

Ozonanwendung in der Trinkwasseraufbereitung : Möglichkeiten und Grenzen = Ozonation in drinking water treatment : possibilities and limitations

Autor(en): **Gunten, Urs von**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **89 (1998)**

Heft 6

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983159>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ozonanwendung in der Trinkwasseraufbereitung: Möglichkeiten und Grenzen*

Ozonation in Drinking Water Treatment: Possibilities and Limitations

Key words: Ozonation, Advanced oxidation, Drinking water, Disinfection,
By-products

Urs von Gunten

EAWAG, Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz,
Dübendorf

Einleitung

Dank einem umfassenden Gewässerschutz in der Schweiz ist die Rohwasserqualität meist so gut, dass ein grosser Teil des Trinkwassers ohne (38%) oder durch eine nur einstufige Aufbereitung (33%) verwendet werden kann. Als Wasserressourcen dienen hier Grund- und Quellwasser (1). Daneben gibt es in der Schweiz auch aufwendige Aufbereitungen über mehrere Stufen. Sie finden vor allem in den Seewasserwerken der grossen Ballungszentren statt, wo Trinkwasser aus Seewasser gewonnen wird (ca. 20%) (1). Die Seen können als *offene* Reservoirs betrachtet werden. Das Risiko der Beeinträchtigung der Wasserqualität durch Abwasser oder Chemieunfälle ist daher gross.

Ein Phenolunfall am Zürichsee im Jahre 1967 hat gezeigt, wie empfindlich eine Seewasserversorgung reagieren kann. Durch Chlorung der ins Wasser gelangten Phenole in einem Seewasserwerk der Stadt Zürich wurden Chlorphenole gebildet, die zu einer starken geschmacklichen Beeinträchtigung des Trinkwassers führten. Für etwa 80 000 Einwohner war das Trinkwasser ungeniessbar (2). Als Folge dieses Unfalls wurden die Seewasserwerke von Zürich und anderen Städten und Gemeinden mit einer oder mehreren auf Ozon basierenden Aufbereitungsstufen erweitert. In der Schweiz sind heute in der Trinkwasseraufbereitung etwa 110 Ozonanlagen in Betrieb, wobei die älteste aus dem Jahre 1950 stammt (Füllinsdorf (BL)) (3).

* Vortrag gehalten an der 110. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für Lebensmittel- und Umweltchemie, Horw, 4. September 1998

Wasseraufbereitung mit Ozon

Die Anforderungen an ein gutes Trinkwasser (keine Trübung, keine Farbe, gut im Geschmack und Geruch, hygienisch einwandfrei, Wasserinhaltsstoffe gemäss den Vorgaben der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung bzw. des Lebensmittelbuchs, Kapitel 27A «Trinkwasser») können auch für ein stark belastetes Wasser (Oberflächenwasser, Karstquellen) durch eine mehrstufige Aufbereitung gemäss Abbildung 1 erreicht werden. Das Rohwasser (RW) wird zunächst einer Vorozonung unterworfen, bei der eine Desinfektion sowie eine Voroxidation von Wasserinhaltsstoffen erfolgt. In der 2. Aufbereitungsstufe wird eine physikalische Abtrennung von Partikeln mittels Flockung/Sedimentation und Filtration durchgeführt. Danach wird in der Zwischenozonung unter definierten Bedingungen nochmals desinfiziert und oxidiert. Die anschliessende Aktivkohlefiltration dient dem Abbau von überschüssigem Ozon sowie der Adsorption von hydrophoben Wasserinhaltsstoffen und dem mikrobiellen Abbau von organischen Reaktionsprodukten (Säuren, Aldehyde, Ketone), die bei der Oxidation des natürlichen organischen Materials (NOM) durch Ozon entstehen. Dadurch werden die Nährstoffe, die zu einer Verkeimung im Verteilnetz führen könnten, bereits im Wasserwerk teilweise eliminiert. Dieser Effekt kann durch eine anschliessende biologische Langsandsfiltration noch verbessert werden. Vor der Abgabe des Trinkwassers ins Leitungsnetz erfolgt meist die Zugabe eines Netzschutzes (Chlor und/oder Chlordioxid), um die hygienische Qualität bis zur Konsumation zu gewährleisten.

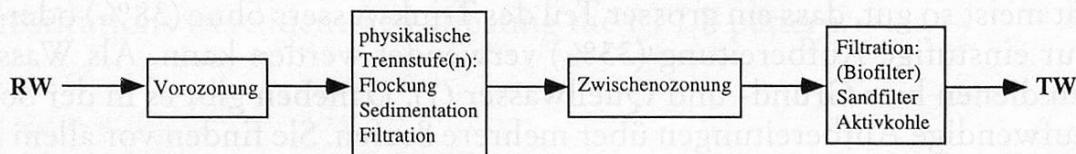


Abb. 1. Verfahrenskette zur Aufbereitung von Oberflächenwasser (z.T. auch Karstwasser) mit Ozon. RW: Rohwasser, TW: Trinkwasser

Desinfektionswirkung von Ozon

Die desinfizierende Wirkung von Ozon basiert vor allem auf der Kombination einer hohen Oxidationskraft mit der Möglichkeit, als ungeladene Spezies durch Membranen von Organismen zu diffundieren. Sekundär gebildete Oxidantien, wie die OH-Radikale (siehe unten), spielen bei der Desinfektion eine nur untergeordnete Rolle, da ihre Konzentrationen meist 7–10 Grössenordnungen kleiner sind als diejenige von Ozon. Die desinfizierende Wirkung von Ozon in Wässern mit partikulären Stoffen ist schwierig quantitativ zu beschreiben, da die Mikroorganismen häufig an Partikeln anhaften. Deshalb kann von einer kontrollierten Desinfektion mit Ozon nur gesprochen werden, nachdem die Partikel abgetrennt sind. In der Praxis wird zur Abschätzung der Desinfektion häufig der $c \times t$ -Wert verwendet (Produkt aus Konzentration von Ozon und der Kontaktzeit) (4). In

Tabelle 1. Ozon- $c \times t$ -Werte für die Abtötung von Mikroorganismen um 99%. $c \times t$ -Werte sind in $\text{mg} \times \text{min/l}$ angegeben

Mikroorganismus	$c \times t$	pH	Temperatur °C	Referenz
E. Coli	0,02	6–7	5	4
Polio 1	0,1–0,2	6–7	5	4
Rotavirus	0,006–0,06	6–7	5	4
Giardia lamblia	0,5–0,6	6–7	5	4
Giardia muris	1,8–2,0	6–7	5	4
Cryptosporidien	3,5–10	7	25	5

Tabelle 1 sind experimentell bestimmte $c \times t$ -Werte für die Abtötung verschiedener Mikroorganismen mit Ozon aufgeführt. Diese Werte wurden in partikelfreien Lösungen ermittelt und können deshalb nicht auf Prozesse übertragen werden, bei denen noch partikuläres Material im Wasser vorhanden ist (z. B. Vorozonung).

