

ESAU & HUEBER GmbH

**Halbtechnische Untersuchung des ESAZON[®]-
Verfahrens („Diamant-Ozonisierung“) zur
produktionsintegrierten Desinfektion von
Kühlwassersystemen**

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem AZ 24815 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Verfasser:
Dipl.-Ing. Michael Becker
Georg Fottner

Schrobenhausen, den 19.05.2008

Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	24815	Referat	23	Fördersumme	97.396,00 €
Antragstitel	Halbtechnische Untersuchung des ESAZON[®]-Verfahrens („Diamant-Ozonisierung“) zur produktionsintegrierten Desinfektion von Kühlwasser-Systemen.				
Stichworte	Wasser, Kühlung, Ozon, Verkeimung				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
28 Monate	23.10.2006	23.02.2009	Modellanlage		
Zwischenberichte	keine				
Bewilligungsempfänger	ESAU & HUEBER GmbH Kapellenweg10 86529 Schrobenhausen			Tel	08252-8985-0
	xxxxx xxxxxxxxxxxxxxxxx			Fax	08252-8985-40
				Projektleitung	Herr Georg Fottner
				Bearbeiter	
Kooperationspartner	CPW, Weihenstephaner Steig 23, 85354 Freising Südstärke GmbH, Königslachener Weg 2A, 86529 Schrobenhausen Condias GmbH, Fraunhofer Straße 1b 25524 Izehoe G-term Energy and Water GmbH, Wessobrunnerstraße 8, 82131 Gauting IHV Ing.-Büro, 86529 Schrobenhausen, Sartorius AG, 37075 Göttingen BAM, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin				
<p>Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens(1) In offene Kühlturmsysteme werden zur Reduzierung der mikrobiologischen Belastung Biozide und zur Härtestabilisierung Kombinationsprodukte auf der Basis von Polyphosphaten zudosiert. Das Biozid soll mittels Ozon, welches „in situ“ im Kreislauf erzeugt wird, ersetzt werden. Das Kreislaufwasser soll über die Anlagerung der Härtebildner an der Kathodenseite enthärtet werden, wodurch der Einsatz von Härtestabilisatoren reduziert werden soll. Weiterhin werden diverse Materialien auf Schädigung durch Ozon bei geringen Konzentrationen untersucht.</p> <p>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden(2)</p> <ol style="list-style-type: none"> Das Umlaufwasser wurde auf einen Leitwert von ca. 1400 µS/cm eingestellt (2,3-fache Eindickung). Da die Wirkung von Ozon auf Mikroorganismen bekannt war, wurden Ozonverteilungstests durchgeführt. Der Nachweis des Ozons erfolgt auf Basis von DPD-Tests und der Indigocarmin-Methode. Ein neues, nur kurze Zeit laufendes Kühlsystem seitens der Mikrobiologie zu überwachen, sollte nicht Ziel der Maßnahmen sein. Vielmehr wurde geprüft, ob mit Schnelltests von Machery+Nagel (ATP) und von MERCK ein Kühlsystem grundsätzlich überwacht werden kann. Der Enthärtungstest wurden bei einer immer annähernd gleichen Leitfähigkeit von ca. 1400 µS/cm durchgeführt. Dem Elektrodenstack wurden drei Stromwerte (87,5 %, 43,75 %, 22,5 %) vorgegeben. Das System wurde in regelmäßigen Abständen beprobt und chemisch analysiert. Über einen dem Reaktor nachgeschalteten Filter werden die an der Kathodenseite erzeugten Partikel ausgefiltert. Hierdurch soll die Partikelzusammensetzung, deren Größe und Menge ermittelt werden. Um die in Kühlsystemen üblicherweise eingesetzten Materialien auf Ozonbeständigkeit zu testen, wurden Materialstrecken aufgebaut. Über diese wurde 840 Stunden lang ozonisiertes Wasser mit einer Ozonkonzentration von ca. 100 ppb geleitet. Die Auswertung erfolgte bisher gravimetrisch und anhand einer Oberflächenrauheitsmessung. 					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

a) Ozonisierungsmaßnahmen:

Zwei Ozonverteilungstests zeigten, dass das Kühlsystem bei gewissen Vorlauftemperaturen und angepassten Stromvorgaben am Generator in einem Sanierungszustand gehalten werden kann bzw. dass die Keimzahlen auch signifikant gesenkt werden können. Zudem erwiesen sich die Schnelltests der Firma MERCK (Bebrütungsschnelltest) und der Firma Machery+Nagel (ATP-Test) als geeignet für die Überwachung eines solchen Kühlturmsystems.

b) Enthärtungsfunktion

Durch die Anlagerung der Härtebildner des Wassers ist es möglich, die Calcium- und Magnesiumcarbonate in der Nähe der Anodenseite der Elektrode zu agglomerisieren und somit auszufällen. Durch einen nachgeschalteten Filter konnten diese Agglomerate zurückgehalten werden und so teilweise daran gehindert werden, wieder in Lösung zu gehen.

Dies wurde durch drei Enthärtungsversuche mit chemischen Untersuchungen an der TU München/Weihenstephan unterstrichen. In Bezug auf die Härtebildner wurde jeweils eine signifikante stündliche Abnahme festgestellt, die nur durch die Wirkung der Elektrode verursacht worden sein kann. Auch bei relativ niedrigen Stromvorgaben war der gleiche Ausfällungseffekt zu beobachten.

c) Materialtests

In einem 840-stündigen Materialtest wurde die Beständigkeit gängiger Materialien überprüft. Für Kupfer, PP-H, PVC-U als Rohmaterialien und für PTFE, FFKM, EPDM und Naturkautschuk ergab sich jeweils mindestens eine ausreichende Materialbeständigkeit bei einer Dauerozonisierung. Unbehandelter Stahl, Stahl verzinkt und PE wurden als höchstens bedingt oder nur kurzfristig einsetzbar eingestuft.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Nach der Vorstellung des ESAZON®-Systems für Brauchwasser auf der Brau/Beviale in Nürnberg im November 2006 sind nach der Beendigung des Projektes Kühlturmozonisierung ein **Brauwelt-Bericht** und ein Vortrag auf dem **Wasserseminar** „Herausforderungen an die Wasseraufbereitung und Wasserbereitstellung in der Brau- und Lebensmittelindustrie“ am 20./21. September 2007 in Freising/Weihenstephan geplant.

Fazit

- **Die Sanitisierung von Kühlwasser mittels ESAZON®-System ist grundlegend möglich und der Biozideinsatz kann verringert bzw. vermieden werden**
- **Die Enthärtungsfunktion des Elektrodenstacks ist zwar nachgewiesen worden, es sind hier weitere Versuche dieser Art notwendig, um die Quantität der Enthärtung und die Qualität des ausfallenden Kalkes genauer bestimmen zu können**
- **Ergebnisse Materialtest s. Ergebnisse und Diskussion**
- **Die Enthärtungsfunktion und die Ozonisierungsmaßnahmen sind gegenläufig, gute Ozonisierungserfolge schließen eine ausreichende Enthärtung aus, ebenso umgekehrt.**
- Dementsprechend sollte bei folgenden Projekten berücksichtigt werden:
 - Die Enthärtungsfunktion ist nur definiert über die Elektrodenfläche und einen Mindeststrom. Die Elektrolytmembran ist hierfür nicht notwendig
 - Die Elektrolytmembran führt bei der Enthärtung zu höherem Verschleiß.
 - Eine Ozonisierung auf Basis ESAZON®-System bei vorenthärtetem Wasser problemlos einsetzbar ist. (keine Beeinflussung der Ozonproduktion durch Wasserinhaltsstoffe).

Abkürzungsverzeichnis

In der Reihenfolge ihres Auftretens:

pm	Pikometer = 10^{-12} m
°C	Grad Celsius
mbar	Millibar = 10^{-3} bar
ppm	„parts per million“, 10^{-6}
ppb	„parts per billion“, 10^{-9}
ATM	Atmosphäre, alte Einheit für den Druck
kJ	Kilojoule
K	Kelvin
mg/l	Milligramm pro Liter (äquivalent zu Gramm pro Kubikmeter)
sh.	siehe
PTFE	Polytetrafluorethylen (Handelsname: Teflon)
1.4404	Beispiel einer Güteklasse von Edelstahl
DPD	N,N-diethyl-p-phenylendiamin
°d	Grad deutscher Härte
nm	Nanometer (Einheit der Wellenlänge)
ng/l	Nanogramm pro Liter
bzw.	beziehungsweise
g/l	Gramm pro Liter
µg/l	Mikrogramm pro Liter
pg/l	Pikogramm pro Liter (10^{-12} g/l)
konz.	konzentriert
mol/m ³	mol pro Kubikmeter
KH	Carbonathärte
mmol/l	Millimol pro Liter
rpm	„rounds per minute“, Umdrehungen pro Minute
m ³ /h	Kubikmeter pro Stunde (Einheit des Volumenstroms)
m	Meter
PN16	Nenndruck von 16 bar
kPa	Kilopascal
KT	Kühlturm
T	Temperatur
t	Zeit

Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere (Einheit der Stromstärke I)
V	Volt (Einheit der Spannung U)
ct./kWh.	Cent pro Kilowattstunde
W	Watt
CIP	„cleaning in place“
µm	Mikrometer = 10^{-6} m
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
cm ²	Quadratcentimeter

Gliederung

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1.Charakterisierung, Erzeugung und Zerfall von Ozon	3
2.2.Funktionsweise eines Kühlturms	9
2.3.Mikrobiologische Wirkung von Ozon	10
2.4.Allgemeine Wasserchemie und Elektrolyse von Wasserinhaltsstoffen	11
2.5.Wirkung des Ozons auf Materialien und Anlagenbauteile	12
3. Materialien und Methoden	14
3.1.Die Ozonelektrode mit Gehäuse	14
3.2.Analytik	17
3.2.1.Ozonmessung mit der SWAN-Methode und Grundlagen der Spektralphotometrie	17
3.2.2.Ozonmessung mit dem Macherey-Nagel-Testkit	18
3.2.3.Ozonmessung mit der Indigocarminmethode	19
3.2.4.Macherey-Nagel-Testkits zur Wasserqualitätsanalyse	20
3.2.5.Wasserqualitätsanalyse an der TUM	21
3.2.6.MERCK-Testkit zur Bestimmung der Gesamtkeimzahl	22
3.2.7.Macherey-Nagel-ATP-Biolumineszenzmessung zur Bestimmung von Oberflächen- und Umlaufwasserverschmutzungsgrad	22
3.2.8.Oberflächenrauheitsmessung	23
3.3.Berechnungen für die Anlageneinstellung	24
3.4.Statistische Absicherung der Messwerte	26
3.5.Die Versuchsanlage	26
3.5.1. Allgemeine Beschreibung	27
3.5.2. Aufbau und Durchführung der Ozonisierung-/Enthärtungsversuche	30
3.5.3. Aufbau und Durchführung des Materialtests	32
4. Ergebnisse	34
4.1.der Ozonisierungsmaßnahmen	34
4.2.der zu beweisenden Enthärtungsfunktion	47
4.3.des Materialtests	55
5. Diskussion der Ergebnisse	65
6. Fazit und Zusammenfassung	69
Literaturverzeichnis	70

1. Einleitung

Schon lange wird Ozon in vielfältigen Industriezweigen eingesetzt, sei es in der Schwimmbadtechnik zur Inaktivierung von Krankheitserregern und anderer störender Organik oder im Bereich der Zellstoff-, Textil- und Kunststoffindustrie zum Bleichen und Konditionieren, sei es zur Desinfektion von Lebensmitteln oder zur Enteisung, Entmanganung und sterilen Abfüllung in der Mineralwasser- und Brauindustrie. Nicht zuletzt hält das Ozon in der Stratosphäre die für das irdische Leben gefährliche ultraviolette Strahlung fern. Aber die Verwendungsmöglichkeiten des Ozons sind noch lange nicht ausgeschöpft. ^[1,2]

Derzeit sind in allen Industriebereichen offene Gegenstromkühltürme im Einsatz. Insbesondere sind hier Geothermiekraftwerke, betriebseigene Kleinkraftwerke sowie Kühltürme in Lebensmittel- und Chemieunternehmen zu nennen. Diese Kühltürme werden nach derzeitigem Stand der Technik hauptsächlich per Biozideinsatz sanitisiert und die hohe Konzentration an Härtebildnern über Stabilisatoren daran gehindert, auszufallen und sich im System als Kalk abzulagern. ^[2,3]

Der Nachteil dieses Chemikalieneinsatzes liegt erstens in der Chemieindustrie, da die Herstellung von Bioziden mit einem großen Gesundheitsrisiko für das Personal verbunden ist, zweitens natürlich das Bedienpersonal der jeweiligen Dosierstationen im Betrieb von der gesundheitsschädigenden Wirkung dieser Chemikalien betroffen ist. Als dritter und letzter Punkt tritt nun der ökologische Aspekt in den Vordergrund, da die von einem Kühlturm ausgehende Abwasserbelastung sehr hoch ist und durch den Einsatz von chemischen Mitteln nochmals in die Höhe getrieben wird. So entsteht nicht nur eine große Belastung für die Umwelt, sondern auch ein erheblicher monetärer Aufwand für den für die Abwasserentsorgung zuständigen Betrieb. ^[4]

Durch den Versuchsaufbau sollten folgende Gesichtspunkte einer Elektrolyse im Wasser mittels einer diamantbeschichteten Plattenelektrode auf Basis des ESAZON[®]-Systems durchleuchtet werden:

- a) Reduzierung der mikrobiologischen Belastung im Kühlkreislauf durch den Einsatz von Ozon als Oxidationsmittel auf Basis des ESAZON[®]-Systems, wobei das Ozon „in situ“ über einen Diamant-Elektrodenstack direkt im Wasserkreislauf erzeugt wird.
→ Ersatz von Bioziden zu 100%

- b) Reduzierung der Härtebildner im Kühlwasserkreislauf durch den eingesetzten Elektrodenstack. Dies soll durch die Anlagerung von Härtebildnern an der Kathodenseite des Elektrodenstacks durchgeführt werden.
→ Reduzierung, eventuell Wegfall der Chemikalien zur Härtestabilisierung.
- c) Prüfung von eventuellen Schädigungen an diversen Materialien durch Ozoneinwirkung. Geprüft werden übliche, in Kühlkreisläufen eingesetzte Materialien, für welche keine eindeutigen Informationen zur Ozonbeständigkeit vorliegen.
- d) Betrachtung der Wirtschaftlichkeit eines Einsatzes von Ozon als Ersatz zu Bioziden als Desinfektionsmittel.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Charakterisierung, Erzeugung und Zerfall von Ozon

- Charakterisierung

Als Entdecker des Ozons gilt der Physiker und Chemiker Christian Friedrich Schönbein, der um 1840 den bei der Wasserelektrolyse im Anodenraum entstehenden Geruch für identisch hielt mit den bei elektrischen Entladungen beobachteten und schrieb ihn einem elementaren gasförmigen Stoff zu, den er OZON (griechisch = riechen) nannte. Weitergehend konnte er den unbekanntem Stoff auch im Regenwasser nachweisen, das bei Gewittern niederströmte. Ozon ist die allotrope Form von Disauerstoff O_2 und bei Zimmertemperatur ein instabiles, blaues, diamagnetisches Gas, das unterhalb von $-192,5\text{ °C}$ zu einem schwarzvioletten Feststoff erstarrt, der zu explosionsartiger Zersetzung zu O_2 neigt. ^[5]

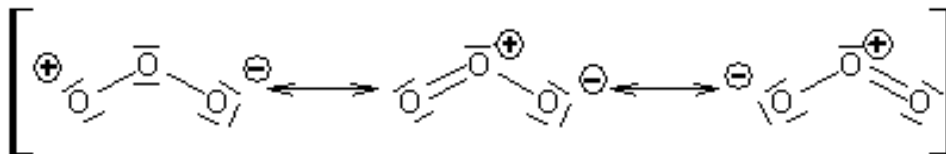


Abbildung 1 : Strukturformel von Ozon ^[6]

Das gewinkelte Molekül bleibt im Festkörper in der in Abbildung gezeigten Form erhalten, der O-O-Abstand beträgt 128 pm, der Winkel zwischen den drei Sauerstoffatomen 117 ° . Es verfügt über eine relative Molekülmasse von 47,998 und liegt bei Überschreiten des Siedepunktes von $-111,7\text{ °C}$ gasförmig mit einer Dichte von 2,144 g/l bei 0 °C und 1013 mbar vor. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 3 ppm bei 20 °C . Das in hoher Konzentration tiefblaue Gas mit durchdringendem Geruch bildet sich atmosphärisch unter der Einwirkung von atomarem Sauerstoff auf molekularen Sauerstoff, zerfällt aber leicht wieder. Durch das Auftreten atomaren Sauerstoffs ist Ozon in höheren Konzentrationen stark giftig. Mit einem elektrochemischen Potential von $E_0 = +2,07\text{ Volt}$ ist Ozon neben Fluor das stärkste bekannte Oxidationsmittel. Es oxidiert fast alle Metalle und greift die meisten anderen Stoffe an. Gasförmiges Ozon kann in Kontakt mit organischen Stoffen zu explosiven Reaktionen führen. Dies ist deswegen der Fall, da es zwar selbst unbrennbar ist, aber die Verbrennung anderer Substanzen fördert. Ozon ist ein in geringer Konzentration farbloses Gas mit einem

stechenden Geruch, dessen Schwellenwert bei der menschliche Nase im Allgemeinen bei Konzentrationen zwischen 20 bis 50 ppb liegt . Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass es über eine kritische Temperatur von $-12,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, einen kritischen Druck von 54,6 ATM und eine Wärmekapazität von $144,7\text{ kJ/mol K}$ verfügt. ^[7,8]

Die Beständigkeit des Ozons in der Gasphase nimmt wie bei allen instabilen chemischen Verbindungen mit steigenden Temperatur durch die verstärkte Brown'sche Molekularbewegung, den damit vermehrten Molekülstößen und der höheren Konzentration, die ebenfalls häufigere Molekülstöße bedingt, ab (s. Abbildung 1). Ozon zerfällt bei gemäßigten Temperaturen zum zweiatomaren Sauerstoff. Die Geschwindigkeit hängt wie erwähnt ab von Konzentration, Temperatur und eventuell vorhandenen katalytisch wirkenden Stoffen, in diesem Anwendungsfall den aufkonzentrierten Wasserinhaltsstoffen und organischen Reaktionspartnern. Bei Raumtemperatur, was etwa $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ entspricht, liegt die Halbwertszeit des Ozons in der Flüssigphase bei 20 bis 30 Minuten, wobei hier die Literaturwerte von 2 bis 40 Minuten reichen. Bei 300°C wird die Gesamtzerfallszeit wegen des thermischen Abbaus einheitlich im Sekundenbereich angesiedelt. ^[3,4,7,9]

In Punkto Wasseraufbereitung ist O_3 das stärkste zugelassene Oxidationsmittel in der Anwendung. Laut Trinkwasserverordnung darf eine maximale Ozondosis von 10 mg/l angewandt werden. Der Grenzwert nach der Aufbereitung liegt bei 0,05 mg/l. ^[10]

Im Vergleich der Desinfektionswirkung von Ozon gegenüber Chlor, dem Hauptantagonisten im Bereich der Wasseraufbereitung bezüglich Desinfizierung und Sanitisierung zeigt sich, dass eine geringere Konzentration an Ozon ausreichend ist, da es mit bedeutend höherer Geschwindigkeit wirkt als Chlor. Dazu kommt außerdem, dass keine zusätzlichen Chemikalien in das aufzubereitende Wasser eingebracht werden müssen, die die Wasserqualität bzw. das Produkt beeinträchtigen könnten. ^[3,5,11]

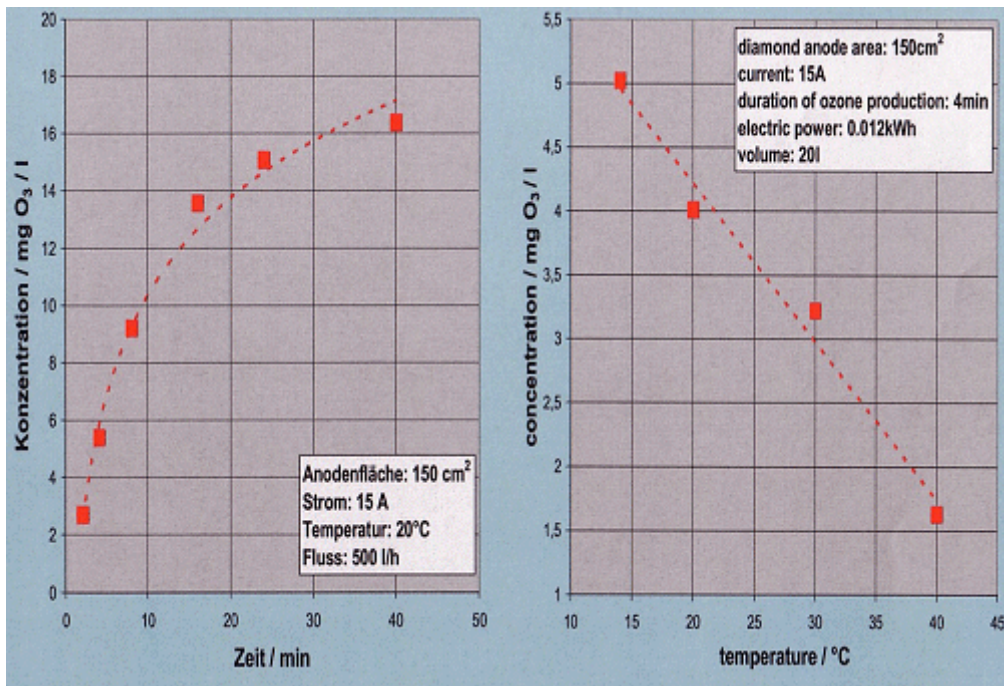
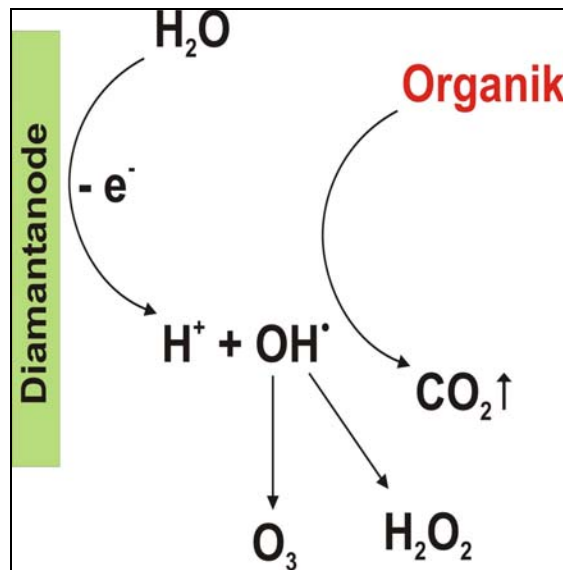


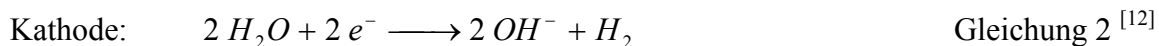
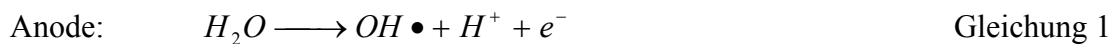
Abbildung 1: Links: Abflachender Konzentrationsanstieg bei einer Dauerozonisierung; Rechts: Linearer Abfall der Ozonkonzentration bzw. Verkürzung der Halbwertszeit bei Erhöhung der Temperatur^[9]

- Erzeugung bzw. Zerstörung von Ozon

Entgegen der Herstellung per sog. „Stiller Entladung“, bei der das Ozon aus getrockneter Luft bzw. getrocknetem Sauerstoff durch Anlegen einer hohen Spannung generiert und anschließend in Lösung gebracht wird, wird bei der ESAZON[®]-Anlage das Ozon „in situ“ produziert, d. h., dass das gasförmige Oxidationsmittel sofort aus dem Wasser hergestellt wird und somit die Vermischung mit der Lösung entfällt. Eine nachfolgende Düse hat die Aufgabe, die entstehenden Gasbläschen durch Scherkräfte in wiederum kleinere Bläschen zu verwandeln, um eine nochmalige Beschleunigung des Lösungsvorgangs zu erreichen.^[3]

Abbildung 2: Ozonentstehung an der DIACHEM®-Diamantanode ^[12]

Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, verursacht das Anlegen einer Spannung an der Diamantanode den Verlust eines Valenzelektrons des Wassermoleküls. Damit zerfällt das Molekül in eben dieses Elektron, ein Proton und ein sehr reaktives Hydroxylradikal. Die Teilvorgänge dieser Redoxreaktion sind in Gleichung 1 und 2 dargestellt.



