

**Schnelle und zuverlässige Messtechnik und
Steuer-/Regelkonzepte für eine weitergehende
Abwasserreinigung (MeReZon)**

Schlussbericht

Juni 2020

Teilprojekt 2
Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Förderkennzeichen: 02WQ1394B

Projektpartner



Co-Sponsoring

KOMPETENZZENTRUM
Wasser Berlin



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Fördermaßnahme: KMU-innovativ (Schwerpunkt „Ressourceneffizienz und Klimaschutz“)

Verbundprojekt: MeReZon: Schnelle und zuverlässige Messtechnik und Steuer-/Regelkonzepte für eine weitergehende Abwasserreinigung durch Ozonung

Teilprojekt: Teilprojekt 2, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Zuwendungs-empfänger: Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Laufzeit: 01.08.2017 bis 31.07.2019, kostenneutral verlängert bis 31.12.2019

Selbstkosten: 208.896,00 €

Zuwendung: 167.116,00 € (80% Förderquote)

Kontakt: Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH
Cicerostraße 24, 10709 Berlin
Dr. Ulf Miehe
E-Mail: ulf.miehe@kompetenz-wasser.de
www.kompetenz-wasser.de

Autoren d. Berichts Michael Stapf
Jan Schütz
Ulf Miehe

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WQ1394B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Wichtiger rechtlicher Hinweis

Haftungsausschluss: Die in dieser Publikation bereitgestellte Information wurde zum Zeitpunkt der Erstellung im Konsens mit den bei Entwicklung und Anfertigung des Dokumentes beteiligten Personen als technisch einwandfrei befunden. KWB schließt vollumfänglich die Haftung für jegliche Personen-, Sach- oder sonstige Schäden aus, ungeachtet ob diese speziell, indirekt, nachfolgend oder kompensatorisch, mittelbar oder unmittelbar sind oder direkt oder indirekt von dieser Publikation, einer Anwendung oder dem Vertrauen in dieses Dokument herrühren. KWB übernimmt keine Garantie und macht keine Zusicherungen ausdrücklicher oder stillschweigender Art bezüglich der Richtigkeit oder Vollständigkeit jeglicher Information herein. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die in der Publikation gegebenen Informationen und Ergebnisse aufgrund nachfolgender Änderungen nicht mehr aktuell sein können. Weiterhin lehnt KWB die Haftung ab und übernimmt keine Garantie, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen der Erfüllung Ihrer besonderen Zwecke oder Ansprüche dienlich sind. Mit der vorliegenden Haftungsausschlussklausel wird weder bezweckt, die Haftung der KWB entgegen den einschlägigen nationalen Rechtsvorschriften einzuschränken noch sie in Fällen auszuschließen, in denen ein Ausschluss nach diesen Rechtsvorschriften nicht möglich ist.

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurze Darstellung	1
1.1.	Aufgabenstellung	1
1.2.	Voraussetzungen, unter denen das FE-Vorhaben durchgeführt wurde.....	1
1.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	2
1.4.	Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand.....	2
1.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	3
2.	Eingehende Darstellung	4
2.1.	Resultate des Forschungsvorhabens.....	4
2.2.	Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	26
2.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	26
2.4.	Darstellung des voraussichtlichen Nutzens	26
2.5.	Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	27
2.6.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	27
3.	Literatur.....	28

1. Kurze Darstellung

1.1. Aufgabenstellung

Zur Elimination von organischen Spurenstoffen aus dem Abwasser wurden in den letzten Jahren zahlreiche Forschungsvorhaben u.a. im FONA-Programm „RiSKWa“ unternommen, in denen gezeigt wurde, dass eine weitergehende Abwasserreinigung mittels Ozon oder Aktivkohle technisch umsetzbare und wirtschaftlich vertretbare Optionen sind (Jekel et al., 2015; KOM-M.NRW, 2016). Im Zuge der Umsetzung von Maßnahmen zur Minimierung von Spurenstoffeinträgen in Oberflächengewässern wurden bereits einige Kläranlagen in Deutschland und der Schweiz um eine weitergehende Abwasserreinigungsstufe (Ozon oder Aktivkohle) erweitert bzw. ist deren Erweiterung geplant. Eine ständig aktualisierte Übersicht der Kläranlagen kann beispielsweise auf der Website des Kompetenzzentrum Spurenstoffe-BW (KomS)¹ oder der Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“ der VSA² entnommen werden. In der Praxis zeigte sich, dass bei einer Ozonung von Kläranlagenablauf eine ausgereifte Strategie zur Steuerung bzw. Regelung des Ozoneintrags in das Wasser notwendig ist. Anderenfalls sind bei schwankenden Gehalten von ozonzehrenden Substanzen im Wasser (v.a. gelöste organische Stoffe und Nitrit) sowohl Unter- als auch Überdosierungen zu erwarten, die sich entsprechend auf die Spurenstoffelimination als auch die Betriebskosten der Ozonung auswirken können. In der Vergangenheit wurden verschiedene Mess-Steuer- und Regelungskonzepte (MSR) erprobt (Stapf et al., 2017), jedoch konnten die Anforderungen der Betreiber an eine zuverlässige, wartungsarme Onlinemesstechnik oft nicht befriedigend erfüllt werden.

Hier setzt das Projekt „Schnelle und zuverlässige Messtechnik und Steuer-/Regelkonzepte für eine weitergehende Abwasserreinigung“ (MeReZon) an. Nach Optimierung einer UV-Spektralsonde sowie der Entwicklung eines robusten Selbstreinigungsmoduls durch den Projektpartner TriOS Mess- und Datentechnik GmbH, soll deren Eignung für den Dauerbetrieb an einer Ozonanlage zur Behandlung von Kläranlagenablauf durch das Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH (KWB) in Zusammenarbeit mit den Berliner Wasserbetrieben (BWB) als assoziierter Partner untersucht werden. Darauf aufbauend soll ein MSR-Konzept zur robusten und bedarfsgerechten Ozondosierung entwickelt und dessen Praxiseignung an einer Pilotanlage demonstriert werden.

1.2. Voraussetzungen, unter denen das FE-Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben MeReZon wurde im Rahmen der BMBF Förderinitiative „KMU-innovativ“ mit dem Schwerpunkt „Ressourceneffizienz und Klimaschutz“ im Technologie- und Anwendungsfeld „Nachhaltiges Wassermanagement“ durchgeführt.

Mit der optimierten Messtechnik sowie dem entwickelten MSR-Konzept wird eine innovative Schlüsseltechnologie angeboten, welche eine bedarfsgerechte Dosierung von Ozon zur erweiterten Abwasserreinigung gewährleisten kann. Insbesondere vor dem Hintergrund einer stetigen Zunahme eines Ausbaus von Kläranlagen zur weitergehenden Abwasserreinigung in

¹ <https://koms-bw.de/klaeranlagen/uebersichtskarte/>

² Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute, <https://www.micropoll.ch/aktuell/>

Deutschland, aber auch in anderen Ländern der EU (z.B. Schweden), wird ein steigender Bedarf an Mess- und Regelungstechnik für Ozonanlagen erwartet. Daraus ergeben sich für KMUs, die in diesem Bereich tätig sind (z.B. TriOS), große wirtschaftliche Chancen, wobei die im Projekt getätigten Entwicklungen und Erkenntnisse dazu beitragen können, bestehende Produkte zu optimieren bzw. weiterzuentwickeln.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der offizielle Projektstart erfolgte im August 2017, wobei das Auftakttreffen im Oktober 2017 bei der TriOS Mess- und Datentechnik GmbH stattfand. Während des Projekts fand ein regelmäßiger Austausch zwischen den Projektpartnern in Arbeitstreffen in Berlin oder Rastede statt. Die Durchführung des Forschungsvorhabens folgte den im Projektantrag beschriebenen Arbeitspaketen, wobei die Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete in Zwischenberichten dokumentiert wurde.

Die Arbeiten des KWB starteten mit der Installation und dem Test der UV-Spektralsonden der Firma TriOS. Dabei wurde unter anderem die Leistungsfähigkeit des neu entwickelten Ultraschallreinigungsmoduls zur Vermeidung einer Messwertdrift durch Fouling untersucht und mit den Sonden bzw. Reinigungsmodulen anderer Hersteller verglichen. Die Online-sonden wurden dabei in verschiedenen Konfigurationen eingesetzt (z.B. Betrieb mit/ohne automatischem Reinigungsmodul, Messung im Zu- bzw. Ablauf der Ozonung, ...), um die jeweiligen Auswirkungen auf das Foulingverhalten zu untersuchen. Im weiteren Projektverlauf wurde zudem geprüft, inwiefern eine Fluoreszenz-Onlinemessung Vorteile gegenüber dem bisher genutzten SAK₂₅₄ bietet.

Gegen Ende des ersten Projekthalbjahres wurde mit der Ausarbeitung des MSR-Konzepts gestartet. Dabei wurden die Erkenntnisse zum Messbetrieb unter den Randbedingungen des Versuchsstandorts berücksichtigt und notwendige Anpassungen am MSR-Konzept vorgenommen. Aufgrund eines technischen Defekts und starken Verzögerungen bei der Reparatur verzögerte sich die Implementierung des MSR-Konzepts jedoch, sodass eine kostenneutrale Projektverlängerung um 5 Monate notwendig war, um die Projektziele zu erreichen.

In der letzten Projektphase wurde das neu implementierte MSR-Konzept nach einem kurzen Optimierungsprozess in der Praxis getestet, um zu demonstrieren, dass das Regelungskonzept in der Lage ist, die Ozondosis unter Realbedingungen dynamisch an die Wasserqualität anzupassen.

1.4. Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand

Bereits im Rahmen des Projekts ASKURIS (Jekel et al., 2015) wurde die Wichtigkeit der Anpassung des Ozoneintrags an eine variierende Wasserqualität betont. In einer vergleichenden Untersuchung wurde gezeigt, dass es bei (Stark-)Regen und einer rein durchflussproportionalen Ozondosierung aufgrund des Verdünnungseffekts teils zu drastischen Überdosierungen von Ozon kommen kann, was bereits durch eine einfache frachtproportionale Ozondosierung (z.B. SAK₂₅₄ im Zulauf der Ozonung) vermieden werden kann (Stapf et al., 2013). Ebenso wurde auf die starke Ozonzehrung durch Nitrit (3,43 mgO₃/mg NO₂-N) aufmerksam gemacht. Wird Nitrit bei der Ozondosierung nicht berücksichtigt, kommt es zu Unterdosierungen, welche sich in einer verringerten Spurenstoff-elimination bzw. Desinfektionswirkung bemerkbar machen (Gnirss et al., 2016). Wie von Stapf et al. (2017) zusammengefasst, stellt die durchflussproportionale Ozondosierung mit einer konstanten Ozondosis die Basisvariante dar. Diese sollte jedoch nur eingesetzt werden, falls

geringe Änderungen der Wassermatrix (DOC, Nitrit, ...) auftreten, oder falls eine zeitweilige Über- bzw. Unterdosierungen als tolerabel angesehen wird. Ebenfalls kommt diese Option in Frage, wenn der personelle und finanzielle Aufwand für komplexere MSR-Modelle nicht im Verhältnis zu den dadurch erzielbaren positiven Effekten führt. Die SAK₂₅₄-frachtproportionale Ozondosierung wird als leicht zu implementierende und robuste Steuerungsstrategie beschrieben, setzt jedoch eine robuste Korrelation zwischen DOC und SAK₂₅₄ voraus, welche für jeden Standort neu ermittelt werden muss. Bei frachtproportionalen Steuerungsstrategien kann eine parallele Nitrit-Onlinemessung notwendig sein, falls relevante Konzentrationen an Nitrit im Kläranlagenablauf nicht ausgeschlossen werden können. Daher wurde im Rahmen des Projekts IST4R (Jekel et al., 2016) eine Regelung der Ozondosierung auf eine stabile Verringerung des SAK₂₅₄ (Δ SAK₂₅₄) mit einer Pilotanlage untersucht, deren Potenzial bereits von Bahr et al. (2007) beschrieben worden ist. Die Vorteile einer Δ SAK₂₅₄-Regelung liegen insbesondere in der integralen Berücksichtigung ozonzehrender Wasserinhaltsstoffe (z.B. DOC oder Nitrit) sowie der Möglichkeit einer Abschätzung der erzielten Spurenstoffelimination (Stapf et al., 2016). Hinsichtlich der Anpassungsgeschwindigkeit der Ozondosierung sowie der Verringerung des Einflusses von Feststoffen und Fouling auf die SAK₂₅₄-Onlinemessung wurde jedoch noch Verbesserungspotential identifiziert. Das Potential der SAK₂₅₄-Abnahme für die Betriebsüberwachung bzw. der Adaption der Ozondosis wurden regelmäßig bestätigt (VSA, 2017) und vereinzelt auch bei MSR-Konzepten berücksichtigt (Schachtler and Hubaux, 2016). Jedoch sind Betreiber teilweise von der Komplexität einer Δ SAK₂₅₄-Regelung sowie den Schwierigkeiten beim praktischen Betrieb (Fouling, Abstimmung mehrerer Onlinesonden) abgeschreckt, weswegen es hierzu Verbesserungsbedarf gibt.

1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben der Zusammenarbeit mit TriOS und den Berliner Wasserbetrieben, erfolgte ein enger Austausch mit der Firma Xylem Water Solutions Deutschland GmbH, welche für die programmtechnische Umsetzung des MSR-Konzepts beauftragt wurde.

2. Eingehende Darstellung

2.1. Resultate des Forschungsvorhabens

Die praktischen Versuche fanden an einer Ozon-Pilotanlage zur Behandlung von Klarlauf auf der Kläranlage Schönerlinde bei Berlin statt. Eine Übersicht ausgewählter Wasserqualitätsparameter im Zulauf der Ozonanlage sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Übersicht ausgewählter Wasserqualitätsparameter im Zulauf der Ozonanlage (Mittelwert \pm Standardabweichung) basierend auf Sauter et al. (2020).

DOC [mg/L]	SAK ₂₅₄ [1/m]	CSB _{gesamt} [mg/L]	P _{gesamt} [mg/L]	AFS [mg/L]	Temperatur [°C]
10,0 \pm 1,2	24,6 \pm 2,1	32,4 \pm 5,2	0,6 \pm 0,4	7,0 \pm 4,2	18,6 \pm 3,9

Die mittlere DOC-Konzentration im Zulauf der Ozonanlage von 10 mg/L liegt etwas über dem Bereich von 5 bis 8 mg/L, der auf anderen Kläranlagen in Deutschland gemessen wurde (Stapf et al., 2017), sie ist jedoch geringer als auf den Berliner Kläranlagen Ruhleben und Münchehofe mit etwa 12,5 mg/L. Analog dazu ist der mittlere CSB_{gesamt} auch etwas geringer als auf den Kläranlagen Ruhleben mit 40 mg/L (Jekel et al., 2015) bzw. Münchehofe mit 37 mg/L (Jekel et al., 2016). Die geringen AFS-Konzentrationen von 7 mg/L weisen wiederum auf eine gut funktionierende Nachklärung hin. Nitrit, welches in höheren Konzentrationen aufgrund seiner schnellen Oxidation zu Nitrat zu einer relevanten zusätzlichen Ozonzehrung führen kann (3,43 mgO₃/mg-N), war in den meisten Fällen unterhalb der Bestimmungsgrenze (0,05 mg-N/L).