Da in realen Ozonungsreaktoren der Verlauf der Ozonkonzentration meist nicht genau bekannt ist und die Desinfektionswirkung stark vom Reaktortyp abhängt, wird zur Sicherstellung der Desinfektion üblicherweise eine Approximation verwendet. Dabei wird der Ozoneinwirkfaktor oder $c \times t$ -Wert folgendermaßen berechnet: c wird mit der Restozonkonzentration am Ende des Ozonungsreaktors gleichgesetzt, sie entspricht also der minimalen Ozonkonzentration, welche im Reaktor vorliegen kann. Für die Kontaktzeit t wird üblicherweise t_{10} verwendet, welche aus einem gepulsten Tracerexperiment berechnet wird und dem Durchbruch der ersten 10% des Tracers durch den Reaktor entspricht (6). Somit kann bei Anwendung des $c \times t_{10}$ -Wertes davon ausgegangen werden, dass 90% des Wassers eine Aufenthaltszeit hat, die $> t_{10}$ ist und mit einer Ozonkonzentration in Kontakt kommt, die mindestens der Restozonkonzentration entspricht.

Trotz der hervorragenden Desinfektionseigenschaften von Ozon beschränkt sich dessen Anwendung auf den kontrollierten Einsatz im Wasserwerk. Dies ist eine Folge der beschränkten Lebensdauer von Ozon im Wasser (vgl. unten), was dessen Einsatz als Netzschutz nicht zulässt.

Chemie von Ozon: Oxidationswirkung

Neben seiner ausgezeichneten Desinfektionswirkung hat Ozon eine stark oxidierende Wirkung. Diese kann in der Wasseraufbereitung ausgenutzt werden, um unerwünschte organische Spurenstoffe zu eliminieren. Allerdings ist Ozon ein sehr selektives Oxidationsmittel, welches gewisse Wasserinhaltsstoffe sehr rasch, andere hingegen kaum oxidiert. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Oxidierbarkeit einiger trinkwasserrelevanter Spurenverunreinigungen (7–9). Die Halbwertszeit für diese Spurenstoffe (S) wurde für eine in der Aufbereitung übliche Ozonkonzentration von 1 mg/l berechnet, gemäss:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{O_3}[O_3][S] \quad 1$$

$$\ln \frac{[S]}{[S]_0} = -k_{O_3}[O_3] t \quad 2$$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k_{O_3}[O_3]} \quad 3$$

k_{O_3} = Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Reaktion von Ozon (O_3) mit dem Spurenstoff S

$t_{1/2}$ = Halbwertszeit für die Oxidation von S durch Ozon

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die Halbwertszeit im Bereich von ms bis > 100 Std. variieren kann. Dies zeigt, wie selektiv Ozon mit Wasserinhaltsstoffen reagiert und somit nicht generell zur Elimination von organischen Spurenstoffen eingesetzt werden kann.

Neben der Kinetik spielt auch die Produktbildung beim oxidativen Abbau mit Ozon eine wichtige Rolle für dessen allfälligen Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung. Ein Beispiel für den Abbau eines organischen Moleküls ist in Abbildung 2a gezeigt. Atrazin wurde bei pH 5 mit Ozon auf 5% der ursprünglichen Konzentration abgebaut. Das HPLC-Chromatogramm in Abbildung 2a zeigt einen Hauptmetaboliten (Desethylatrazin, DEA) neben einigen weniger wichtigen Abbauprodukten (Atrazinamid, AA; Desisopropylatrazin, DIA; Hydroxyatrazinamid, HAA; Desisopropylatrazinamid; DIAA) (10). Dieses Resultat veranschaulicht deutlich, dass die Oxidation von organischen Spurenstoffen nur bedingt als Lösung zur Einhaltung von Toleranzwerten/Grenzwerten geeignet ist, da z.T. Metaboliten entstehen können, die bezüglich ihrer Toxizität nicht weniger bedenklich sind als die ursprünglichen Verbindungen.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Reaktion organischer Spurenverunreinigungen mit Ozon und OH-Radikalen; Halbwertszeiten für die direkte Reaktion mit Ozon (pH 7, Ozonkonzentration const. bei 1 mg/l)

Spurenstoff S	Geschwindigkeitskonstante $k_{O_3, M} [M^{-1}s^{-1}]$, pH 7 ¹	Halbwertszeit $t_{1/2}$ Reaktion mit O_3	Geschwindigkeitskonstante $k_{OH, S} [M^{-1}s^{-1}]$
Atrazin	7	2 h	$5 \cdot 10^9$
Tetrachlorethen	< 0,1	> 100 h	$2,3 \cdot 10^9$
Trichlorethen	17	0,5 h	$4 \cdot 10^9$
Benzol	2	4,8 h	$6 \cdot 10^9$
Toluol	14	0,7 h	$5 \cdot 10^9$
p-Xylol	140	4 min	$7 \cdot 10^9$
Phenol	$1,8 \cdot 10^6$	0,02 s	$8 \cdot 10^9$

¹ Für (de)protonierbare Verbindungen, bei denen HB und B⁻ unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten haben, ist die effektive Geschwindigkeitskonstante pH-abhängig.