Aus diesen beiden Gleichungen geht hervor, dass an der Kathode ebenfalls Hydroxylionen und Wasserstoff entsteht. Die Wasserstoffmoleküle sind meist der Grund für eine Versprödung des Niobs und der Elektrolytmembran, weshalb immer gewährleistet sein sollte, dass der entstehende Wasserstoff durch eine genügend hohe Strömungsgeschwindigkeit abtransportiert wird. Im Bereich von über 1,5 m/s, was bei einer wirtschaftlichen Industrieanwendung mindestens vorliegt, kann aber davon ausgegangen werden, dass dies der Fall ist. ^[12]

Diese elektrochemischen Vorgänge geschehen fast ausnahmslos in den spitzwinkligen Ecken der Niobrauten, da dort der größte Stromdurchfluss vorherrscht (s. Abbildung 9).

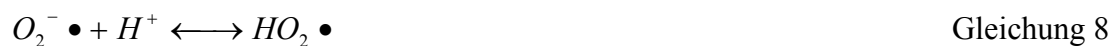
Das Zusammentreffen zweier Hydroxylradikale lässt Wasserstoffperoxid entstehen, bei der Entstehung von Ozon bedarf es dem Zusammentreffen von drei Hydroxylradikalen (Gleichung 3) oder eines Hydroxylradikals mit im Wasser gelösten molekularem Sauerstoff (Gleichung 4).



Die Zerstörung des Ozons kann vielfältige Gründe haben. Zum Einen ist hier der natürliche Abbau des Oxidationsmittel aufzuführen, das wegen seiner instabilen Elektronenkonfiguration nach einer gewissen Zeit wieder zum elementaren, zweiatomigen Sauerstoff zerfällt, woraus auch die Halbwertszeit des Ozons resultiert.



Diese vereinfachende Gleichung geht aus einem Reaktionsmechanismus hervor, das durch das Zusammentreffen von Ozonmolekülen mit Hydroxylradikalen ausgelöst wird (s. Gleichung 6), was eine nachfolgend illustrierte Kettenreaktion zur Folge hat.



Das entstandene Superoxid-Ion-Radikal $\text{O}_2^- \bullet$ und das Hydroxyperoxid-Radikal $\text{HO}_2 \bullet$ stehen miteinander im Säure-Base-Gleichgewicht (s. Gleichung 8) und sind der Ausgangspunkt für eine Kettenreaktion, die besonders in Reinstwässern entscheidend, aber dennoch in Wässern aller Qualität bedeutend ist (s. Gleichungen 9 - 11). Dabei reagiert zunächst das Superoxid-Ion-Radikal mit Ozon unter Bildung des Ozonid-Radikal-Ions $\text{O}_3^- \bullet$, das mit einem Proton zur Bildung eines OH-Radikals führt. Die Gleichungen 12 und 13 zeigen dann auf, wie das Ozon unter wiederholter Bildung eines Hydroxyperoxid-Radikals, was den

Kreis zu den Gleichungen 7 und 8 schließt, und Sauerstoff abgebaut wird. Es lässt sich an dieser Stelle sehr gut erkennen, dass auf dem Zerfallsweg des Ozons diverse Radikale entstehen, deren oxidative Wirkung unumstritten ist. Demnach ist es wahrscheinlich nicht möglich, das Oxidationspotential in einem ozonisierten Fluid rein dem Ozon selbst zuzuschreiben (s. auch Punkt 2.3.).^[11]

Als zweiter Grund für den wirklichen Abbau von Ozonmolekülen steht noch die Reaktion mit Mikroorganismen nach Criegee zu Buche, die im Punkt 2.3. noch genauer dargestellt wird.

Im Gegensatz dazu können Gründe für einen Minderbefund an Ozon die Migration in Werkstoffe oder ein Ausgasen der Moleküle aus der Lösung an offenen Stellen im System sein.

2.2. Funktionsweise eines Kühlturms

Der eingesetzte Kühlturm der Firma Axima ist mit einem Ventilator ausgestattet, welcher eine gezielte Luftströmung innerhalb des Turms erzeugt. Üblicherweise wird die Luft über am unteren Ende angebrachte Lüftungsschlitze aus der Umgebung angesaugt und an der oben liegenden Öffnung ausgeblasen. ^[13]

Im Kühlturm ist ein Wasserreservoir integriert, aus welchem der Sekundärkühlkreislauf gespeist wird. Dieses Kühlwasser wird mittels einer Pumpstation, über einen Wärmetauscher, zu Sprühdüsen am oberen Ende des Kühlturms gefördert und versprüht. Eine Zeichnung zur Anlage befindet sich unter Punkt 3.5.1.. ^[13]

Durch das gleichmäßige Versprühen des zu kühlenden Wassers auf die Kühlrippen und durch die zum Teil vorliegende Verdunstung wird die Wärme, welche über den Wärmetauscher eingebracht wurde, freigesetzt und der Sekundärkühlwasserkreislauf rückgekühlt. Der wegen der großen Oberfläche und, wie in unseren Breiten üblich, relativ geringen Luftfeuchtigkeit, verdunstende Teil des Wassers entzieht bei diesem Prozess dem System die Verdampfungsenthalpie, was pro kg reinen Wassers genau 2257,9 kJ entspricht. Mit einer SPS lässt sich dadurch die Temperatur des zum Wärmetauscher fließenden Volumenstrom regeln bzw. einstellen. Der eigentliche, geschlossene Primärkühlwasserkreislauf für den Produktionsprozess ist ebenfalls an den Wärmetauscher angeschlossen und gibt seine Wärme an den Sekundärkreislauf ab. Somit ist eine vollständige Trennung von Produktwasser- und Kühlwasserstrom gewährleistet. ^[13,14]

Durch diese Betriebsweise entstehen aber auch Probleme bzw. Nachteile. Zum Einen erfolgt durch die Verdunstung eines Teils des vorhandenen Sekundärkühlwassers die „Aufdickung“ dessen, d.h. die natürlichen, vorhandenen Härtebildner im Wasser werden wie alle anderen nicht flüchtigen Inhaltsstoffe angereichert. Zudem wird durch Wassertemperaturen bis zu 40°C und den ständigen Kontakt mit der Umgebungsluft das Wachstum von Mikroorganismen gefördert. ^[15]

Eine bisher übliche Gegenmaßnahme war das zyklische Verwerfen eines Teils des Umlaufwassers. Dadurch und durch die permanent vorhandene Verdunstung ist eine ebenfalls zyklische Nachspeisung erforderlich, um einen festgelegten Füllstand im Sekundärkühlwasserreservoir zu halten. Bei dieser Nachspeisung wird im Regelfall Biozid zur Abtötung der Mikroorganismen und zur Verhinderung des Algenwachstums zugegeben. Weiterhin wird dem Nachspeisewasser Schwefelsäure zudosiert, um die Härtebildner im „aufgedickten“ Wasser gelöst zu halten. Die Anwendungsmenge von Bioziden und

Schwefelsäure sollte durch den Versuchsaufbau vermindert oder der Einsatz dieser Chemikalien gar vermeidbar gemacht werden. ^[15]

Weitere Einzelheiten zum Kühlturm an sich sind im Punkt 3.5.1., die Berechnung zur Anlagenkonfiguration im Punkt 3.3. zu finden.

2.3. Mikrobiologische Wirkung von Ozon

Grundsätzlich ist auszusagen, dass die Forschung noch nicht an einem Punkt angelangt ist, an dem man genau einordnen kann, ob das Ozon wirkt oder das in der Wasserlösung zudem entstehende Hydroxylradikal. In beiden Fällen ist es aber so, dass es sich um einen elektrophilen Angriff auf die Doppelbindungen von Mikroorganismen handelt. Im Weiteren wird nur Ozon als Oxidationsmittel betrachtet, da dies auch die Aufgabenstellung war. ^[11]

Die mikrobiologische Wirkung des Ozons beruht größtenteils auf der Oxidation der Zellwände der Mikroorganismen, die dann wiederum ihre Stabilität verlieren, was die Zelle gegenüber Druck unbeständig werden lässt. Aliphatische, ungesättigte Verbindungen werden so nach Rudolf Criegee (1975) direkt vom Ozon an der Doppelbindung angegriffen, was zum Bruch der Bindung führt. Dementsprechend werden Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen, wie sie in den Doppelmembranen von Mikroorganismen oft vorkommen, grundsätzlich durch Ozon aufgespaltet. Diese stöchiometrische Reaktion des Ozons mit einer C-C-Doppelbindung wird als Ozonolyse bezeichnet (s. Abbildung 3). ^[16]

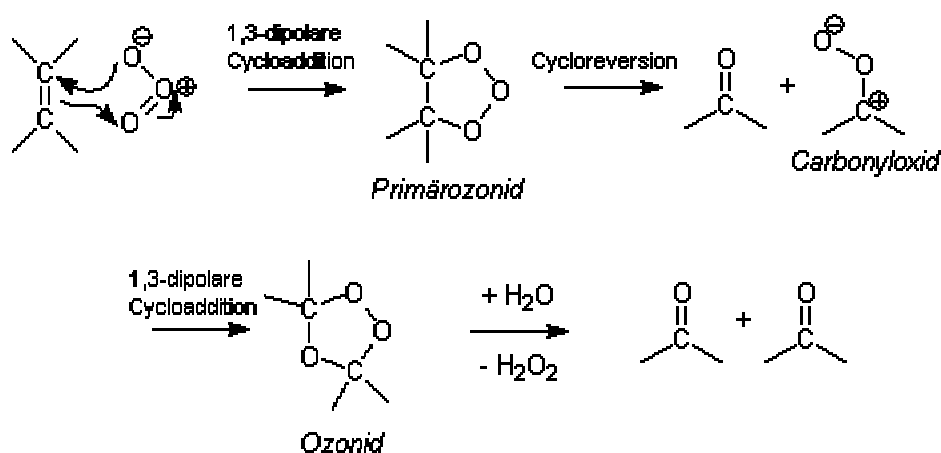


Abbildung 3: Mechanismus der Ozonolyse und der Entstehung zweier Carbonyle aus dem Sekundärozonid

Der Mechanismus lässt sich wie folgt beschreiben: Im ersten Schritt wird das Ozon über eine 1,3-dipolare Cycloaddition an das Alken addiert. Es bildet sich dabei das so genannte

Primärozonid (auch Molozonid genannt). Dieses zerfällt durch Bruch der C-C-Bindung und einer der beiden O-O-Bindungen im Ozon (Cycloreversion) in eine Carbonylverbindung und ein Carbonyloxid. Diese bilden wieder durch 1,3-dipolare Cycloaddition das so genannte Sekundärozonid. Durch unterschiedliche Aufarbeitung der Ozonolyse können unterschiedliche Produkte erhalten werden: Durch einfache Hydrolyse des Sekundärozonids bilden sich primär die beiden Carbonylverbindungen (s. Abbildung 3). Da bei einer einfachen Hydrolyse aber gleichfalls Wasserstoffperoxid gebildet wird, kann dieses die Produkte unter Umständen weiter oxidieren. ^[11]

Durch den synergistischen Effekt der oftmaligen Entstehung von Sauerstoff beim Zerfall von Ozonmolekülen werden strikte Anaerobier zusätzlich zumindest im Wachstum gehemmt, wenn nicht gar abgetötet.

2.4. Allgemeine Wasserchemie und Elektrolyse von Wasserinhaltsstoffen

Wie bereits im Vorhinein erwähnt, oxidiert Ozon jeden Stoff, dessen chemische Konstitution dies zulässt. Dementsprechend werden metallische Wasserinhaltsstoffe bis zur höchsten Oxidationsstufe oxidiert. Ebenso ergeht es den Mineralien. Es entstehen demnach durch die Ozonwirkung wiederum oxidative Substanzen, die in ihrer Wirkung einen ähnlichen Charakter wie Ozon aufweisen. Beispiele hierfür sind die Chlorat- und Bromatbildung, bei denen aber auch in Vorversuchen festgestellt wurde, dass die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung nur bei Ozondosen, die über 1000 ppb liegen, im Zusammenspiel mit einem stark chlorid- bzw. bromidhaltigen Wasser überschritten werden. Folglich ergibt sich für den Anwendungsfall nur ein sehr geringes Risiko diesbezüglich. ^[10]

Nicht nur die Wirkung des Ozons an sich oxidiert die Wasserbestandteile, in Anodennähe werden die Moleküle durch die angelegte Spannung selbst oxidiert.

Beim Einsatz von Härtestabilisatoren, die auf Basis von Phosphaten hergestellt sind, ergab sich zudem kein merklicher Anstieg des ortho-Phosphatgehalts, was darauf schließen lässt, dass hierfür die Ozonmengen zu niedrig sind. Folglich ließe sich eine Kombination von Härtestabilisatoren und einer Ozonisierung verwirklichen.

Zudem ist es anhand der Elektrolyse des Wassers möglich, die Härtebildner des Wassers durch elektrochemische Wechselwirkungen an der jeweiligen Kathodenseite des Stacks anzulagern. Durch diesen Vorgang und das spätere Abplatzen dieser Kalkagglomerate bei der Umpolung erfolgt eine sog. Vergröberung des Dispersitätsgrades, d. h., dass die Partikel in

ihrer Gesamtheit an Volumen zunehmen. Dementsprechend wird die spezifische Oberfläche der Partikel geringer, was eine erneute Lösung der Kationen im Wasser verzögern oder, bei einer nachgeschalteten Filterapparatur, zum Teil verhindern kann. ^[18]

Bei der Elektrolyse des Kühlwassers gibt es aber auch einen Nachteil, deren Grund auch die Härtebildner Calcium und Magnesium sind. Das Problem, das hierbei entsteht, ist die Anlagerung dieser Kalkverbindungen am und vor allem im Elektrodenstack. An den Stellen des größten Stromdurchflusses, also in den spitzwinkligen Ecken der Niob-Rauten (s. Abbildung 9), in denen im Übrigen auch der Hauptteil des Ozons generiert wird, sind die höchsten Mengen an Kalk zu finden. Eine Möglichkeit, dieser Entwicklung zumindest entgegenzuwirken, ist die Verwendung eines Umpolschützes, das abwechselnd beide Seiten der Platten als Kathode fungieren lässt. Bei diesem Aufbau wandern bis zur Umpolung alle Kationen wie Calcium und Magnesium zur Kathode, die eine negative Ladung aufweist und somit positive Ionen anzieht. Nach der Umpolung wird die Kathode zur Anode (positive Ladung), was wegen der Abstoßung gleichgerichteter Ladungen eine „Absprengung“ der angelagerten Härtebildner zur Folge hat. Da diese Umpolung aber dennoch nicht ausreicht, um eine Migration der Härtebildner in die Folie zu verhindern, und manche Kalkagglomerate wegen ihrer verhärteten kristallinen Struktur einfach nicht mehr „absprengbar“ sind, kommt es während der Betriebsdauer eines Elektrodenstacks üblicherweise zu einem kontinuierlichen Spannungsanstieg. Dieser resultiert aus dem steigenden Widerstand, der sich durch die Positionierung der Härtebildner auf und in der Folie ergibt. Zudem versprödet die Folie zunehmend durch die Kationeneinlagerung. ^[12]

2.5. Wirkung des Ozons auf Materialien und Anlagenbauteile

Eine der Hauptaufgaben dieser wissenschaftlichen Arbeit war es, die Materialverträglichkeiten von in der Kühlturmtechnik üblicherweise verwendeten Werkstoffen zu testen. Wie bei den Wasserinhaltsstoffen wirkt das Ozon auch bezüglich der Materialien oxidierend. Diese Oxidationen führen zum Bruch wichtiger intra- und extramolekularer Bindungen, was wiederum die Stabilität des Materials herabsetzt. Zudem kann es dazu kommen, dass entweder das Ozon oder der als Nebenprodukt entstehende Wasserstoff in den Werkstoff migriert und ihn so versprödet, d. h., dass das Gas beim Ausströmen eine sich nicht wieder schließende Lücke zwischen beispielsweise

Kohlenstoffketten hinterlässt. Durch diese Hohlräume wird die Langlebigkeit und Stabilität des eingesetzten Materials ebenso deutlich herabgesetzt.

Vor Beginn dieser Versuchsreihe war bereits bekannt, dass Edelstahl ab einer Güteklasse von 1.4401 (entsprechend V4A laut der ThyssenKrupp AG) einer dauerhaften Ozonbeaufschlagung widersteht. Als Dichtungsmaterial war bislang nur das sehr reaktionsträge Polytetrafluorethylen (besser bekannt als Teflon) über längere Ozonisierungszeiträume im Einsatz gewesen.^[19,20]

Zudem war bisher unklar, in welchem Bereich die Zehrung durch die Migration des Ozons in die Werkstoffe, v. a. bei einer Verwendung von Kunststoffen, liegt.

3. Material und Methoden

3.1. Die Ozonelektrode mit Gehäuse

Die DIACHEM[®]-Elektrode bzw. der Elektrodenstack (entspricht mehreren Elektroden als Einheit) der Condias GmbH Itzehoe bildet das Herzstück des Ozonreaktors. An ihr läuft, wie in Punkt 2.2. erwähnt, die Hydrolyse des Wassers in Protonen und OH-Radikale, die ab einer bestimmten Spannung zu Ozon weiterreagieren, ab. Außerdem werden an der Elektrode die Wasserinhaltsstoffe, deren chemische Konstitution dies zulässt, oxidiert.

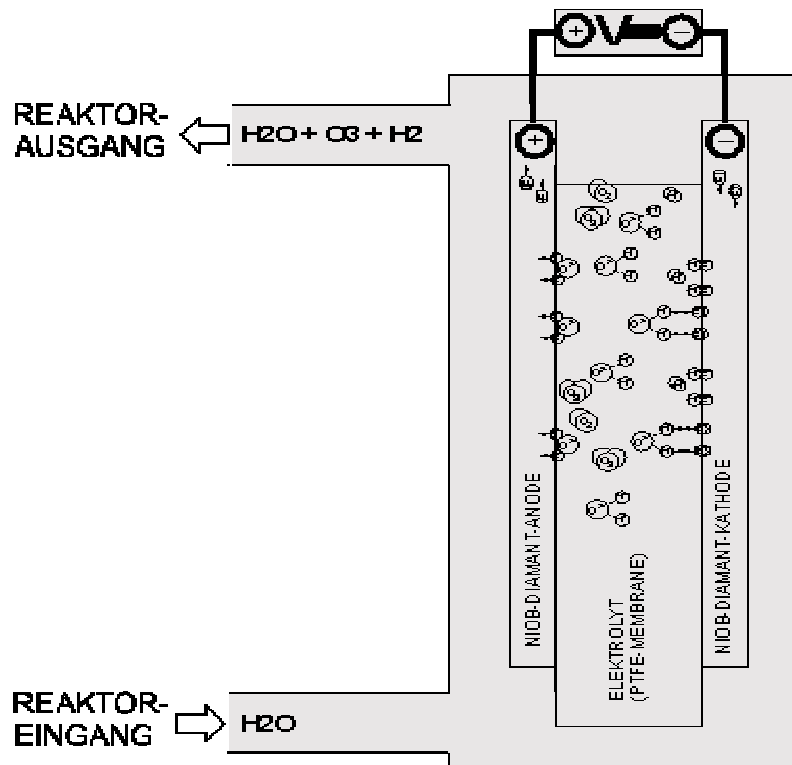
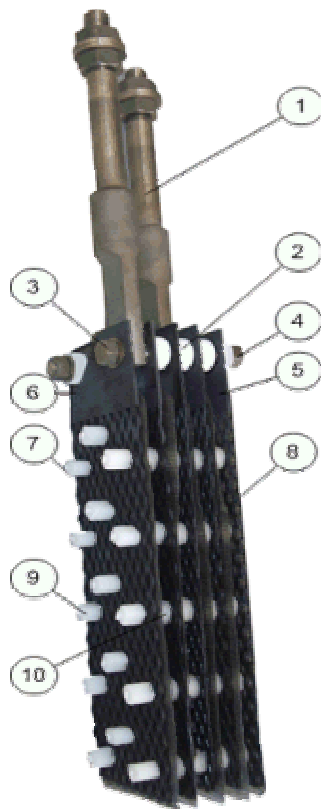


Abbildung 4: Darstellung einer einzelnen Elektrode mit Edukt- und Produktstrom ^[12]



- (1) Elektrischer Anschluss
- (2) Abstandshülsen
- (3) Verbindungsschrauben
- (4) Gegenmutter
- (5) DIACHEM[®]-Diamantanode
- (6) DIACHEM[®]-Diamantkathode
- (7) Kunststoffgewindestangen
- (8) Nafion[®]-Membran
- (9) Kunststoffgegenmutter
- (10) Abstandshülsen

Abbildung 5: Darstellung des grundlegenden Aufbaus des DIACHEM[®]-Elektrodenstacks (hier in der Ausführung mit 4 parallelen Elektroden) ^[21]

Wie in der Abbildung 5 ersichtlich ist, besteht der gezeigte Stack aus 4 parallel zueinander angeordneten Plattenelektroden, jede von ihnen mit einer Diamantanode und –kathode, zwischen denen sich die Nafion[®]-Membran, bestehend aus einer speziellen Form von PTFE, als Elektrolyt befindet. Die Anode, die zuständig für die Ozonproduktion ist, hat einen Flächeninhalt von 130 cm², was bei 4 Elektroden einer Gesamtfläche von 520 cm² entspricht. Der Nominalwert eines solchen Elektrodenstacks bzgl. der Ozonerzeugung ist mit 4 g/h bei einem maximalen Stromfluss von 80 Ah angegeben. ^[21]

Die beschriebenen Pakete sind mit Gewindestangen, Kunststoffgegenmutter und zwischen den Partitionen mit Abstandshülsen aus PTFE fixiert. Der elektrische Anschluss erfolgt über zwei Haltebolzen, die gegeneinander versetzt wieder mithilfe von Verbindungsschrauben, Abstandshülsen und Gegenmuttern, diesmal aus Metall, dem Elektrodenstack Stabilität verleihen und ihn mit Strom beliefern. Ein kompletter Ozonreaktor (s. Abbildung 6) besteht im Grunde genommen aus einem Gehäuse und einem Aseptikflansch, auf den ein Aseptikblindflansch, in dem sich die Haltebolzen des Elektrodenstacks befinden, aufgeflanscht wird. Der Stack hängt also, je nach Einbauweise des Reaktors, horizontal oder vertikal ohne Berührung mit dem Gehäuse. Ein Temperatursensor dient zur Kontrolle der

Wassertemperatur, da sich das Wasser aufgrund der Strombeaufschlagung erwärmt, was bei zu niedrigem Durchfluss zu Problemen wie Dampfschlägen und Beschädigungen an der Elektrode führen kann. Die Steuerungseinheit des Stacks verfügt aber auch über eine Mindestdurchflussoption, die ein Abschalten der Stromzufuhr bei zu geringem Durchfluss bewirkt. Zudem werden üblicherweise anlagenintern entstehende, überschüssige und nicht gelöste Gase nach dem Ozongenerator über eine Entlüftung ausgeleitet. ^[12]



Abbildung 6: Elektrodengehäuse mit Aseptikflansch und –blindflansch und versenktem Elektrodenstack (oben), Stromzufuhr über zwei Klemmen (oben), Temperatursensor (rechts) und Prozessanbindung (oben links und unten) ^[21]

Wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, handelt es sich hierbei um die vertikale Einbauvariante, neben der es noch die Möglichkeit des horizontalen Einbaus gibt, die auch beim Bau der Testanlage für die Versuche im Rahmen dieser Diplomarbeit wegen strömungsmechanischen Vorteilen den Vorzug erhielt.

Ausgelegt ist der Gesamtreaktor, bestehend aus nichtrostendem, austenitischem Edelstahl der Güteklasse 1.4404, auf einen Maximaldruck von 10 bar und eine Maximaltemperatur von 35 °C, wobei Heißwasser- und Dampfbeaufschlagung im Rahmen des Möglichen sind, jedoch von Einzelfall zu Einzelfall separat zu betrachten sind.