Die für die Versuche verwendete Pilot-Ozonanlage ist mit einer maximalen Ozonproduktion von 150 gO₃/h für eine Behandlung von bis zu 15 m³/h ausgelegt und ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Der zur Ozonerzeugung notwendige Sauerstoff wurde vor Ort mittels Sauerstoffkonzentratoren, basierend auf dem Druckwechseladsorptionsprinzip, erzeugt und dem Ozongenerator (GSO40, Xylem Water Solutions Deutschland GmbH) zugeführt. Der Ozonreaktor besteht aus in Reihe geschalteten Edelstahltanks (2 Stück, je 2 m³) sowie einem Entgasungstank (0,25 m³). Der Ozoneintrag erfolgte über ein Venturi-Injektor-System mit einer Teil-Rückführung aus dem Entgasungstank.

Das zu Projektbeginn genutzte MSR-Konzept der Pilotanlage ermöglichte sowohl einen Betrieb mit einem konstanten Ozoneintrag als auch der Einhaltung eines stabilen Δ SAK₂₅₄ zwischen dem Zu- und Ablauf der Ozonanlage (Jekel et al., 2016; Stapf et al., 2016). Üblicherweise wurde die Ozonanlage mit einem Zielwert für den spezifischen Ozoneintrag von 0,7 mgO₃/mgDOC betrieben, was einem mittleren Ozoneintrag von etwa 8 mgO₃/L bzw. einer relativen Abnahme des SAK₂₅₄ (Δ SAK₂₅₄) von ca. 47% entsprach. Für die Messung des SAK₂₅₄ wurden mehrere photometrische Messsonden verschiedener Hersteller eingesetzt (Tabelle 2). Diese unterschieden sich sowohl im Messbereich (Messung eines Spektrums bzw. nur SAK₂₅₄), der optischen Pfadlänge (5 – 35 mm), der Art der Trübungskompensation (Streulichtmessung bzw. Korrektur über SSK bei 360 oder 550 nm), als auch den jeweiligen Reinigungsmodulen (Bürste, Ultraschall sowie kurzzeitig auch Druckluft).

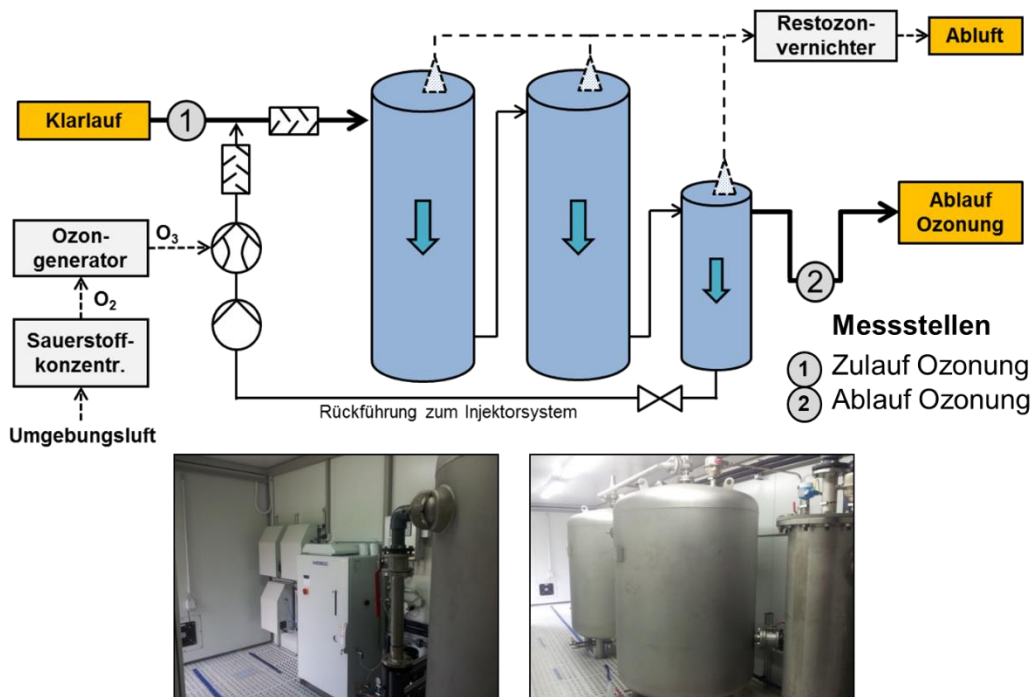


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Ozonanlage mit Fotos der Sauerstoffversorgung und des Ozongenerators (u. links) sowie der Ozonreaktoren (u. rechts).

Alle Onlinesonden wurden in Durchflussmesszellen betrieben, wobei verschiedene Konfigurationen (z.B. Betrieb mit/ohne automatischem Reinigungsmodul, Messung im Zu- bzw. Ablauf der Ozonung, ...) untersucht wurden, um die jeweiligen Auswirkungen auf das Foulingverhalten zu untersuchen. Soweit nicht anders beschrieben, wurden für die Regelung des Ozoneintrags auf ein stabiles ΔSAK_{254} die beiden Sonden vom Typ A verwendet. Zur Überprüfung der Onlinewerte wurden regelmäßig Proben genommen, filtriert ($0,45\ \mu\text{m}$, regenerierte Cellulose) und mit einem Laborphotometer (DR6000, Hach) analysiert.

Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Onlinesonden zur Messung des SAK_{254} . Die kombinierte Druckluft/Ultraschall-Reinigung wurde für einen zeitlich begrenzten Zeitraum von einem Monat getestet.

Sonde	Messbereich [nm]	Pfadlänge [mm]	Trübungs-kompensation	Reinigungsmodul
Typ A (n = 2 Stück)	254	35	Streulichtmessung 90° , 550 nm	Bürste (Intervall: 2 min)
Typ B (OPUS, TriOS) (n = 2 Stück)	200 – 360	10	Nutzung des SSK bei 360 nm	Ultraschall (Intervall: 2 min)
Typ C (n = 1 Stück)	200 – 720	5	Nutzung des SSK bei 550 nm	Ultraschall, Druckluft (Intervall: 2 min)

Während des Projekts wurde zudem noch die Eignung einer Fluoreszenz-Onlinemessung zur Überwachung bzw. Regelung der Ozonanlage getestet. Die Sonde (fDOM Smart Sensor, YSI) führte die Messungen bei einer Anregungs- und Detektionswellenlänge von 365 nm bzw. 480 nm durch und war mit einem automatischem Wischersystem ausgestattet.

Onlinemessung von Nitrit und Nitrat mittels OPUS-Sonden

Bei den beiden Sonden vom Typ OPUS der Firma TriOS handelt es sich um UV-Spektralsensoren, welche bei jeder Messung einen Wellenlängenscan im Bereich von 200 bis 360 nm durchführen. Neben der Auswertung von Einzelwellenlängen (z.B. SAK₂₅₄ bei 254 nm) können zudem Substanzen, die ein entsprechendes Absorptionsspektrum in diesem Wellenlängenbereich aufweisen, mittels Spektralanalyse (LSA) quantitativ bestimmt werden. Für die Ozonung ist insbesondere die direkte Bestimmung von Nitrit interessant, welches gelegentlich im Ablauf von Kläranlagen vorliegt und zu einer relevanten zusätzlichen Ozonzehrung führen kann. Die spektralphotometrische Bestimmung von Nitrit im Kläranlagenablauf wird in der Praxis dadurch erschwert, dass die Absorptionsmaxima von Nitrat und Nitrit mit 200 bzw. 209 nm nahe beieinander liegen. Befinden sich in der Wasserprobe sowohl Nitrit als auch Nitrat kann sich dies negativ auf eine entsprechende Differenzierung auswirken.

Daher wurden frühzeitig Versuche zur Onlinemessung von Nitrit und Nitrat mit den beiden OPUS-Sonden durchgeführt, welche zu diesem Zeitpunkt jeweils eine optische Pfadlänge (Spaltbreite) von 5 mm verwendeten. Beide Sonden wurden in Reihe geschaltet und mit Wasser, welches unterschiedliche Konzentrationen von Nitrit, Nitrat bzw. einer Mischung aus Nitrit und Nitrat enthielt, beschickt. Dazu wurden Stammlösungen (0,25 molar, Natriumnitrit bzw. Ammoniumnitrat) erstellt und entsprechend mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Konzentrationsbereiche (Nitrit bis 2 mg-N/L, Nitrat bis 20 mg-N/L) wurden so gewählt, dass diese den maximal zu erwartenden Bereich im Kläranlagenablauf abdecken können.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit den beiden OPUS-Sonden erwartungsgemäß eine gute Übereinstimmung mit den Labormesswerten erzielt werden konnte, solange nur Nitrit im Wasser vorlag (Abbildung 2, links). Ein paralleler Anstieg der Nitratkonzentration (Onlinewert) fand nicht statt. In einer analogen Versuchsreihe mit Nitrat wurde hingegen ab einer Nitratkonzentration von ca. 9 mg-N/L eine tendenzielle Unterschätzung des online ermittelten Messwerts festgestellt. Zudem wurden bei dieser Versuchsreihe mit der Onlinesonde Nitritkonzentrationen von etwa 0,3 mg-N/L (max. 1 mg-N/L) ermittelt, obwohl dieses nicht im Wasser vorlag (Abbildung 3, links).

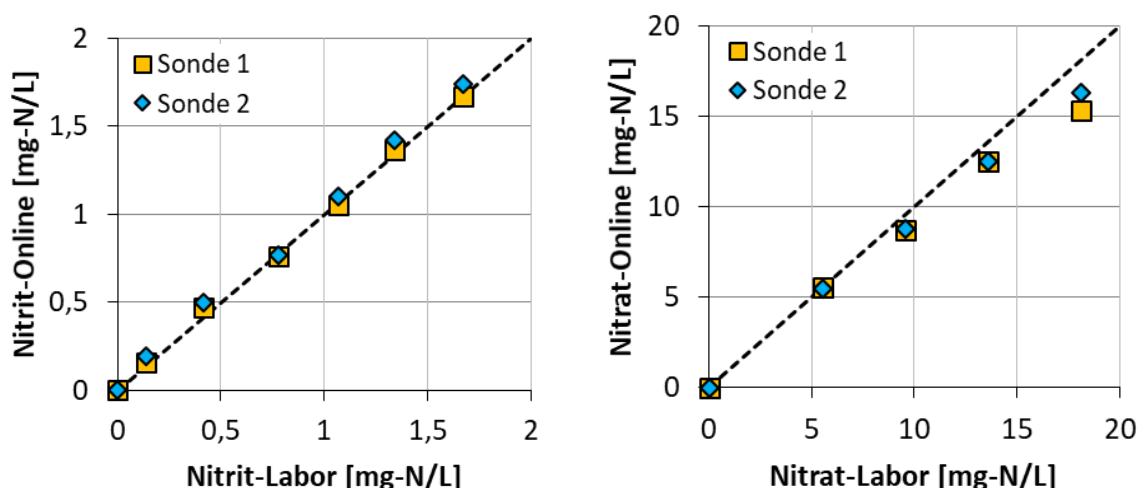


Abbildung 2: Gegenüberstellung der Labor- und Onlinekonzentrationen während der schrittweisen Erhöhung der Nitrit- (links) bzw. Nitratkonzentration (rechts) in destilliertem Wasser. Beide OPUS-Sonden waren in Reihe geschaltet.

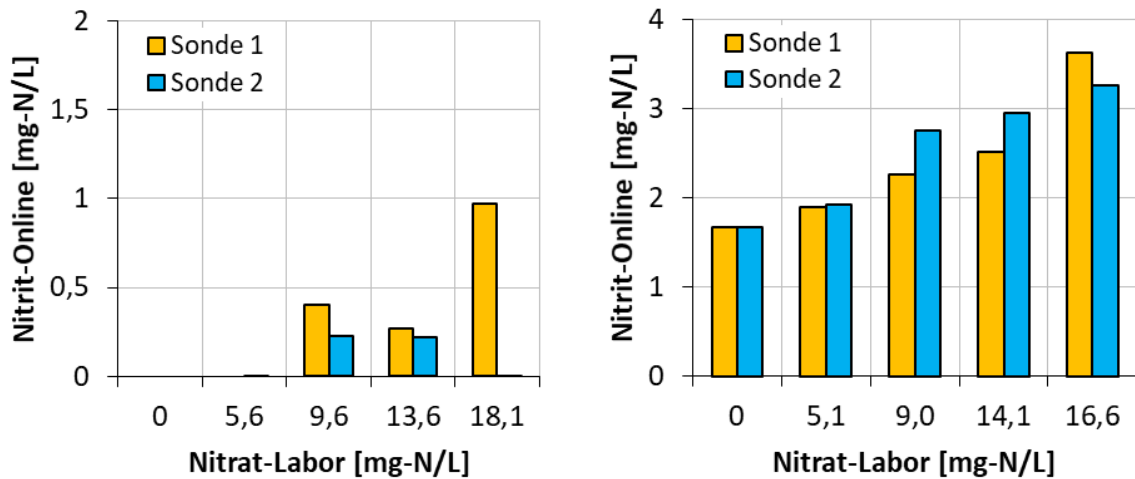


Abbildung 3: Einfluss der Zugabe von Nitrat auf die Nitrit-Onlinemessung in destilliertem Wasser ohne Nitrit (links) bzw. mit einer vorgelegten Nitritkonzentration von 1,67 mg-N/L (rechts). Beide OPUS-Sonden waren in Reihe geschaltet.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Erkennen einer vergleichsweise hohen Nitritkonzentration von 1,67 mg-N/L bei einer schrittweisen Erhöhung von Nitrat auf bis zu 16,6 mg-N/L geprüft (Abbildung 3, rechts). Dabei wurde in Abhängigkeit der zugegebenen Nitratmenge eine bis zu doppelt so hohe Nitritkonzentration ermittelt als vorgelegt war.

Durch eine Auswertung der Extinktionsspektren sowie der Wellenlängen der höchsten Absorption für Nitrat (200 nm) bzw. Nitrit (209 nm) wurde deutlich, dass Nitrat in Konzentrationen von 5,5 mg-N/L bereits zu einer Extinktion (Lichtabschwächung) von etwa 2 AU führt. Bei Nitratkonzentrationen von ca. 10 mg-N/L wurde bereits eine Extinktion von 3 AU (bei 200 nm) erreicht, und lag somit deutlich über dem als optimal definierten Extinktionsbereich von 0,2 bis 2,5 AU. Durch die sehr hohe Extinktion von mehr als 3 AU beträgt die ursprüngliche Intensität des Messlichtes nur noch 1‰, weswegen das elektronische Rauschen zunimmt und damit die Messgenauigkeit beeinflusst. Da im Zulauf der Ozonanlage üblicherweise Konzentrationen von Nitrat (ca. 12 mg-N/L) und Nitrit (i.d.R. < 0,3 mg-N/L) zu erwarten sind, ist eine hinreichend genaue spektralphotometrische Bestimmung der Nitritkonzentration mit einer Spaltbreite von 5 mm nicht möglich. Mit einer Reduzierung des Messspaltes von 5 mm auf 2 mm könnte zwar dafür gesorgt werden, dass das vorliegende Nitrat nicht zu einer Überschreitung des optimalen Extinktionsbereichs führt, jedoch könnte Nitrit erst in Konzentrationen von mehr als 0,5 mg-N/L bestimmt werden, was oberhalb der üblicherweise vorliegenden Konzentrationen ist. Zudem besteht die Sorge, dass die sehr geringe Spaltbreite bei der Beaufschlagung mit gereinigtem Abwasser mit einem erhöhten Wartungsaufwand aufgrund von Ablagerungen einhergeht. Mit der verwendeten Messsonde ist an diesem Standort eine hinreichend genaue parallele Bestimmung von Nitrit und SAK₂₅₄ im Zulauf der Ozonanlage daher nicht möglich.