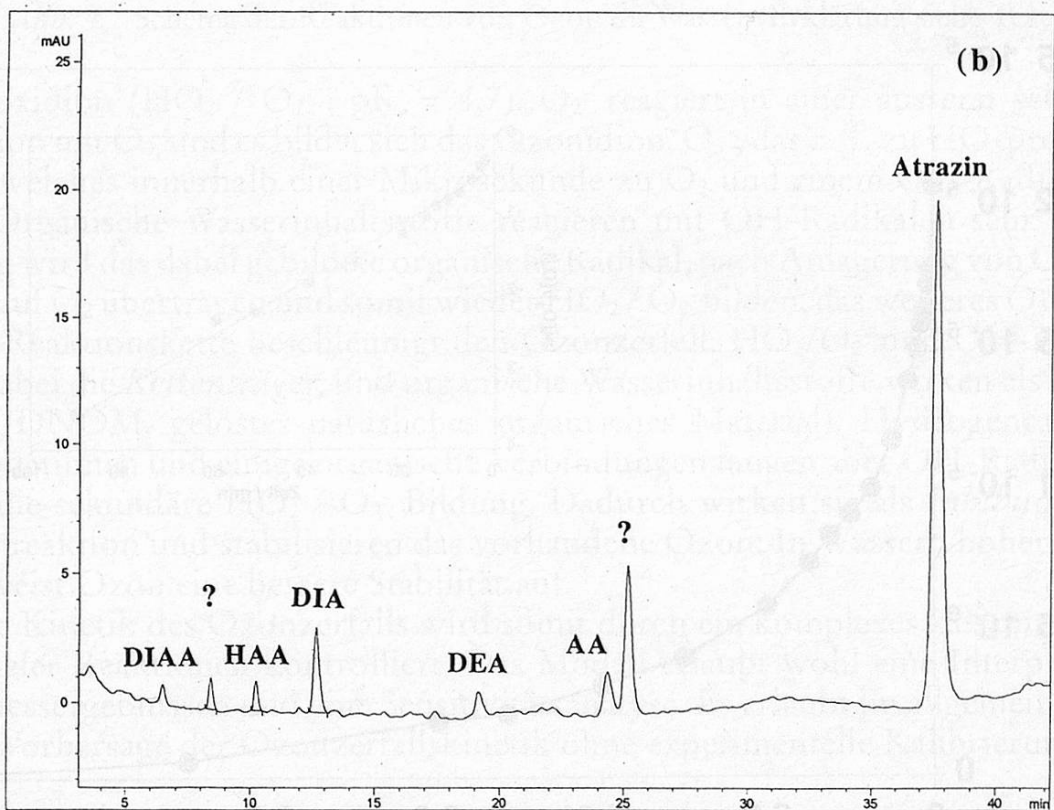
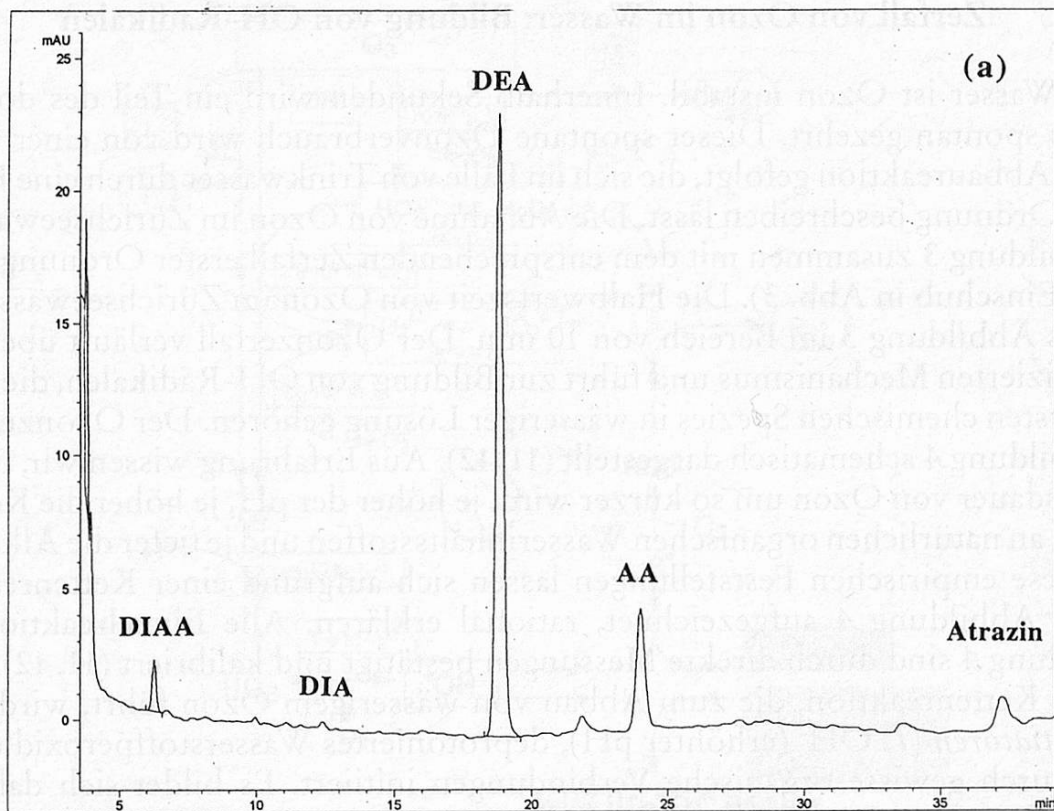


Abb. 2. (a) Chromatogramm der Abbauprodukte von Atrazin mit Ozon (DEA = Desethylatrazin, AA = Atrazinamid, DIA = Desisopropylatrazin, HAA = Hydroxyatrazinamid, DIAA = Desisopropylatrazinamid). (b) Chromatogramm der Abbauprodukte von Atrazin mit OH-Radikalen

Zerfall von Ozon im Wasser: Bildung von OH-Radikalen

In Wasser ist Ozon instabil. Innerhalb Sekunden wird ein Teil des dosierten Ozons spontan gezehrt. Dieser spontane Ozonverbrauch wird von einer langsameren Abbaureaktion gefolgt, die sich im Falle von Trinkwasser durch eine Kinetik erster Ordnung beschreiben lässt. Die Abnahme von Ozon im Zürichseewasser ist in Abbildung 3 zusammen mit dem entsprechenden Zerfall erster Ordnung dargestellt (Einschub in Abb. 3). Die Halbwertszeit von Ozon im Zürichseewasser liegt gemäss Abbildung 3 im Bereich von 10 min. Der Ozonzerfall verläuft über einen komplizierten Mechanismus und führt zur Bildung von OH-Radikalen, die zu den reaktivsten chemischen Spezies in wässriger Lösung gehören. Der Ozonzerfall ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt (11, 12). Aus Erfahrung wissen wir, dass die Lebensdauer von Ozon um so kürzer wird, je höher der pH, je höher die Konzentration an natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen und je tiefer die Alkalinität ist. Diese empirischen Feststellungen lassen sich aufgrund einer Kettenreaktion, wie in Abbildung 4 aufgezeichnet, rational erklären. Alle Einzelreaktionen in Abbildung 4 sind durch direkte Messungen bestätigt und kalibriert (11, 12).