3.2. Analytik

3.2.1. Ozonmessung mit der SWAN-Methode und Grundlagen der Spektralphotometrie

Das Testkit der Firma SWAN Analytische Instrumente AG basiert auf der Ozondetektion anhand der sog. DPD-Methode. Ozon reagiert bei dieser Methode in schwach saurer Lösung mit N,N-diethyl-p-phenylendiamin (DPD) zu einem rotvioletten Farbstoff. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt mit einem Spektralphotometer, indem gemessen wird, wie die Anwesenheit der vorhandenen Ozon-Farbkomplexe die Intensität eines Lichtstrahls durch die Adsorption dieser Strahlung schwächt. Als Messsignal wird die Extinktion verwendet, welche linear zur Konzentration des zu messenden Stoffes und der optischen Weglänge ist. Sie ist ein Maß für die Abschwächung einer Strahlung in einem Medium und wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben: ^[22,23,24]

$$E = -\log (I/I_0) = c \cdot d \cdot \varepsilon$$

Mit:

E = Extinktion (Absorption bei einer gewissen Wellenlänge), dimensionslos

I = Intensität des transmittierten Lichts [W/m²]

I₀ = Intensität des eingestrahnten Lichts [W/m²]

c = Konzentration des absorbierenden Stoffes im Substrat [mol/l]

d = Schichtdicke des Behältnisses, gleichbedeutend mit Weglänge des Lichts in der Flüssigkeit [m]

ε = dekadischer molarer Extinktionskoeffizient bei einer gewissen Wellenlänge [l/mol] ^[24]

Dieses Gesetz ist die Grundlage für alle folgenden spektralphotometrischen Messungen. Störende adsorbierende Substanzen werden maskiert, d.h., dass ihre Reaktion mit DPD zumindest zum Teil unterbunden wird und demnach von den Störsubstanzen keine übermäßige Zufärbung der Lösung ausgeht. Im Allgemeinen handelt es sich bei dieser Methode um eine Anlehnung an die DIN 38 408.

Nach der Kalibrierung des Gerätes mit Probenwasser werden je 5 Tropfen einer Puffer- und Maskierungslösung (Oxycon 2) und einer DPD-Lösung (Oxycon DPD) vorgelegt. Beim darauffolgenden Probezug sollte darauf geachtet werden, dass das Probenahmegefäß nach

korrektem Probezug (dreimaliges Spülen, Überlaufenlassen des Behältnisses) möglichst rasch zum eigentlichen Messkit gebracht wird, um der Halbwertszeit des Ozons und damit Fehlmessungen entgegenzuwirken. Die Füllung der Messküvette erfolgt mit einer handelsüblichen 10-ml-Kunststoffspritze. Nach mindestens einer, wegen der Instabilität des Farbkomplexes aber maximal zwei Minuten Reaktionszeit kann die außen gesäuberte Küvette in das Photometer eingesetzt werden und die Extinktion gemessen werden. ^[22]

Entgegen der später folgenden statistischen Absicherung der Messergebnisse im Punkt 3.4. liegt die Ungenauigkeit der DPD-Methode im Allgemeinen und der dazugehörigen Verfahrenstechnik des Messkits (s. auch Ozonmessung mit dem Macherey-Nagel-Testkit, Punkt 3.2.2.) höher. Durch einen Vergleich mit der exakten Ozonanalytik mittels der Indigocarminmethode ergab sich durch die Voroxidation der DPD-Lösung in ihrem Plastikaufbewahrungsbehälter ein *absoluter* Fehler von ca. 20 ppb. Der Grund hierfür liegt in der Größe der Aufbewahrungsbehälter, da ein solcher Kit Vorlagen für etwa 300 Tests enthält. Mit den damit einhergehenden Verwendungszeiten erklärt sich auch die starke Sauerstoffbelastung.

Zudem ergab sich durch die leicht fehlerhafte Maskierung der ebenfalls oxidierten und damit mit dem N,N-diethyl-p-phenylendiamin in Wechselwirkung gehenden Wasserinhaltsstoffe ein zusätzlicher *relativer* Fehler von etwa 20 %. Eine Messung mit fabrikneuen Reagenzien und destilliertem Wasser bestätigte diese Annahmen. Trotz dieser Ungenauigkeit diente die Methode als schnelle und, bei bekannten Fehlerquantitäten, sichere Messmethode vor Ort.

3.2.2. Ozonmessung mit dem Macherey-Nagel-Testkit

Das Testkit der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG basiert ebenfalls auf der DPD-Methode nach DIN 38 408. Wie in Punkt 3.2.1. beschrieben bildet sich aus dem zu messenden Ozon und DPD ein Farbkomplex, durch dessen Lichtauslöschung man photometrisch auf die Ozonkonzentration zurückrechnen kann. Das Verfahrensschema unterscheidet sich dahingehend, dass das DPD-Reagenz in Pulverform in einer geschlossenen Rundküvette vorliegt, die nur zur Befüllung mit einem Startreagenz (vermutlich Pufferlösung) und zur Befüllung mit ca. 5 ml Probelösung geöffnet wird und somit eine Voroxidation fast gänzlich ausschließt. Wiederum gilt aber, dass das Probewassergefäß am Probenahmeort dreimal gespült werden und überlaufen lassen werden muss. Nach einer zweiminütigen Reaktionszeit wird die Probe im Photometer gemessen. Durch die fast nicht vorhandene Voroxidation der

DPD-Lösung fällt bei Betrachtung der statistischen Absicherung der Messwerte der bei der SWAN-Methode auftretende Absolutfehler von ca. 20 ppb weg. Trotzdem bleibt aufgrund der Anfälligkeit der DPD-Methode gegenüber oxidierten Wasserinhaltsstoffen ein relativer Fehler von etwa 20 %. Wegen des immens höheren Preise pro Test, der längeren Wartezeit aufgrund der Färbereaktion und des trotzdem relativ geringen Genauigkeitsunterschiedes im Vergleich zur SWAN-Methode fiel im Dauereinsatz nur selten die Wahl auf die Macherey-Nagel-Ozonkits. ^[21,25]

Bei allen photometrischen Konzentrationsbestimmungen kann man im Übrigen davon ausgehen, dass in der Küvette vorhandene Trübungsbestandteile die Messung drastisch beeinflussen können. In diesem Fall müsste dem Probezug eine Filtration nachgeschaltet werden. Beide Messkits verfügen aber, genau wie die Indigocarminmethode nach Hoigné, über eine hohe Toleranzschwelle gegenüber Trübungen, sodass bei den Messungen keine Gefahr der Querbeeinflussung bestand.

3.2.3. Ozonmessung mit der Indigocarminmethode

Die definierte Entfärbung des Dinatriumsalzes der Indigo-5,5'-disulfonsäure (s. Abbildung 7) mit ozonisiertem Wasser dient als Referenzmethode der beiden vorangegangenen, ungenaueren DPD-Methoden. Die Detektionsmethode lehnt sich an die DIN-ISO 8036-1 an. Indigocarmin wird hierbei durch Ozon in die farblose Isatinsulfonsäure umgewandelt und die Entfärbung bei einer Wellenlänge von 610 nm gegen eine Referenzlösung gemessen. Die Vorbereitung der Reagenzien ist für die Referenzlösung und die Messlösung gleich. 1 ml einer 1-mmolaren Indigocarmin-Stammlösung und 5 ml einer ca. 0,35-molaren Phosphorsäure werden in 100-ml-Messkolben vorgelegt und gewogen. Danach wird der Messkolben für die Referenzlösung mit voll entsalztem Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt. Die Messkolben für die Messlösung werden direkt am Probehahn mit ozonisiertem Wasser befüllt, und zwar so lange, bis gerade noch eine Blaufärbung erkennbar ist, aber maximal bis zum Eichstrich. Danach werden sie wieder gewogen, um aus der Gewichts Differenz beider Wägungen die Ozonwassermenge berechnen zu können, bevor sie ebenfalls mit voll entsalztem Wasser bis zum Eichstrich befüllt werden. Auf die Durchmischung aller Kolben folgt die Messung der Extinktion bei einer Wellenlänge von 610 nm, wobei die Referenzlösung als „Blindwert“ dient. ^[26]

Da die Entfärbung des Indigocarmin linear zur Ozonkonzentration zunimmt, kann diese nach einem Vergleich mit der Kalibriergeraden (erstellt von der Condias GmbH Itzehoe) direkt abgelesen werden. [26]

Der Fehler bei dieser Methode ist verschwindend gering, da Indigocarmin nur von Ozon oxidiert wird (und Chlor in einer Konzentration von $\gg 2$ mg/l, die praktisch kaum erreichbar ist). Damit ist der oben erwähnte *relative* Fehler annähernd 0 %. Zudem wird die Voroxidation der Stammlösung durch eine Erstellung einer Referenzlösung bei jeder Messung berücksichtigt, was den *absoluten* Fehler bei Gegenrechnung eliminiert. Beim sorgsamem Umgang mit den Reagenzien und den Glaswaren kann man also von einem vernachlässigbaren Fehler der Methode ausgehen, was Anlass zur hauptsächlichen Verwendung dieser Methode war.

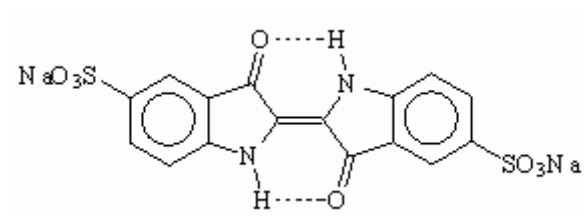


Abbildung 7: Strukturformel Natriumindigodisulfonat [27]

3.2.4. Macherey-Nagel-Testkits zur Wasserqualitätsanalyse

Zur Frisch- und Umlaufwasserkontrolle wurden außer dem Ozonkit (Punkt 3.2.2.) verschiedene Testkits der Firma Macherey-Nagel verwendet. Nachfolgend werden diese hier aufgeführt. Da der Hersteller der Messkits deren Zusammensetzung nicht preisgab, entfällt an dieser Stelle die Angabe der Industrienormen. Die Spektralphotometrie wurde im Teil Material und Methoden - Ozonmessung mit der SWAN-Methode und Grundlagen der Spektralphotometrie (Punkt 3.2.1.) - detailliert erklärt.

a) Carbonathärte

Zur Bestimmung der Carbonathärte wurde der Test 0-15 verwendet. Bei einer Wellenlänge von 436 bzw. 585 konnte ein Messbereich von 1,0 – 15,0 °d abgedeckt werden. Bei höheren Carbonathärten, insbesondere durch die Eindickung des Umlaufwassers, wurde mit destilliertem Wasser 1:4 verdünnt. [28]

b) Chlor

Der Test 0-17 mit einem maximalen Messbereich von 0,05 – 2,50 mg/l Cl_2 wurde zur Bestimmung des freien Chlors und des Gesamtchlors verwendet. Bei dieser Methode ist die Wellenlänge 540 nm. ^[28]

c) Chlorid

Mit einem Messbereich von 5 – 200 mg/l Cl^- und einer Wellenlänge von 470 nm wurde Test 0-19 zur Bestimmung des Chloridgehaltes verwendet. ^[28]

d) Eisen

Test 0-37 diente mit einem Messbereich von 0,10 – 3,00 mg/l Fe und einem Adsorptionsmaximum von 540 nm zur Bestimmung des Eisens. ^[28]

e) Gesamthärte

Dieser Testkit (0-43) ist in der Lage, 1,0 – 20,0 °d an Gesamthärte, 10 – 100 mg/l Ca^{2+} und 5 – 50 mg/l Mg^{2+} bei einer Wellenlänge von 540 nm zu detektieren. ^[28]

f) Phosphat

Test 0-76 stellte mit einem Messbereich von 0,2 – 5,0 mg/l PO_4^{3-} und einer Wellenlänge von 690 nm die Methode dar, um nach einer 30-minütigen Behandlung der vorbereiteten Küvette bei 120 °C und nachfolgender Abkühlung des Gesamtphosphat messen zu können. Ohne die Vorbehandlung war ebenso in einem Messbereich von 0,2 – 5,0 mg/l PO_4^{3-} die Detektion von ortho-Phosphat möglich. ^[28]

g) Sulfat

Die Bestimmung des Sulfats erfolgte mittels Test 0-86, dessen Messbereich bei einer Wellenlänge von 436 nm zwischen 10 – 200 mg/l SO_4^{2-} liegt. ^[28]

3.2.5. Wasserqualitätsanalyse an der TUM

Zur sicheren Bestimmung unserer Frisch- und Umlaufwasserqualität seitens der enthaltenen anorganischen Bestandteile wurde ein ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – optical

emission), eine robuste und gleichzeitig empfindliche Analysenmethode in der anorganischen Elementanalytik, an der TUM eingesetzt. Für gewöhnlich wird diese Form der Analytik zur Spurenanalyse von Schwermetallen, zur Alterbestimmung geologischer Proben oder in der Lebensmittelanalytik verwendet, sie findet aber auch in der Untersuchung von Wasserproben jeglicher Art Anklang. ^[29,30]

Bei der ICP-OES wird zunächst durch einen hochfrequenten Strom ionisiertes Argon induziert und die Probe auf 5.000-10.000 °C erhitzt. Dabei werden die Atome ionisiert und es entsteht Plasma. Anschließend werden die im Plasma generierten Ionen in Richtung des Analysators des Spektrometers beschleunigt. Dort werden die einzelnen Elemente (ohne deren Isotope) messtechnisch erfasst. ^[30]

Mit der ICP-OES werden für die meisten Elemente des Periodensystems Nachweisgrenzen im Bereich von µg/l bzw. unter µg/l erreicht. Zudem zeichnet sich die Methode bei der quantitativen Bestimmung durch einen extrem hohen linearen Bereich über bis zu neun Größenordnungen (g/l - pg/l) aus, was sie zu einer hervorragenden Analysemethode für diesen Anwendungsfall im Bereich Kühlwassertechnik macht. ^[30]

3.2.6. MERCK-Testkit zur Bestimmung der Gesamtkeimzahl

Zur Eichung des ATP-Tests (s. Punkt 3.2.7.) wurde ein KBE-Bebrütungstest der Firma MERCK verwendet. Dieser Kit besteht aus einem Nährbodenträger, der in einen Plastikbehälter geschraubt ist. Die eine Seite des Nährbodenträgers besteht aus einem TTC-Agar (Triphenyltetrazoliumchlorid) zur Gesamtkeimzahlbestimmung, die andere aus einem modifiziertem Kartoffel-Glucose-Agar Bestimmung von Hefen und Pilzen. Ausgewertet wurde jeweils nur die Gesamtkeimzahl, da die Prämisse einer Senkung dieser war und nicht die selektive Abtötung einzelner Mikroorganismenklassen. ^[31,32]

Nach dem Herausnehmen aus dem Plastikbehälters wird der Nährbodenträger ca. 10 Sekunden mit der Prüflüssigkeit in Kontakt gebracht, um ihn anzupfen. Mit einem Tuch wird die überschüssige Feuchtigkeit abgetupft, bevor der Nährboden wieder in den Behälter geschraubt wird. Anhand von Vergleichsabbildungen in der Gebrauchsanleitung kann dann nach einer 7-tägigen Bebrütungszeit bei Zimmertemperatur die Gesamtkeimzahl pro ml relativ genau abgeschätzt werden. ^[31]

3.2.7. Macherey-Nagel-ATP-Biolumineszenzmessung zur Bestimmung von Oberflächen- und Umlaufwasserverschmutzungsgrad

Diese beiden Schnelltests basieren auf dem Nachweis hygienischer Verunreinigungen auf Oberflächen bzw. Verkeimungen von Flüssigproben durch die quantitative Bestimmung von intra- und extrazellulärem Adenosintriphosphat (ATP) mittels Luciferin-Luciferase-Reaktion in einem gepufferten Medium. Das hierbei ausgestrahlte Licht wird mit Hilfe eines Luminometers gemessen und in relativen Leuchteinheiten (RLU = „relative light units“) angezeigt. Laut Hersteller sind die Testkits „geeignet zur Selbstüberwachung eines Betriebes im Rahmen des HACCP-Konzeptes (Hazard Analysis and Critical Control Points) nach der Lebensmittelhygiene-Verordnung“^[33,34,35].

Der Oberflächentest verlief in der Art, dass ein eigens hierfür konzipiertes Wattstäbchen über eine definiert lange Oberfläche gestrichen wird und die Verschmutzung mit einer Aktivierungsflüssigkeit, vermutlich einer Kombination aus Extraktions- und Biolumineszenzreagenz, aus einer am Ende des Stäbchens befindlichen Kammer in eine Küvette gespült wird. Danach kann die Biolumineszenz im Luminometer gemessen werden. Das Umlaufwasser wird direkt in die Küvette gegeben und sowohl ein Extraktions-, als auch ein Biolumineszenzreagenz zugegeben, bevor die Messung begonnen werden kann. Anwendung fand der Oberflächentest bei der Kontrolle der Verkeimung in den Lamellen und in der Tasse des Kühlturmes und im Pufferbehälter, die Kontrolle des Kreislaufwasser fand an verschiedenen Stellen im System statt (s. Ergebnisse... der Ozonisierungsmaßnahmen). Ungünstigerweise ist keine direkte Zuordnung von Gesamtkeimzahl/ml im Verhältnis zu den Leuchteinheiten möglich, aber durch den nachträglichen Abgleich mit dem MERCK-Testkit (Punkt 3.2.6.) konnte eine gute Relation gefunden werden (s. Ergebnisse... der Ozonisierungsmaßnahmen). Grundsätzlich kann man aussagen, dass ca. 0,4 Leuchteinheiten einem Keim entsprechen.^[33,34]

3.2.8. Oberflächenrauigkeitsmessung

Für die Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit der Materialstreifen vor und nach dem Materialtest wurde jeweils eine Dreifachbestimmung mit dem Perthometer M3P der Firma Perthen durchgeführt. Das Perthometer ist mikroprozessorgesteuert und arbeitet nach dem Tastschnittprinzip. Es besteht neben Strom- und Verbindungskabeln aus dem Perthometer an

sich mit der Funktion als Auswerteeinheit, einem Vorschubgerät und dem sich in diesem Vorschubgerät befindlichen Mikrotaster. Dieser wird während der Messung mit konstanter Tastgeschwindigkeit über die zu messende Oberfläche geführt. Dabei tastet eine vertikal bewegliche Tastspitze aus Diamant die Gestalt des Oberflächenprofils ab. Ein mechano-elektrischer Wandler formt die Auslenkungen der Tastspitze in elektrische Werte um und gibt sie an das Perthometer weiter. Das Vorschubgerät führt und bewegt den Mikrotaster während der Messung über die Prüfoberfläche. Das Perthometer steuert den Messablauf, führt die gesamte Messwertverarbeitung digital durch und bestätigt die erhaltenen Messwerte durch einen Ausdruck. ^[36]

Gemessen wurde hierbei der der Mittenrauhwert R_a nach DIN 4768, der den arithmetischen Mittelwert aller Beträge des Rauheitsprofils R innerhalb der Gesamtmessstrecke, in diesem Fall des jeweiligen Materialstreifens, darstellt. ^[36]

3.3. Berechnungen für die Anlageneinstellung

- Kühlturbetriebsweise:

Um wegen der Verdunstung von Umlaufwasser im Kühlturm gewährleisten zu können, dass trotz dieser sog. Eindickung (Aufkonzentrierung von Salzen im Umlaufwasser) eine annähernd gleiche Wasserqualität im System aufzufinden ist und dementsprechend ein non-abrassiver (bei zu niedrigem pH-Wert) und gleichzeitig kein ablagernder (bei zu hohem pH-Wert) Kühlturbetrieb gewährleistet ist, müssen während der Einfahrphase Berechnungen angestellt werden. Die Einstellung der Anlage anhand dieser Berechnungen sorgen dafür, dass eine zu weitgehende Eindickung durch das Absalzen (entspricht der Abfuhr von relativ salzhaltigem Wasser aus dem Kreislauf; Q_{Ab}) und die Nachspeisung (Q_Z) von einem der Absalzungs- und der Verdunstungsmenge (Q_V) entsprechendem Frischwasservolumen verhindert wird. ^[14,15]

$$Q_Z = Q_V + Q_{Ab}$$

Formel 1: Verhältnis von Nachspeisung, Absalzung und Verdunstung ^[15]

Die Auslegung eines Kühlturms basiert auf der Feststellung der Verdunstung, die abhängig von der aufzubringenden Kühlleistung und den atmosphärischen Bedingungen ist, und der Festlegung einer Eindickungszahl (EZ). Dieser Quotient aus Ablauf- und Zulaufwasserkonzentration oder näherungsweise den entsprechenden Leitfähigkeiten dient als Berechnungsgrundlage für die jeweilige Zusatzwassermenge bei einer gegebenen Verdunstungsmenge. Bei einer Eindickungszahl zwischen 2 und 4 (d. h., dass die Salzkonzentration im Umlaufwasser ist 2 – 4mal so hoch ist wie die des Nachspeisewassers) spricht man von einer wirtschaftlichen Arbeitsweise des Kühlturms. ^[15]

$$EZ = \frac{Q_Z}{Q_{Ab}} \quad \rightarrow \quad Q_Z = Q_V \cdot \frac{EZ}{EZ - 1}$$

Formeln 2 + 3: Berechnungsmöglichkeit für die Absalz- und Nachspeisemenge anhand einer festgelegten EZ ^[15]

- Halbwertszeit des Ozons

Zur Einstellung des Generators auf eine Stromvorgabe, bei der auch im Rücklauf Ozon zu erwarten ist, muss die Halbwertszeit des Ozons mitberücksichtigt werden, da die Rohrleitungslänge nicht zu vernachlässigen ist. Anhand der unten stehenden Formel lassen sich die prozentualen Endkonzentrationen errechnen.

$$C_{End} = C_0 \cdot e^{-\frac{t_{End} \cdot \ln 2}{t_{1/2}}} \quad \text{oder einfacher: } C_{End} = C_0 \cdot 2 \cdot e^{-\frac{t_{End}}{t_{1/2}}}$$

C_{End} = Ozonkonzentration nach der Zeit t_{End}

C_0 = Ausgangskonzentration

$t_{1/2}$ = Halbwertszeit des Ozons (20 Minuten bei 20 °C)

t_{End} = Zeitpunkt, für welchen die Ozonkonzentration gesucht wird

Formel 4: Halbwertszeitberechnung bei bekannter Ausgangskonzentration ^[15]

Damit ergab sich bei 20 °C folgende Tabelle:

Wegstrecke	Zeit [s]	C_{end}/C_0 [%]
Reaktor - Vorlauf	31	98,2
Reaktor - Lamelle	91	94,8
Reaktor - Becken	151	91,6
Reaktor - Rücklauf	182	90,0
Vorlauf - Lamelle	60	96,6
Vorlauf - Becken	120	93,3
Vorlauf - Rücklauf	151	91,6
Lamelle - Becken	60	96,6
Lamelle - Rücklauf	91	94,8
Becken - Rücklauf	31	98,2

Tabelle 1: Übersicht über die prozentualen Verhältnisse der Endkonzentrationen zur Anfangskonzentration bei verschiedenen Wegstrecken und 20 °C Rücklauftemperatur

Die in der Tabelle 1 vorliegenden Werte wurden als Anhaltspunkt für die zu erwartenden Ozonkonzentration bei den Verteilungstests herangezogen, um Minderbefunde quantifizieren zu können. Bei anderen Rücklauftemperaturen wurde im späteren Verlauf der Auswertung ebenfalls die Formel zur Halbwertszeitberechnung verwendet.

3.4. Statistische Absicherung der Messwerte

Um die gewonnenen Daten beurteilen zu können, sind die Analysenwerte (außer SWAN- und Macherey-Nagel-Testkits, bei denen eine eigene Zuordnung vorgenommen wurde) und die Messwerte der Sensoren und Messgeräte statistisch abgesichert. Anhand des Mittelwertes \bar{x} , der Varianz s^2 und der Standardabweichung s ist die Stichprobe durch Maßzahlen gekennzeichnet: ^[38]

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{mit } n > 1$$

$$s = \sqrt{s^2} \quad \text{mit } s^2 \geq 0$$

Formel 5, 6, 7: Berechnung des Mittelwertes, der Varianz und der Standardabweichung

In diesem Fall wird von einer Normalverteilung ausgegangen, bei der die Varianz unbekannt ist. Da der Mittelwert der Stichprobe \bar{x} eine gute Näherung für den Mittelwert der Grundgesamtheit μ ist, muss die Genauigkeit der Näherung bestimmt werden, was über das

Konfidenzintervall (= Vertrauensbereich) geschieht. Mit Hilfe der Student-t-Verteilung berechnet man das Konfidenzintervall, indem man die Anzahl der Freiheitsgrade zu $n-1$ bestimmt, mit diesem und dem Stichprobenumfang n die Konfidenzzahl γ aus der Tabelle abliest und somit die dazugehörige Zahl t bekommt. Bei diesem Versuch wurde mit einer Konfidenzzahl von 97,5 % gearbeitet. Da eine 5 %ige Signifikanz angestrebt wurde, ergibt sich sowohl in positiver, als auch in negativer Richtung eine Abweichung von 2,5 %. Bei Berechnung ergibt sich für das Konfidenzintervall: ^[38]

$$\bar{x} - \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}}$$

Formel 8: Berechnung des Konfidenzintervalls

3.5. Der Versuchsaufbau

3.5.1. Allgemeine Beschreibung der Versuchsanlage

Die Pilotanlage zur Kühlwassersanitisierung mittels des ESAZON[®]-Verfahrens war grundlegend wie in Zeichnung 1 aufgebaut. Die zwei unterschiedlichen Versuchsaufbauten einerseits bei den Ozonisierungs- und Enthärtungsversuchen und andererseits bei den Materialtests werden in den folgenden Gliederungspunkten noch genauer erklärt.