Nachweis von gelöstem Ozon mittels Spektralanalyse der OPUS-Sonden

Die Auswirkung einer Änderung der Ozondosis auf den ΔSAK_{254} kann nur zeitlich verzögert festgestellt werden, da das mit der neuen Ozondosis beaufschlagte Wasser erst den Reaktor durchfließen muss, um dann von der Ablaufmesssonde erfasst zu werden. Die Verzögerung ist dabei abhängig vom Durchfluss bzw. der hydraulischen Aufenthaltszeit und kann nur dadurch verringert werden wenn die Ablaufmessung des SAK₂₅₄ bereits im Ozonreaktor stattfindet. Dadurch wäre eine schnellere Auswertung des ΔSAK_{254} möglich und der

Regelungszyklus könnte entsprechend verkürzt werden. Jedoch besteht bei einer Messung des SAK_{254} innerhalb des Ozonreaktors die Gefahr, dass gleichzeitig noch gelöstes Ozon vorliegt, welches ebenfalls ein Absorptionsspektrum bei 254 nm besitzt. Daher wurde geprüft, ob es mittels Spektralanalyse möglich ist, unter Realbedingungen Ozon quantitativ zu bestimmen, sodass dessen Anteil am SAK_{254} entsprechend bei der Auswertung berücksichtigt werden kann. Dazu wurde eine der beiden OPUS-Sonden mit ozoniertem Wasser des ersten Ozonreaktors beschickt und die Ozondosis schrittweise von 2 auf 8 mgO_3/L erhöht. Erwartungsgemäß machen sich Änderungen der Ozondosis an der Reaktormessstelle deutlich früher bemerkbar als an der Ablaufmessstelle (Abbildung 4). Ebenfalls ist auch eine klare Abweichung der SAK_{254} -Werte zwischen den beiden Messstellen sichtbar, die auf eine noch nicht vollständig abgeschlossene Ozonreaktion (gelöstes Ozon noch vorhanden) hinweisen. Eine quantitative Bestimmung des gelösten Ozons mittels Spektralanalyse war jedoch nicht möglich.

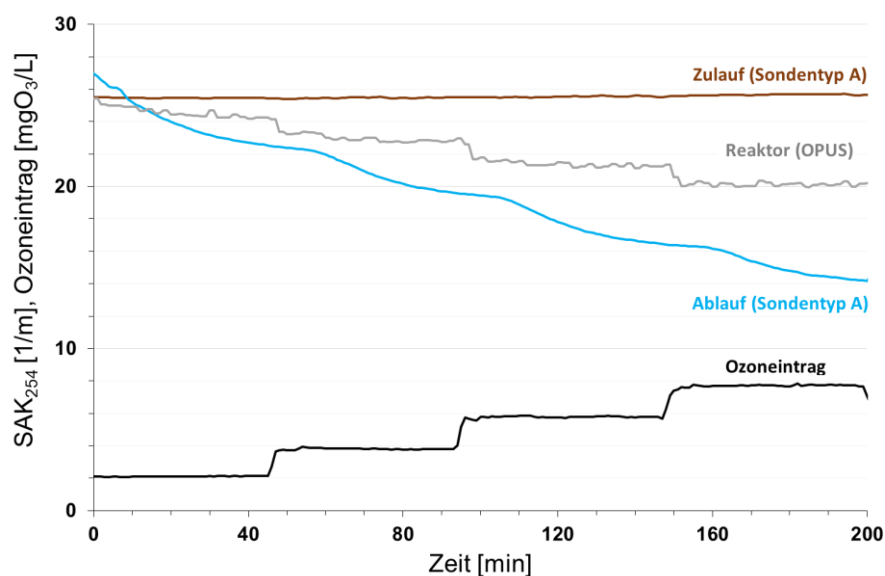


Abbildung 4: Verlauf des Online bestimmten SAK_{254} im Zu- und Ablauf der Ozonanlage sowie im ersten Ozonreaktor bei einer variierenden Ozondosis zwischen 2 und 8 mgO_3/L .

Anpassung des MSR-Konzepts

Das ursprünglich geplante MSR-Konzept basierte auf einer parallelen Messung von Nitrit und SAK_{254} im Zulauf der Ozonanlage. Änderungen der Wasserqualität könnten so ohne große Verzögerung detektiert und die Ozondosis entsprechend an die neuen Randbedingungen angepasst werden. Zusätzlich hätte die relative Abnahme des SAK_{254} (ΔSAK_{254}) eine Kontrolle bzw. Nachjustierung der Ozondosis ermöglichen können. Aufgrund der unzureichend trennscharfen Bestimmung des Nitrits bei gleichzeitig vorliegendem Nitrat konnte dieses MSR-Konzept jedoch nicht umgesetzt werden. Daher wurden Optimierungen am bisher genutzten Regelungskonzept durchgeführt, welche u.a. auch den Einsatz von Online-Gasflussmessungen zur verbesserten Ozonbilanzierung umfassten. Zudem wurde ein alternierender Messbetrieb implementiert, welcher die Ermittlung der relativen Abnahme des SAK_{254} bzw. der Fluoreszenz mit nur einer Onlinesonde anstelle von üblicherweise zwei Sonden ermöglicht.

Im Detail wurden neben der Einbindung zusätzlicher Ein- und Ausgangssignale (u.a. Online-Gasflussmessungen, Ansteuerung von Pumpen und Magnetventilen) und den notwendigen Anpassungen im Programmcode der speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) auch zusätzliche Korrektur- und Begrenzungsfaktoren implementiert, die im Falle von fehlerhaften Messwerten eine Unter- bzw. Überdosierung verhindern. Im Regelungskonzept wurde die manuell vorgegebene starre Schrittweite der Ozondosisanpassung durch eine Anpassung der Ozondosis proportional zur Abweichung des Ist-Werts vom Soll-Wert ersetzt, welche bei deutlichen Änderungen der Wassermatrix eine schnellere Adaption der Ozondosis ermöglicht.

Das Schema des alternierenden Messprinzips ist in Abbildung 5 (links) dargestellt. Dabei wird durch eine alternierende Umschaltung zweier Magnetventile dafür gesorgt, dass der über Pumpen abgezogene Wasserstrom vom Zu- bzw. Ablauf der Ozonanlage entweder zur Onlinesonde geleitet oder verworfen wird. Die Auswirkungen auf den Onlinemesswert sind schematisch für einen vollen Messzyklus in Abbildung 5 (rechts) dargestellt, welcher sich in 4 Phasen unterteilen lässt. In Phase 1 wird die Messzelle mit Wasser vom Zulauf der Ozonanlage bis zum Erreichen eines stationären Zustands befüllt und verdrängt das bisherige Wasser vom Ablauf der Ozonanlage. Der Onlinemesswert steigt daher an ($T_{\text{Fill,Inf.}}$). In Phase 2 befindet sich nur noch Wasser vom Zulauf der Ozonanlage in der Messzelle, sodass die Ermittlung der Wasserqualität im Zulauf stattfinden kann ($T_{\text{Meas,Inf.}}$). In Phase 3 und 4 wiederholt sich diese Prozedur, jedoch nun mit Wasser vom Ablauf der Ozonung. Der Onlinemesswert wird durchgängig aufgezeichnet, jedoch werden für die Auswertung nur die Zeiträume im stationären Zustand herangezogen. Die Mittelwerte der Messwerte in Phase 2 und 4 können dann so berücksichtigt werden, als würden sie direkt von einer Sonde im Zu- bzw. Ablauf der Ozonung stammen und entsprechend im MSR-Konzept für die Regelung auf ein stabiles ΔSAK_{254} verwendet werden.

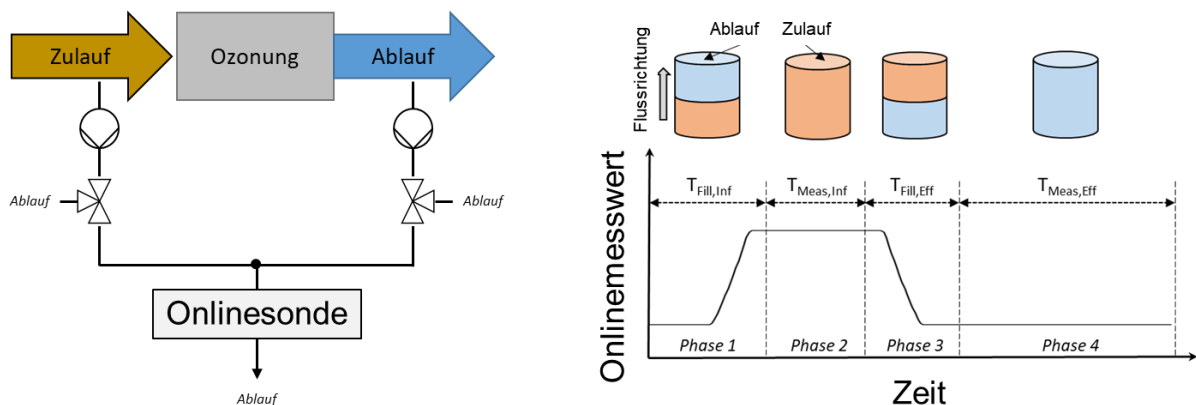


Abbildung 5: Schematische Darstellung der hydraulischen Verschaltung (links) sowie dem Verlauf des Onlinemesswerts (z.B. SAK_{254}) während eines vollen Messzyklus' (rechts). Die Zylinder zeigen die Füllung der Messzelle mit Wasser des Zu- bzw. Ablaufs der Ozonung an.

Onlinegasflussmessung

Zur Ermittlung der notwendigen Ozonmenge für die angestrebte Spurenstoffelimination sowie zur Übertragbarkeit von Ergebnissen zwischen verschiedenen Ozonanlagen, ist eine möglichst genaue Erfassung des Ozoneintrags anzustreben. Insbesondere im Betrieb von Pilotanlagen mit nicht optimalen Gastransfer kann die Ozonmenge, die den Ozonreaktor über den Abgasstrom verlässt, eine relevante Größenordnung betragen. Dies ist für die Berliner

Pilotanlage der Fall, da die Reaktorhöhe aufgrund des Aufbaus in einem Container mit etwa 2 m deutlich unterhalb der im großtechnischen Maßstab üblicherweise verwendeten 5 m liegt. Dadurch verweilen die Gasblasen kürzer im Ozonreaktor und der Stofftransfer von Ozon aus der Gasphase in das Wasser ist unvollständig. Die Ozoneintragseffizienz, d.h. der Anteil des produzierten Ozons, welcher mit den Wasserinhaltsstoffen reagieren kann, liegt daher nur bei etwa 85%. Der Ozoneintrag der Pilotanlage wird dabei üblicherweise über eine Massenbilanz basierend auf einer Onlinemessung der Ozonkonzentration im Produkt- und Abgasstrom sowie dem manuell abgelesenen und als konstant angenommenen Gasflusses ermittelt. Da es jedoch im Laufe der Zeit zu Änderungen des Gasflusses kommen kann, wurde im Rahmen des Projekts geprüft, ob durch eine Onlineerfassung der beiden Gasvolumenströme eine genauere Ermittlung des Ozoneintrags möglich ist. Die Ergebnisse zeigten zwar gewisse Unterschiede zwischen dem manuell abgelesenen bzw. mittels Onlinesonde bestimmten Gasflusses, welche sich jedoch nur unwesentlich auf den mittleren Ozoneintrag auswirkten. Zwar brachte die Verwendung der beiden zusätzlichen Onlinesonden keinen wesentlichen Vorteil bei der Ozonbilanzierung, jedoch zeigte sich, dass die Überwachung der beiden Gasströme für die Betriebssicherheit und zur Identifikation von Prozessstörungen durchaus sinnvoll sein kann. Beispielhaft soll dies anhand einer Störung der Sauerstoffversorgung demonstriert werden, bei der einer der drei Sauerstoffgeneratoren in regelmäßigen Abständen keinen Druck mehr aufbauen konnte (Abbildung 6). Infolgedessen kam es zu einem ständigen Anstieg und Abfall des Prozessgasflusses, welcher in einem wellenförmigen auf und ab des SAK₂₅₄ im Ablauf der Ozonanlage resultierte. Durch die Onlineüberwachung des Gasflusses ließ sich die Ursache sofort feststellen und entsprechend beheben. Sicherheitstechnisch kann eine Überprüfung des Abgasvolumenstroms in Kombination mit einer automatischen Abschaltung im Falle einer Blockade in der Abluftleitung verhindern, dass das ozonhaltige Abgas den Reaktor über den Ablauf der Ozonung verlässt und unkontrolliert in die Umgebung entweicht.

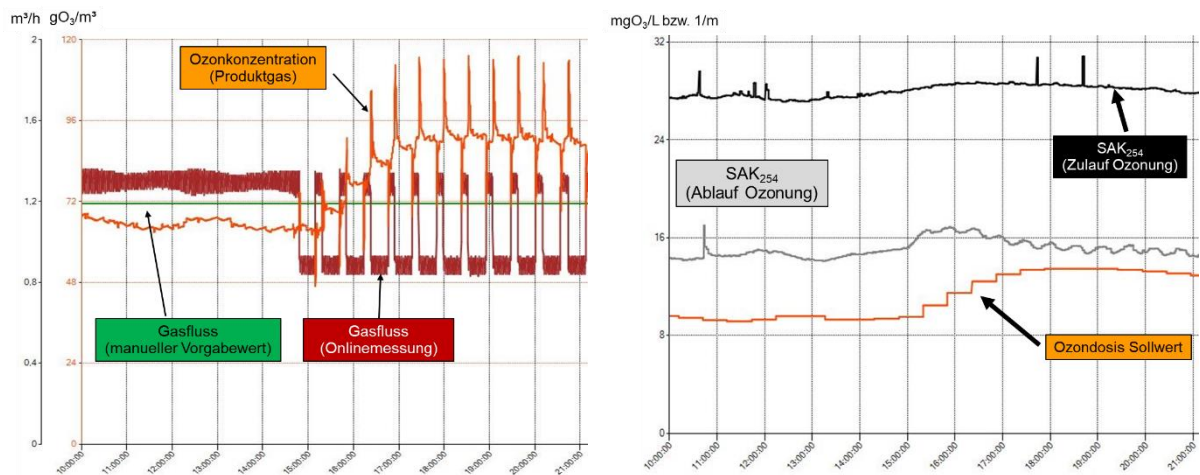


Abbildung 6: Einfluss einer Betriebsstörung der Sauerstoffversorgung auf den Anlagenbetrieb.

SAK₂₅₄-Messung in der Praxis

Jedes MSR Konzept basiert auf stabilen und verlässlichen Onlinemessungen. Ergeben sich jedoch im Messbetrieb Abweichungen des Onlinemesswerts gegenüber einer Labormessung, kann dies zu einer Über- bzw. Unterdosierung von Ozon führen, welche entsprechende Auswirkungen auf die Reinigungsleistung der Ozonanlage (z.B. Spurenstoffelimination,

Desinfektion) hat. Dies ist insbesondere bei einer ΔSAK_{254} basierten Regelung der Fall, da bei dieser in der Regel Messsignale von zwei Messsonden ausgewertet werden.

Im Folgenden soll das Verhalten der verschiedenen Sonden im praktischen Betrieb bezüglich der Messwertbeeinflussung durch Fouling, d.h. einer Beeinflussung des Messwerts durch organische oder anorganische Ablagerungen auf der Messoptik, untersucht werden. Zudem wurde in Langzeitversuchen geprüft, wie das Foulingverhalten von verschiedenen Randbedingungen (z.B. Betrieb mit/ohne automatischem Reinigungsmodul, Messung im Zu- bzw. Ablauf der Ozonung, ...) beeinflusst wird. Zum Vergleich der OPUS-Sonden mit ihrer neu entwickelten Ultraschallreinigung wurde u.a. die folgende Zulauf- und Ablaufkonfiguration gewählt, bei der jeweils bei einer der beiden OPUS-Sonden das Reinigungsmodul an- bzw. ausgeschaltet war (Abbildung 7). Die Onlinesonden vom Typ A wurden dabei als Referenz genutzt.