Die Kettenreaktion, die zum Abbau von wässrigem Ozon führt, wird durch die *Initiatoren* (*I*) OH^- (erhöhter pH), deprotoniertes Wasserstoffperoxid (HO_2^-) oder durch gewisse organische Verbindungen initiiert. Es bildet sich dabei das

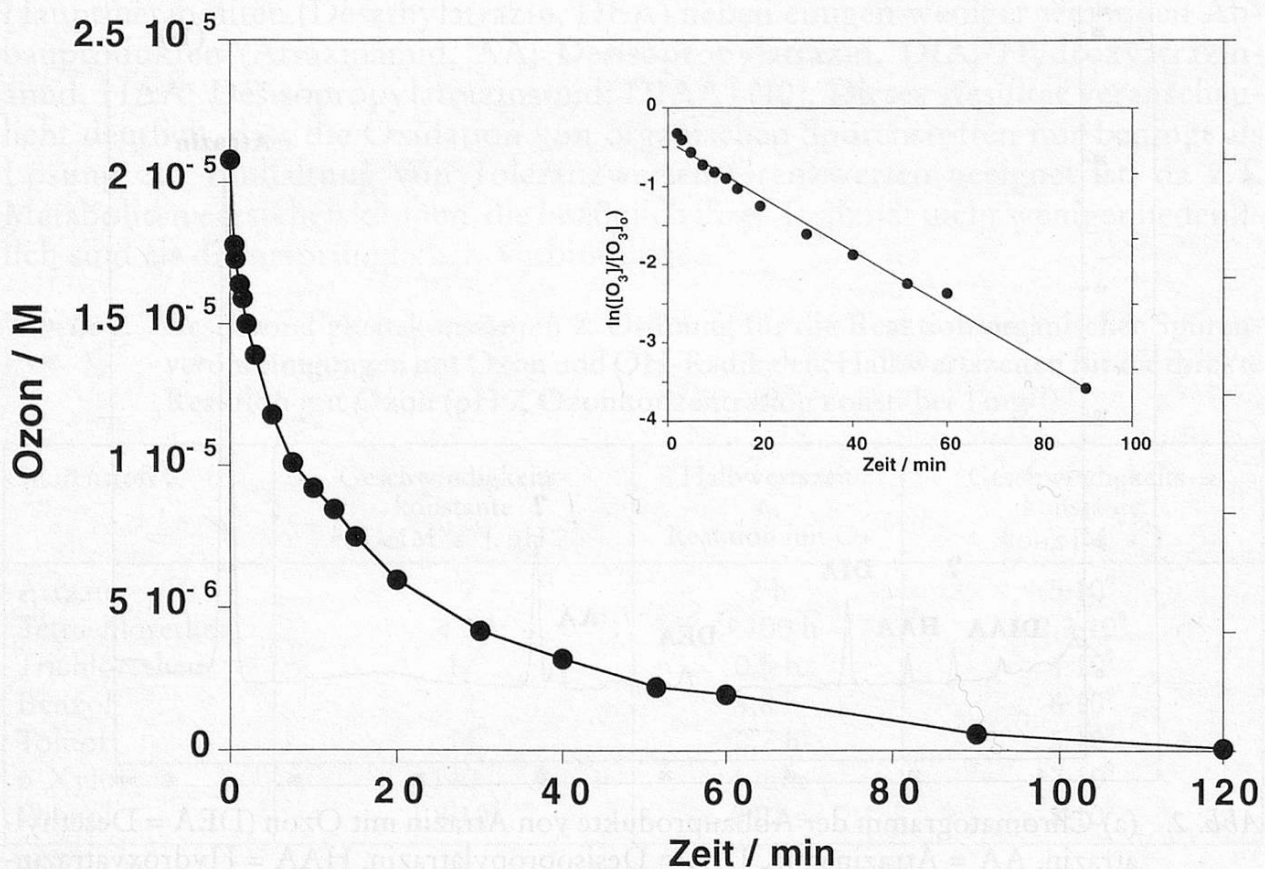


Abb. 3. Ozonabbau im Zürichsee-Wasser. Der Einschub in die Abbildung zeigt, dass es sich um einen Prozess 1. Ordnung handelt

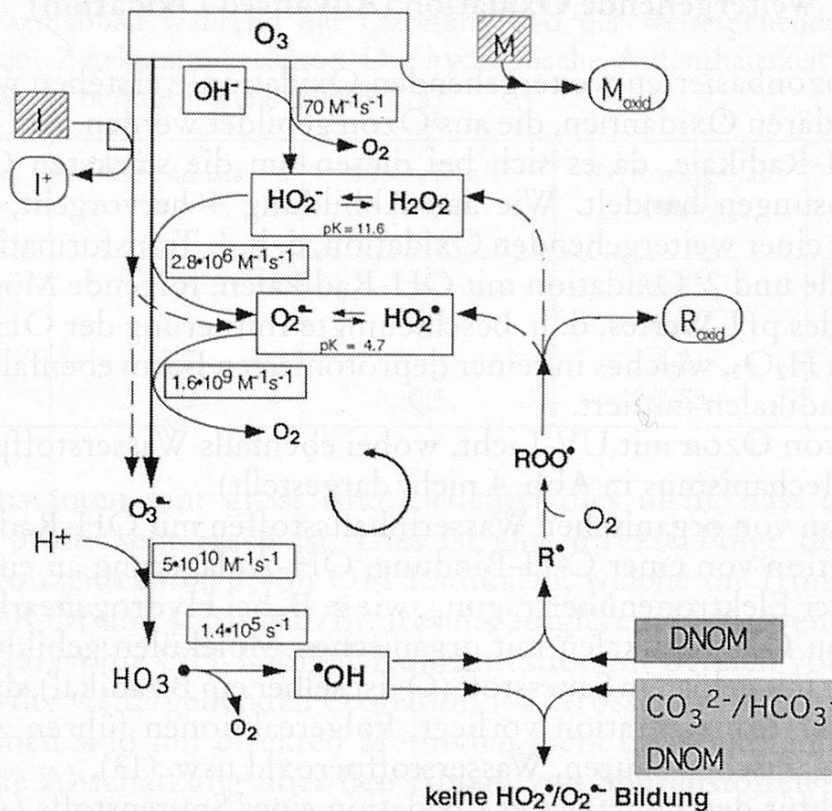


Abb. 4. Schema der Reaktionen von Ozon im Wasser (Erklärung siehe Text)

Superoxidion (HO_2 / O_2^- ; $pK_a = 4,7$). O_2^- reagiert in einer äusserst selektiven Reaktion mit O_3 , und es bildet sich das Ozonidion, O_3^- , das z. T. zu HO_3 protoniert wird, welches innerhalb einer Mikrosekunde zu O_2 und einem OH -Radikal zerfällt. Organische Wasserinhaltsstoffe reagieren mit OH -Radikalen sehr schnell. Häufig wird das dabei gebildete organische Radikal, nach Anlagerung von O_2 , noch ein H auf O_2 übertragen und somit wieder HO_2 / O_2^- bilden, das weiteres O_3 abbaut. Diese Reaktionskette beschleunigt den Ozonzerfall: HO_2/O_2^- und OH -Radikale sind dabei die *Kettenträger*, und organische Wasserinhaltsstoffe wirken als *Promotoren* (DNOM, gelöstes natürliches organisches Material). Hydrogencarbonat, Carbonationen und einige organische Verbindungen fangen aber OH -Radikale ab, ohne die sekundäre HO_2 / O_2^- Bildung. Dadurch wirken sie als *Inhibitoren* der Kettenreaktion und stabilisieren das vorhandene Ozon: In Wässern hoher Alkalinität weist Ozon eine bessere Stabilität auf.