Im Folgenden sollen nun alle Anlagenbauteile außer der DIACHEM[®]-Elektrode samt Gehäuse (s. Punkt 3.1.) in Kurzform dargestellt werden. Zudem werden bei den wichtigsten Bauteilen auch noch Spezifikationen aufgeführt.

a) Kühlturm

Die grundlegende Funktionsweise eines Kühlturms ist im Theorieteil bereits erklärt worden. In dieser Versuchsreihe wurde ein mechanisch belüfteter Serienkühlturm verwendet, der nach dem Gegenstromprinzip arbeitet. Der Kühlturmhersteller Axima, dessen Vollkunststoffkühlturm EWK 036/06 im Einsatz war, gibt folgende Richtwerte für die chemische Beschaffenheit von dem in ihrem Kühlkreislauf befindlichen Kühlwasser an: ^[14,15]

Kriterium	Einheit	
Aussehen		Klar und ohne Bodensatz
Farbe		farblos
Geruch		kein Geruch feststellbar
pH-Wert bei 20 °C		7,5 - 8,5
elektrische Leitfähigkeit bei 20 °C		< 2200
konz. Erdalkalien (Ca ²⁺ /Mg ²⁺)	mol/m ³	< 10,7
Gesamthärte	°dH	< 60
Säurekapazität bis pH 4,3 mol/m ³ bei Einsatz von Härtestabilisatoren (K _s 4,3)	mmol/l	< 7
Karbonathärte °d bei Einsatz von Härtestabilisatoren	°KH	< 20
Säurekapazität bis pH 4,3 mol/m ³ ohne Einsatz von Härtestabilisatoren (K _s 4,3)	mmol/l	< 1,4
Karbonathärte °d ohne Einsatz von Härtestabilisatoren	°KH	< 4
Chlorid (Cl ⁻)	mg/l	< 200
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	mg/l	< 300
Kolonie bildende Einheiten (KBE)	1/ml	< 10000
Legionellen	1/ml	< 10

Tabelle 2: Auszug aus der VDI 3803; Grenzwerte für Umlaufwasser im Kühlturbetrieb^[14]

Soweit es möglich war, wurden diese Grenzwerte bei den Versuchen auch eingehalten. Bei den mikrobiologischen Grenzwerten handelt es sich nur um Richtwerte, um a) den Wärmeüberganskoeffizienten am Wärmetauscher durch z. B. Algenbewuchs nicht zu sehr zu senken und b) das Personal am Kühlturm vor etwaigen Erkrankungen, die unter anderem durch Legionellen ausgelöst werden, zu schützen.

b) Pumpe

Zur Druckerhöhung des Kreislaufwasser wurde eine vom Innenleben her komplett aus Edelstahl 1.4401 gefertigte Hochdruck-Kreiselpumpe Typ CRN 10-4 der Firma Grundfos-Hilge verwendet.^[38]

Medientemperatur [K]	253,15 bis 393,15
Drehzahl [rpm]	2896
Nennförderstrom [m ³ /h]	10
Nennförderhöhe [m]	31,9
Nenndruck	PN16

Tabelle 3: Leistungsdaten der CRN 10-4^[38]

c) Wärmetauscher

Als Schnittstelle zwischen Prozesswasser- und Kühlwasserkreislauf war ein Plattenwärmeübertrager der Firma Alfa-Laval in der Ausführung Edelstahl 1.4401 im Einsatz. Mit 40 integrierten Platten ist dieser Wärmetauscher auf eine Wärmeleistung von 86,7 kW ausgelegt. ^[39]

	Warme Seite	Kalte Seite
Medium:	Wasser	Wasser
Eintrittstemperatur [°C]	55	25
Austrittstemperatur [°C]	30	40
Volumenstrom [m ³ /h]	3,04	5
Druckverlust [kPa]	22,7	57,6

Tabelle 4: Leistungsdaten Plattenwärmeübertrager AN52-40H ^[39]

d) Entlüftung

Über diese Einheit wurde sichergestellt, dass überschüssige Gase, sei es Wasserstoff oder ungelöstes Ozon im System ansammeln und zu etwaigen Schäden führen. Die Entlüftungsöffnung ist auf der Anlagenskizze nicht eingezeichnet; sie befand sich kurz nach dem Ozonreaktor und war als rechtwinklig gebogenes Rohr ausgeführt.

e) Sensoren

Zur Überwachung der Versuchsparameter wurden diverse Sensoren verschiedener Firmen verwendet. Hier wären insbesondere Drucksensoren, deren Funktionsweise auf einer metallischen Messmembran basiert, Temperatursensoren, die nach dem Bimetallverfahren funktionieren und Strömungswächter, die den Volumenstrom entweder durch ein Flügelrad oder durch die entstehende Induktion messen, zu nennen.

f) Gleichstromquelle und Umpolschütz

Zur Verwendung der DIACHEM[®]-Elektrode ist Gleichstrom notwendig. Hierfür wurde eine Gleichstromquelle verwendet, die in einem Bereich von 1 – 80 Ampere Strom mit einer Spannung von bis zu 50 Volt erzeugen kann. Zudem wurde ein Umpolschütz installiert,

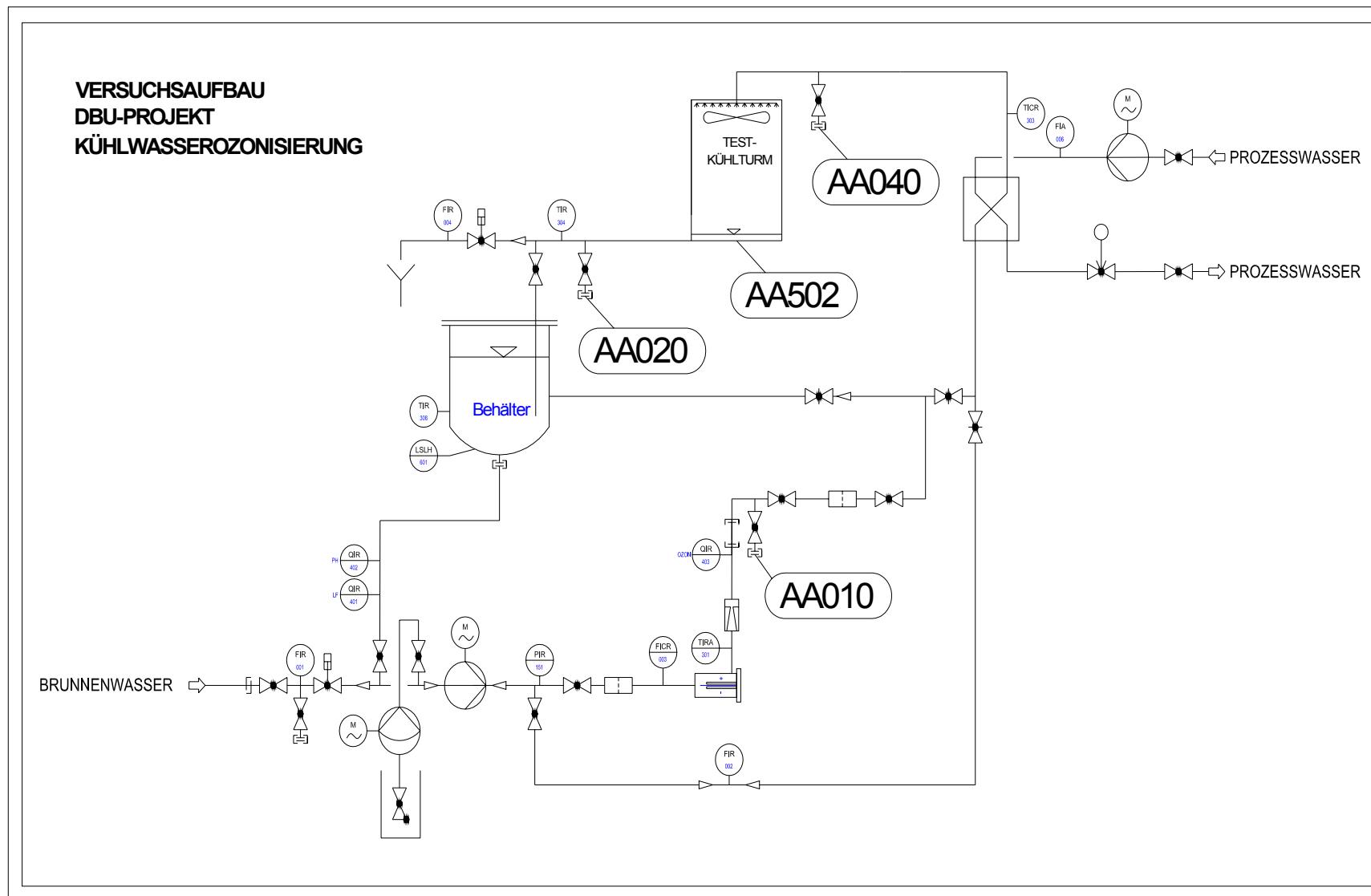
dessen Aufgabe die Umpolung des Stacks war, da dieser sonst zu sehr unter den Anlagerungen der Härtebildner gelitten hätte.^[12]

g) SPS und Visualisierungseinheit

Dank einer SPS in Kombination mit einer Visualisierungseinheit war es in allen Versuchsabschnitten möglich, die Sensorenanzeigen gesammelt an einem Ort einzusehen, die Gesamtanlage anhand von pneumatischen Ventilen zu steuern bzw. in einem Automatikmodus zu betreiben und die erhaltenen Daten automatisch zu archivieren. Als Grundgerüst für die SPS diente das WINCC[®] von Siemens.

h) Verrohrung, Pufferbehälter und verwendete Materialien

Sämtliche Verrohrungen stammten wie auch der Pufferbehälter aus der Lebensmittelindustrie und waren aus Edelstahl 1.4401 gefertigt worden. Die Verschraubungen und Rohrverbindungen waren ebenfalls aus dem Lebensmittelsektor, hauptsächlich kam die Milchrohrverschraubung zum Einsatz.



Zeichnung 1: Anlagenschema der Südstärkeestanlage

3.5.2. Aufbau und Durchführung der Ozonisierungs-/Enthärtungsversuche

Bei den Versuchsreihen in Bezug auf die Ozonisierung und Enthärtung war der Aufbau der Anlage wie in Zeichnung 1 (s. oben).

Die diskontinuierlichen Nachspeisungen erfolgten über das Ventil neben dem Schriftzug „Brunnenwasser“ und vermischten sich mit dem Kreislaufwasser, das vom Pufferbehälter in Richtung Ozonelektrode floss. Nach der Ozonisierung wurde das Kreislaufwasser über den Plattenwärmeübertrager geleitet, in dem es sich auf bis zu 32 °C erwärmte. Mit der jeweils eingestellten Vorlauftemperatur gelangte das Wasser nun in den Kühlturm. Nach der Abkühlung darin führte der Weg wieder zurück in den Pufferbehälter. Die Absalzungen erfolgten ebenso diskontinuierlich über ein nach dem Kühlturm angeordnetes Ventil, das bei einer Absalzung automatisch geöffnet wurde. Im geschlossenen Zustand konnte das Kreislaufwasser nur in Richtung des Pufferbehälters weiterfließen.

Die Probenahmestellen, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit auftauchen werden, sind:

AA010 → „hinter dem Reaktor“

AA040 → „Kühlturm-Vorlauf“

AA502 → „Kühlturm-Becken“

AA020 → „Kühlturm-Rücklauf“

3.5.3. Aufbau und Durchführung des Materialtests

Der Aufbau der Langzeitmaterialtests war folgendermaßen: Nach der Ozonisierung gelangte das Wasser über einen Verteiler (s. Abbildung 8) in die Materialstrecken (s. Abbildung 8). Nach den Materialstrecken folgten 6 Kunststoffkapseln (diese wurden erst nach diesem Bild installiert) mit den jeweiligen Materialproben in Form von max. 20 cm langen Quadern bzw. dünnen Blechen bei den Metallen. Die Naturkautschukdichtung befanden sich ebenso in einer dieser Kunststoffkapseln. Um eine Veränderung des Ozongehaltes im Kreislaufwasser und eine eventuelle Beeinflussung der Testmaterialien durch schon herausgelöste Materialbestandteile zu umgehen, wurde das verwendete Wasser über Abwasserschläuche (s. Abbildung 8) verloren gefahren.

Nach einer 840stündigen Betriebsphase, in der immer zwischen 80 und 150 ppb Ozon an der Anlage bzw. auch am Ende der Abwasserschläuche gemessen wurden, wurde der Versuch beendet und mit der Auswertung der Materialproben begonnen.

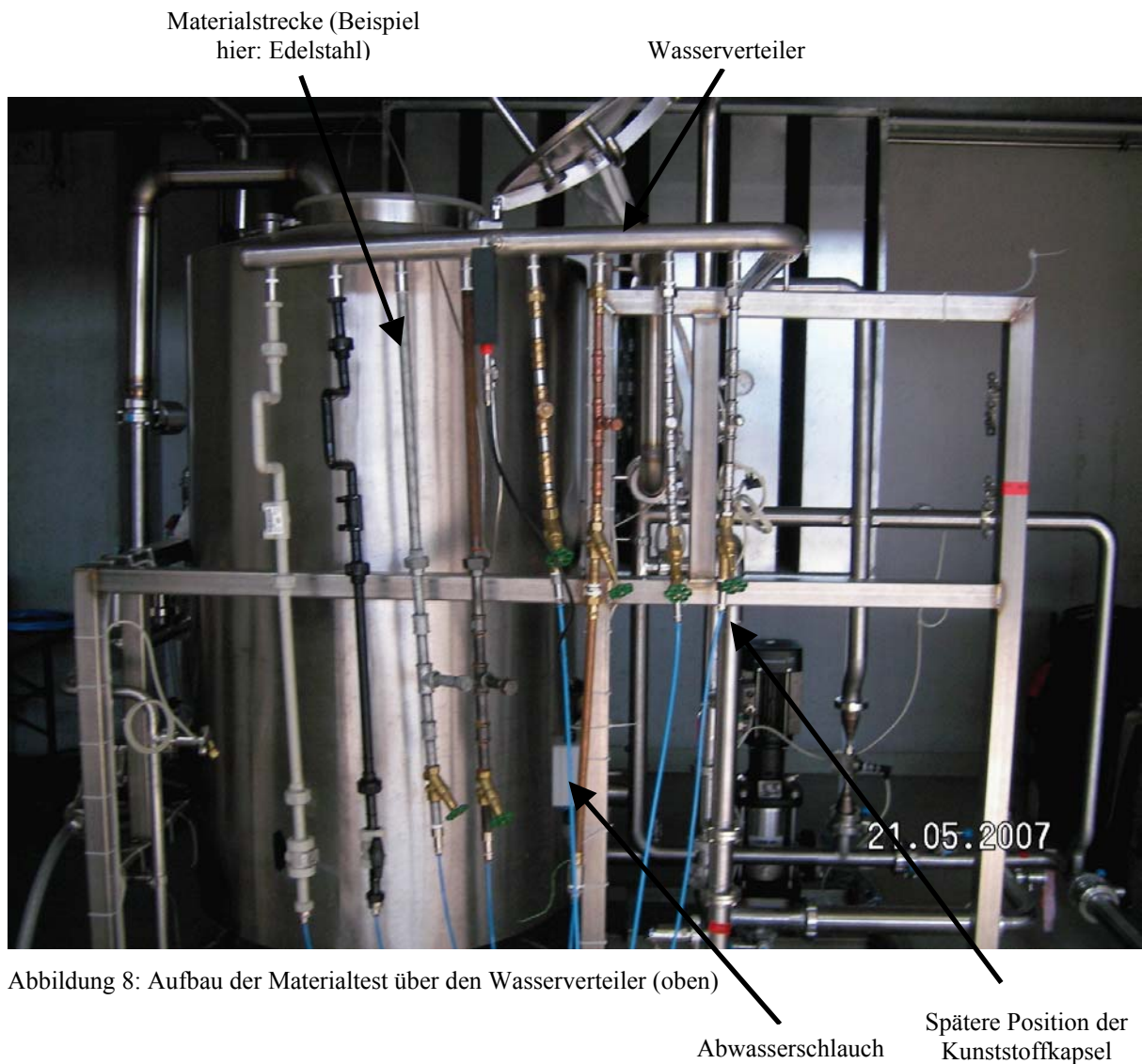


Abbildung 8: Aufbau der Materialtest über den Wasserverteiler (oben)

Abwasserschlauch

Spätere Position der
Kunststoffkapsel

4. Ergebnisse

Aufgrund der vorerst abgeschlossenen Versuche bei der Südstärke GmbH Schrobenhausen liegen nachfolgende Ergebnisse in den jeweiligen Teilbereichen vor. Alle diese Ergebnisse basieren auf den Aufzeichnungen in einem Projektordner und einer digitalen Testaufstellung und können anhand dieser Notizen nachvollzogen werden. Die Testphase war wegen der nur bis Mitte Januar 2007 gehenden Kampagne, an die unsere Warmwasserversorgung gekoppelt war, sehr begrenzt. Deswegen wurden viele Versuche nur in einfacher Ausführung durchgeführt, um so viele Grunderkenntnisse wie möglich aus diesem Projekt zu erhalten.

4.1. der Ozonisierungsmaßnahmen

Um eine ausreichende Keimfreiheit gewährleisten zu können, muss die Halbwertszeit und die durch organische Substanz oder Ausgasungsvorgänge verursachte Zehrung des erzeugten Ozons durch eine entsprechende Ozoneinbringung in der Weise kompensiert werden, dass sich im kompletten System nachweislich Ozon befindet. Hierzu wurden zwei relevante Ozonverteilungstests ähnlicher Art durchgeführt, um bei verschiedenen Stromstärken und Vorlauftemperaturen (höhere Temperaturen verursachen eine niedrigere Halbwertszeit!) günstige T-t-Kombinationen mit ausreichender Abtötungsrate herauszustellen.

Da bei den Versuchen aber die Möglichkeit einer Restverschmutzung durch mindestens einstündige Einlaufphasen mit 100 bis 150 ppb Ozon ausgeschlossen wurde, kann die Begründung für eine Fehlmenge an Ozon nur mit dem Kühlturm oder mit der dauernden Verkeimung des offenen Systems über die Luft verhaftet sein. Bei den Versuchsreihen wird an späterer Stelle erklärt, inwiefern man hier einen Faktor für die Ozonzehrung eines offenen Kühlsystems ansetzen kann.

Mit den Probenahmestellen (s. Anlagenschema Punkt 3.5.1.) „hinter dem Reaktor“ (AA010), „Kühlturmvorlauf“ (AA040), „Kühlturmbecken“ (AA502) und „Kühlturmrücklauf“ (AA020) und den Temperaturstufen 32, 28, 24 und 20 °C war in chronologischer Reihenfolge allein anhand der Konzentration des vom Kühlturm zurücklaufenden Wassers abzusehen, welche Stromstärke-Vorlauftemperatur-Kombinationen für diesen Anwendungsfall ausreichend sind und welche nicht.

- **Ozontest I**

Als erfolgreich wurde der Versuch gewertet, sobald ein Restgehalt an Ozon von ca. 50 ppb gemessen wurde. Über Vorversuche wurde versucht, Eichgeraden für die verschiedenen Messmethoden zu erhalten. Ozonmessungen wurden mit DPD-Tests der Firma Macherey+Nagel und der Firma SWAN durchgeführt. Darüber hinaus wurde die Indigocarmin-Methode angewandt.

Die Testreihe vom 01.12.06 war die erste ihrer Art. Es werden nur die Ergebnisse des SWAN-Testkits verwendet.

Test variable KT-Vorlaufzeit

Stromvorgabe 70 A

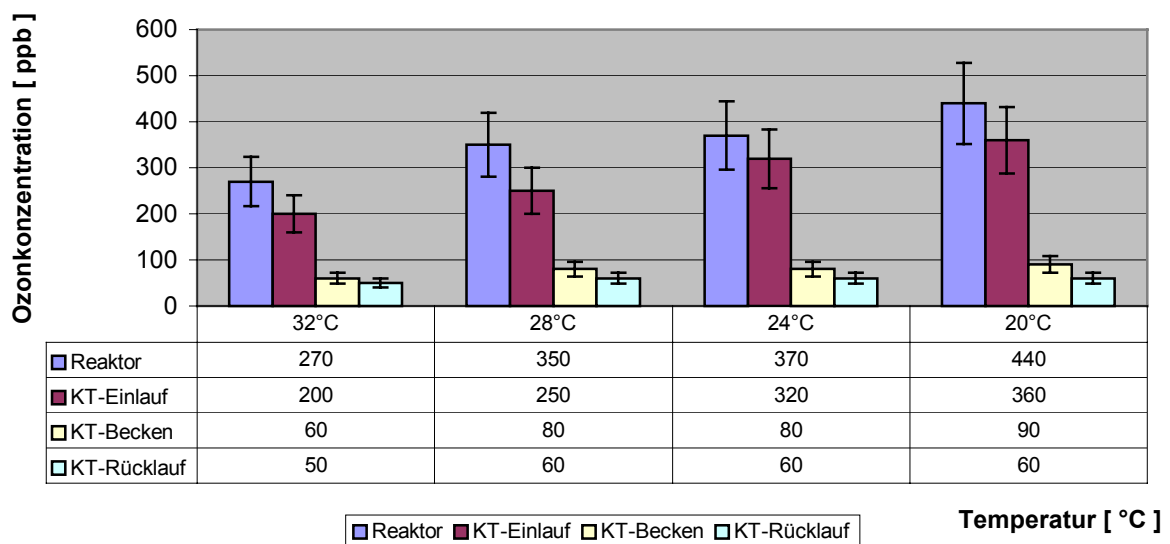


Diagramm 1: Ozonkonzentrationen an den beschriebenen Probenahmestellen bei einer Stromstärke von 70 Ampere und den vorgegebenen Vorlaufzeiten

Test variable KT-Vorlauftemperatur Stromvorgabe 35 A

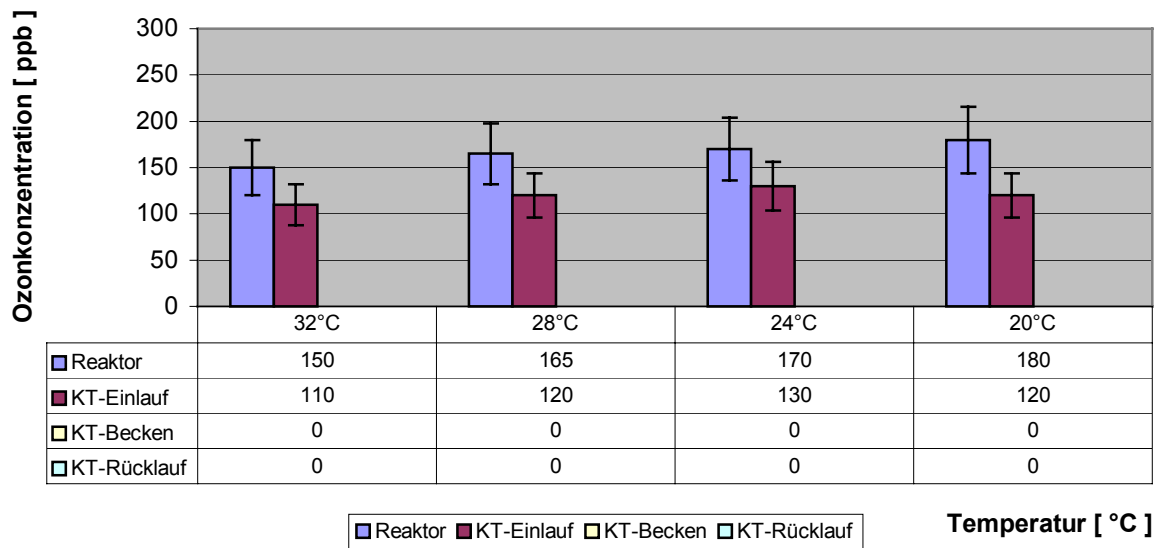


Diagramm 2: Ozonkonzentrationen an den beschriebenen Probenahmestellen bei einer Stromstärke von 35 Ampere und den vorgegebenen Vorlauftemperaturen

Die aus Diagramm 1 und 2 gewonnenen Daten aus dem Ozontest I führten zu folgenden Erkenntnissen:

- Abhängig von der Eingangskonzentration an O₃ und der Vorlauftemperatur kann das Ozon auch im Kühlturmbecken nachgewiesen werden.
- Die Ozonkonzentrationsminderung ist nicht ausschließlich über die Halbwertszeit zu erklären. Höchstwahrscheinlich gibt es eine Ozonzehrung im KT-Becken, die für den außergewöhnlich niedrigen Wert verantwortlich ist.
- Die gemessenen hohen Anfangswerte sind eventuell über Gasanteile bei der Probenahme zu erklären.