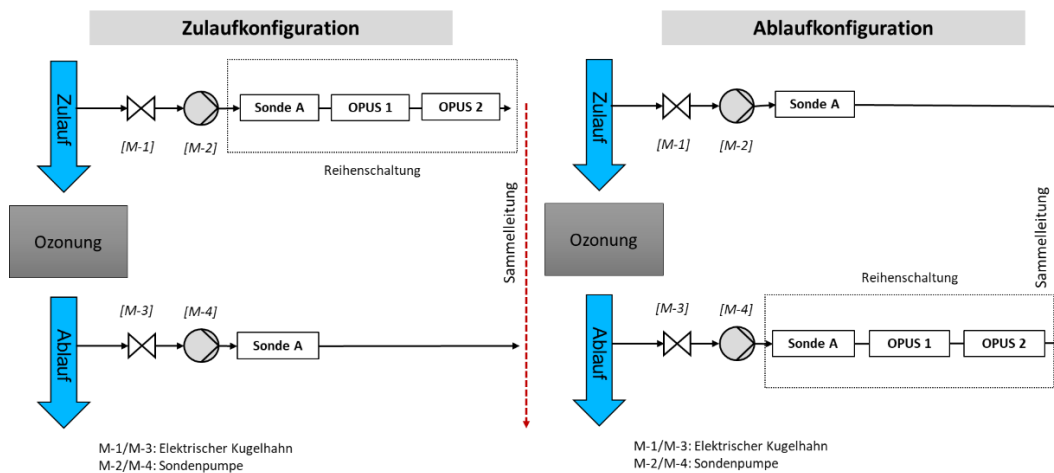


Abbildung 7: Darstellung der Konfiguration zur Ermittlung des Foulingverhaltens im Zulauf (links) bzw. Ablauf (rechts).

Ergebnisse der Langzeitversuche sind beispielhaft in Abbildung 8 dargestellt. Bei der Zulaufkonfiguration ohne manuelle Reinigung zeigte sich über einen Zeitraum von drei Wochen keine merkliche Beeinflussung des Onlinemesswerts der Referenzsonde (Typ A), welche mit einer Bürstenreinigung ausgestattet war. In der ersten Woche waren die Onlinemesswerte der OPUS-Sonden nahezu deckungsgleich und verliefen parallel zu den Messwerten der Referenzsonde. Die Abweichung zwischen den OPUS- bzw. Messsonden vom Typ A lässt sich durch eine unterschiedliche Kalibrierung der Trübungskompensation erklären, welche jedoch keine Auswirkungen auf die Bewertung des Foulingverhaltens hat. Nach etwa zehn Tagen weisen die SAK_{254} Onlinewerte der OPUS-Sonde mit ausgeschaltetem Reinigungsmodul deutliche Schwankungen auf und wichen nach 13 Tagen deutlich von den Messwerten der OPUS-Sonde mit aktiver Ultraschallreinigung ab. Mit aktiven Reinigungsmodul zeigten die Messwerte der OPUS-Sonde nach einer Woche ebenfalls Schwankungen, folgen jedoch bis etwa zwei Wochen nach Versuchsstart dem Gang der Referenzsonde. Beim Betrieb mit ausgeschaltetem Reinigungsmodul zeichneten sich die Auswirkungen von Fouling im Ablauf der Ozonung deutlich schneller ab, als dies bei der Messung im Zulauf der Fall war (Abbildung 8, rechts). Während die Messwerte der Ablaufsonde vom Typ A und der OPUS-Sonde mit aktivem Reinigungsmodul parallel zueinander verliefen, stiegen die Messwerte der OPUS-Sonde mit ausgeschaltetem Reinigungsmodul bereits ab dem Versuchsstart an. Im Vergleich zu den beiden anderen Sonden, die ein stabiles SAK_{254} Niveau anzeigten, ermittelte die OPUS-

Sonde nach etwa 1,4 Tagen bereits einen im Vergleich zum Versuchsstart um 49% höheren SAK₂₅₄ bzw. einen um 78% erhöhten SAK₂₅₄ nach 3 Tagen. Diese Ergebnisse zeigen deutlich wie wichtig ein Reinigungsmodul für den Messbetrieb von SAK₂₅₄-Sonden ist, insbesondere im Ablauf einer Ozonanlage.

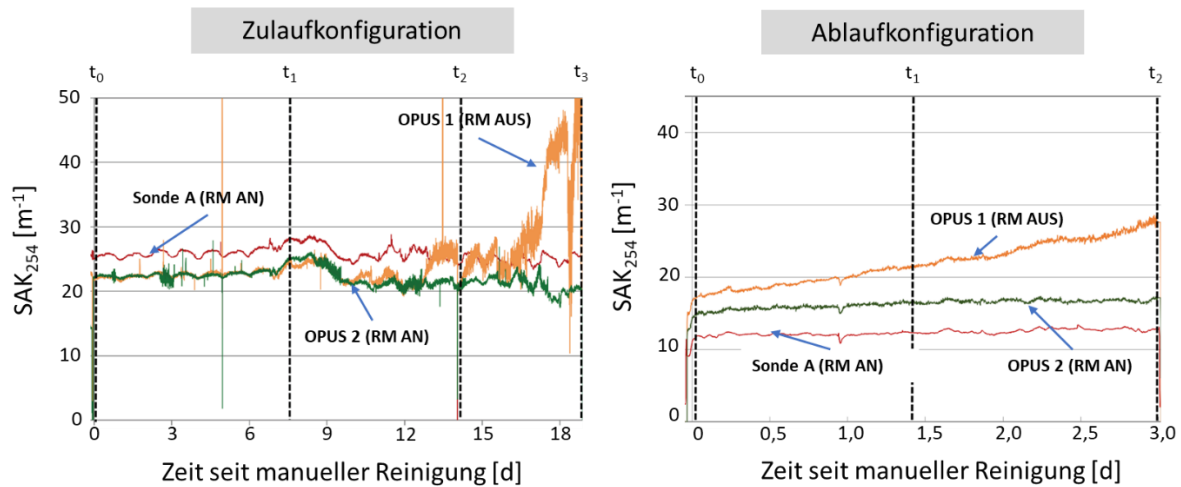


Abbildung 8: Ausschnitte der Langzeitversuche zur Ermittlung des Foulingverhaltens bei dem die Onlinesonden mit Wasser vom Zulauf (oben) bzw. Ablauf (unten) der Ozonung beschickt wurden. Jeweils eine der OPUS-Sonden wurde mit ausgeschaltetem Reinigungsmodul (RM) betrieben. Die Sonden vom Typ A wurden stets mit aktivem RM betrieben.

Für ein besseres Verständnis über die Auswirkungen des Foulings bei den unterschiedlichen Konfigurationen wurden die UV-Spektren der OPUS-Sonden im Detail zu den in Abbildung 8 dargestellten Zeitpunkten t₀ bis t₃ (Zulaufkonfiguration) sowie den Zeitpunkten t₀ bis t₂ (Ablaufkonfiguration) untersucht. Wie in Abbildung 9 dargestellt, verlaufen die UV-Spektren nach der manuellen Reinigung der Sonden zu Versuchsstart nahezu deckungsgleich. In der Zulaufkonfiguration zeigt sich bei der Sonde mit aktivem Reinigungsmodul ein geringer Anstieg der Extinktion über das Spektrum im Zulauf sowie im Ablauf und übersteigt den Wert von 0,25 AU für den Wellenlängenbereich von 240-360 nm nicht. Bei der Sonde ohne aktivem Reinigungsmodul wurde hingegen ein stetiger Anstieg der Extinktion über das gesamte Spektrum beobachtet. Im Vergleich dazu zeigen die Spektren der Ablaufkonfiguration, dass dort bereits nach drei Tagen eine ähnlich starke Extinktionszunahme auftrat, wie dies erst nach zwei Wochen im Zulauf der Fall war. Interessanterweise wirkte sich die vergleichsweise geringe Änderung des UV-Spektrums deutlich stärker auf den ermittelten SAK₂₅₄ im Ablauf der Ozonung aus, als dies bei einem Messbetrieb im Zulauf der Fall war. Dies weist darauf hin, dass die sondeninterne Trübung- bzw. Foulingkompensation die Auswirkung des Foulings auf das UV-Spektrum bei einer Messung im Zulauf der Ozonung besser berücksichtigen kann als dies bei einem Messbetrieb im Ablauf der Fall ist. Dabei ist unklar, ob das stärkere Fouling im Ablauf der Ozonanlage stärker durch mineralische oder biologische Ablagerungen beeinflusst wird. Es ist jedoch bekannt, dass organische Verbindungen durch die Reaktion mit Ozon besser bioverfügbar gemacht werden. Dies begünstigt das Wachstum von Mikroorganismen, welche sich beispielsweise auf der Optik der Onlinemesssonden ablagern können.

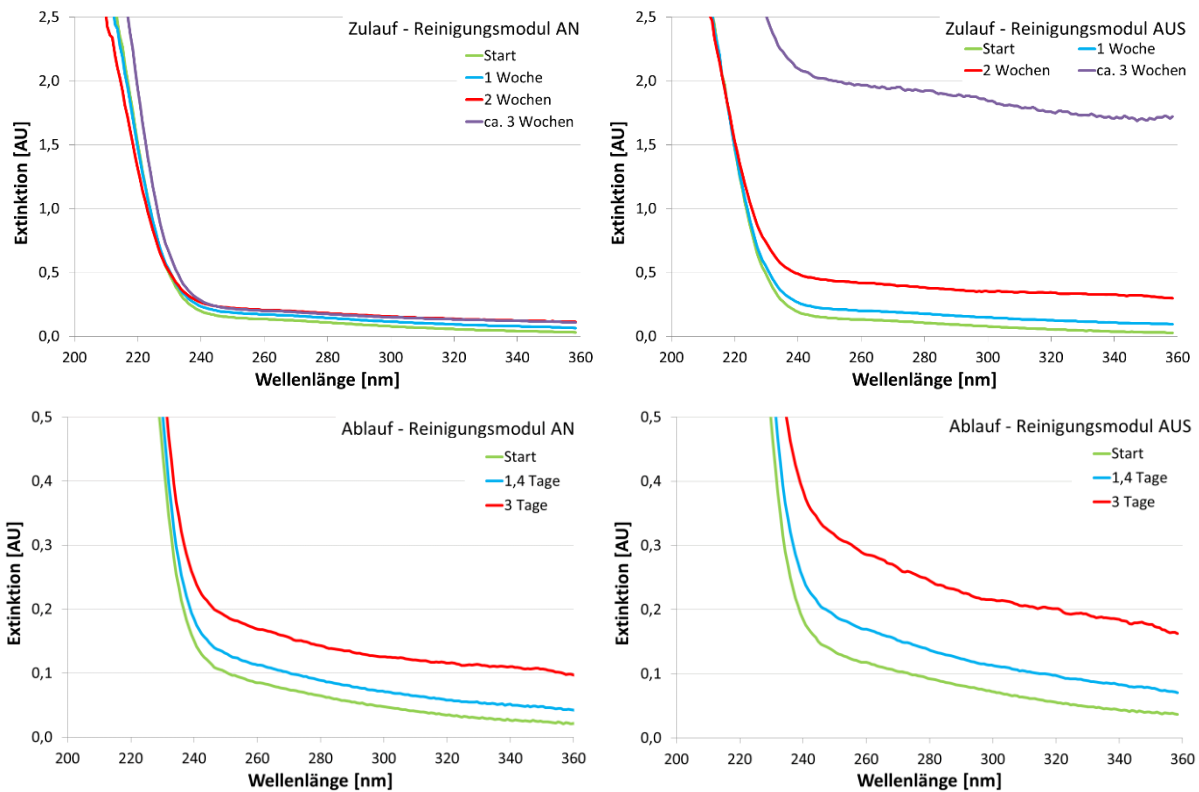


Abbildung 9: UV-Spektren der OPUS-Sonden zu verschiedenen Zeitpunkten der Versuche zur Ermittlung des Foulingverhaltens für die Zulaufkonfiguration (oben) bzw. Ablaufkonfiguration (unten). Dabei wurde jeweils eine OPUS-Sonde mit aktiver (links) bzw. ausgeschalteter Ultraschallreinigung (rechts) betrieben.

Neben der bereits beschriebenen Zulauf- und Ablaufkonfiguration wurde zudem das Foulingverhalten bei einem alternierenden Messbetrieb untersucht, bei welchem dieselbe Sonde abwechselnd mit Wasser vom Zu- bzw. Ablauf der Ozonung beschickt wird. In Abbildung 10 ist beispielhaft der Einfluss von Fouling auf die SAK₂₅₄-Onlinemessung, mit der folgenden Sondenkonfiguration, dargestellt: Sondentyp A im Zulauf, Sondentyp A und die beiden OPUS-Sonden im Ablauf, sowie Sondentyp C im alternierenden Messbetrieb. Die Ozondosis wurde dabei durch das MSR-Konzept der Ozonanlage so geregelt, dass die mit den Sonden vom Typ A ermittelte SAK₂₅₄-Abnahme ($\Delta\text{SAK}_{254, \text{SondeA}}$) im Mittel der Vorgabe von 47% entsprach. Das mittels der Labormessung ermittelte ΔSAK_{254} betrug hingegen aufgrund eines Offsets der Onlinemessungen gegenüber der Labormessung von ca. -1 m^{-1} (Zulauf) bzw. -2 m^{-1} (Ablauf) nur etwa 41% und deutet somit auf eine Unterdosierung hin. Innerhalb des betrachteten Zeitraums wurde an den beiden Sonden vom Typ A keine sichtbare Drift des Messwerts festgestellt. Im Vergleich dazu zeigten sowohl die beiden OPUS-Sonden als auch die Sonde vom Typ C eine stetige Messwertdrift des SAK₂₅₄, jedoch mit unterschiedlicher Intensität. So lag die Foulingrate, welche aus dem Zeitraum und der Messwertänderung durch eine manuelle Reinigung ermittelt wurde, der beiden OPUS-Sonden im Ablauf bei etwa $0,35 \text{ m}^{-1}\text{d}^{-1}$ bzw. $0,55 \text{ m}^{-1}\text{d}^{-1}$. Die mit der Sonde C ermittelten Onlinewerte im Zu- bzw. Ablauf der Ozonung wiesen hingegen eine Foulingrate von $0,83 \text{ m}^{-1}\text{d}^{-1}$ bzw. $0,95 \text{ m}^{-1}\text{d}^{-1}$ auf. Bei Betrachtung der für die Regelung relevanten SAK₂₅₄-Abnahme (ΔSAK_{254}) zeigte sich eine kontinuierliche Abnahme des mit der alternierend beschickten Sonde von Anfangs etwa 45% auf 39% am Ende der betrachteten Periode. Daraus lässt sich folgern, dass sich der Einfluss

von Fouling auf den ΔSAK_{254} selbst mit einer alternierenden Beschickung nicht komplett kompensieren lässt.