Die Kinetik des Ozonzerfalls wird somit durch ein komplexes Zusammenwirken vieler Reaktionen kontrolliert. Das Modell erlaubt wohl eine Interpretation von Messergebnissen und eine Sensitivitätsanalyse. Es erlaubt im allgemeinen aber keine Vorhersage der Ozonzerfallskinetik ohne experimentelle Kalibrierung.

Weitergehende Oxidation (Advanced Oxidation)

Unter der ozonbasierten weitergehenden Oxidation¹ verstehen wir die Oxidation mit sekundären Oxidantien, die aus Ozon gebildet werden. Am besten eignen sich dazu OH-Radikale, da es sich bei diesen um die stärksten Oxidantien in wässrigen Lösungen handelt. Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, hat man zur Durchführung einer weitergehenden Oxidation, d. h. 1. Transformation von Ozon in OH-Radikale und 2. Oxidation mit OH-Radikalen, folgende Möglichkeiten:

1. Erhöhung des pH-Wertes, d. h. beschleunigte Initiierung der OH-Bildung.
2. Zugabe von H₂O₂, welches in seiner deprotonierten Form ebenfalls die Bildung von OH-Radikalen initiiert.
3. Photolyse von Ozon mit UV-Licht, wobei ebenfalls Wasserstoffperoxid gebildet wird (Mechanismus in Abb. 4 nicht dargestellt).

Die Reaktion von organischen Wasserinhaltsstoffen mit OH-Radikalen erfolgt via H-Abstraktion von einer C-H-Bindung, OH-Anlagerung an eine C-C-Doppelbindung oder Elektronenübertragung, wie z. B. bei Hydrogencarbonat. Die bei Reaktionen von OH-Radikalen mit organischen Molekülen gebildeten Radikale reagieren leicht mit gelöstem Sauerstoff (O₂ ist selber ein Biradikal), das in ozontem Wasser in hoher Konzentration vorliegt. Folgereaktionen führen zu Peroxiden, Aldehyden, organischen Säuren, Wasserstoffperoxid usw. (13).

Ein Beispiel für den Umfang der Oxidation eines Spurenstoffs (Atrazin) während der Ozonung und weitergehenden Oxidation ist in Tabelle 3 für einen Zweikammerreaktor gezeigt (Wasseraufbereitungsanlage Paris) (14). Atrazin reagiert nur langsam mit Ozon direkt, und somit erfolgt die Oxidation vor allem über OH-Radikale. In Tabelle 3 ist klar ersichtlich, dass für die gleiche Ozondosis durch Zugabe von Wasserstoffperoxid ein erhöhter Abbau von Atrazin erreicht werden kann. Dies hängt damit zusammen, dass während des Aufenthalts im Reaktor mehr Ozon umgesetzt wird und somit eine höhere Oxidationswirkung durch OH-Radikale erreicht werden kann. Wird hingegen die Ozondosis von 1,6 mg/l auf 3 mg/l erhöht, verändert sich die Oxidationswirkung bezüglich Atrazin nur unwesentlich, da nun zusätzlich zur Reaktion mit Bicarbonat und DNOM ein Teil der OH-Radikale direkt mit Ozon reagiert, was zu einem Verlust an Oxidationskraft führt.

Bei der Oxidation von Atrazin mit OH-Radikalen (Abb. 2b) entstehen z. T. andere Produkte als bei der Reaktion mit Ozon (Abb. 2a). Während bei der Reaktion mit Ozon vor allem DEA entsteht, wird mit OH-Radikalen ein noch unbekanntes Zwischenprodukt gebildet, das langsam hydrolysiert. Eine Mineralisierung der Spurenstoffe wird auch hier nicht beobachtet, ausser für extrem hohe Dosierungen von Ozon.

Die Reaktionen von organischen Wasserinhaltsstoffen mit OH-Radikalen sind häufig diffusionskontrolliert. Eine Auswahl von Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ist in Tabelle 2 für organische Spurenstoffe gezeigt. Obwohl die 2.

¹ Der Begriff weitergehende Oxidation ist insofern nicht korrekt, da es sich hier nur um eine Beschleunigung der Oxidation handelt, die Spurenstoffe aber bei gleicher Ozondosis nicht weitergehend abgebaut werden.

Tabelle 3. Atrazinabbau während der Ozonung und der weitergehenden Oxidation in einem Zweikammerreaktor. Die hydraulische Aufenthaltszeit des Wassers im Reaktor beträgt jeweils 22 min (14)

Probe Nr.	Ozondosis (mg/l)	H ₂ O ₂ Dosis (mg/l)	Restozongehalt (mg/l)	Oxidation von Atrazin (%)
1	1,6	–	0,65	42
2	1,6	0,5	0,1	75
3	3,0	–	1,2	50
4	3,0	0,5	0,55	67

Ordnungskonstanten sehr gross sind, bedeutet dies nicht, dass der Abbau der aufgeführten Stoffe sehr rasch ist. Dies ist eine direkte Folge der sehr kleinen stationären Konzentrationen von OH-Radikalen, welche im Trinkwasser hauptsächlich mit NOM und Carbonat/Bicarbonat reagieren. In konventionellen Ozonungsprozessen ist die OH-Radikal-Konzentration im Bereich von 10^{-13} – 10^{-14} M, bei Prozessen der weitergehenden Oxidation 1–2 Grössenordnungen höher. Solche Konzentrationen sind mit direkten Methoden nicht erfassbar, und es ist deshalb schwierig, eine Abschätzung über den Abbau von Spurenstoffen während Ozonungsprozessen zu machen. In unserem Labor haben wir deshalb eine Methode entwickelt, die es uns erlaubt, das Verhältnis zwischen Ozonkonzentration und der Konzentration von OH-Radikalen während der Ozonung/weitergehenden Oxidation zu messen (R_{ct} -Wert (15)). Diese Methode erlaubt es uns, zu jedem Zeitpunkt einer Ozonung den Abbau eines organischen Spurenstoffs vorauszusagen. Zusammen mit der hydraulischen Modellierung ist dies für Charakterisierung und Validierung von Ozonungsprozessen in der Wasseraufbereitung ein wichtiges Werkzeug.