Die Ozonkonzentration im Kühlturmrücklauf ist bei 35 Ampere Stromstärke am Generator Null, d.h., die Ozonisierungsmaßnahme war nicht effektiv genug. Bei 70 Ampere hingegen wurden auch im Rücklauf mindestens die erwähnten 50 ppb detektiert, was dementsprechend einen Erfolg des Versuches darstellt. Vermutlich könnte die erforderliche Stromvorgabe bei Senkung der Vorlauftemperatur auch verringert werden, wegen des geringen Puffers zur unteren Detektionsgrenze wurde aber davon abgesehen, bis zum ultimo zu reduzieren.

→ Kühlturfaktor

Mittels der Formel für die Halbwertszeit von Ozon wurde im Punkt 3.3. berechnet, wie viel prozentual auf dem Weg vom Reaktor bis KT-Vorlauf, KT-Becken oder KT-Rücklauf verloren hätte gehen soll. Grundlage dieser Berechnung ist die Halbwertszeit des Ozons von 20 Minuten bei 20 °C Umgebungstemperatur.

Anhand dieser Daten wird jetzt für die Extremfälle der Stromvorgabe-Temperatur-Kombinationen der Unterschied der tatsächlichen zur errechneten Endkonzentration gegenübergestellt.

- 70 A → 20 °C

Wegstrecke	C_{end}/C_0 [%] errechnet	C_{end}/C_0 [%] tatsächlich	Begründung
Reaktor - Vorlauf	98,2	81,8	Verkeimung des Systems über die Luft
Reaktor - Becken	91,6	20,5	Leichtere Verflüchtigung des Ozons durch größere Oberfläche
Reaktor - Rücklauf	90,0	13,6	Verkeimung des Systems über die Luft

Tabelle 5: Gegenüberstellung der errechneten und wirklichen Endkonzentration an Ozon an den verschiedenen Messpunkten der Anlage

Aus der Tabelle 5 geht klar hervor, dass der Kühlturm mit seiner großen Oberfläche und den zum Teil ozonunbeständigen Materialien die größte Ozonzehrung verursacht. Im Fall 70 A mit 20 °C Vorlauftemperatur verursacht er **knapp 55 %** unerwarteten Ozonschwund.

- 70 A → 32 °C

Bei der Annahme, dass Ozon bei 32 °C über eine Halbwertszeit von nur noch 10 Minuten verfügt, entsteht folgende Auswertung:

Wegstrecke	C_{end}/C_0 [%] errechnet	C_{end}/C_0 [%] tatsächlich	Begründung
Reaktor - Vorlauf	96,5	74,1	Verkeimung des Systems über die Luft
Reaktor - Becken	84,0	22,2	Leichtere Verflüchtigung des Ozons durch größere Oberfläche
Reaktor - Rücklauf	81,0	18,5	Verkeimung des Systems über die Luft

Tabelle 6: Gegenüberstellung der errechneten und wirklichen Endkonzentration an Ozon an den verschiedenen Messpunkten der Anlage

Wieder ist klar der Kühlturm der Hauptfaktor bei der Ozonzehrung. Im Betriebsfall 70 A und 32 °C bleiben **knapp 40 %** Ozon unerwarteterweise im Kühlturm zurück.

- **Ozontest II**

Die wohl wichtigste Testreihe waren die Analysen vom 12.12.06. Über eine Eichgerade für die Indigocarminmessungen konnte ein Abgleich mit den Messungen anhand der SWAN-Methode erfolgen. Im Folgenden werden nur die Ergebnisse der Indigocarminmessungen dargestellt, da diese den geringsten Messfehler beinhalten sollte. Die Indigocarmin-Methode wurde wegen den im Teil Materialien und Methoden schon aufgeführten Gründen gewählt.¹ Außerdem führte der Ersatz der Einfachmessungen im ersten durch Mehrfachmessungen im zweiten Ozontest sehr zu statistisch abgesicherten Ergebnissen. Dadurch wurden Ausreißer nicht mehr in einem solchen Ausmaß berücksichtigt, welche natürlich bei Einfachmessungen sofort einen beträchtlichen Fehler aufwerfen.

¹ In der Praxis spielt der Messfehler der DPD-Methode keine Rolle, da fast alle gemessenen Oxidationsmittel (zusätzlich zu Ozon) über eine desinfizierende Wirkung verfügen.

Test variable Vorlauftemperatur Stromvorgabe 70 A

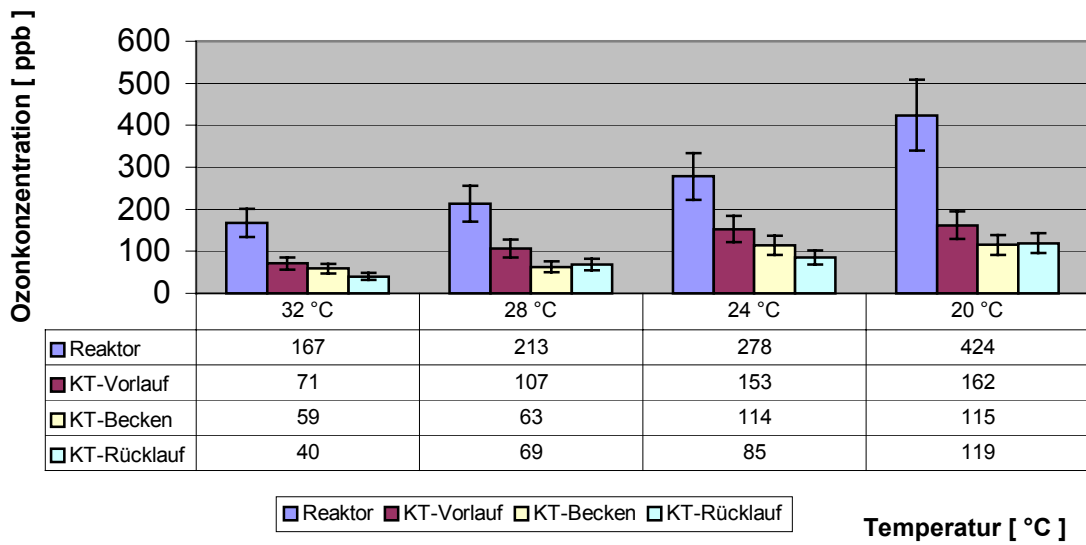


Diagramm 3: Ozonkonzentrationen an den beschriebenen Probenahmestellen bei einer Stromstärke von 70 Ampere und den vorgegebenen Vorlauftemperaturen

Test variable Vorlauftemperatur Stromvorgabe 35 A

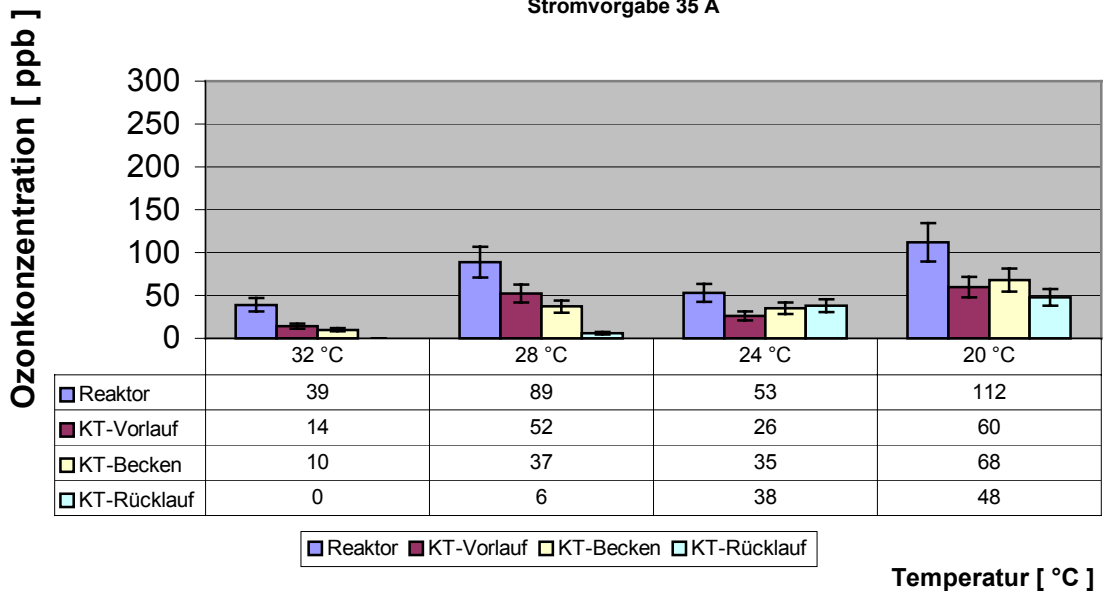


Diagramm 4: Ozonkonzentrationen an den beschriebenen Probenahmestellen bei einer Stromstärke von 35 Ampere und den vorgegebenen Vorlauftemperaturen

Wiederum ist ersichtlich, dass bei den Temperaturen 32 und 28 °C ein Strom von 35 A nicht ausreicht, um einen genügenden Ozonisierungserfolg zu erzielen. Bei den Temperaturen 24 und 20 °C hingegen detektiert die Indigocarminmethode eine Ozonkonzentration von ca. 50 ppb, was bei dieser abgesicherten Methode einem ausreichendem Wert entspricht. Diese Aussage widerspricht aber der der SWAN-Messungen aus der ersten Messreihe, bei der auch bei niedrigeren Temperaturen eine Stromvorgabe von 35 A nicht ausreichte.

→ Kühlturfaktor

- 70 A → 20 °C

Wegstrecke	C_{end}/C_0 [%] errechnet	C_{end}/C_0 [%] tatsächlich	Begründung
Reaktor - Vorlauf	98,2	38,2	Probenahmezeitpunkt falsch gewählt
Reaktor - Becken	91,6	27,1	Leichtere Verflüchtigung des Ozons durch größere Oberfläche
Reaktor - Rücklauf	90,0	28,0	Messungenauigkeit

Tabelle 6: Gegenüberstellung der errechneten und wirklichen Endkonzentration an Ozon an den verschiedenen Messpunkten der Anlage

Im Nachhinein stellt sich bei Betrachtung der Versuchsreihe heraus, dass der Probenahmezeitpunkt vielleicht der Grund für den verhältnismäßig geringen Ozonwert im Vorlauf ist. Demnach könnte eine Probenahme nahe der Umpolung zu dem verringerten Wert geführt haben. Zudem kann es aber auch sein, dass beim Befüllen der Messkolben für die Indigocarminmethode der Fehler liegt. Bei der Ozonisierung via Elektrodenstack wird trotz einer dem Stack nachgeschalteten Düse bei weitem nicht das gesamte entstehende Ozon auch in Lösung gebracht. So könnte es sein, dass gerade bei der für die Ozongenerierung besten Kombination aus Vorlauftemperatur und Stromvorgabe mitgerissene, nicht in Lösung gegangene Ozonbläschen das vorgelegte Indigocarmin entfärbten und damit den Ozonwert des Wassers nach oben trieben. Diese nicht in Lösung gegangenen Bläschen sollten aber nicht in die Bewertung einbezogen werden, da sie erstens nicht wie das im Wasser gelöste Ozon jede Stelle des Systems desinfizieren können und zweitens auch an jeder offenen Stelle ausgegast werden.

Der wohl wichtigste Faktor für diese Ozonzehrung resultiert aber wahrscheinlich aus der sofortigen Reaktion des Ozons mit den Wasserinhaltsstoffen und den aus dem Frischwasser und der Umgebungsluft stammenden Verkeimungen, was zusammen mit den vorhin erwähnten Aspekten in einer Gesamtfehlmenge an Ozon resultiert. Dabei fällt auch noch stark ins Gewicht, dass dieser Versuch mit Indigocarmin nur einmal durchgeführt wurde und somit nicht bestätigt werden konnte.

- 70 A → 32 °C

Wegstrecke	C_{end}/C_0 [%] errechnet	C_{end}/C_0 [%] tatsächlich	Begründung
Reaktor - Vorlauf	96,5	42,5	Probenahmezeitpunkt falsch gewählt
Reaktor - Becken	84,0	35,3	Leichtere Verflüchtigung des Ozons durch größere Oberfläche
Reaktor - Rücklauf	81,0	24,0	Restschmutz in der Leitung

Tabelle 7: Gegenüberstellung der errechneten und wirklichen Endkonzentration an Ozon an den verschiedenen Messpunkten der Anlage

Genau wie bei der Kombination 70 A – 20 °C ist eine auffällige Fehlmenge an Ozon auf dem Weg vom Reaktor bis zum KT-Vorlauf zu erkennen. Wiederum sind vermutlich starke Oxidationsvorgänge direkt nach der Elektrode, ein falscher Probenahmezeitpunkt oder die Befüllung der Messkolben Auslöser dieser Fehlwerte

- Spannungs- und Stromverläufe

Durch die Einlagerung von Härtebildnern in die Membranfolie und die Anlagerung selbiger an die Elektrodenplatten (genaue Erklärung s. Theoretische Grundlagen) kommt es meist während der Betriebsphase eines Elektrodenstacks trotz Umpolungen zu einem Spannungsanstieg.

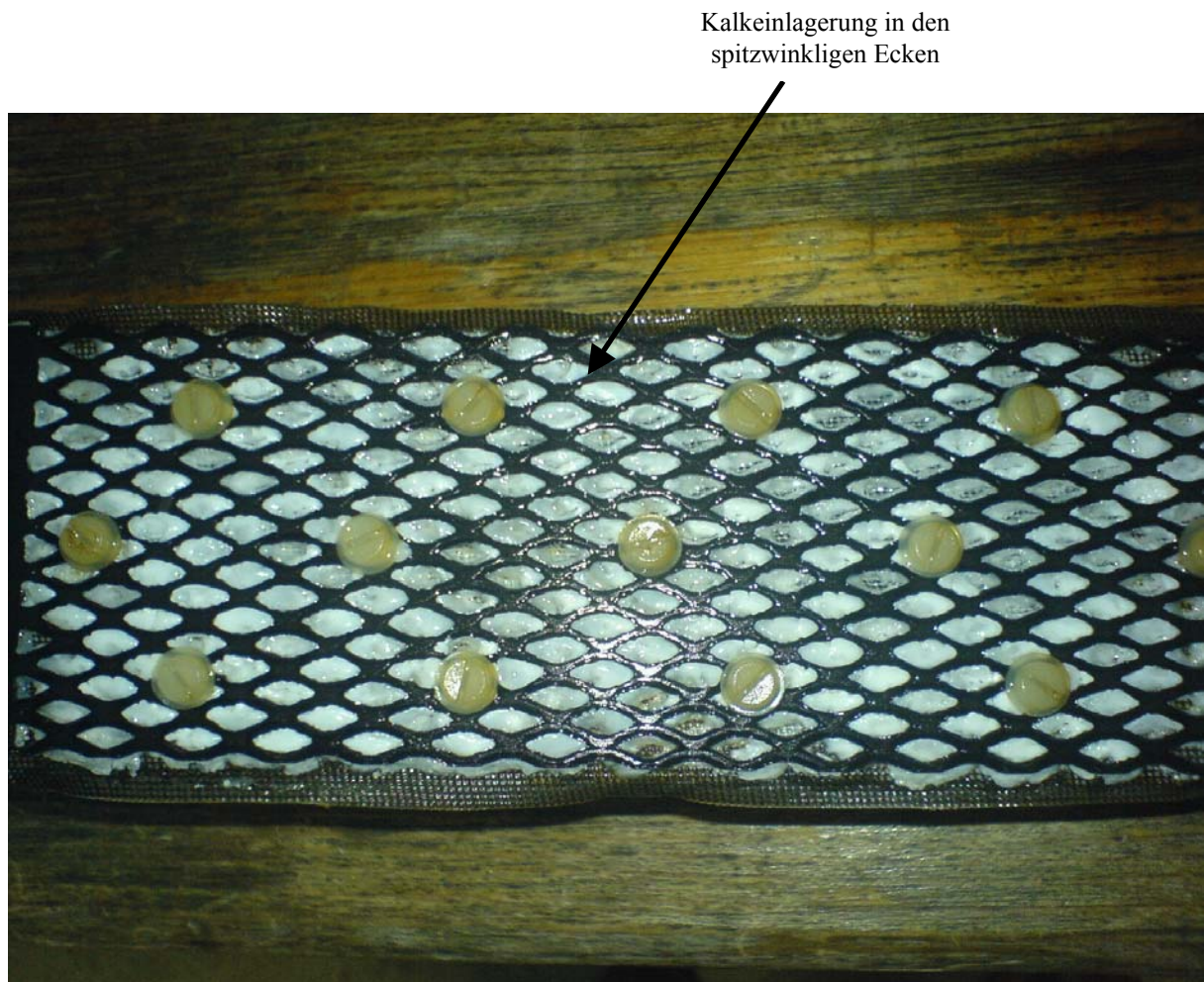


Abbildung 9: Stack nach längerer Betriebsphase (Bild vom 18.12.06); Kalkablagerungen hauptsächlich in den spitzwinkligen Ecken der Niob-Rauten und in der Folie

Aus den Datensätzen der Testanlage lässt sich der Spannungsverlauf eines Stacks rekonstruieren. Dazu werden Messreihen mit verschiedener kontinuierlich angelegter Spannung verglichen.

- Messreihe 1: 70 A (13.12. – 18.12.06)
- Messreihe 2: 35 A (18.12. – 20.12.06)
- Messreihe 3: 18 A (11.01. – 13.01.07)

