

**Alternative
Wasserbehandlung**

wave 21⁰⁰⁰

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Herzlichen Dank

eawag
aquatic research ⁰⁰⁰

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

Fazit

- Oxidation von Spurenstoffen
 - Trinkwasser, Abwasser, Urin (M. Huber, W. Pronk)
- Oxidations-/Desinfektionsnebenprodukte
 - Bromat, AOC (M. Buffle, F. Hammes)
- Grossanlagen Trinkwasserozonung
 - Seewasserwerk Lengg, Unsicherheitsanalyse (H.-P. Kaiser, M. Neumann)
- Neue Verfahren
 - Membran-Ozon, Aktivkohle-Ozon (M. Boller, M. Sanchez)

Nächste Seminar:
15. September 2006

Wave21 Status Seminar Fragebogen

Neue Erkenntnisse zur Anwendung von Ozon in der Wasserbehandlung

23. September 2005, EAWAG, Akademie

1. Hat der Seminar Ihre Erwartungen erfüllt?

sehr gut	gut	genügend	ungenügend	inakzeptabel
☐				

.....

.....

2. Wie beurteilen Sie das Niveau des Seminars?

zu tief	eher tief	richtig	eher hoch	zu hoch
☐				

.....

.....

3. Welcher Anteil des Stoffes war neu für Sie?

0-20%	20-40%	40-60%	60-80%	80-100%
☐				

.....

.....

4. Was ist das Wichtigste, das Sie in diesem Seminar gelernt haben?

.....

.....

5. Welche Themen im Trinkwasserbereich sind für Sie am interessantesten?

.....

.....

6. Wie beurteilen Sie die Kursorganisation?

sehr gut	gut	genügend	ungenügend	inakzeptabel
☐				

.....

.....

7. Bemerkungen, Anregungen

.....

.....

.....

.....

.....