Desinfektions- oder Oxidationsnebenprodukte

Organische Nebenprodukte

Verschiedene Möglichkeiten der Nebenproduktebildung werden in der Literatur diskutiert (13, 16). Bei den Nebenprodukten der Ozonung handelt es sich häufig um Aldehyde, Ketone und org. Säuren. Gemessene Produktbildungen sind jedoch in der Regel schwierig zu verallgemeinern, denn bis anhin wurden diese nicht entsprechend dem Einwirkungsfaktor des Ozons oder der OH-Radikale, d. h. gemäss den entsprechenden $c \times t$ -Werten und Reaktortypen ausgewertet. Direkte O₃-Reaktionen führen aber in der Regel zu ganz anderen Produkten als OH-Radikalreaktionen (17).

Im allgemeinen sind die ozonolytischen wie auch die durch OH-Radikal-einwirkung gebildeten Oxidationsprodukte polarer als die Ausgangsprodukte. Sie sind deshalb besser wasserlöslich, weniger flüchtig, weniger lipophil, weniger geruchsbildend usw. Viele der Oxidationsprodukte sind mikrobiell auch leichter abbaubar. Sie werden aber von Aktivkohlefiltern meist schlechter absorbiert.

Anorganische Nebenprodukte

Bei den anorganischen Nebenprodukten steht sicherlich das Bromat im Vordergrund. Es wird bei der Ozonung von bromidhaltigen Wässern gebildet. Bromat wird heute als potentiell kanzerogen klassifiziert. Wegen analytischer Schwierigkeiten und des Prinzips der Priorität sicherer Desinfektion wird von der EU und der USEPA zurzeit ein Grenzwert von 10 µg/l vorgeschlagen (18, 19). Dieser Wert soll auch in der Schweiz übernommen werden. Die hohen Anforderungen an die Desinfektion in Kombination mit der vorgegebenen Wasserzusammensetzung (Härte, Bromidkonzentration, DOC, pH usw.) kann dazu führen, dass dieser Grenzwert für Wasserwerke ein Problem darstellt. Er ist von seiner Bedeutung her vergleichbar mit demjenigen für Trihalomethane, wie sie vor allem in Chlorungsprozessen gebildet werden.

Eine Bromatbildung während Ozonungsprozessen ist nur dann möglich, wenn im Rohwasser Bromid vorliegt. Bromidkonzentrationen in verschiedenen Wasserressourcen schwanken im Bereich von 10 µg/l–2 mg/l (20), wobei industrielle Aktivitäten (Kalibergwerke und Kohleminen) die natürlichen Hintergrundkonzentrationen z. T. massiv erhöhen können. In Küstengebieten wird die Bromidkonzentration zudem stark durch Infiltration von Meerwasser beeinflusst. Dieser Prozess wird z. B. durch saisonal bedingte Übernutzungen stark begünstigt.

Ozon und OH-Radikale oxidieren gelöstes Bromid langsam zu unterbromiger Säure (HOBr / BrO⁻), welche gemäss Abbildung 5 wie folgt weiterreagiert (18, 19):

- Oxidation zu Bromat oder Rückbildung von Bromid
- Reaktion mit natürlichem organischem Material unter Bildung von bromorganischen Verbindungen oder Bromid

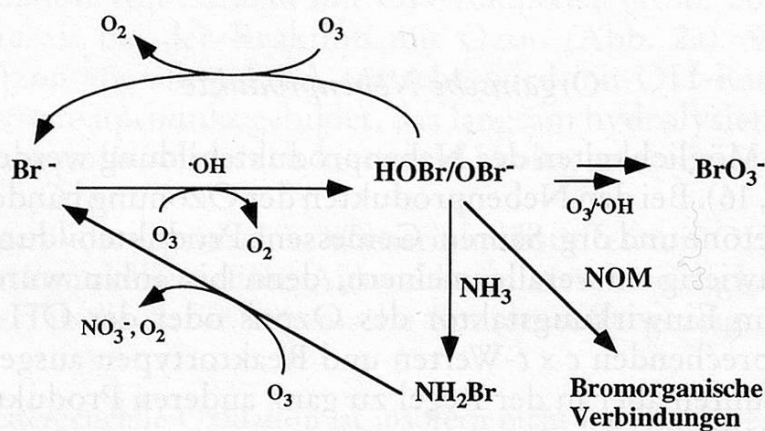


Abb. 5. Schematische Darstellung der Bromatbildung bei der Ozonung von bromidhaltigen Wässern

- Reaktion mit Ammoniak unter Bildung von Bromamin, welches wiederum mit Ozon unter Freisetzung von Bromid und Nitrat reagiert.

Da das Chlorid durch Ozon nicht oxidiert wird, ist eine Chloratbildung nur dann zu erwarten, wenn eine Vorbehandlung mit Chlor oder Chlordioxid erfolgt. Je nach Aufenthaltszeiten im Ozonungsreaktor kann eine mehr oder weniger quantitative Transformation von Chlor und Chlordioxid zu Chlorat erwartet werden.

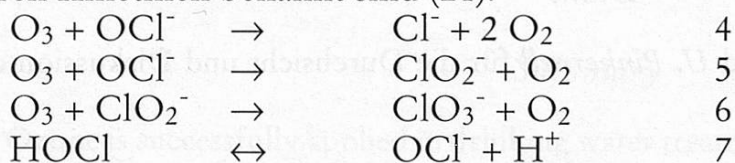
Charakterisierung, Validierung und Optimierung von Ozonungsprozessen

Aus der obigen Diskussion der verschiedenen Einsatzzwecke des Ozons ergibt sich die Forderung nach einer Optimierung bezüglich folgender Anforderungen:

- Desinfektion
- Oxidation
- Minimierung von Oxidations-/Desinfektionsnebenprodukten

In der Praxis kann diese Forderung nur erreicht werden, wenn die Hydraulik der Ozonungsreaktoren mit der Kinetik der einzelnen Oxidations- und Desinfektionsreaktionen gekoppelt werden kann. In einem gemeinsamen Projekt mit der Wasserversorgung Zürich haben wir den Vorozonungsreaktor des Seewasserwerks Lengg mit einem konservativen Tracer (Chlorid) hydraulisch charakterisiert und anschliessend mit zwei reaktiven Tracern (Ozon, Hypochlorit) getestet. Für Ozon wurde im Labor die Konstante 1. Ordnung für dessen Zerfall gemessen und über eine Modellierung mit der Hydraulik des Reaktors gekoppelt. Die an verschiedenen Punkten des Reaktors gemessenen und berechneten Ozonkonzentrationen zeigten eine gute Übereinstimmung.