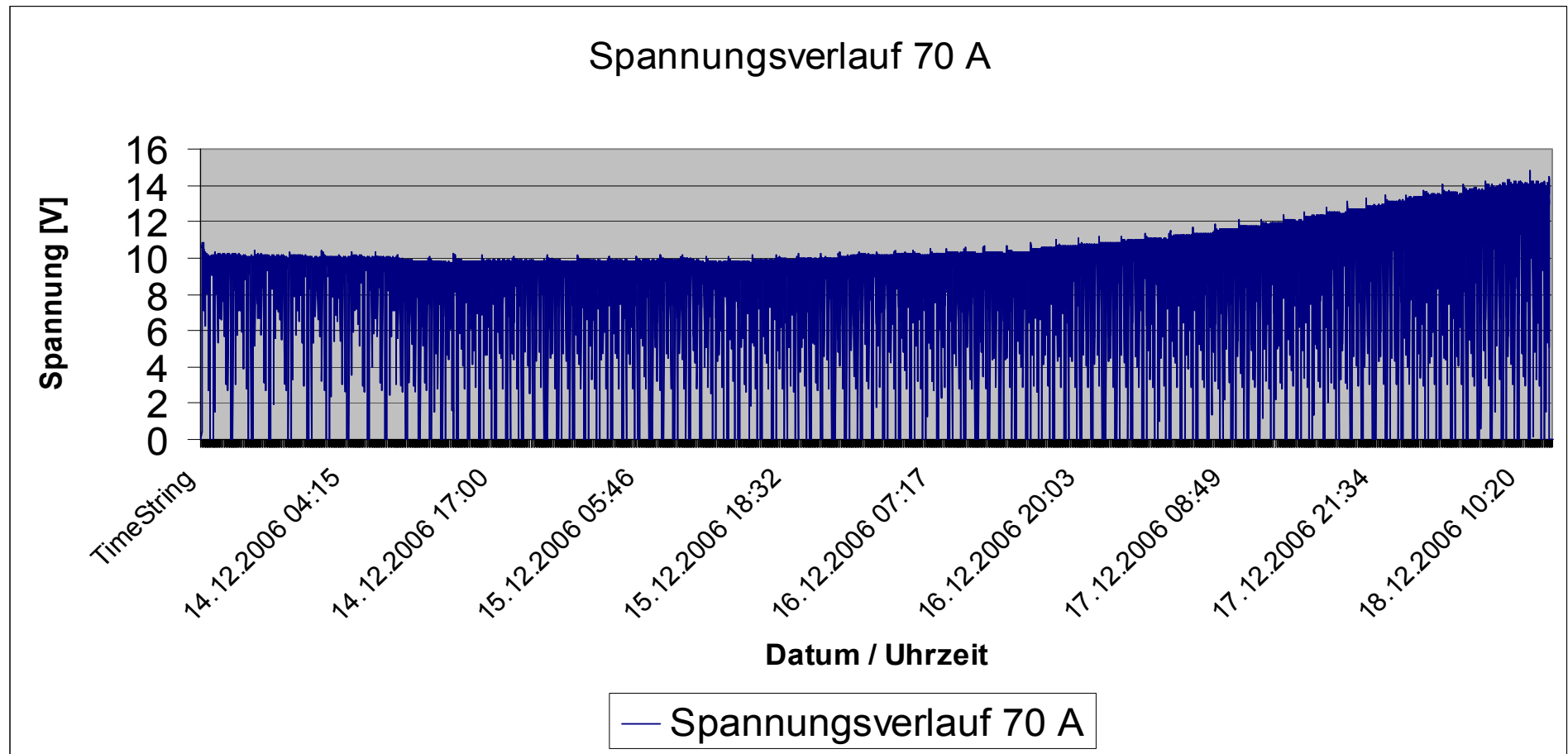


Diagramm 5: Spannungsverlauf bei 70 A Stromvorgabe

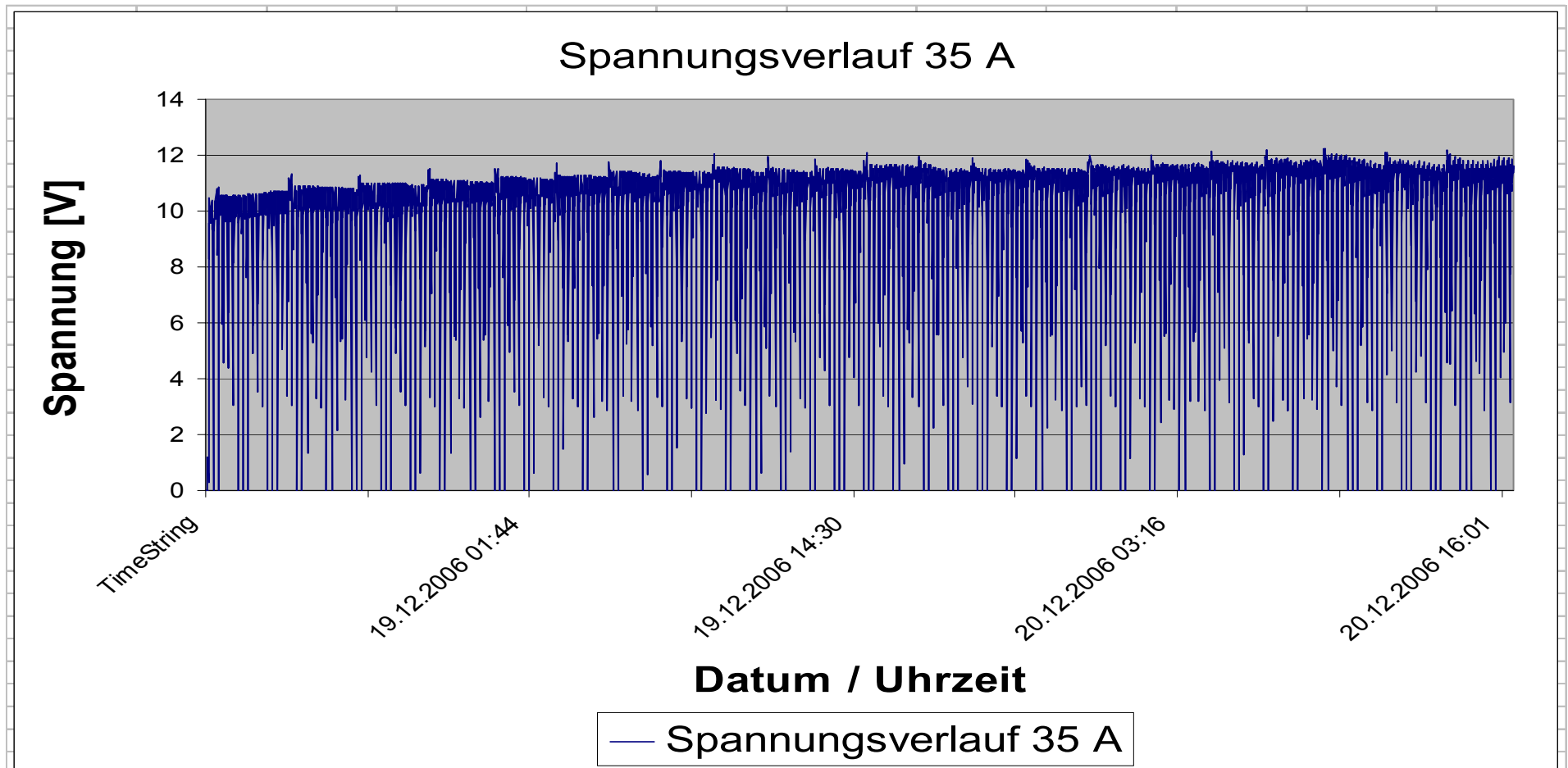


Diagramm 6: Spannungsverlauf bei 35 Ampere Stromvorgabe

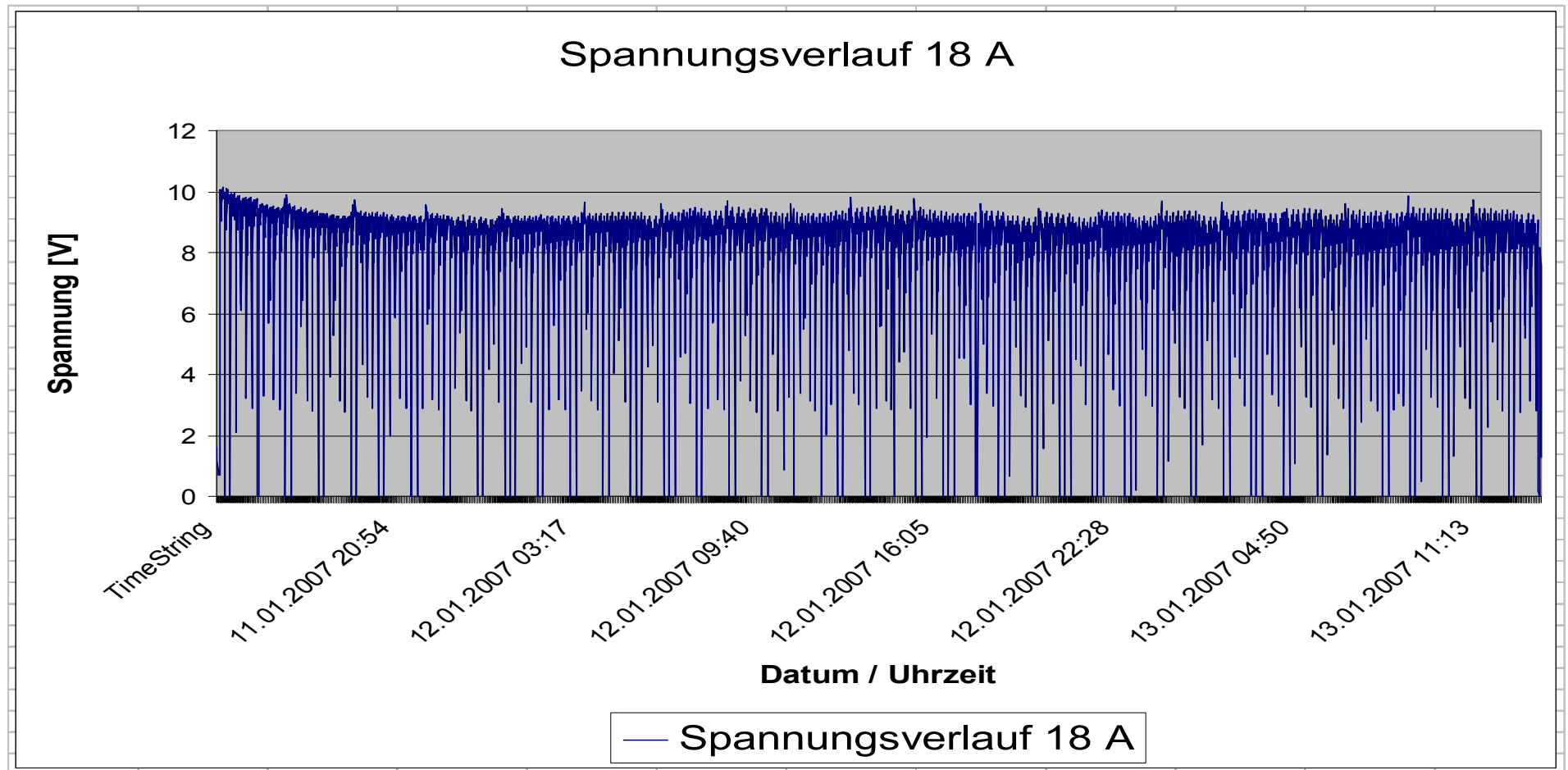


Diagramm 7: Spannungsverlauf bei 18 Ampere Stromvorgabe

Aus diesen drei Diagrammen resultieren folgende Ergebnisse:

- Der zu diesem Zeitpunkt neue Stack unterlag in den ersten drei Tagen der 70-A-Beaufschlagung keinem signifikantem Spannungsanstieg.
- Danach folgte ein konstanter Spannungsanstieg von 10 auf 14 V innerhalb von zwei Tagen, der beim Test mit 35 A ähnlich ausgeprägt war (von 10,5 auf 12 V innerhalb von 2 Tagen).
- Folglich wäre ein Dauerbetrieb bei diesen Stromvorgaben und Umpolzeiten wahrscheinlich sehr abträglich für die Lebensdauer der Elektrode.
- Beim Versuch mit 18 A hingegen reichte die Umpolzeit sichtlich aus, um die Härtebildner-Anlagerung zu kompensieren; die Spannung wurde mindestens gehalten.

Die Umpolung kann aber bei höheren Stromvorgaben nicht unendlich kurz hintereinander erfolgen, da sonst der Energieverlust, der durch den Stromabfall auf Nullniveau und nachfolgendes, langsames Wiederansteigen auf Betriebslevel während den Umpolphasen entsteht, Überhand nimmt. Zudem beansprucht das „Abplatzen“ des Kalkes die Membranfolie; nach einer gewissen Anzahl von Umpolungen kann es zu Rissen und Versprödungen führen, was beides die Bildung von Ozon zum Erliegen bringt.

- Energetischer und monetärer Aufwand im Dauerbetrieb

Zur Gewährleistung der Wirtschaftlichkeit des ESAZON[®]-Verfahrens wurden anhand einiger Ozonmessungsdaten die Ozonmengen pro Leistungsaufwand errechnet und in Tabelle 1 dargestellt. Hierzu dienten die Tests 106 und 107, die mit einem neu eingebauten Stack durchgeführt wurden. Beide Versuche wurden mit einer Vorlauftemperatur von 20 °C gefahren und als Probenahmestelle wurde AA010 hinter dem Reaktor gewählt, sodass die Bedingungen identisch waren. Für die Berechnung der jeweiligen Stromkosten pro Jahr dient ein Richtwert von 13 ct./kWh.

Testnummer	106	107
Stromvorgabe [A]	35	70
Spannung [V]	8,2	10,7
Leistung [W]	287	749

Ozonmenge [ppb]	112	424
Ozonmenge/Leistung [ppb/W]	0,39	0,57
Preis pro Jahr Dauerbetrieb	326,84 €	852,96 €

Tabelle 8: Übersicht über die Ozonmengen pro Leistung bei einem neuen Elektrodenstack

Deutlich ist erkennbar, dass die Elektrode im Teillastbereich eine geringere Effizienz als bei fast vollständiger Belastung aufweist. Bei einer älteren Elektrode ergab sich bei den Tests 66 und 67 und einer Messung mit der SWAN-Methode folgendes Bild:

Testnummer	66	67
Stromvorgabe [A]	70	35
Spannung [V]	15,4	10,2
Leistung [W]	1078	357
Ozonmenge [ppb]	440	160
Ozonmenge/Leistung [ppb/W]	0,41	0,45
Preis pro Jahr Dauerbetrieb	1.227,63 €	406,55 €

Tabelle 9: Übersicht über die Ozonmengen pro Leistung bei einem älteren Stack

Ob die Werte der älteren Elektrode wegen dem Einsatz der SWAN-Messung vollständig der Richtigkeit entsprechen, ist fraglich. Trotz dieses Unsicherheitsfaktors lässt sich aber tendenziell eine Ähnlichkeit zwischen dem älteren und dem neu eingebauten Stack im Teillastbereich feststellen.

Grundsätzlich kann man aussagen, dass der Elektrodenstack mit seiner Laufdauer zunehmend mehr Strom verbraucht und damit die Betriebskosten steigen. Hierbei könnte aber ein ausgeklügeltes Reinigungssystem Abhilfe schaffen (z. B. eine Zitronensäure-CIP), das die Kalkablagerung als Hauptursache des Spannungsanstiegs beseitigt.

4.2. der zu beweisenden Enthärtungsfunktion

Diverse Analysen, größtenteils an der TU München durchgeführt, ließen eine Frachtberechnung der beiden Hauptindikatoren für eine Enthärtungsfunktion, Calcium und Magnesium, zu.

Um die Enthärtung durch den Elektrodenstack zu verifizieren und auch größenordnungsmäßig einordnen zu können, wurden bei drei verschiedenen Stromvorgaben (70, 35 und 18 Ampere) längere Versuche durchgeführt, in zeitlich angebrachten Abständen Frisch- und Umlaufwasserproben genommen und an der TU München ausgewertet. Ein dem Stack nachgeschalteter Filter mit einer Maschenweite von $0,65\ \mu\text{m}$ hielt in diesem Versuchsaufbau die vergrößerten Partikel zurück. Um sicherzustellen, dass im nachgeschalteten Filter nur Partikel, generiert durch den Elektrodenstack, abgeschieden werden, wurde im Zulauf zum Reaktorgehäuse ein baugleicher Filter installiert. Dieser verhinderte das Eindringen von Fremdpartikeln in die Teststrecke.



Abbildung 10: Reaktorgehäuse von innen

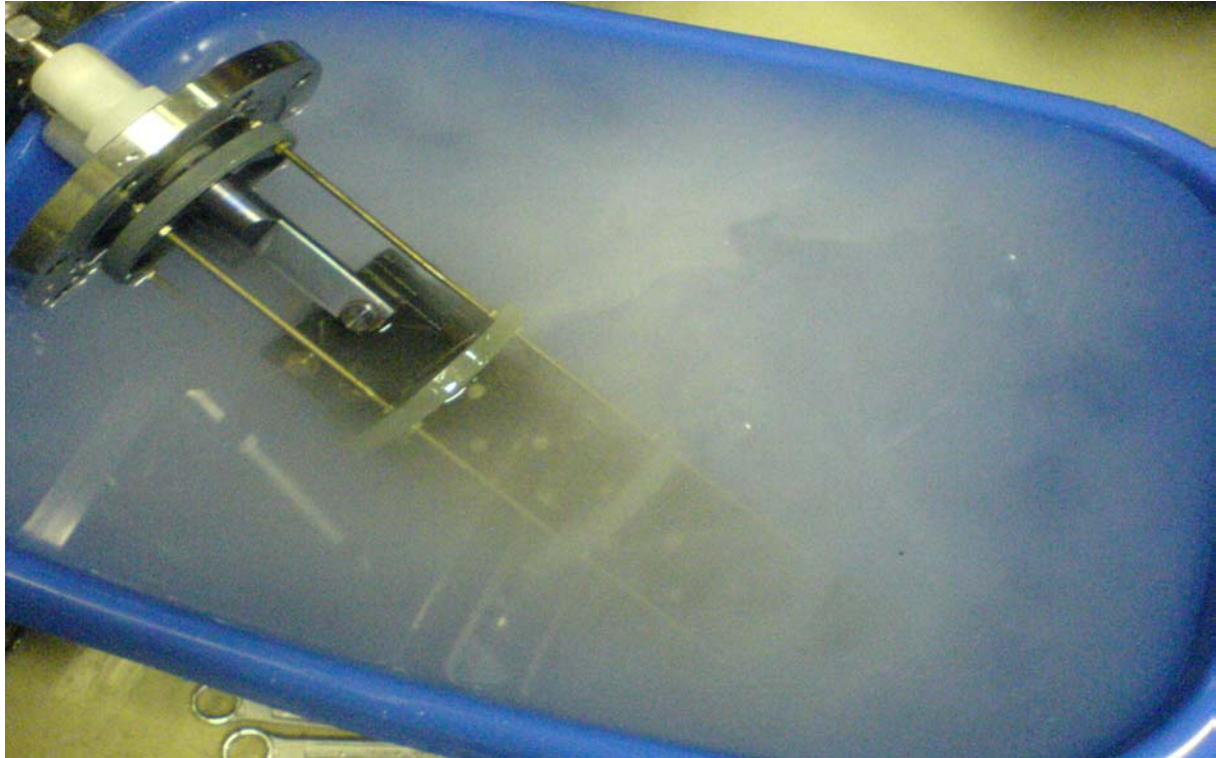


Abbildung 11: Elektrodentest in Frischwasser nach dem Ausbau aus dem Kühlkreislauf

Die oben stehenden zwei Abbildungen 10 und 11 sind allein schon der visuelle Beweis für die Enthärtungsfunktion der Elektrode. Abbildung 10 zeigt die Reaktorgehäuseinnenseite nach dem Ausbau der Elektrode. Hier setzt sich hauptsächlich der Kalk ab, der an der Elektrode vergrößert wird. Im Weiteren Verlauf der Leitung sind aber keine Ablagerungen zu finden. Abbildung 11 zeigt eine Art der Stackreinigung, bei der der aus dem Kühlkreislauf ausgebaute Stack im Frischwasser betrieben wird und durch die Umpolungen die Kalkagglomerate abgesprengt werden.

- **Messreihen zur Enthärtung**
- Messreihe I: 70 A Stromvorgabe

Die erste Testreihe, die mit 70 Ampere Stromvorgabe gleichzeitig auch die extremste ihrer Art war, hatte eine Länge von 52 Stunden. Nach Auswertung der Wasseranalysen ergab sich eine stündliche Calciumabnahme von 3,05 g, der Magnesiumanteil nahm stündlich um 0,14 g ab (s. Diagramm 8). Erstaunlicherweise war dies bei Betrachtung aller drei Testläufe der geringste Abnahmewert, mehr dazu aber in der Diskussion zur Enthärtung.

- Messreihe II: 35 A Stromvorgabe

Bei einer Verringerung auf 50 % der ersten Stromvorgabe und einer Testlänge von 45 Stunden ergab sich eine stündliche Calciumabnahme von 3,6 g, wobei der Magnesiumanteil pro Stunde um 0,25 g sank. (s. Diagramm 8)

- Messreihe III: 18 A Stromvorgabe

Eine weitere Verringerung der Stromvorgabe um etwa 50 % und eine Laufzeit von 70 Stunden ergaben, dass pro Stunde 3,5 g Calcium und 0,51 g weniger Magnesium aufzufinden waren. (s. Diagramm 8)

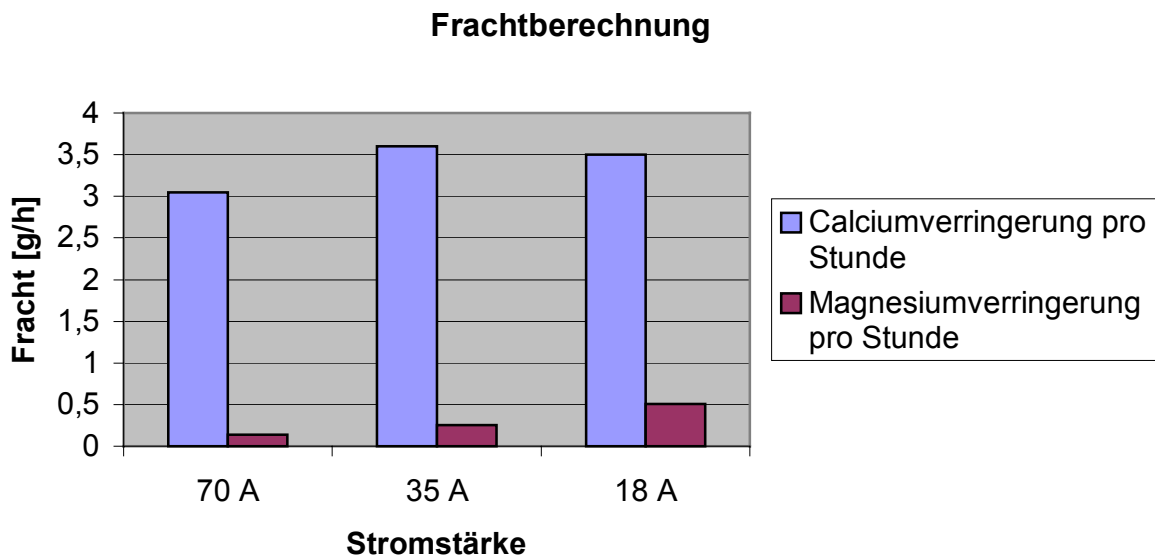


Diagramm 8: Frachtberechnungsvisualisierung der drei Messreihen im Enthärtungsversuch

Generatorstrom:	70A	35A	18A
Testdauer (h)	52	45	70
Nachspeisung (Liter)	2754	2430	3398
Absalzung (Liter)	213,7	387	442,5
Nachspeisekonzentration Ca²⁺ (mg/l)	59,6	68,67	78,4
Absalzkonzentration Ca²⁺ (mg/l)	40,3	47,25	40
Reduzierung Ca²⁺ (g/h)	2,5	3,6	3,5
Nachspeisekonzentration Mg²⁺ (mg/l)	21,9	24,87	28,37
Absalzkonzentration Mg²⁺ (mg/l)	87,66	99,58	122,75
Reduzierung Mg²⁺ (g/h)	0,14	0,25	0,51

Tabelle 10: Frachtberechnungswertetabelle der drei Messreihen im Enthärtungsversuch

In Tabelle 10 wurde jeweils verglichen, wie viel Calcium bzw. Magnesium eigentlich durch die Ein- und Ausfuhr von Wasser beim Absalzzzyklus im Umlaufwasser bei einer Eindickungszahl von 2,3 enthalten sein müsste und wie viel dann letztlich bei den Probenahmen detektiert wurde. Dementsprechend muss die Fehlmenge auf die Wirkung der Elektrode zurückzuführen sein. Auf eine Angabe der Rohwasserzusammensetzung wird an dieser Stelle verzichtet, da das Speisewasser, wie an die Nachspeisekonzentrationen ersichtlich ist, unterschiedliche Qualitäten aufwies. In der Berechnung wurde dies jedoch natürlich berücksichtigt.

→ Qualität des ausgefallenen Kalkes und Filterbewertung

Die Firma Sartorius stellte für den Versuchsaufbau zwei Filterkerzenmodule bereit, die je aus 4 baugleichen Einzelfiltern mit einer Porengröße von 0,65 µm bestehen. Somit konnten 2 Versuche durchgeführt werden, bei denen jeweils 2 Filtermodule vor und nach dem Reaktor platziert wurden. Die Auswertung der Kerzen wurde im Hause Sartorius anhand folgender Methoden bewerkstelligt:

- Auswiegen einer unbenutzten 20“ Filterkerze zur Bestimmung des „Leergewichtes“

- Trocknung der benutzten Filterkerzen bis zur Gewichtskonstanz zur Ermittlung der Gesamtmasse der abfiltrierten Ausfällungen
- Röntgenfluoreszenzanalyse der Ausfällungen zur Bestimmung derer Zusammensetzung
- REM-Aufnahmen der PP-Vliese zur Bewertung ihrer Schädigung durch das Ozon
- Reißversuche zur Untersuchung der PP-Vliese auf Versprödung

a) Erster Versuch

Bei der Filterkerze vor Reaktor konnte keine nach dem Trocknen keine signifikante Gewichtszunahme festgestellt werden. Bei der Filterkerze nach Ozonreaktor konnte eine Gewichtszunahme von ca. 47g festgestellt werden.

Die Zusammensetzung der Ausfällungen besteht laut Röntgenfluoreszenzspektrum im wesentlichen aus Calciumsalzen, sowie den Elementen Magnesium, Silizium und Sauerstoff (s. Abbildung 12) und Barium (in dieser Abbildung nicht zu erkennen). Diese tonmineralischen Ablagerungen würden allerdings mit der Zeit zu einer irreversiblen Verblockung der Filterkerzen führen, so dass eine Regeneration der Filterkerzen mit Zitronensäure etc. nicht möglich sein wird.

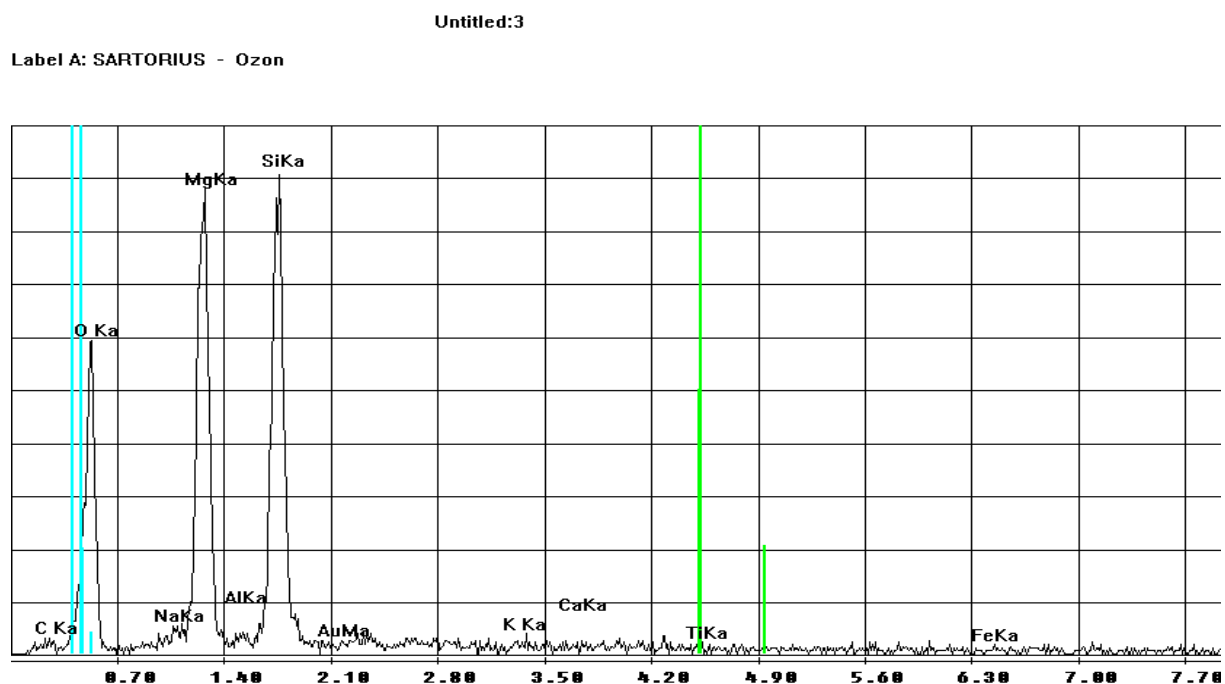


Abbildung 12: Röntgenfluoreszenzanalyse der Ausfällungen aus Versuch 1 Enthärtung

Sowohl rein optisch, als auch anhand der REM-Aufnahmen war keine Schädigung der PP-Vliese erkennbar. Anhand der Reißversuche konnte jedoch eine deutliche Versprödung der Materialien festgestellt werden. Gegenüber den Referenzproben konnte eine Herabsetzung der Bruchkraft um bis zu 50% festgestellt werden. Über die Zeit würden die PP-Vliese zunehmend verspröden, sodass die Filterkerze ihre Stabilität gegenüber Differenzdrücken verlieren würde.



Abbildung 13: REM-Aufnahme des PP - Vlieses

In der Abbildung 13 ist die Einlagerung der Kalkagglomerate in das PP-Vlies gut zu erkennen. Höchstwahrscheinlich ist der Filter wegen der Tiefe der Einlagerungen nicht mehr regenerierbar.