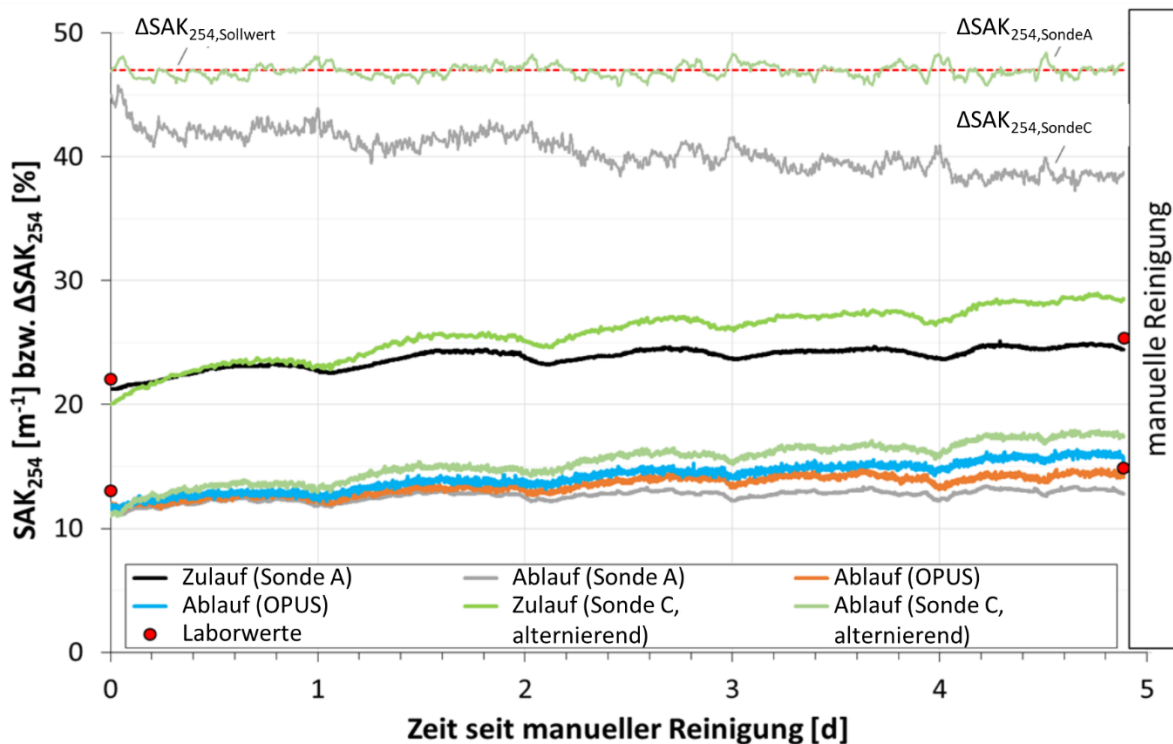


Abbildung 10: Beispiel des Einflusses von Fouling auf den SAK₂₅₄ bzw. den ΔSAK₂₅₄.

Eine Gegenüberstellung der Foulingrate bei einer Messung im Zu- bzw. Ablauf sowie bei einer alternierenden Messung ist für die verschiedenen Onlinesonden in Abbildung 11 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass mit der Ultraschallreinigung der OPUS-Sonden im Zulauf der Ozonung durchaus gute Ergebnisse erzielt werden konnten, was sich in einer geringen Foulingrate von ca. 0,1 m⁻¹d⁻¹ (Median) widerspiegelt. Im Ablauf der Ozonung war die Foulingrate mit ca. 0,4 m⁻¹d⁻¹ hingegen deutlich höher. Mit der OPUS-Sonde wurde bei einem alternierenden Messbetrieb eine geringere Foulingrate erzielt, als dies bei einem reinen Messbetrieb im Ablauf der Fall war. Die Ultraschallreinigung der Sonde vom Typ C verminderte hingegen nur im Zulauf der Ozonung die Bildung von Fouling erkennbar (0,2 m⁻¹d⁻¹), wohingegen die Reinigungsleistung im Ablauf bzw. im alternierenden Betrieb unzureichend war. Die besten Ergebnisse wurden mit der mechanischen Bürstenreinigung der Sonden vom Typ A erzielt, welche sowohl im Zu- als auch im Ablauf der Ozonung eine Messwertdrift durch Fouling effektiv verhindern konnten.

Die Erfahrungen des Betriebs der Onlinemessungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Messstelle: Bei einem Einsatz der photometrischen Messsonden im Ablauf der Ozonung wurde ein deutlich stärkeres Fouling gegenüber der Messung im Zulauf festgestellt. Wird die Sonde hingegen alternierend mit Wasser vom Zu- und Ablauf der Ozonung beschickt, fällt die Verschmutzung geringer aus als bei einem Betrieb im Ablauf der Ozonung, jedoch deutlich höher als bei einem im Betrieb der Sonden im Zulauf.

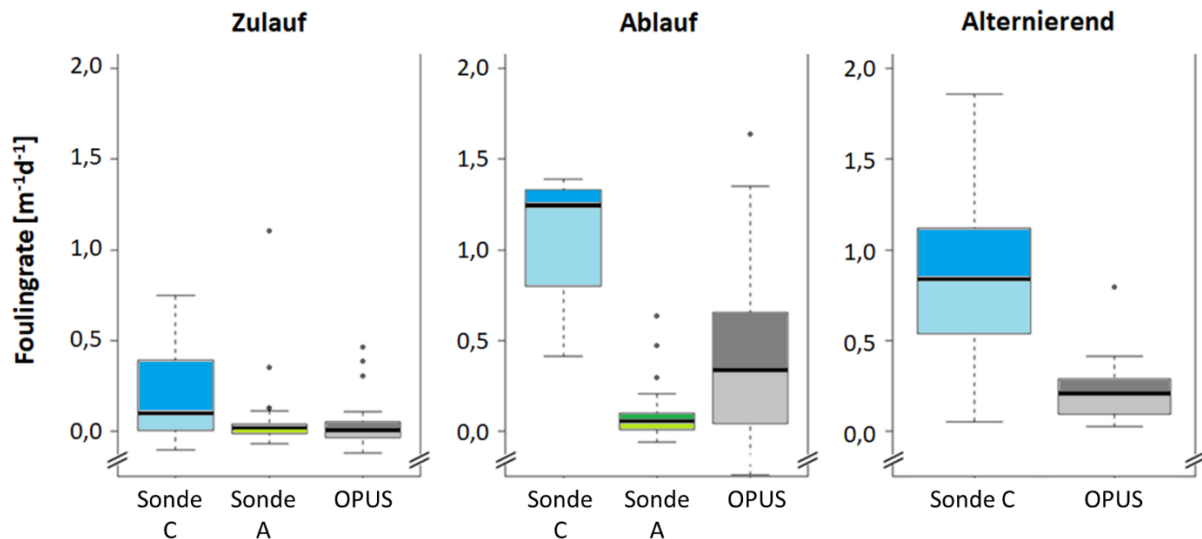


Abbildung 11: Gegenüberstellung der Foulingrate der untersuchten Messsonden bei einer Messung im Zu- bzw. Ablauf sowie im alternierenden Messbetrieb.

Automatisches Reinigungsmodul: Für einen dauerhaften Einsatz der Onlinesonden zur Überwachung einer Ozonanlage wird dringend die Verwendung eines automatischen Reinigungsmoduls empfohlen, da es ohne eine automatische Reinigung insbesondere im Ablauf der Ozonung bereits nach wenigen Stunden zu einem sichtbaren Messwertdrift kommen kann. Im Vergleich der verschiedenen Reinigungsmodule zeigen sich teilweise sondenspezifische Unterschiede, die zudem auch von der Messstelle abhängig sind. Während mit der Ultraschallreinigung der OPUS-Sonden im Zulauf der Ozonung durchaus gute Ergebnisse erzielt werden (tw. Betrieb über mehr als zwei Wochen ohne manuelle Reinigung möglich), ist bei einem Messbetrieb im Ablauf der Ozonung eine wöchentliche manuelle Reinigung notwendig. Dem gegenüber verminderte die Ultraschallreinigung der Sonde vom Typ C Fouling nur im Zulauf der Ozonung, wohingegen die Reinigungsleistung im Ozonanlagenablauf bzw. im alternierenden Betrieb unzureichend war. Eine zeitweise über einen Monat getestete Kombination aus Druckluft- und Ultraschallreinigung führte ebenfalls nicht zu einer erkennbaren Verbesserung der Reinigungsleistung. Die besten Ergebnisse wurden mit der mechanischen Bürstenreinigung der Sonden vom Typ A erzielt, welche sowohl im Zu- als auch im Ablauf der Ozonung eine Messwertdrift durch Fouling verhindern konnten. Unabhängig von dem verwendeten Reinigungsmodul wird eine regelmäßige (ca. 1/Woche) manuelle Reinigung empfohlen. Der dafür benötigte Zeitaufwand ist sondenspezifisch und variiert erfahrungsgemäß zwischen 10 und 20 Minuten pro Sonde.

Sonstige Betriebserfahrungen: Beim Einbau der Sonden, sind die herstellereigenen Vorgaben zu beachten und für einen ausreichenden Durchfluss (z.B. durch eine Pumpe) zu sorgen. Ebenfalls muss ein Auftreten von Luftblasen vermieden werden (vgl. auch Schachtler and Hubaux (2016)). Im Falle eines Abtriebs von Schlamm bzw. Algen kann es in Engstellen des Sonden-Bypasses zu Verblockungen und einer Ansammlung von Schlamm in den Durchflusszellen kommen. Bei der Verwendung eines Bürstenreinigungsmoduls können sich Algen verfangen und im Messspalt verbleiben, sodass die Messung gestört wird. Bei häufig auftretendem Schlammabtrieb sowie bei einem alternierenden Messbetrieb wird die Verwendung eines Vorfilters empfohlen, um Verblockungen zu vermeiden. Dabei ist zu

beachten, dass der Filter regelmäßig gereinigt werden muss. Der Einfluss einer Vorfiltration mit einem 60 µm Kartuschenfilter hatte keinen merklichen Einfluss auf das Fouling.

Betrieb der Ozonanlage mit optimierten Regelungskonzept

Die Leistungsfähigkeit der optimierten Regelung auf eine stabile Abnahme des SAK_{254} (ΔSAK_{254}) wird nachfolgend beispielhaft für den Betrieb der Ozonanlage auf einen mittleren ($\Delta SAK_{254} = 47\%$) bzw. erhöhten Zielwert ($\Delta SAK_{254} = 51\%$) dargelegt. Wie in Abbildung 12 dargestellt, kann der Zielwert im Mittel (46,9%) gut eingehalten werden. Die Schwankung, hier ausgedrückt als Standardabweichung, beträgt dabei $\pm 1,71\%$ (gesamter Zeitraum) bzw. $\pm 1,05\%$, wenn die Zeiträume mit einer Überschreitung der maximalen Ozonproduktionskapazität (1) bzw. einer gestörten Ablaufmessung (Luftblasen) nicht berücksichtigt werden. Dies belegt eindeutig, dass die optimierte Regelung in der Lage ist, eine stabile SAK_{254} -Abnahme zu erzielen, insbesondere wenn dabei berücksichtigt wird, dass der SAK_{254} im Zulauf zwischen $18,3\text{ m}^{-1}$ und $33,2\text{ m}^{-1}$ variierte und eine Anpassung des Ozoneintrags zwischen $5,4$ und $13,6\text{ mgO}_3/\text{L}$ (im Mittel $9,1\text{ mgO}_3/\text{L}$) notwendig war, um dieses Ziel zu erreichen.

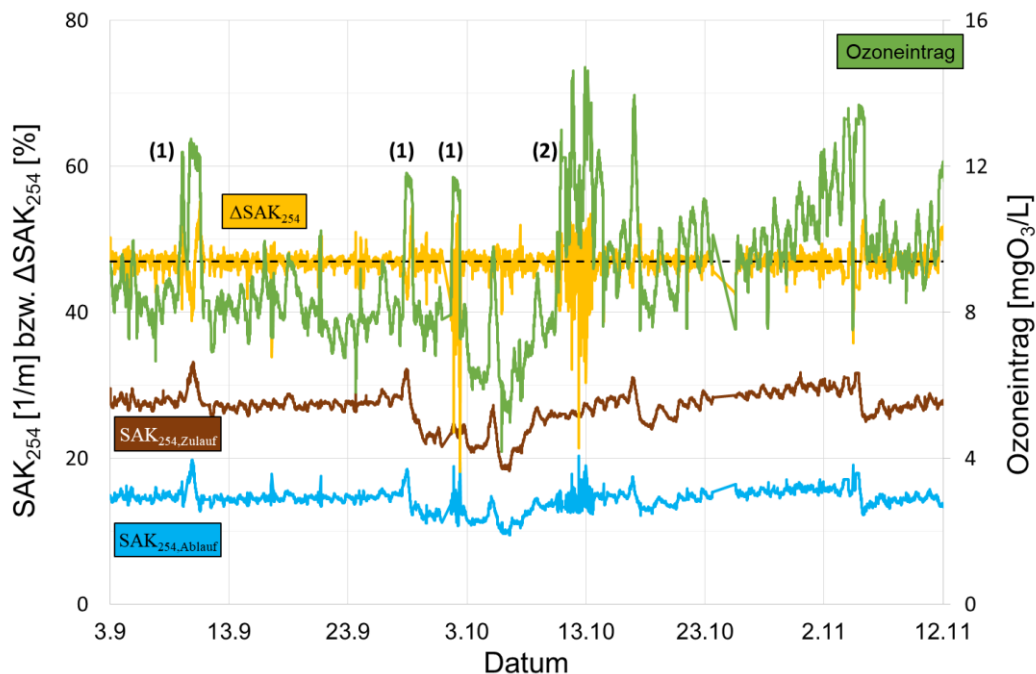


Abbildung 12: Darstellung relevanter Betriebsparameter beim Betrieb der Ozonanlage auf ein $\Delta SAK_{254, \text{Soll}} = 47\%$ (schwarz gestrichelte Linie). Die eingefügten Zahlen repräsentieren dabei einen Betrieb bei maximaler Ozonproduktion (1) bzw. gestörter SAK_{254} Ablaufmessung (2).

Aufgrund eines Ausfalls einer der drei Sauerstoffkonzentratoren, war die maximal mögliche Ozonproduktion zeitweise eingeschränkt, was zur Folge hatte, dass der ΔSAK_{254} - Zielwert zuerst unter- und danach überschritten wurde (Beispielhaft dargestellt in Abbildung 13). Während die Unterschreitung schlicht darauf zurückzuführen ist, dass nicht ausreichend Ozon zur Verfügung stand, zeigt die Überschreitung einen Fall, welcher bei der Optimierung des MSR-Konzepts nicht berücksichtigt wurde. So wird die Soll-Ozondosis im Hintergrund nicht nach oben hin begrenzt, was zur Folge hat, dass diese während der Unterschreitung des ΔSAK_{254} Zielwerts stetig anstieg, ohne dabei eine Wirkung zu erzielen, da die Ozonproduktion bereits am Maximum war. Bis diese hohe Soll-Ozondosis wieder auf das notwendigen Level

zurückkehrte, kam es somit zu einer Überdosierung. Obwohl dies kein üblicher Betriebszustand ist, sollte trotzdem eine Anpassung des SPS-Programms erfolgen, um diesen Sonderfall in Zukunft vermeiden zu können.