Der Einsatz von Hypochlorit als reaktiver Tracer ergab sich aus einer Routineoperation im Seewasserwerk Lengg. Um eine Besiedlung der Rohwasserleitung mit Wandermuscheln zu verhindern, wird diese einmal pro Monat mit einer Stosschlorung gereinigt. Dazu wird die Rohwasserleitung mit einer Lösung von 10 mg/l Chlor gefüllt. Nach 8 h Einwirkzeit werden die Pumpen eingeschaltet, und die Chlorklösung mit ca. 5 mg/l Chlor gelangt in den Vorozonungsreaktor. Die routinemässig durchgeführte Stosschlorung kann nun dazu verwendet werden, das Modell mit einem reaktiven Tracer zu testen. Zwischen Ozon (O₃) und Hypochlorit (OCl⁻), welches im Wasser aus Chlor entsteht, finden folgende Reaktionen statt, deren Kinetiken bekannt sind (21):



Ozon reagiert nur mit Hypochlorit und nicht mit unterchloriger Säure (HOCl), weshalb das Protonierungsgleichgewicht 7 berücksichtigt werden muss. Da aus dem obigen Reaktionsschema bekannt ist, welcher Anteil von Hypochlorit zu Chlorat (ClO₃⁻) oxidiert wird, kann mittels der Chloratbildung das Modell validiert

werden. In Abbildung 6 ist für ein Stosschlorungsexperiment ein Vergleich zwischen der gemessenen und modellierten Chloratbildung im Reaktor dargestellt. Die gute Übereinstimmung der beiden Datensätze zeigt, dass im Labor bestimmte Reaktionskinetiken unter Berücksichtigung der Hydraulik direkt auf eine Grossanlage übertragbar sind. Dies erlaubt uns Voraussagen über das Schicksal von chemischen Verunreinigungen während der Ozonung, um allenfalls auf Verschmutzungen reagieren zu können (Veränderung der Ozondosis, Zugabe von H_2O_2 usw.). Sind wir im Besitze der Daten über die Rohwasserqualität, kann die Wasserqualität nach der Ozonung somit mittels Modellierung bezüglich organischen Spurenstoffen und gewissen Nebenprodukten vorausgesagt werden. Dies ist ein weiterer Schritt Richtung «gute Herstellungspraxis» und muss in Zukunft für alle Aufbereitungsschritte angestrebt werden (22).

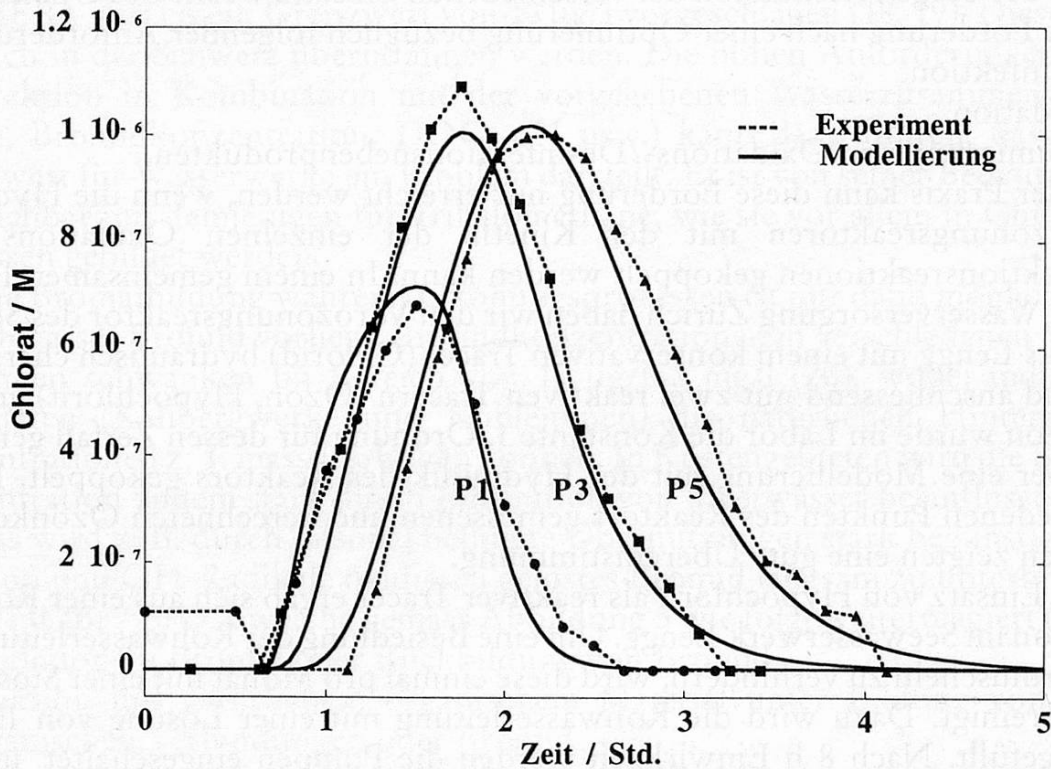


Abb. 6. Seewasserwerk Lengg: gemessene und berechnete Chloratbildung im Ozonungsreaktor während der Stosschlorung

Dank

Der Autor dankt *Y. Bichsel* und *U. Pinkernell* für die Durchsicht und Diskussion des Manuskripts.

Zusammenfassung

Ozon wird in der Trinkwasseraufbereitung erfolgreich als Oxidations- und Desinfektionsmittel eingesetzt. Sein Einsatz ist nur in einer Verfahrenskombination mit anderen

Einheitsverfahren sinnvoll. Seine hervorragenden Desinfektionseigenschaften zeigen auch Erfolg bei Mikroorganismen, die gegenüber anderen Desinfektionsmitteln (Chlor, Chloramin, Chlordioxid) resistent sind. Wegen seiner Instabilität im Wasser ist Ozon allerdings als Netzschutz ungeeignet. In Ozonungsprozessen und in der weitergehenden Oxidation wirken sowohl Ozon als auch OH-Radikale als Oxidationsmittel. Während Ozon ein sehr selektives Oxidationsmittel ist, reagieren OH-Radikale unspezifisch mit allen organischen Wasserinhaltsstoffen. Es muss jeweils anhand von kinetischen Überlegungen entschieden werden, ob sich der Wechsel von konventioneller Ozonung zu der weitergehenden Oxidation lohnt, um einen effizienten Abbau von unerwünschten organischen Spurenstoffen zu erreichen. Bei der Oxidation mit Ozon und OH-Radikalen werden organische Spurenstoffe meist nur teilweise oxidiert, d. h. es entstehen Abbauprodukte, die ähnlich wie die Edukte bezüglich ihrer Toxizität beurteilt werden müssen. Bei Ozonungsprozessen werden z. T. Oxidations-/Desinfektionsnebenprodukte durch Oxidation von natürlichen Wasserinhaltsstoffen gebildet. Im Moment steht in der Wasseraufbereitung die Bildung von Bromat durch Oxidation von Bromid im Vordergrund. Bromat ist potentiell kanzerogen und deshalb im Trinkwasser unerwünscht. In der Schweiz ist die Bildung von Bromat nicht sehr bedeutend, da im allgemeinen die Bromidgehalte in unseren Wasserressourcen relativ klein sind.