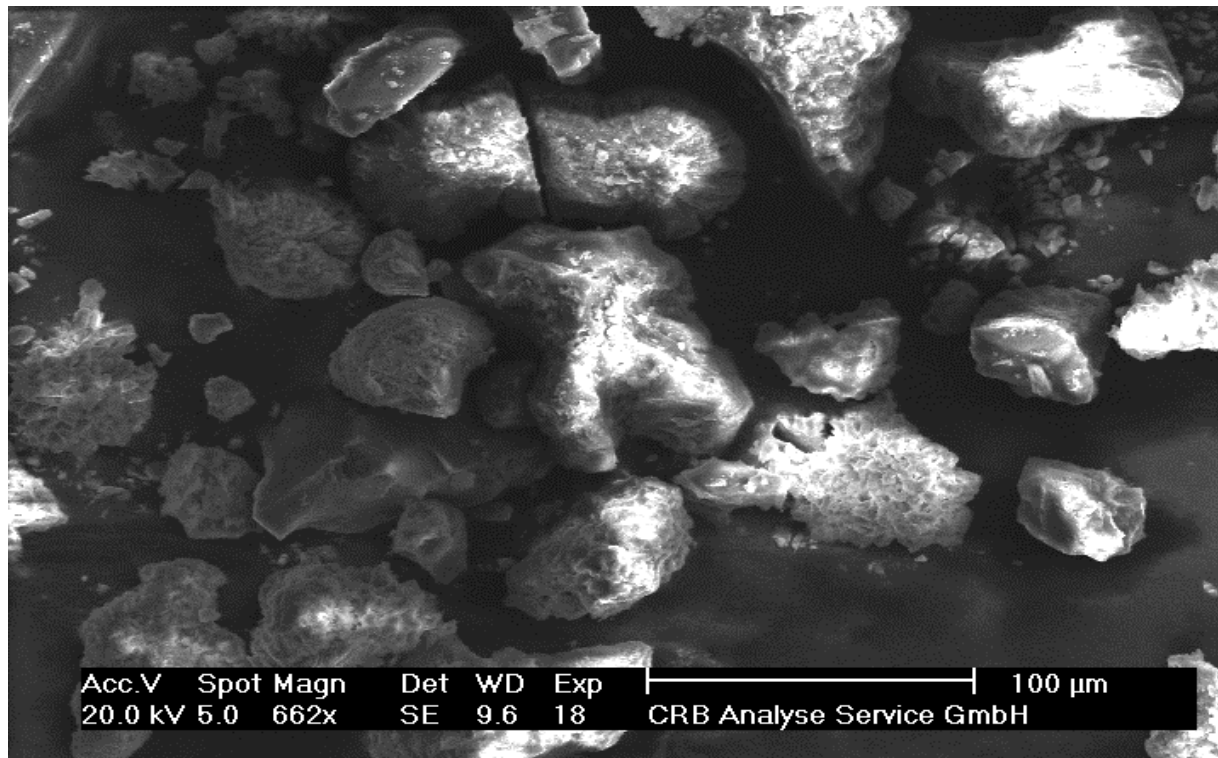


Abbildung 14: REM-Aufnahme von Kalkagglomeraten

Deutlich sind die kristallinen Formen des Kalkes in dieser Rasterelektronenmikroskopieaufnahme zu erkennen. Beachtlich ist hierbei auch die Größe von bis zu 100 µm, was einer immensen Vergrößerung der ursprünglich molekularen Härtebildnerfraktionen entspricht.

b) Zweiter Versuch

Sowohl bei der vor, als auch bei der nach dem Reaktor eingebauten Filterkerze konnte keine signifikante Gewichtszunahme festgestellt werden. Es war auch keine übermäßige Partikelfracht auf dem Äußeren der Filterkerze festzustellen.

Die Zusammensetzung der Ausfällungen besteht wie im ersten Versuch auch aus Calciumcarbonat, sowie den Elementen Silizium, Magnesium und Sauerstoff (s. Abbildung 15). Auch hier wird die Filterkerze vermutlich mit der Zeit irreversibel verblocken.

Untitled:3

Label A: SARTORIUS - Ozon

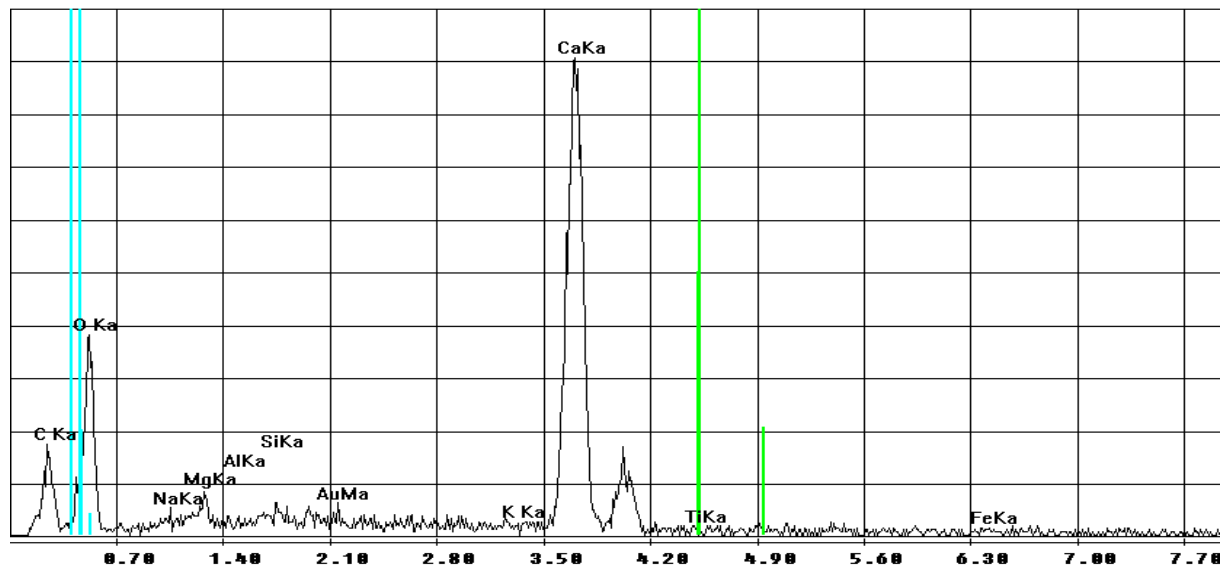


Abbildung 15: Röntgenfluoreszenzanalyse der Ausfällungen aus Versuch 2 Enthärtung

Anhand der Reißversuche konnte auch bei diesem Versuch eine deutliche Versprödung der verbauten Filtervliese festgestellt werden. Somit verliert die Filterkerze auch unter den Bedingungen des zweiten Versuches deutlich an mechanischer Stabilität.

4.3. des Materialtests

Zum Anfang und zum Ende dieser Versuchsreihe wurden alle Materialproben gewogen und ihre Oberflächenbeschaffenheit wurde anhand eines Tast-Schnitt-Sensors überprüft. Aus den Resultaten dieser beiden Messungen und den jeweiligen Differenzen zum Anfang ergaben sich die einzelnen Schlussfolgerungen.

a) Kupfer

Eindeutige Verfärbungen an der Oberfläche,
natürliche Kupferoxidschicht

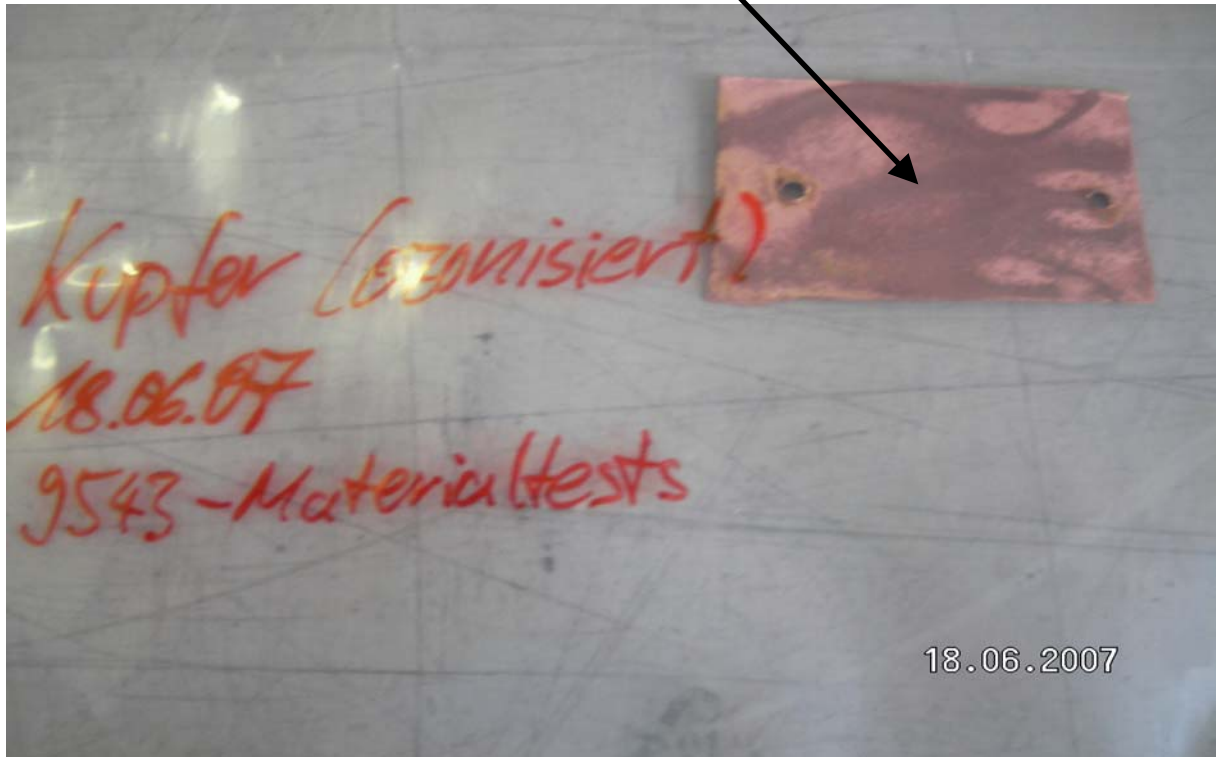


Abbildung 16: Kupferplättchen (ozonisiert); Verfärbungen an der Oberfläche, Kupferoxidschicht

	Kupfer
Gewicht vor dem Einbau [g]	9,3664
Gewicht nach dem Ausbau [g]	9,3522
Gewichtsdifferenz [g]	-0,0042
Oberflächenbeschaffenheit vorher [μm]	0,36
Oberflächenbeschaffenheit nachher [μm]	0,17
Differenz R_a [μm]	-0,19

Die minimale Gewichts­differenz von 4,2 mg resultiert höchstwahrscheinlich aus dem Abtrag der Rau­hig­keitsspitzen und der Bildung des spezifisch schwereren Kupferoxids, einer natürlichen Oxidationsschutzschicht, was diesen Gewichtsverlust relativiert. Wie erwähnt, werden beim Kupfer hauptsächlich die Rau­hig­keitsspitzen abgetragen, das Material wird durch die Ozonwirkung geglättet. Die Kupferoxidschicht dient hierbei sozusagen als Oxidationsgrenze, da durch die höhere Molekülgröße eine Art „Teppich“ aus Kupferoxid entsteht, aus dem nur die extremen Profilstellen herausragen, somit ungeschützt sind und angegriffen werden.

Tabelle 11: Analyse Kupfer

b) Stahl verzinkt

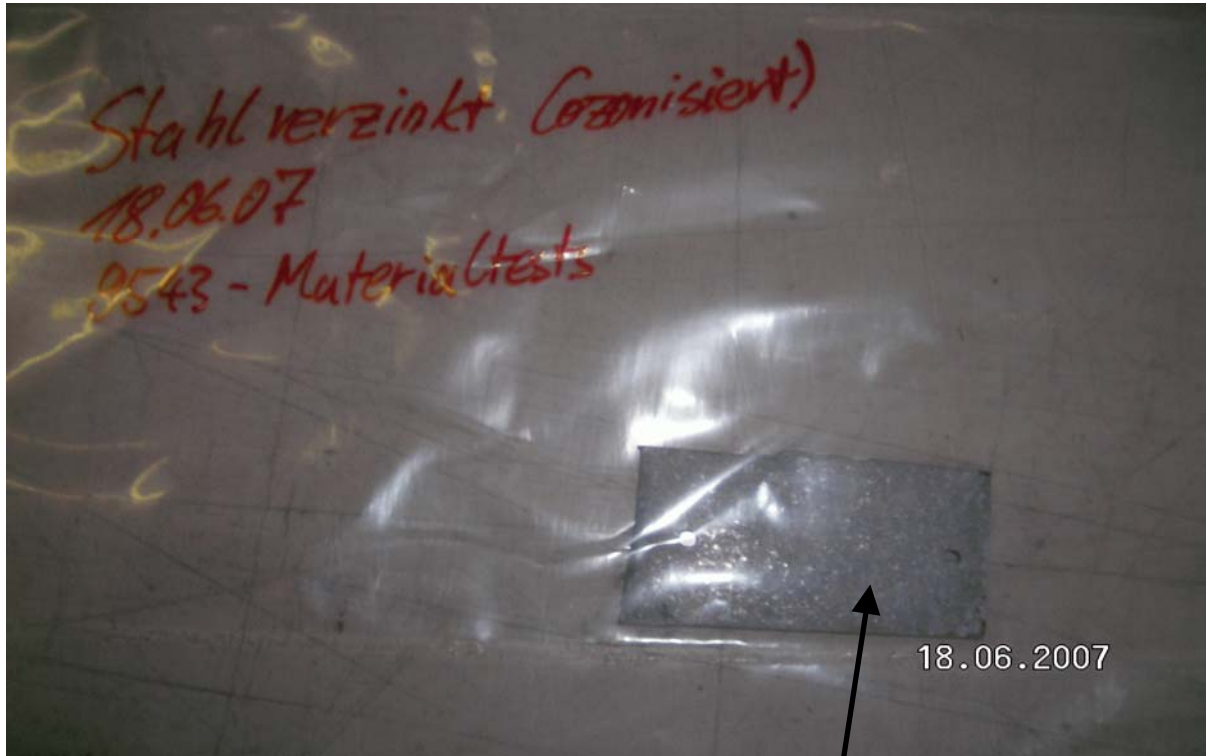


Abbildung 17: Stahl verzinkt (ozonisiert); offensichtlicher Abtrag der Zinkbeschichtung, raues Profil

Stahl verzinkt, raues Profil wegen Abtrag der Zinkbeschichtung

	Stahl, verzinkt	Die erhebliche Gewichts­differenz entstand sehr eindeutig durch den Materialabtrag an der Oberfläche des verzinkten Stahls (s. Abbildung 17). Die umgebende Zinkschicht wurde vom Ozon punktuell und kreisförmig abgetragen. Die Vermutung liegt nahe, dass hier die mit­treibenden, noch nicht in Lösung gegangenen Ozonbläschen hauptverantwortlich für Eliminierung der Zinkschicht sind. Andererseits könnte auch eine ungleiche Beschichtung des Stahls im Galvanikbecken ausschlaggebend dafür sein, dass die in diesem Fall dünneren Stellen als erste angegriffen und das Zink hier schneller abgetragen wird. Die Oberflächenbeschaffenheit des Werkstückes spiegelt den Sachverhalt noch einmal wider, bei Einsatz von verzinktem Stahl ist eine Aufrauung der Oberfläche durch Abtrag der Fall.
Gewicht vor dem Einbau [g]	12,1047	
Gewicht nach dem Ausbau [g]	12,048	
Gewichtsdifferenz [g]	-0,0567	
Oberflächenbeschaffenheit vorher [µm]	0,61	
Oberflächenbeschaffenheit nachher [µm]	2,82	
Differenz R _a [µm]	2,21	

Tabelle 12: Analyse Stahl verzinkt

→ Pressfittingsysteme

Bei den eingesetzten Pressfittingsystemen Viega und Mapress sowie den verwendeten Messingbeschlägen, alle in Kombination mit verzinktem Stahl, traten rein äußerlich keine Beschädigungen auf. Zudem kam es zu keiner Leckage, was die Ozonbeständigkeit der bei diesen Pressfittingsystemen verwendeten Dichtungen bestätigt.

c) PE (Polyethylen)

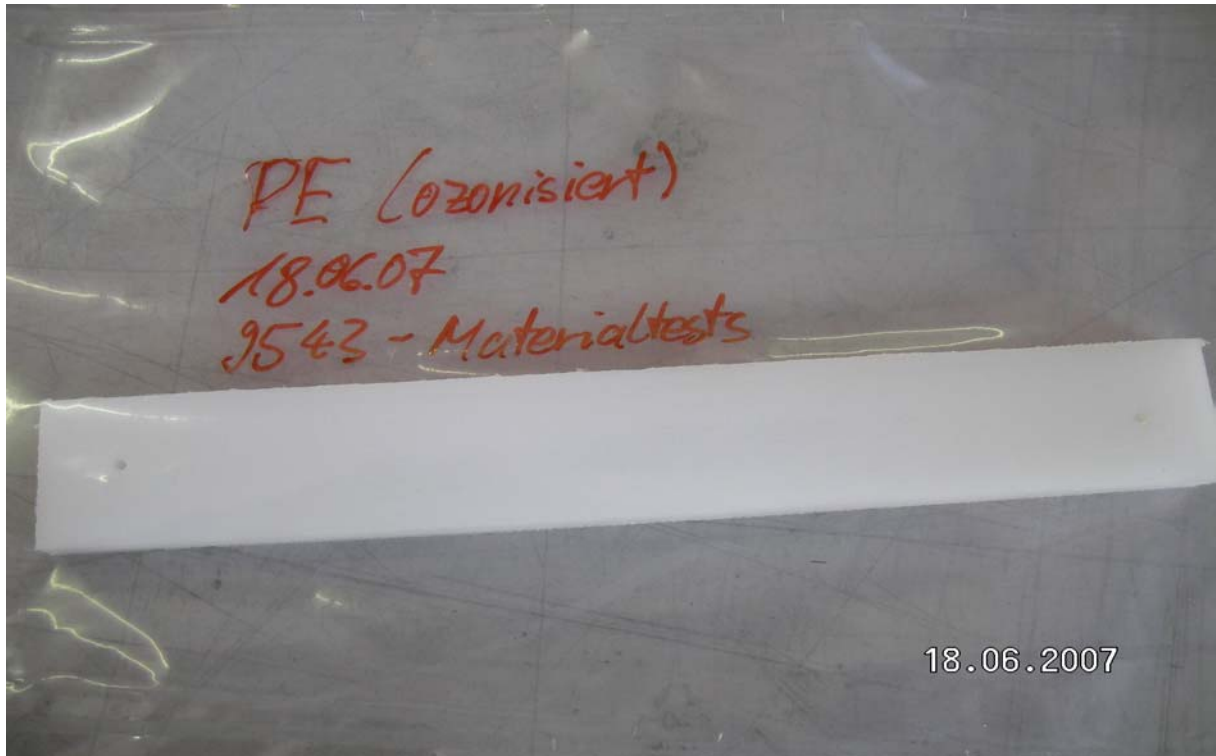


Abbildung 18: PE (ozonisiert); auf dem Bild nur schwach erkennbar: leichte, zonenbeschränkte Gelbfärbung

	PE
Gewicht vor dem Einbau [g]	55,8824
Gewicht nach dem Ausbau [g]	55,8859
Gewichtsdifferenz [g]	0,0035
Oberflächenbeschaffenheit vorher [μm]	0,21
Oberflächenbeschaffenheit nachher [μm]	0,47
Differenz R_a [μm]	0,26

Die minimale Gewichtszunahme von 3,5 mg erklärt sich durch die Entstehung von Oxidationsprodukten an der Oberfläche des Werkstückes (s. Abbildung 18: Verfärbungen) und das fast völlige Fehlen von Rauigkeitsspitzen, deren Abtrag die Gewichtszunahme wahrscheinlich ein wenig relativiert hat. Durch die oberflächliche Wirkung des Ozons nimmt die Rauigkeit des Materials stattdessen sogar erheblich zu, was wiederum mit der Wirkung der ungelösten, mittreibenden Ozonbläschen zu tun haben könnte.

Tabelle 13: Analyse PE

d) PP-H (Polypropylen hart)

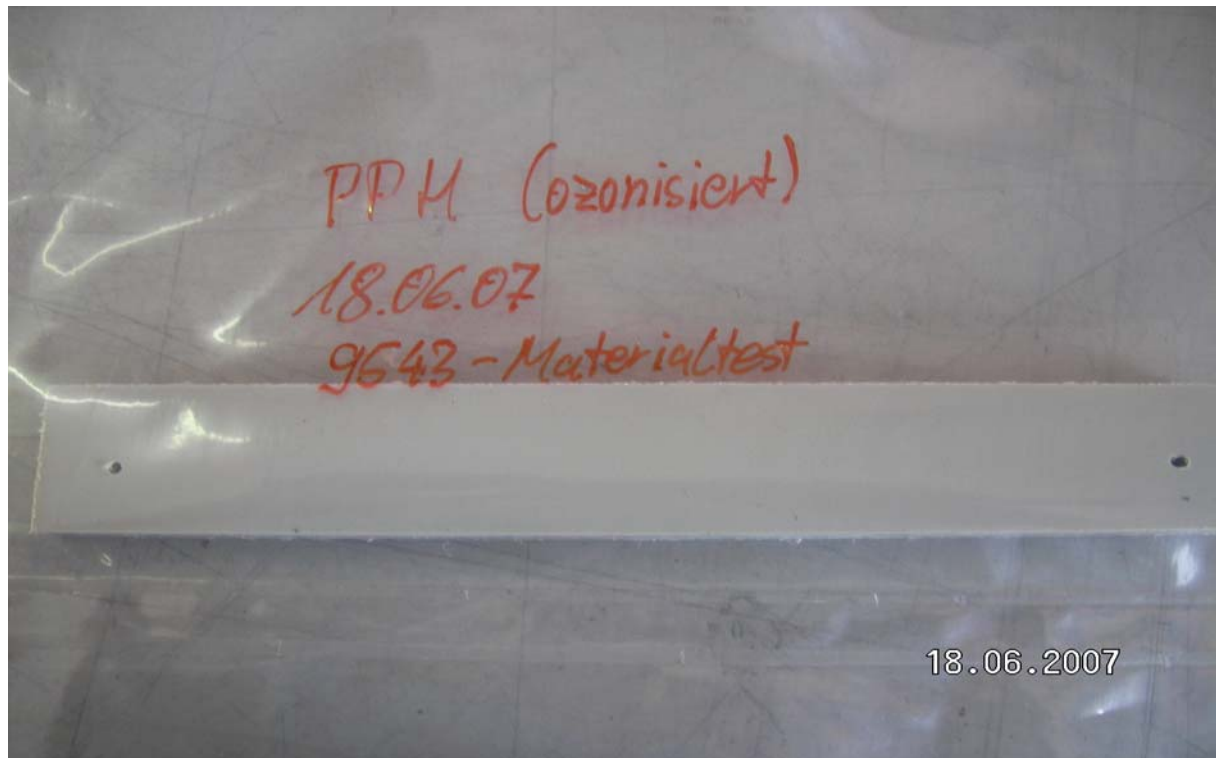


Abbildung 19: PP-H (ozonisiert); äußerlich keine Beeinflussung durch das Ozon

	PP-H
Gewicht vor dem Einbau [g]	54,9639
Gewicht nach dem Ausbau [g]	54,9283
Gewichtsdifferenz [g]	-0,0356
Oberflächenbeschaffenheit vorher [μm]	0,36
Oberflächenbeschaffenheit nachher [μm]	0,12
Differenz R_a [μm]	-0,24

Beim eher rauen PP-H-Werkstück zeigte sich durch die Ozonisierung keine Verfärbung, d. h., dass wahrscheinlich auch keine Oxidationsprodukte an der Oberfläche entstanden sind. Diese Vermutung bestätigt sich durch die Übereinstimmung einer relativ großen Gewichtsabnahme bei erheblicher Profilglättung. Damit ist hier ein Abtrag der Rauigkeitsspitzen der Fall, die dem Ozon im vorbeiströmenden Wasser öfter die Möglichkeit einer Wirkung bieten.