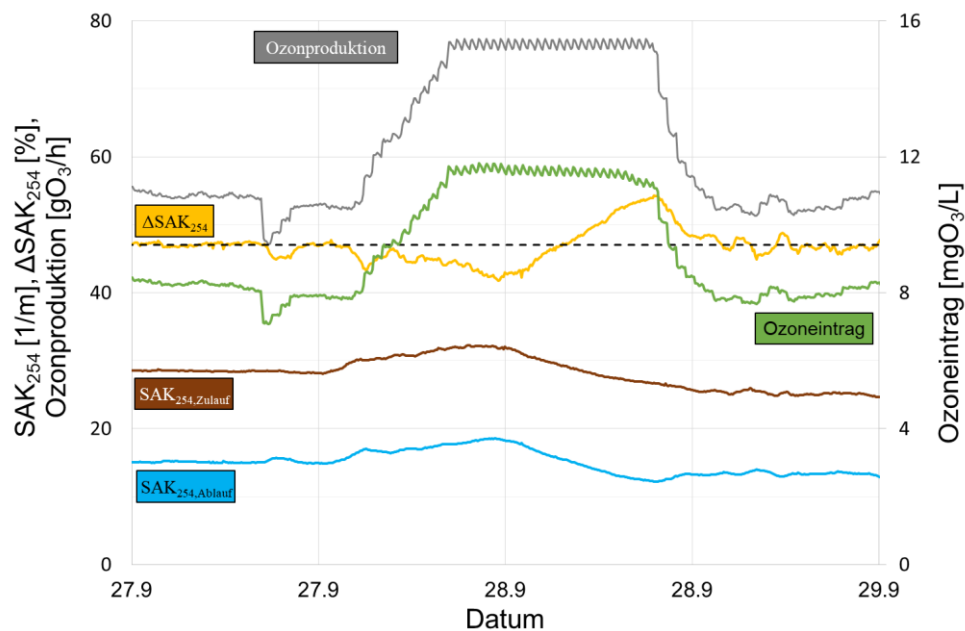


Abbildung 13: Darstellung relevanter Betriebsparameter beim Betrieb der Ozonanlage auf ein $\Delta\text{SAK}_{254,\text{Soll}} = 47\%$ (schwarz gestrichelte Linie) und unzureichender Ozonproduktion.

Eine Auswertung des etwa einmonatigen Betriebszeitraums, bei dem die Ozonanlage mit einem erhöhten ΔSAK_{254} Zielwert von 51% betrieben wurde, bestätigt die zuvor gezeigten Ergebnisse (Abbildung 14). In diesem Zeitraum variierte der SAK_{254} im Zulauf der Ozonanlage zwischen $24,7 \text{ m}^{-1}$ und $32,3 \text{ m}^{-1}$ (Mittelwert = $28,5 \text{ m}^{-1}$) und war somit etwas höher als in dem zuvor in Abbildung 12 gezeigten Zeitraum (Mittelwert = $27,0 \text{ m}^{-1}$). Der höhere Ozoneintrag ist daher neben dem höheren ΔSAK_{254} Zielwert auch teilweise auf eine Veränderung der Wassermatrix zurückzuführen. Das erzielte ΔSAK_{254} wies mit $50,9\% \pm 1,18\%$ eine marginal höhere Schwankungsbreite gegenüber dem Betrieb auf ein ΔSAK_{254} von 47% auf, wobei hierfür eine Anpassung der Ozondosis zwischen 9,3 und 16,1 mgO_3/L (Mittelwert = 12,7 mgO_3/L) notwendig war.

Die Ergebnisse zeigen, dass die optimierte Regelung grundsätzlich in der Lage, ist eine stabile Abnahme des SAK_{254} zu gewährleisten. Wie nachfolgend noch gezeigt wird, ist die Einhaltung des mittels Onlinesonden bestimmten ΔSAK_{254} jedoch kein alleiniger Garant dafür, dass auch die gewünschte Spurenstoffelimination bzw. Bromatbildung erzielt wurde.

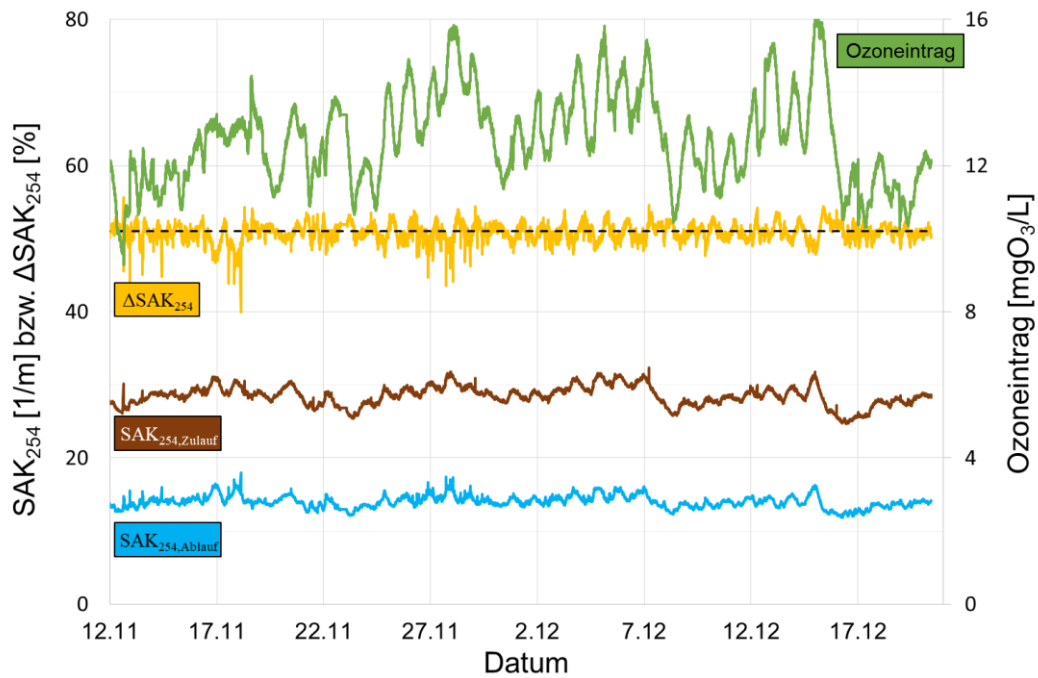


Abbildung 14: Darstellung relevanter Betriebsparameter beim Betrieb der Ozonanlage auf ein $\Delta\text{SAK}_{254,\text{Soll}} = 51\%$.

Bromatbildung

Wie bereits vielfach bestätigt, kann es bei der Ozonierung von Kläranlagenablauf über einen mehrstufigen Prozess zur Bildung von Bromat kommen (Stapf et al., 2017). Die Menge des gebildeten Bromats ist abhängig von der Bromidkonzentration des Abwassers sowie der spezifischen Ozondosis. Die Bromidkonzentration im Abwasser der Kläranlage Schönerlinde lag im Projektzeitraum im Mittel bei etwa $140 \mu\text{g/L}$ und somit etwas über dem als unkritisch angenommenen Richtwert von $100 \mu\text{g/L}$ (VSA, 2017). Basierend auf den Ergebnissen einer zweitägigen Dosis-Wirkung-Untersuchung lässt sich anschaulich darstellen, wie die Bromatbildung mit steigender Ozondosierung bzw. einem höheren ΔSAK_{254} zunimmt (Abbildung 15). Basierend auf diesen Ergebnissen wäre am üblichen Betriebspunkt der Ozonanlage (Regelung auf $\Delta\text{SAK}_{254} = 47\%$), nur eine geringe Bromatbildung von etwa $2 \mu\text{g/L}$ zu erwarten. Dem gegenüber zeigen die Ergebnisse aus dem Dauerbetrieb der Pilotanlage, dass das angestrebte ΔSAK_{254} zwar gut eingehalten werden kann, es jedoch trotzdem zu einer Variation der Bromatbildung zwischen $0,6$ und $5,9 \mu\text{g/L}$ kommt. Im Vergleich zu der Dosis-Wirkungskurve wäre die höchste Bromatkonzentration hingegen erst bei einem ΔSAK_{254} von ca. 55% zu erwarten gewesen, was in etwa einem spezifischen Ozoneintrag von $1 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ entsprechen würde. Die Ergebnisse zeigen daher, dass eine genaue Einhaltung des ΔSAK_{254} alleine nicht ausreicht, um eine gleichbleibende (niedrige) Bromatbildung zu erzielen. Inwiefern sich die Variation der Bromatbildung mit einer sich ändernden Bromidkonzentration erklären lässt, konnte leider nicht geklärt werden, da diese nicht parallel dazu bestimmt wurde.

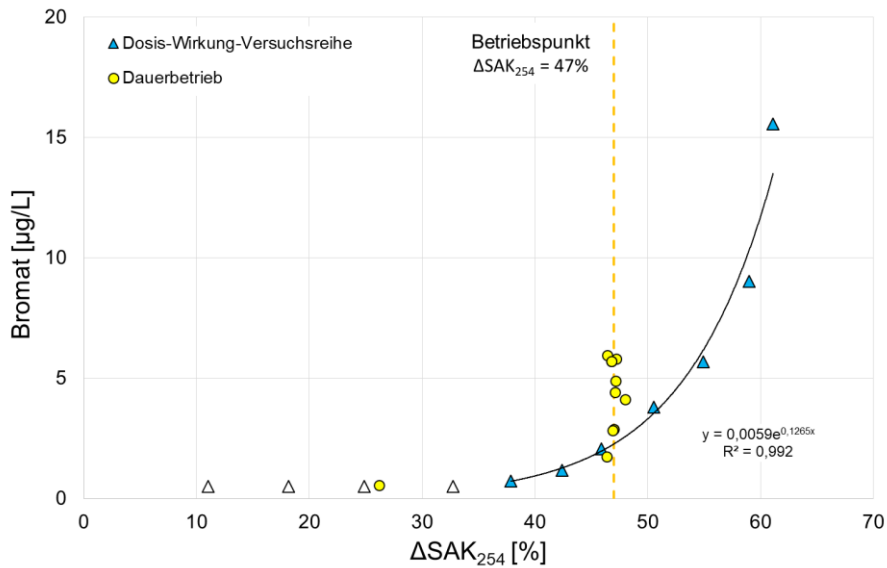


Abbildung 15: Bromatbildung bezüglich der mit den Onlinesonden vom Typ A gemessenen SAK₂₅₄-Abnahme (ΔSAK_{254}) basierend auf einer zweitägigen Dosis-Wirkung-Untersuchung, in der der Ozoneintrag zwischen 1,4 und 13,2 mgO₃/L variiert wurde. Leere Symbole entsprechen Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/L.

Fluoreszenz als Alternative zum SAK₂₅₄

Die in Abbildung 16 dargestellten Ergebnisse einer Versuchsreihe, bei der die Ozondosis über einen breiten Bereich (0,2 – 1,2 mgO₃/mgDOC) variiert wurde, zeigen einen klaren logarithmischen Zusammenhang der Reduktion des SAK₂₅₄ (Sonde A) bzw. der Fluoreszenz (fDOM) mit zunehmender Ozondosis, wobei die Fluoreszenzabnahme insgesamt höher ist. So wird bereits bei einer geringen Ozondosis von etwa 0,2 mgO₃/mgDOC eine Reduktion des fDOM um etwas mehr als 40% erzielt, wohingegen die SAK₂₅₄-Abnahme nur bei etwa 14% lag.

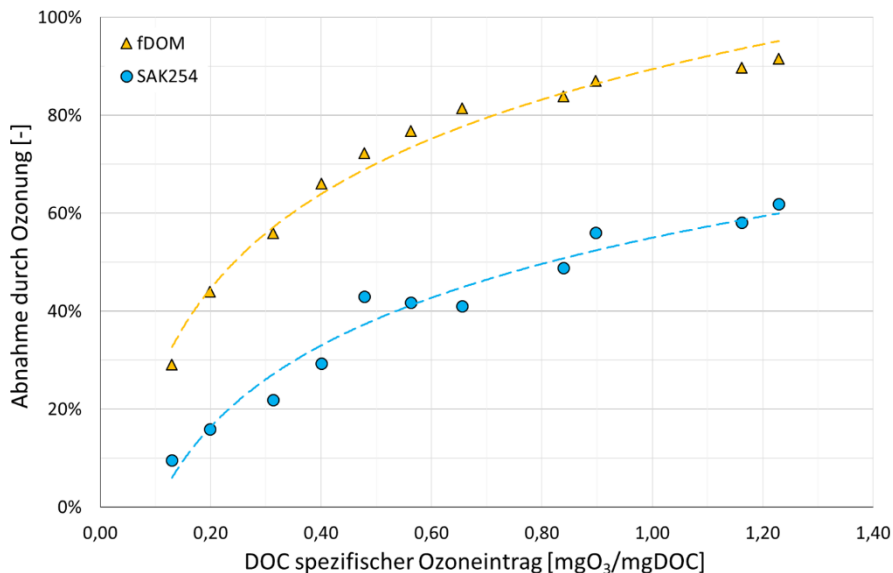


Abbildung 16: Abnahme der Online gemessenen Fluoreszenz (fDOM) bzw. des SAK₂₅₄ gegenüber des DOC spezifischen Ozoneintrags.

Analog dazu kann ebenfalls eine Korrelation zwischen der Abnahme des fDOM bzw. des ΔSAK_{254} mit der Elimination von Spurenstoffen wie beispielsweise Diclofenac, Benzotriazol oder Metoprolol hergestellt werden (Abbildung 17). Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die bisher zumeist im Labor gezeigten Korrelationen der Spurenstoffelimination mit Fluoreszenz auch im Pilotmaßstab reproduzieren lassen (Chys et al., 2015; Gerrity et al., 2012; Park et al., 2017). Damit ist der Einsatz einer fDOM-Sonde zur Überwachung der Reinigungsleistung einer Ozonanlage bzw. zur Regelung der Ozondosis analog zur Verwendung des SAK_{254} möglich. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei einer Regelung auf eine konstante Fluoreszenzabnahme deutlich höhere Zielwerte angestrebt werden müssen als dies bei einer Regelung bezüglich des SAK_{254} . So muss für eine Reduzierung von Diclofenac (Benzotriazol) um 80% ein ΔSAK_{254} von etwa 18% (50%) angestrebt werden, wohingegen im gleichen Fall eine Abnahme der Fluoreszenz um 44% (85%) notwendig ist.

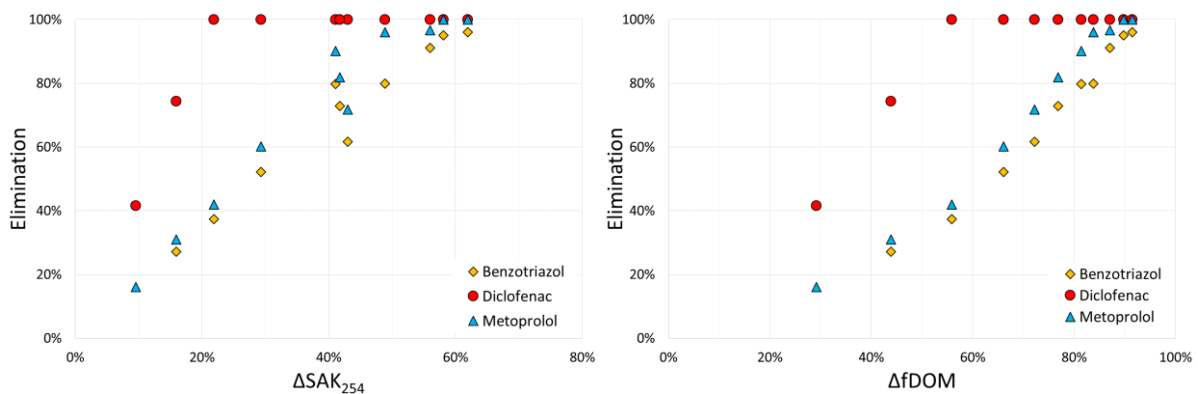


Abbildung 17: Korrelation der Spurenstoffelimination mit der relativen Abnahme des SAK_{254} bzw. der Fluoreszenz (fDOM). Die Spurenstoffmessung erfolgte durch die Aarhus University im Interreg Projekt CWPharma.