Die verschiedenen Wirkungsmechanismen von Ozon erfordern in der Praxis eine Optimierung der Prozesse bezüglich Desinfektion, Oxidation und Oxidations-/Desinfektionsnebenprodukten. Dies kann durch die Kopplung kinetischer Daten mit der Hydraulik von Ozonungsreaktoren via Modellierung erfolgen.

Résumé

L'ozone est employé avec succès dans le traitement de l'eau potable pour la désinfection et l'oxydation. Bien que l'ozone soit un désinfectant efficace, on ne peut l'utiliser que pour une «désinfection primaire» parce qu'il est instable dans l'eau. Lors des procédés d'ozonation, c'est la paire, ozone et radicaux $\cdot\text{OH}$, qui agit comme oxydants. Alors que l'ozone est un oxydant spécifique, les radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissent vite et de manière non spécifique avec tous les composés organiques de l'eau. Lors des procédés d'oxydation avancée, on accélère la transformation de l'ozone en radicaux $\cdot\text{OH}$ afin de renforcer cette dernière voie d'oxydation. Les avantages de l'oxydation et de la désinfection par l'ozone et les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont mis en cause par les produits secondaires de la désinfection/oxydation qui sont formés avec la matrice de l'eau. Le bromate, formé lors de l'ozonation d'eaux contenant du bromure, est le plus important de ces produits secondaires.

Afin de garantir une bonne pratique de traitement, les procédés d'ozonation doivent être optimisés en ce qui concerne l'oxydation, la désinfection et la minimisation des produits secondaires.

Summary

Ozone is successfully applied in drinking water treatment for disinfection and oxidation. Even though ozone is an efficient disinfectant, it can only be used for primary disinfection because of its instability in water. In ozonation processes both ozone and OH radicals act as oxidants. Whereas ozone is a very specific oxidant, OH radicals react unspecifically and fast with all organic water components. In advanced oxidation processes the transformation of

ozone into OH radicals is accelerated to reinforce this oxidation pathway. The positive effects of oxidation and disinfection by ozone and OH radicals are overshadowed by disinfection/oxidation by-products which are formed from reactions with the water matrix. Bromate, which is formed during ozonation of bromide-containing waters is the most prominent by-product.

To guarantee a good treatment practice ozonation processes, therefore, have to be optimized with respect to oxidation, disinfection and minimization of by-products.

Literatur

1. Situation der Wasserversorgung in der Schweiz. Schriftenreihe Umwelt Nr. 212, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern 1993.
2. Nägeli, F.: Auswirkungen des Phenolunfalls vom 20. September 1967 im Wasserwerk der Stadt Zürich. *Gas-Wasser-Abwasser* **49**, 372–377 (1969).
3. Courbat, R., Kaiser, H.-P., Stettler, R., von Gunten, U. et Walther, J. L.: Enquête sur l'utilisation de l'ozone en Suisse dans le traitement des eaux de boissons: III. Examen des filières choisies. *Gas-Wasser-Abwasser* (in Vorbereitung).
4. Langlais, B., Reckhow, D. A. and Brink, D. R.: *Ozone in water treatment: Application and engineering*. Lewis Publisher, Chelsea 1991.
5. Payment, P.: Elimination des oocystes de *Cryptosporidium* lors du traitement des eaux: Indicateur potentiels. Tagungsbund Workshop «*Cryptosporidium*», S. 57–59, 14. Mai 1997, SVGW.
6. Roustan, M., Beck, C., Wable, O., Duguet, J.P. and Mallevialle, J.: Modelling hydraulics of ozone contactors. *Ozone Science Eng.* **15**, 213–226 (1993).
7. Hoigné, J. and Bader, H.: Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water – I Non-dissociating organic compounds. *Water Res.* **17**, 173–183 (1983).
8. Hoigné, J. and Bader, H.: Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water – II Dissociating organic compounds. *Water Res.* **17**, 185–194 (1983).
9. Haag, W.R. and Yao, C.C.D.: Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Envir. Sci. Technol.* **26**, 1005–1013 (1992).
10. Acero, J. and von Gunten, U.: Degradation of atrazine during ozonation and advanced oxidation: A kinetic approach. *Envir. Sci. Technol.* (To be submitted.)
11. Staehelin, J. and Hoigné, J.: Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Envir. Sci. Technol.* **16**, 676–681 (1982).
12. Staehelin, J. and Hoigné, J.: Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Envir. Sci. Technol.* **19**, 1206–1213 (1985).
13. Glaze, W.H. and Weinberg, H.S.: Identification and occurrence of ozonation by-products in drinking water. *Am. Water Works Assoc. Res. Foundation*, Denver CO 1993.
14. von Gunten, U., Bruchet, A. and Costentin, E.: Bromate formation in advanced oxidation processes. *J. Am. Water Works Assoc.* **88** (June) 53–65 (1996).
15. Elovitz, M.S. and von Gunten, U.: Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{ct} concept. *Ozone Sci. Eng.* (1998) in press.
16. Masschelein, M.J.: *Ozone et ozonation des eaux*. 2^{ème} édition. Lavoisier Paris 1991.
17. Le Lacheur, R.M. and Glaze, W.H.: The reactions of ozone and hydroxyl radicals with serine. *Envir. Sci. Technol.* **30**, 1072 (1996).

18. *von Gunten, U. and Hoigné, J.:* Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Envir. Sci. Technol.* **28**, 1234–1242 (1994).
19. *von Gunten, U. and Oliveras, Y.:* Advanced oxidation of bromide-containing waters: Bromate formation mechanism. *Envir. Sci. Technol.* **32**, 63–70 (1998).
20. *von Gunten, U. and Hoigné, J.:* Factors controlling the formation of bromate during ozonation of bromide-containing waters. *J. Water SRT – Aqua* **41**, 299–304 (1992).
21. *Haag, W.R. and Hoigné, J.:* Ozonation of water containing chlorine and chloramines. *Water Res.* **17**, 1397–1402 (1983).
22. *Tremp, E.:* Neue gesetzliche Bestimmungen über Trinkwasser und Anlagen oder Apparate zur Aufbereitung von Trinkwasser. *Gas-Wasser-Abwasser* **8**, 671–673 (1995).

Dr. Urs von Gunten
EAWAG
Überlandstrasse 133
CH-8600 Dübendorf