Tabelle 14: Analyse PP-H

e) PVC-U (Polyvinylchlorid – unplasticized/hart)

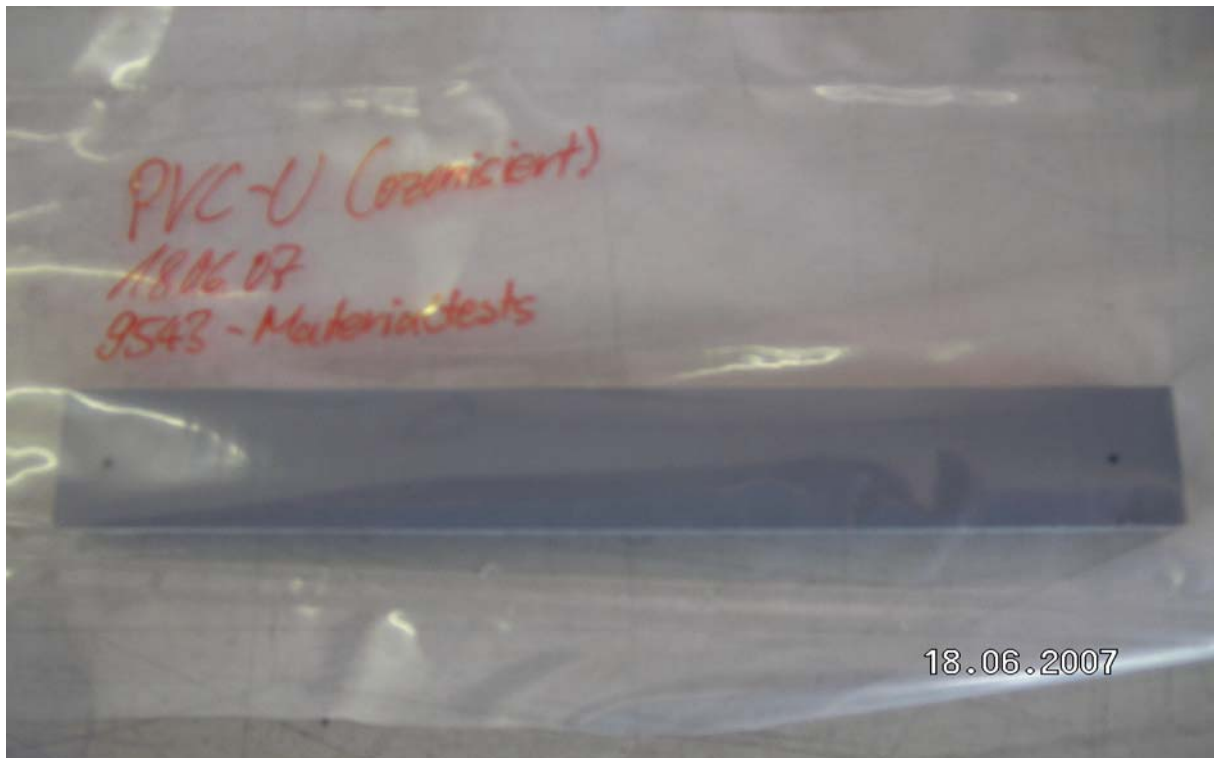


Abbildung 20: PVC-U (ozonisiert); oberflächlich keine erkennbare Beeinflussung durch die Ozonwirkung

	PVC-U
Gewicht vor dem Einbau [g]	104,5037
Gewicht nach dem Ausbau [g]	104,5435
Gewichtsdifferenz [g]	0,0398
Oberflächenbeschaffenheit vorher [μm]	0,19
Oberflächenbeschaffenheit nachher [μm]	0,32
Differenz R_a [μm]	0,13

Bei Betrachtung der beiden Messgrößen Gewicht und Oberflächenrauigkeit scheint nur eine verstreute Ablagerung von Oxidationsprodukten in Frage zu kommen. Da der Werkstoff PVC-U sehr dunkler Farbe ist, sind aber keine sichtbaren Verfärbungen erkennbar.

Tabelle 15: Analyse PVC-U

f) Stahl unbehandelt



Abbildung 21: Stahl unbehandelt (ozonisiert); atmosphärenbedingt verrostet, aufgelöstes Dichtungsteflon

Verfärbungen durch Oxidationsprodukte



Abbildung 22: Innengewinde der Kunststoffpatrone unter dem Eisenrohr (ozonisiert); Rostrückstände, Verfärbungen des Kunststoffes durch die Migration oxidierter Eisenpartikel

Rostrückstände im Rohr

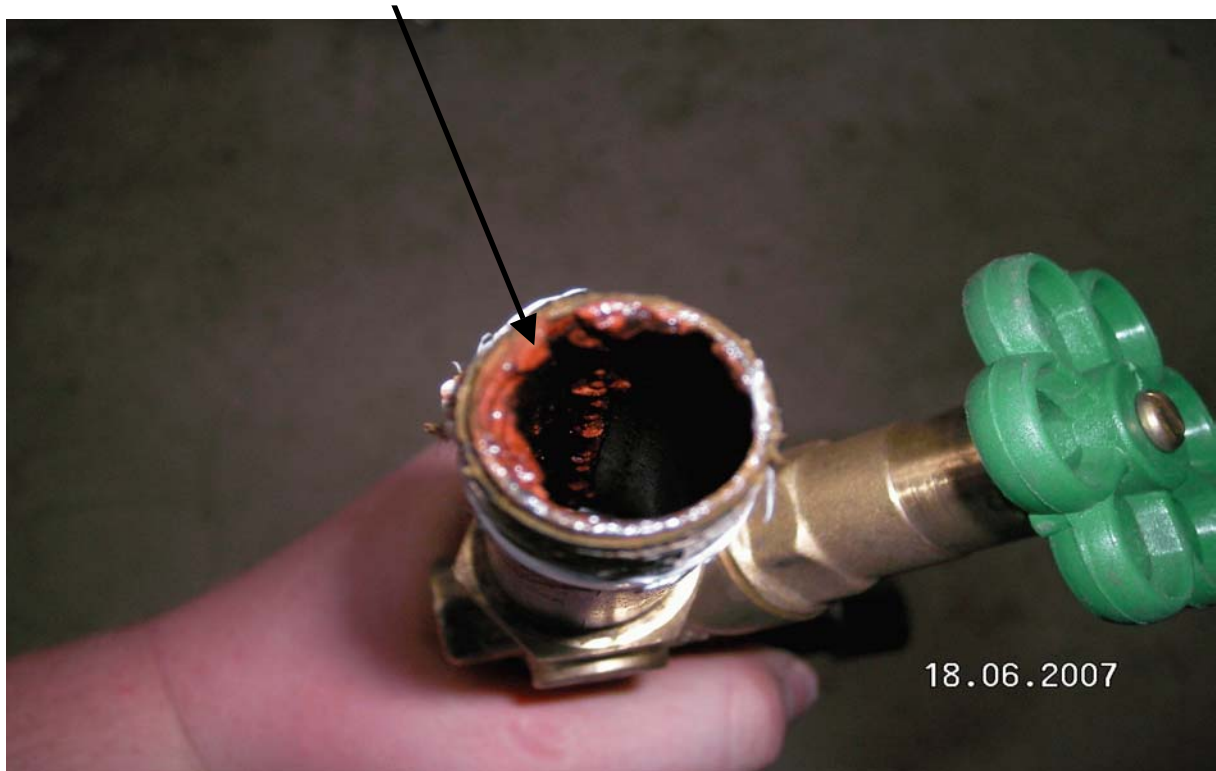


Abbildung 23: Gegenstück zum Innengewinde (s. Abbildung 22; ozonisiert); starke Verrostungen des Stahls und teils zerfressene Teflondichtung

Erwartungsgemäß konnte unbehandelter Stahl der Beanspruchung nicht standhalten. Durch das Ozon entstehen Oxidationsprodukte des Eisens, unter anderem gewöhnlicher Rost (Fe_2O_3). Die anderen Oxidationsprodukte können beispielsweise Dichtungsmaterial wie Teflon zerfressen, in andere Materialien wie Kunststoffe eindringen und ein Kreislaufsystem zusätzlich verschmutzen.

g) Naturkautschukdichtungen



Abbildung 24: Kautschukdichtungen (ozonisiert); äußerlich keine Beschädigungen erkennbar

Da die Dichtungen weder äußerliche Anzeichen einer Beschädigung machen, noch auf Zug- und Torsionskräfte mit geringerer Beständigkeit reagieren, noch durch die Behandlung poröser wurden, scheinen sie trotz vorheriger Bedenken einer dauerhaften Ozonisierung standzuhalten. Bei einer chemischen Analyse könnte festgestellt werden, ob die Dichtungen vielleicht durch das Ozon modifiziert wurden oder ob sie vollkommen unberührt blieben.

Im Übrigen zeigten auch die anderen verwendeten Dichtungen keinerlei Ausfallerscheinungen. Die einzige Dichtung, die am Ende des Tests leckte, bestand aus Teflonband (nachweislich ozonbeständig), das wahrscheinlich von oxidierten Eisenpartikeln zerfressen wurde.

5. Diskussion der Ergebnisse

- Ozonisierungsmaßnahmen

Mit der Diamantelektrode auf Basis des ESAZON[®]-Systems ist es durchaus möglich, Kühltürme wie für dieses Projekt eingesetzt, komplett zu sanitisieren bzw. keimarm zu halten. Zu beachten sind hierbei aber die Kombinationen aus KT-Vorlauftemperatur und Stromvorgabe am Generator.

Ein Scale-up anhand der Datensätze dieser Versuche gestaltet sich schwierig, da jede Anlage für sich betrachtet werden muss. Trotzdem stellen die Messreihen eine gute Grundlage für spätere Auslegungen und Betriebsweisen dar.

Je nach Anlagenkonfiguration ist eine Abtötung der Keime im Kühlsystem bei einer Detektion von Ozon im KT-Rücklauf gewährleistet.

→ Aufbauvarianten für eine effektive Ozonverteilung

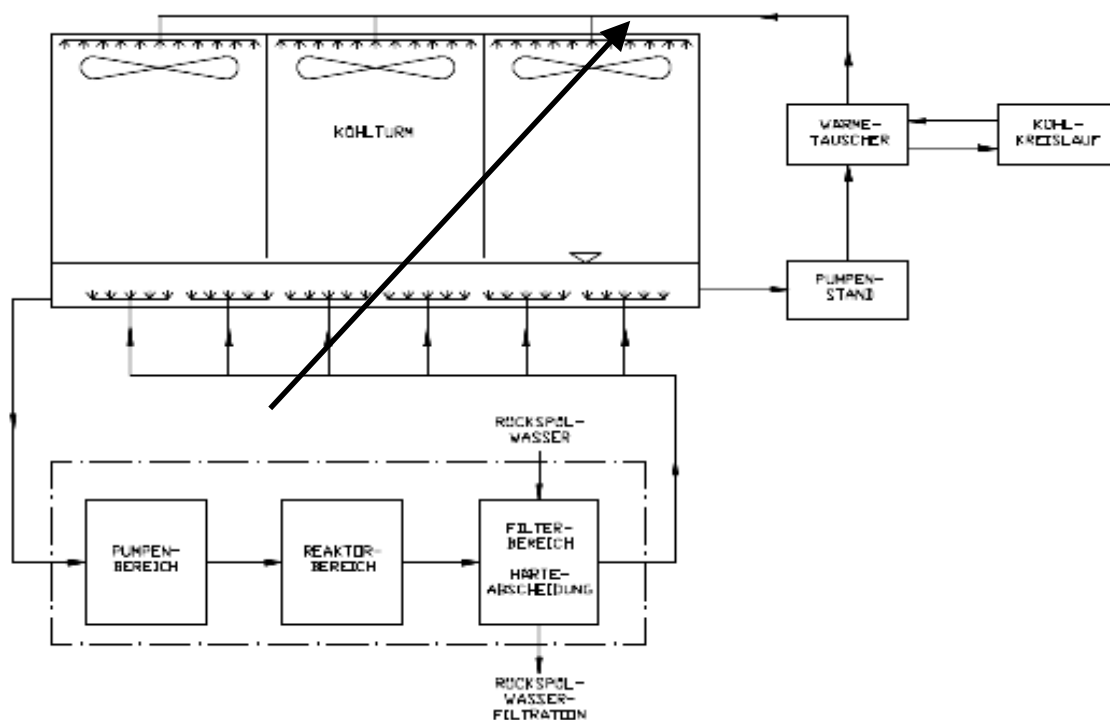


Abbildung 25: Beispielaufbau eines Kühlturmsystems

Um bei späteren Anwendungen gewährleisten zu können, dass alle Stellen im Kühlturmsystem desinfiziert werden können, sollte von Anfang an abgeklärt werden, in

welcher Betriebsart die ESAZON®-Anlage eingesetzt wird. Hierbei gibt es verschiedene Varianten:

a) Betrieb im Hauptvolumenstrom (aufgezeichnete Variante)

Diese Betriebsart hat den Vorteil eines kontinuierlichen Verfahrens ohne Stillstandzeiten und eines kompakten Aufbaus aller Anlagenteile. Bei größeren Kühltürmen kann es aber sein, dass die eingebrachte Ozonmenge nicht ausreicht, um alle Stellen im System wirkungsvoll zu desinfizieren.

b) Bypass-Ozonisierung

Ein weiteres Beispiel für eine effektive Betriebsart ist die Bypassozonisierung. Hierbei wird nur ein Teil des gesamten Volumenstroms über die Elektrode geleitet, dieser aber im Verhältnis zum Betrieb im Hauptvolumenstrom intensiv ozonisiert. Dementsprechend entsteht bei einer späteren Vermischung des Teilstroms mit dem Hauptstrom eine ähnliche Ozonkonzentration wie beim Betrieb im Hauptvolumenstrom.

c) Direkte Beaufschlagung der Problemstellen mit hochozonisiertem Wasser (s. Pfeil)

Da es in einem Kühlturm hauptsächlich an den Kühlrippen und in der darunter liegenden Tasse zu Verkeimung bzw. Algenwachstum kommt, gibt es noch die Möglichkeit, sehr intensiv ozonisiertes Wasser mit einer eigenen Leitung vom Reaktorbereich direkt in den Kühlturm zuzuspeisen.

→ Größenberechnung eines Stacks

Natürlich werden bei einem Anwendungsfall im Bereich Kühlwasserdesinfizierung die in diesem Versuch vorgegebenen Ausmaße bei Weitem übertroffen.

Dementsprechend sollte im Vorhinein die Berechnung angestellt werden, wie groß der jeweilige Stack sein sollte bzw. wie viele Stacks welcher Größe man in einem neuen System verbauen muss, um befriedigende Sanitierungsresultate zu erhalten. In unserem Fall wurde ein 4-g-Stack verwendet (Nennleistung 4 Gramm Ozon pro Stunde), dessen Fläche 520 cm² beträgt. Im Allgemeinen fallen pro Gramm Ozonleistung pro Stunde 130 cm² an

Anodenfläche an. Diese Ausmaße entsprechen in etwa 150 ppb Ozon Reaktorausgangsleistung bei 35 Ampere Stromvorgabe. Dementsprechend ergibt sich für die Stackgröße folgende Formel:

$$A [cm^2] = \frac{\left(C_{Ozon, erwünscht} [ppb] \cdot \dot{V}_{erwünscht} [m^3 / h] \right)}{150 \cdot 4} \cdot 520$$

Formel 9: Größenberechnung der Anodenseite des Elektrodenstacks (derzeitige Formelannahme)

Um auf die Anzahl der benötigten baugleichen Stacks zu kommen, muss lediglich der Wert in Klammern errechnet werden. 35 Ampere Stromvorgabe wurden als Berechnungsgrundlage verwendet, da der zweite Ozontest und auch weitere, nicht aufgeführte Tests eine Restozondetektion im Rücklauf ergaben und zudem der Wirkungsgrad der Elektrode durch Verwendung anderer Beschichtungstechniken permanent erhöht wird.

- Enthärtungsfunktion

Bekanntermaßen muss der diamantbeschichtete Elektrodenstack über einen gewissen Mindeststrom verfügen, um überhaupt Ozon aus dem Wasser generieren zu können. Bevor diese Schwelle erreicht ist, lässt er aber trotzdem die Wasserinhaltsstoffe reagieren. Diese Vorgänge benötigen Platz auf der Stackoberfläche, und zwar hauptsächlich die spitzwinkligen Ecken der Elektrodenplatten. (s. Abbildung 9) Vermutlich ist es nun so, dass bei steigender Stromstärke immer mehr Platz für die Ozonentstehung genutzt wird, was die Reaktion der anderen Wasserinhaltsstoffe zumindest teilweise unterbindet bzw. hemmt. In diesem Fall wären die Kriterien Ozonisierungserfolg und Enthärtung gegenläufig. Um hier aber genauere Aussagen machen zu können, müssen ohne Zweifel noch weitere Versuche in diese Richtung getätigt werden. Trotzdem sollte für zukünftige Projekte eine Trennung zwischen Ozonisierung und Enthärtung stattfinden, weil

- Die Enthärtungsfunktion nur über den angelegten Strom der Fall ist und keine Membran benötigt wird.
- Eben diese Membran den Stack nur verteuert und anfälliger macht.
- Eine Ozonisierung um einiges kostengünstiger lösbar ist, wenn das Wasser vorenthärtet ist (keine Beeinflussung durch Wasserinhaltsstoffe).

- Materialtest

Die Hauptsachverhalte dieses Punktes sind schon beim jeweiligen Werkstoff aufgelistet. Dennoch muss noch abgewartet werden, was eventuell eine Untersuchung der Rohrippenseiten und vor allem eine genaue chemische Untersuchung der Materialproben an Ergebnissen erbringen könnte. Folgende Liste dient laut den gewonnenen Erkenntnissen für weitere Projekte als Maßgabe:

Material	Kupfer	Stahl verzinkt	PE	PP-H	PVC-U	Stahl unbehandelt
Eignung für Ozonisierung	**	*	*	***	**	-

Dichtung	Teflon	EPDM	Naturkautschuk	PE	FFKM
Eignung für Ozonisierung	(***)	***	**	*	***

Tabellen 15 und 16: Ozonisierungseignung der einzelnen verwendeten Werkstoffe und Dichtungsmaterialien

*** problemlos einsetzbar

(***) nur in Kombination mit Eisenleitungen nicht einsetzbar, ansonsten problemlos

** Materialeigenschaften ausreichend für den Anwendungsfall

* bedingt oder nur sehr kurzzeitig einsetzbar

- nicht einsetzbar

²: Der Dichtungswerkstoff FFKM (Perfluorkautschuk) war in einer weiteren Testanlage im Belüftungsventil im Einsatz. Nach einer im Vergleich zu 840 Stunden bedeutend längeren Betriebszeit des Belüftungsventils waren im Nachhinein keine Überbeanspruchungserscheinungen sicht- oder messbar.

6. Fazit und Zusammenfassung

Nach Auswertung der Datensätze der Pilotanlage bei der Südstärke GmbH Schrobenhausen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Die Sanitisierung von Kühlwasser mittels der Diamantelektrode von der Condias GmbH ist grundlegend möglich und der Biozideinsatz kann verringert bzw. vermieden werden.
- Die Enthärtungsfunktion des Elektrodenstacks ist zwar nachgewiesen worden, es sollten aber auf jeden Fall noch einmal Versuche dieser Art gemacht werden, um die Quantität der Enthärtung und die Qualität des ausfallenden Kalkes genauer bestimmen zu können.
- In der Diskussion der Ergebnisse ist eine detaillierte Auflistung der eingesetzten Werkstoffe samt Bewertung nach ihren Beständigkeiten zu finden.

Bei einer Weiterverwendung der DIACHEM[®]-Elektrode im Bereich des Kühlwassers sollte zusätzlich noch gewährleistet sein, dass eine Wasserstoffversprödung durch Trockenläufe oder Stillstände des Fluids in der Leitung, oder, wie neueste Erkenntnisse zeigen, durch das Brechen der Diamantbeschichtung der Elektrode durch Vibrationen, ausgeschlossen werden kann. Wie auch schon in der Diskussion der Ergebnisse erwähnt, sollte in Zukunft die Enthärtungsfunktion wegen etlicher Kontroversen strikt von der Ozonisierungsmaßnahme getrennt betrachtet und eingesetzt werden.

Dieser Umstand erfordert selbstredend weitere Untersuchungen in beiden Gebieten, da der Elektrodenstack bei einer Beaufschlagung mit sehr hartem Wasser eben nicht nur das Wasser selbst elektrolysiert, sondern auch die übrigen Wasserinhaltsstoffe, was zu einer Leistungsabnahme des Stacks bzgl. der Ozongenerierung führt. Im Gegenzug hierzu ist der Stack in der verwendeten Ausführung zu anfällig für einen Einsatz zur gleichzeitigen Enthärtung des vorliegenden Wassers.

Trotz der in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse sollte jedes Kühlsystem beim Einsatz einer Ozonisierung neu betrachtet werden, da die Zahlen im Ergebnisteil zwar gute Anhaltspunkte, aber keine absoluten Konfigurationswerte darstellen sollen.

- [1] Prof. Dr. Dietrich Maier, et al.: Wasserozonung in der Praxis: Oldenbourg Industrieverlag, München, 1993, Geleitwort / S.10-22
- [2] Kurt Meuli: Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung: Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen, 1993, S. 18
- [3] Gerhard E. Kurzmann: Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung: Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen, 1993, S. 1-12
- [4] Helmut Barthel, Brigitte Duvinage: Der Stoff Ozon im Chemieunterricht: Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln, 2001, S.9
- [5] Dr. Karl-Heinz Schriever, Dr. Frieder Schuh: Enzyklopädie Naturwissenschaft und Technik: Verlag Moderne Technik 1981, S. 3158
- [6] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ozonolyse>; Stand: 01.09.2007
- [7] Katrin Palitzsch, Sabine Göllner, Kristina Lupa, Jörg Matschullat, Corinna Messal, Kirsten Pleßow, Mandy Schipek, Ivonne Schnabel, Christian Weller, Frank Zimmermann: Ozon in Waldökosystemen aus atmosphärenchemischer und pflanzenphysiologischer Sicht. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 17(4), S. 231 - 235 (2005)
- [8] Meyers großes Taschenlexikon in 24 Bänden: Band 16, S. 209
- [9] <http://www.esau-hueber.de/indexd.htm>; Stand: 13.08.07
- [10] Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung zum 01.01.2003
- [11] J. Schumacher: Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe S. 25-27
- [12] Swantje Neupetsch, Alexander Hampel: Betriebsanleitung „DIACHEM[®]-SPE-Elektrodenstack“ Ausgabe 11/04, 2005
- [13] AXIMA: Betriebsanleitung für Kühltürme Baureihen EWB, EWK und MODUPOL
- [14] Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde: Skriptum Thermische Verfahrenstechnik, 1992
- [15] WWT-GmbH: Seminar Wasseraufbereitung/Wasserversorgung 2006
- [16] Maier, Gilbert, Kurzmann: Wasserozonung in der Praxis, Oldenbourg Verlag GmbH 1993, S. 26
- [17] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ozonolyse>; Stand 27.08.07
- [18] Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde: Skriptum Disperse Verfahrenstechnik, 1992
- [19] Telefonat mit der Thyssen-Krupp AG: Auskunft über die Ozonbeständigkeit von Edelstahl verschiedener Güteklassen

- [20] <http://de.wikipedia.org/wiki/Teflon>; Stand: 29.08.07
- [21] <http://www.esau-hueber.de/skd/skd6.htm>; Stand 15.08.07
- [22] Bedienungsanleitung Chematest 20 A70.065.620; SWAN Analytische Instrumente AG, CH-8616 Riedikon-Uster
- [23] Macherey-Nagel: Bedienungsanleitung Photometer NANOCOLOR[®] 500 D
- [24] http://de.wikipedia.org/wiki/Lambert-Beersches_Gesetz 16.08.07
- [25] Testvorschrift Test 0-17 03.06 NANOCOLOR[®] Chlor/Ozon 2 Art.-Nr. 985 017
- [26] Analysenvorschrift „Indirekte Messung von Ozon mit der Indigo-Methode“ (nach Hoigne 1980); herausgegeben von der Condias GmbH Itzehoe
- [27] <http://de.wikipedia.org/wiki/Indigocarmin>; Stand 15.08.07
- [28] Machery-Nagel: Handbuch zum Photometer NANOCOLOR[®] 500 D
- [29] <http://www.chemie.de/lexikon/d/ICP-MS>; Stand: 27.08.07
- [30] Charles E. Mortimer: Chemie – Das Basiswissen der Chemie; 5. Auflage
- [31] MERCK: Gebrauchsanleitung Cult-Dip combi Reg.-Nr. 778
- [32] <http://de.wikipedia.org/wiki/TTC>; Stand 27.08.07
- [33] BioFix[®] Lumi ATP Schnelltest zur Hygienekontrolle von Oberflächen Art.-Nr. 946 001
- [34] BioFix[®] Lumi ATP Schnelltest für Flüssigproben Art.-Nr. 946 006
- [35] Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde: Skriptum Hygenic Design, 2006
- [36] Perthen: Bedienungsanleitung Perthometer M3P
- [37] Kreyszig, E.: Statistische Methoden und ihre Anwendungen 1998: p. S. 37 - 38; S. 191 - 192
- [38] www.grundfos.de (Baureihe CR)
- [39] Alfa-Laval: Auslegungsangebot Plattenwärmeübertrager AN52-40H