Das sich auch dynamische Veränderungen der Wasserqualität mit Hilfe der Fluoreszenz-Onlinemessung erfassen lassen können ist beispielhaft in Abbildung 18 dargestellt. Aufgrund einer Störung der biologischen Stufe konnten über einen längeren Zeitraum hinweg erhöhte Nitritkonzentrationen mit ausgeprägtem Tagesgang im Zulauf der Ozonanlage festgestellt werden. Der dadurch verursachte erhöhte Ozonbedarf überstieg die Ozonproduktionskapazität der Pilotanlage, sodass eine Regelung auf ein stabiles ΔSAK_{254} nicht mehr möglich war. Daher wurde die Ozonanlage mit einem konstanten Ozoneintrag von 7,7 mgO_3/L betrieben und für diesen Zeitraum eine Unterdosierung in Kauf genommen. Dabei zeigen sowohl der SAK_{254} als auch die Fluoreszenz (fDOM) im Zu- als auch im Ablauf der Ozonung eine ähnliche Dynamik.

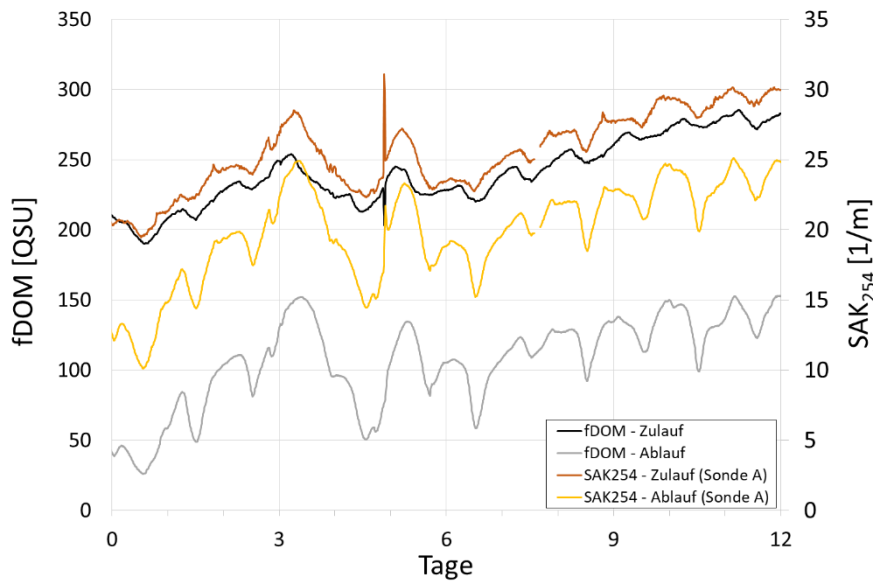


Abbildung 18: Auswirkungen einer stark variierenden Wassermatrix (v.a. DOC, Nitrit) auf den SAK₂₅₄ bzw. die Fluoreszenz (fDOM). Die Ozonanlage wurde hier mit einem konstanten Ozoneintrag von 7,7 mgO₃/L betrieben.

Eine Auswertung des Zeitraums, in dem eine erhöhte Nitritkonzentration im Zulauf der Ozonanlage festgestellt wurde, bestätigt den zuvor in Abbildung 16 dargestellten Zusammenhang zwischen der relevanten Abnahme des SAK₂₅₄ bzw. der Fluoreszenz (Abbildung 19). Daher lässt sich daraus schlussfolgern, dass eine Abnahme der Fluoreszenz analog mit einer Abnahme des SAK₂₅₄ einhergeht und sich grundsätzlich ΔSAK_{254} und ΔfDOM ineinander überführen lassen. Vor- bzw. Nachteile der Nutzung einer Onlinemessung der Fluoreszenz gegenüber des SAK₂₅₄ ergeben sich daher vorwiegend aus Kostengründen und praktischen Aspekten (z.B. Aufwand für manuelle Reinigung, Wartung).

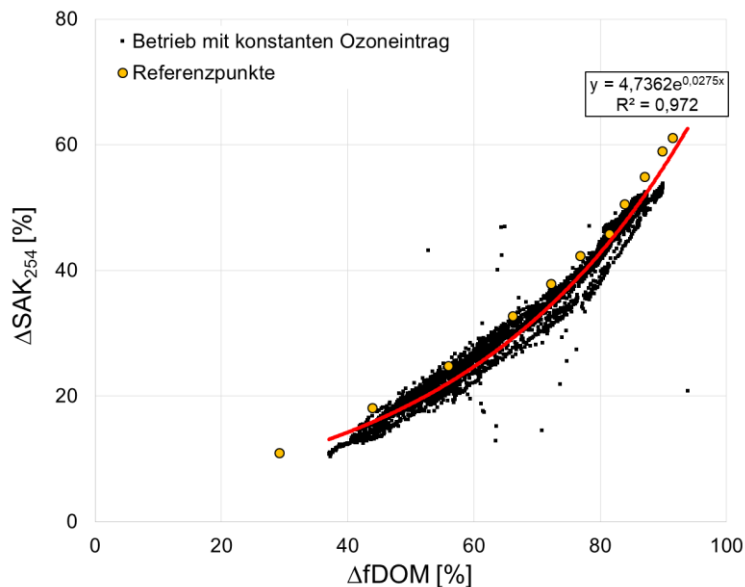


Abbildung 19: Gegenüberstellung des ΔSAK_{254} und ΔfDOM während des Zeitraums, in dem eine deutliche Variation der Wasserqualität (DOC und Nitrit) im Zulauf der Ozonung vorlag. Die Ozonanlage wurde in diesem Zeitraum mit einem konstanten Ozoneintrag (meist 7,7 mgO₃/L) betrieben. Als Referenz wurden die Ergebnisse des Dosis-Wirkung-Versuchs herangezogen.

Vergleich der Auswirkung von Fouling auf die Abnahme des SAK₂₅₄ und der Fluoreszenz

Zur Überprüfung des Einflusses von Fouling bei der Bestimmung des ΔSAK_{254} und ΔfDOM wurden die Fluoreszenzsonde (fDOM) und die SAK-Spektralsonde (Sonde C) in Reihe geschaltet und alternierend mit Zu- bzw. Ablauf der Ozonanlage beschickt. Als Referenz wurden die beiden SAK₂₅₄-Sonden (Typ A) im Zu- bzw. Ablauf der Ozonung herangezogen. Die fDOM-Sonde wurde dabei ohne bzw. mit aktivem Wischersystem betrieben, wohingegen die jeweiligen Reinigungsmodule der SAK₂₅₄-Sonden stets aktiv waren. Dabei zeigte sich im Betrieb der fDOM-Sonde ohne aktivem Wischersystem ein deutlicher Foulingeffekt. So verringerte sich der fDOM über einen Zeitraum von 6 Tagen von 250 QSU auf 150 QSU, obwohl mit der Referenzsonde eine ähnliche Wasserqualität im Zulauf der Ozonung festgestellt wurde (Abbildung 20, links). Aufgrund der alternierenden Beschickung der fDOM-Onlinesonde wirkte sich das Fouling ebenfalls auf den Ablauf-Onlinewert aus. Mit aktivem Wischsystem konnte Fouling auf der fDOM-Sonde hingegen effektiv vermieden werden. Aufgrund der ungenügenden Reinigungsleistung (Ultraschall) der ebenfalls alternierend beschickten SAK-Sonde vom Typ C kam es zu einem Anstieg des SAK₂₅₄ im Zu- bzw. Ablauf der Ozonung gegenüber den beiden Referenzsonden. Das Fouling wirkte sich jedoch unterschiedlich auf die Abnahme des SAK₂₅₄ (ΔSAK_{254}) bzw. der Fluoreszenz (ΔfDOM) aus. So wird durch die Regelung der Ozondosis eine stabile Reduzierung des SAK₂₅₄ zwischen den beiden Referenzsonden (Sollwert = 47%) erzielt, welche sich auch in stabilen Abnahmen der Fluoreszenz widerspiegelt, unabhängig davon, ob die Fluoreszenz-Onlinesonde mit bzw. ohne aktivem Reinigungsmodul betrieben wurde. Dem gegenüber führte die durch das Fouling verursachte Zunahme der alternierend beschickten SAK₂₅₄-Sonde zu einer vermeintlichen Verringerung des ΔSAK_{254} . Daraus lässt sich ableiten, dass sich Fouling bei einem alternierenden Messbetrieb geringer auf die relative Abnahme des fDOM auswirkt, als dies im analogen Fall bei einer SAK₂₅₄-Sonde der Fall ist. Dies kann insbesondere bei der Verwendung eines Regelungskonzepts zur Einhaltung einer konstanten Abnahme des fDOM von Vorteil sein, um Überdosierungen von Ozon aufgrund von Fouling zu vermeiden, wie dies beim Einsatz von SAK₂₅₄-Onlinesonden der Fall sein kann (Stapf et al., 2019a).

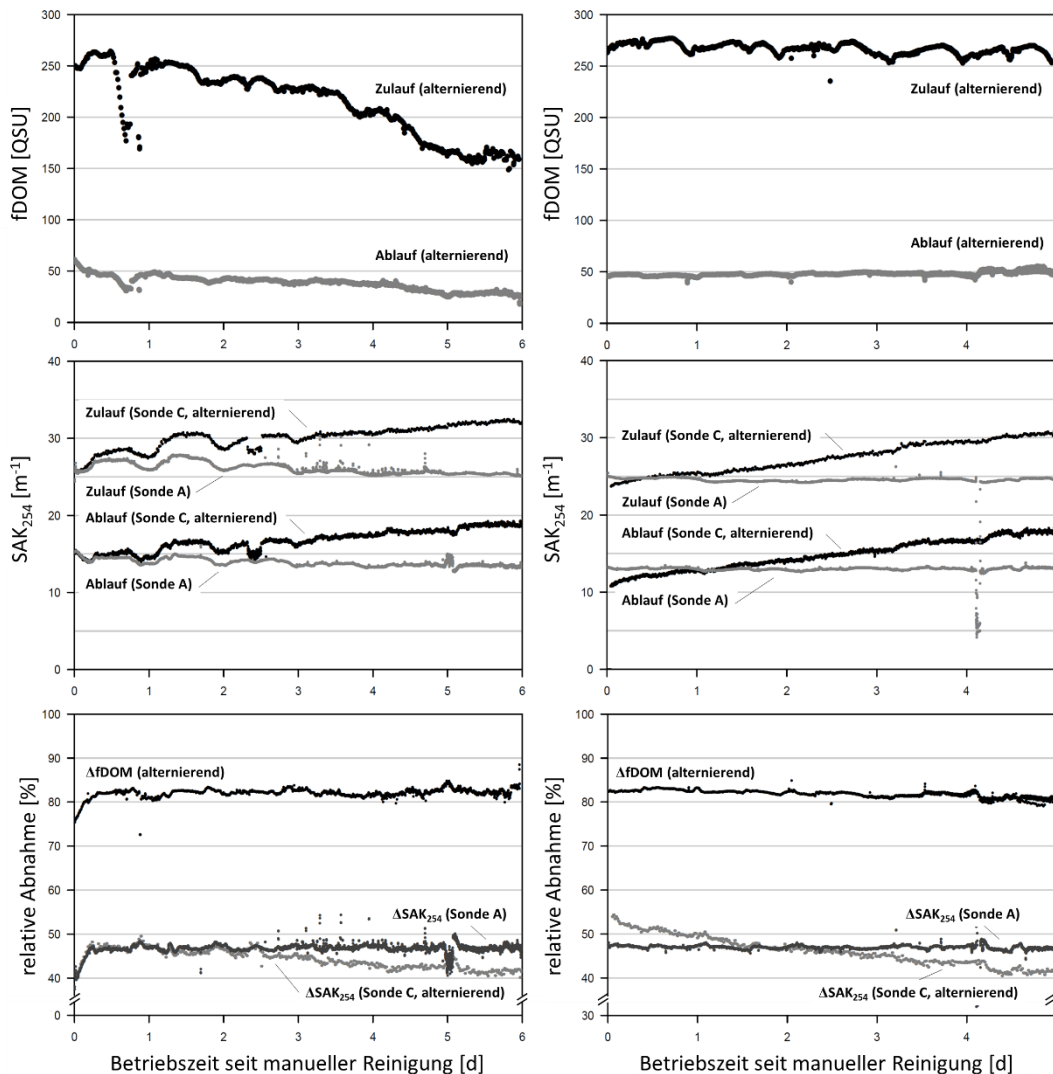


Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz- (fDOM) bzw. des SAK₂₅₄ im Zu- und Ablauf der Ozonanlage. Die SAK₂₅₄-Sonde C sowie die Fluoreszenz-Sonde (fDOM) waren in Reihe geschaltet und wurden alternierend mit Zu- bzw. Ablauf der Ozonanlage beschickt. Als Referenz wurden die SAK₂₅₄-Sonden vom Typ A im Zu- bzw. Ablauf der Ozonung herangezogen. Die fDOM-Sonde wurde dabei sowohl ohne (linke Seite) als auch mit aktivem Wischersystem (rechte Seite) betrieben.

Modellierung des Einflusses von Fouling bei einer Regelung der Ozondosis auf ΔSAK_{254}

In der Praxis lassen sich Abweichungen zwischen den Online- und Labormesswerten nicht immer vermeiden. Diese können sich beispielsweise durch Fouling auf der Messoptik oder einer unzureichende Trübungskompensation ergeben. Bei einer Regelung der Ozonanlage auf die Einhaltung eines stabilen ΔSAK_{254} kann der Zielwert zwar im besten Fall stets eingehalten werden, es aber dennoch zu einer Abweichung gegenüber dem „realen“ auf einer Labormessung beruhenden ΔSAK_{254} kommen. Zur Abschätzung des Einflusses von Messwertabweichungen auf die sich nun ändernde Spurenstoffelimination bei verschiedenen Randbedingungen wurde ein vereinfachtes Modell entwickelt. Wie in Stapf et al. (2019a) im Detail dargestellt, basiert das Modell im Wesentlichen auf den folgenden drei Annahmen:

- Die Verfälschung des SAK wirkt additiv zum „wahren“ Labormesswert
- Die Regelung auf ein stabiles ΔSAK_{254} funktioniert

- Die Spurenstoffelimination verhält sich proportional zum ΔSAK

Mit dem Modell können nun verschiedene Randbedingungen (z.B. eine Verfälschung des Messwerts an einer oder beiden Messstellen oder dem SAK-Niveau im Zulauf der Ozonung) variiert und die Auswirkungen auf den Ozoneintrag sowie die erwartete Spurenstoffelimination analysiert werden. Wie sich eine Abweichung des Onlinemesswerts von der Labormessung um 1 m^{-1} bei einer Regelung auf ein ΔSAK_{254} von 47% auswirkt ist in Abbildung 21 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass sich eine Messwertverfälschung auf der SAK_{254} -Sonde im Ablauf der Ozonung stärker auf das real erzielte ΔSAK_{254} auswirkt, als dies für die Sonde im Zulauf der Fall ist. Ein alleiniges Fouling auf der Zulaufsonde führt dabei zu einer Unterdosierung, bei der Ablaufsonde hingegen zu einer Überdosierung. Wird hingegen nur eine Onlinemesssonde genutzt und diese alternierend mit Zu- bzw. Ablauf der Ozonung beschickt, kann zwar der Einfluss des Foulings nicht komplett verhindert, aber zumindest vermindert werden. Bei einem alternierenden Messbetrieb führt Fouling tendenziell zu einer Überdosierung. Da der SAK_{254} im Ozonanlagenzulauf mit dem DOC korreliert, ist zu erwarten, dass sich dasselbe Fouling im Betrieb einer Ozonung auf Kläranlagen mit einem niedrigen DOC tendenziell stärker auswirkt als bei Kläranlagen mit vergleichsweise hohem DOC.

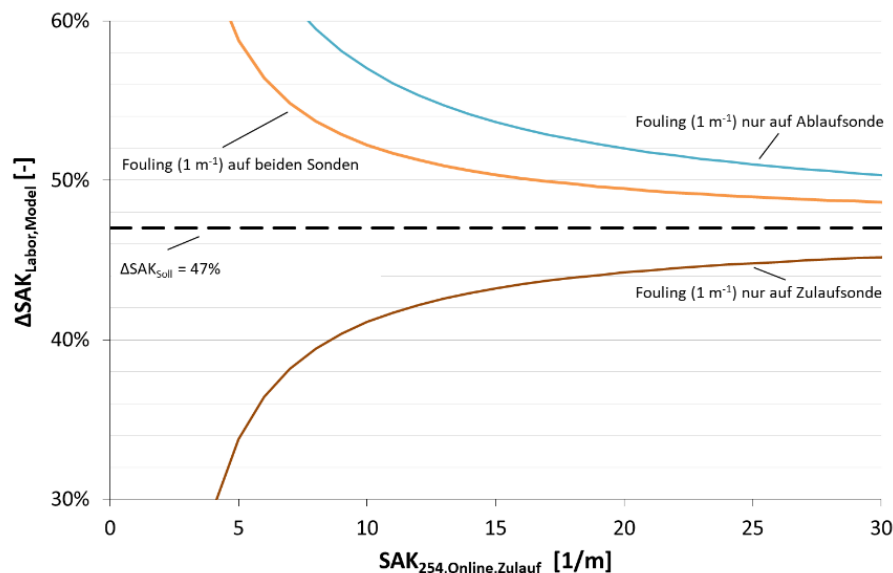


Abbildung 21: Modellierter Auswirkung einer Verfälschung des SAK_{254} -Onlinemesswerts mit einem Fehler von 1 m^{-1} auf die real erzielte SAK_{254} -Abnahme ($\Delta\text{SAK}_{\text{Labor,Model}}$).

Bei einer Regelung der Ozondosis auf ein stabiles ΔSAK_{254} kann Fouling nur indirekt anhand einer (deutlichen) Abweichung von der üblichen Ozondosis festgestellt werden, welche jedoch auch durch eine Variation der Wassermatrix (DOC, Nitrit, ...) hervorgerufen werden kann. Eine regelmäßige manuelle Überprüfung der Onlinemessung durch z.B. eine Kontrollmessung im Labor ist daher unabdingbar. Bleibt die Messwertverfälschung hingegen unbemerkt, so kommt es, wie zuvor beschrieben, zu einer Unter- bzw. Überdosierung, welche sich entsprechend auf die Spurenstoffelimination auswirkt. Beispielhaft soll dies anhand des mäßig gut mit Ozon reagierenden Spurenstoffs Gabapentin (Antikonvulsiva) bei einem angestrebten $\Delta\text{SAK}_{\text{Soll}}$ von 47% (ca. $0,7 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) gezeigt werden, welcher bei dieser Einstellung üblicherweise um etwa 65% eliminiert wird (Abbildung 22). Wird der SAK_{254} -Onlinemesswert im Zulauf der Ozonung jedoch durch Fouling um 1 m^{-1} bzw. 2 m^{-1} verfälscht, so wird aufgrund der dadurch verursachten Unterdosierung eine Verringerung der

Gabapentin-Elimination auf 60% bzw. 56% erwartet. Betrifft das Fouling hingegen nur die Ablaufsonde, so steigt die Elimination durch die Überdosierung auf 72% bzw. 80% an. Im Falle einer alternierenden Beschickung derselben Messsonde wird ebenfalls eine Zunahme der Spurenstoffelimination erwartet, wobei der Anstieg auf 68% bzw. 72% nur etwa der Hälfte gegenüber dem Fall, in dem nur die Ablaufsonde vom Fouling betroffen ist, entspricht. Bei einer Übertragung der zuvor verwendeten Randbedingungen auf eine Kläranlage mit einem geringeren SAK_{254} -Niveau (z.B. 15 m^{-1}) zeigen sich erwartungsgemäß größere Abweichungen bezüglich des Zustands ohne Fouling auf den Sonden.

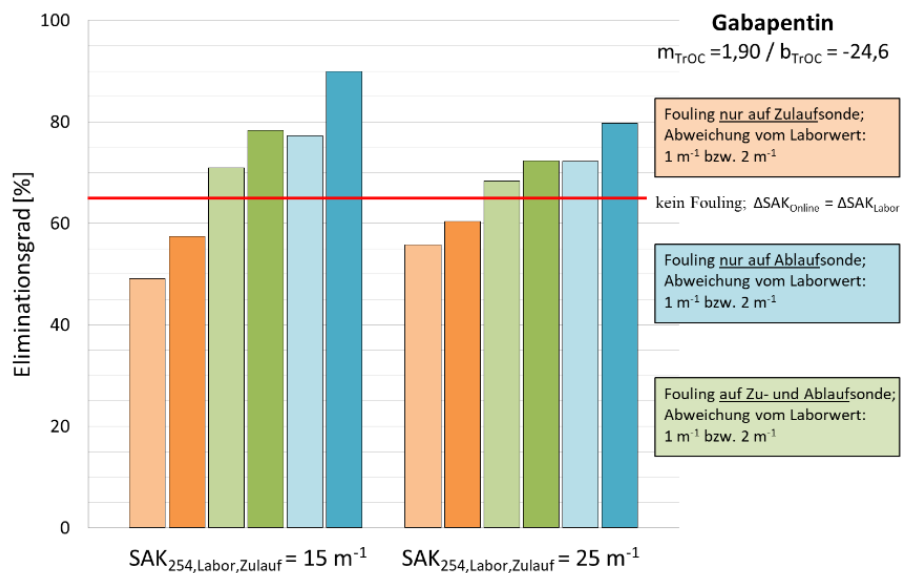


Abbildung 22: Modellierter Effekt von Fouling auf die Elimination von Gabapentin im Betrieb einer Ozonanlage mit Regelung der Ozondosis bezüglich des ΔSAK_{254} .

Zusammenfassung

- Mit dem für die OPUS-Sonde neu entwickelten Ultraschallreinigungsmodul konnte Fouling deutlich vermindert werden, welches insbesondere bei einer Messung im Ozonanlagenablauf auftrat. Für den Zulauf zur Ozonung war das neue Reinigungsmodul einer mechanischen Reinigung ebenbürtig, für den Ablauf jedoch nicht.
- Das implementierte alternierende Messprinzip konnte erfolgreich getestet werden. Dadurch ist es möglich, die Abnahme des SAK_{254} oder der Fluoreszenz durch die Ozonung mit nur einer Messsonde zu ermitteln. Die Vorteile eines alternierenden Messprinzips bei der Ermittlung des ΔSAK_{254} wurden dabei sowohl in der Praxis als auch durch ein entwickeltes Modell zur Abschätzung des Foulingeinflusses auf eine ΔSAK_{254} -Regelung bestätigt.
- Es wurde demonstriert, dass mit dem optimierten MSR-Konzept eine stabile Abnahme des SAK_{254} erzielt werden kann, welche mit der Spurenstoffelimination korreliert. Jedoch kann es selbst bei Einhaltung eines stabilen ΔSAK_{254} zu einer deutlichen Variation bei der Bromatbildung kommen.
- Es konnte gezeigt werden, dass die Fluoreszenzabnahme eine praktikable Alternative zum ΔSAK_{254} darstellt, da diese ebenfalls eine Änderung des Ozonbedarfs integral erfassen kann und mit der Spurenstoffelimination korreliert.

2.2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Nachweis für das KWB ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Tabellarische Aufstellung des zahlenmäßigen Nachweises.

Position	Gesamtvorkalkulation (€)	Gesamtnachkalkulation (€)
0813 Material	46.000,00	34.232,75
0823 FE Fremdleistungen	40.000,00	35.165,81
0837 Personalkosten	115.990,00	133.412,59
0838 Reisekosten	2.656,00	2.211,74
0847 Abschreibungen auf vorhaben-spezifische Anlagen	4.250,00	3.925,36
0855 Summe unmittelbare Vorhabenkosten	208.896,00	208.948,25
0881 gesamte Selbstkosten des Vorhabens	208.896,00	208.948,25

2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die finanziellen Mittel und die Arbeiten wurden entsprechend den Arbeitspaketen und an die im Verlauf des Projektes erhaltenen Ergebnisse ausgerichtet.

2.4. Darstellung des voraussichtlichen Nutzens

Die Arbeiten des KWB knüpfen an eine langjährige praktische Erfahrung im Bereich der Ozonung an, die insbesondere auf einem kontinuierlichen Betrieb verschiedener Ozonanlagen seit etwa 10 Jahren basiert. Die Demonstration des optimierten MSR-Konzepts sowie des alternierenden Messbetriebs kann Betreibern von Kläranlagen, die bereits über eine Ozonung verfügen oder planen, eine solche zu bauen, helfen, die Angst vor vermeintlich zu komplexen MSR-Konzepten zu nehmen und sie motivieren, ebenfalls eine Onlineerfassung des ΔSAK_{254} zur Betriebskontrolle bzw. Ozondosierung zu implementieren. Des Weiteren konnte im Projekt gezeigt werden, dass die Erfassung der Fluoreszenzabnahme eine praktische Alternative zu der häufig verwendeten Abnahme des SAK_{254} zur Überwachung von Ozonanlagen bzw. Regelung der Ozondosis darstellt. Die im Projekt gewonnenen Erfahrungen bieten Messgeräteherstellern daher wertvolle Anhaltspunkte, wie sie ihre Onlinesonden und Reinigungsmodule weiter optimieren können.

Da durch die Berliner Wasserbetriebe der Bau einer Ozonanlage am Standort der Untersuchungen geplant ist, können die Ergebnisse dort direkt in das Regelungskonzept einfließen.

Eine Verbreitung der Projektergebnisse durch das KWB findet sowohl im nationalen als auch im internationalen Kontext durch Publikationen und Vorträge (siehe Tabelle 4) sowie der Mitarbeit in Arbeitsgruppen (z.B. DWA Arbeitsgruppe KA 8.5 „Ozonung auf Kläranlagen“) und Projekten zur weitergehenden Abwasserbehandlung (z.B. CWPharma – Ostseeraum, LIWE LIFE – Schweden) statt.

2.5. Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Laufzeit des Projektes wurden keine Fortschritte auf den vom KWB erarbeiteten Gebieten durch andere Stellen erzielt, die den bisher erzielten Ergebnissen widersprechen bzw. weitergehende Aussagen zulassen würden.

2.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die folgende Tabelle zeigt die im Rahmen von „MeReZon“ erfolgten Veröffentlichungen.

Tabelle 4: Tabellarische Auflistung der Veröffentlichungen

Titel	Jahr
Mauch, J. (2018) Qualitätssicherung von UV-Onlinedaten bei der Ozonierung kommunalen Abwassers - Identifizierung von Fouling mittels Onlinedatenanalyse zur Optimierung der Betriebsführung. Bachelorarbeit., Technische Universität Berlin.	2018
Vortrag auf der DWA Tagung zur Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen (MSR) am 26./27. Juni 2019 in Bad Soden: <i>Stapf, M., Schütz, J. und Miehe, U. 2019 Untersuchung des Foulingverhaltens von UV-Onlinesonden im Betrieb einer Ozonung auf Kläranlagen</i>	2019
Vortrag auf der 13. Aachener Tagung Wassertechnologie am 29./30. Oktober 2019 in Aachen: <i>Stapf, M., Schütz, J., Thiyagarajan, V. und Miehe, U. 2019 Einsatz einer Fluoreszenz-Onlinemessung zur Überwachung einer Ozonung zur Spurenstoffelimination – Betriebserfahrungen und Vergleich zum SAK₂₅₄</i>	2019
Publikation zu den Ergebnissen der alternierenden Messung und Vergleich der Eignung von SAK ₂₅₄ - und Fluoreszenzonlinemessung zur Regelung einer Ozonanlage	geplant 2020

3. Literatur

- Bahr, C., Ernst, M., Jekel, M., Heinzmann, B., Luck, F. and Ried, A. 2007 Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion, Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Berlin.
- Chys, M., Van Hulle, S.W.H., Deniere, E., Vergeynst, L., Van Langenhove, H., Nopens, I., Demeestere, K. and Audenaert, W. 2015 Robust fluorescence and UV-VIS correlation models for real-time control and assesmentof micropollutantremoval from secondary effluent using ozonation, Barcelona.
- Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G.V., Lee, Y., Pisarenko, A., Trenholm, R.A., von Gunten, U., Wert, E.C. and Snyder, S.A. 2012. Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. Water research 46(19), 6257-6272.
- Gnirss, R., Miehe, U. and Stapf, M. 2016. Ozonung für die Abwasserdesinfektion und Spurenstoffentfernung. Wasser und Abfall 5.
- Jekel, M., Altmann, J., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Schaller, J., Gnirß, R., Miehe, U., Stapf, M., Remy, C. and Mutz, D. 2016 Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken (Abschlussbericht).
- Jekel, M., Baur, N., Böckelmann, U., Dünnbier, U., Eckhardt, A., Gnirß, R., Grummt, T., Hummelt, D., Lucke, T., Meinel, F., Miehe, U., Mutz, D., Pflugmacher Lima, S., Reemtsma, T., Remy, C., Schlittenbauer, L., Schulz, W., Seiwert, B., Sperlich, A., Stapf, M., Zerball-van Baar, P., Wenzel, M., Zietzschmann, F. and Ruhl, A.S. 2015 ASKURIS - Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf: Bewertung, Barrieren und Risikokommunikation (Abschlussbericht).
- KOM-M.NRW 2016 Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage.
- Mauch, J. (2018) Qualitätssicherung von UV-Onlinedaten bei der Ozonierung kommunalen Abwassers - Identifizierung von Fouling mittels Onlinedatenanalyse zur Optimierung der Betriebsführung. Bachelorarbeit., Technische Universität Berlin.
- Park, M., Anumol, T., Daniels, K.D., Wu, S., Ziska, A.D. and Snyder, S.A. 2017. Predicting trace organic compound attenuation by ozone oxidation: Development of indicator and surrogate models. Water research 119, 21-32.
- Sauter, D., Dąbrowska, A., Bloch, R., Stapf, M., Miehe, U., Sperlich, A., Gnirss, R. and Wintgens, T. 2020. Deep-bed filters as post-treatment for ozonation in tertiary municipal wastewater treatment: impact of design and operation on treatment goals. (submitted).
- Schachtler, M. and Hubaux, N. 2016. BEAR: Innovative Regelstrategie der Ozonung - UV-Messtechnik für Regelung und Überwachung der Elimination von Mikroverunreinigungen. AQUA & GAS 5, 84 - 93.
- Stapf, M., Miehe, U. and Jekel, M. 2016. Application of online UV absorption measurements for ozone process control in secondary effluent with variable nitrite concentration. Water research 104, 111-118.
- Stapf, M., Miehe, U., Lesjean, B., Wiedemann, B. and Jekel, M. 2013 Vergleichende Untersuchungen von Steuerungskonzepten für nachgeschaltete Ozonanlagen, Fulda.

- Stapf, M., Schumann, P., Völker, J. and Miehe, U. 2017 Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon, Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Berlin.
- Stapf, M., Schütz, J. and Miehe, U. 2019a Untersuchung des Foulingverhaltens von UV-Online-Sonden im Betrieb einer Ozonung auf Kläranlagen, 26./27. Juni 2019, Bad Soden.
- Stapf, M., Schütz, J., Thiyagarajan, V. and Miehe, U. 2019b Einsatz einer Fluoreszenz-Online-Messung zur Überwachung einer Ozonung zur Spurenstoffelimination - Betriebserfahrungen und Vergleich zum SAK254, Aachen.
- VSA 2017 Konzepte zur Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination, VSA, VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen", Stand Februar 2017.