

MTJ Medizintechnik & Service GmbH

**Entwicklung eines elektrochemischen Verfahrens zur kalten,
energieeffizienten Sanitisierung von Rein- und Reinstwasseranlagen**

ECKASAN

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert durch die
„Deutsche Bundesstiftung Umwelt“
unter dem AZ 31717

Verfasser:
Dipl.-Ing. Hans-Jürgen Kramer
Dr. Markus Höfer

Dessau-Roßlau, den 04.01.2016

• **Projektkennblatt**
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	31717	Referat	31	Fördersumme	124.882,00 €
Antragstitel	Entwicklung eines elektrochemischen Verfahrens zur kalten, energieeffizienten Sanitisierung von Rein- und Reinstwasseranlagen (ECKASAN)				
Stichworte	Umweltchemikalien, Wasser Chemisches Verfahren				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
18 Monate (+6Wochen)	17.12.2013	31.07.2015	1		
Zwischenberichte	1				
Bewilligungsempfänger	MTJ Medizintechnik & Service GmbH			Tel	0340/2160247
	Rehsumpfstraße 11			Fax	0340/2160555
	06844 Dessau-Roßlau			Projektleitung	Dipl.-Ing. H.-J. Kramer
				Bearbeiter	Hans-Jürgen Kramer
Kooperationspartner	Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST) Bienroder Weg 54 E, 38108 Braunschweig				
	Dr. Felgenträger & Co, Öko.-chem. und Pharma GmbH Zerbster Straße 7a, 06861 Dessau-Roßlau				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Das zu entwickelnde kalte Sanitisierungsverfahren soll durch die direkte elektrochemische Produktion von Ozon im Wasser die Vermehrung von Mikroorganismen im Rein- und Reinstwassersystem verhindern und vorhandene abtöten. Zusätzlich soll untersucht werden, ob sich das Verfahren für die Reduktion oder Beseitigung von vorhandenen Biofilmen anwenden lässt. Im Vordergrund stehen die Vermeidung von Chemikaliengzusätzen, der Wegfall der Spülprozesse und der Ausfallzeiten sowie die Reduktion von Energieverbräuchen. Anlass ist die hohe Zahl an Rein- und Reinstwassersystemen, die bisher mit hohem Aufwand und herkömmlichen Mitteln wie UV-Desinfektionsanlagen, Chemikalien, Spülprozessen zu desinfizieren sind und bei denen dadurch teilweise erhebliche Ausfallzeiten und Umweltbelastungen auftreten.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Arbeitspaket 1:

Durchführung von Vorversuchen mit Anwendung der statistischen Versuchsplanung am Fraunhofer IST zur Ermittlung der Parameterbereiche für ein optimiertes Zelldesign und der Betriebsparameter für die Sanitisierung von Rein- und Reinstwasseranlagen mit Ozon. Dafür wurde ein Testsystem für das Fraunhofer IST entwickelt und gebaut. Für den Nachweis von Ozon wurden zwei Online-Sensoren verschiedener Hersteller auf ihre Verwendbarkeit getestet. Die Versuchspläne für die nachfolgenden Untersuchungen im Technikum von MTJ wurden auf der Basis dieser Vorversuche gemeinsam von MTJ und Fraunhofer IST aufgestellt.

Ziel AP1: Entwicklung und Bau einer optimierten elektrochemischen Zelle (Prototyp Ozon-Generator) für den Einsatz in der Versuchsanlage der MTJ. Ermittlung der Einflussgrößen sowie der Stromeffizienz (Stromausbeute) für die Generierung von gelöstem Ozon.

Arbeitspaket 2:

Das hauseigene Technikum der MTJ wurde mit einer Rein- und Reinstwasseraufbereitung mit Entnahmestellen und einer Leitungslänge von ca. 200 m mit Messtechnik für Durchfluss, Leitwert, Temperatur, pH-Wert und Ozon-Online-Sensorik ausgerüstet. Für die Beurteilung der Reinwasserqualität wurde ein kalibrierfähiges Analyseverfahren zur TOC-Messung nachgerüstet und auf Einsetzbarkeit getestet. Mit der TOC-Online-Messung kann die gesamte Organik im Reinwasser als Summenparameter erfasst werden. Damit stand ein realitätsnahes Modellsystem für Wasseraufbereitungsanlagen und den dazugehörigen Hausinstallationen (Verteiler bzw. Ringleitung im Gebäude) für die weiteren Untersuchungen zur Verfügung.

Ziel AP2: Auswahl und Beschaffung der entsprechenden Online-Messtechnik und Integration in die Versuchsanlage der MTJ. Anpassung der Messsysteme für den störungsfreien Dauerbetrieb.

Arbeitspaket 3:

Inbetriebnahme der Testsysteme Ozongenerator und UV-Referenzsystem (UV-Strahler) der Reinwasseranlage (Technikum MTJ) inklusive aller dazugehörigen Anlagenkomponenten. Die Integration des Testsystems Ozongenerator wurde so ausgeführt, dass es in herkömmlichen Ringleitungssystemen (Krankenhäuser, Labore, Forschungseinrichtungen, Produktionsstätten) eingesetzt werden kann.

Ziel AP3: Inbetriebsetzung der gesamten Anlage und Überprüfung der Betriebsparameter unter simulierten praxisnahen Bedingungen bei täglicher Entnahme. Tests zur Überprüfung der Qualität des Reinwassers (siehe auch Arbeitspaket 4).

Arbeitspaket 4:

Durchführung der in Arbeitspaket 1 und 3 erarbeiteten Versuchspläne und Analyse der Wasserproben vor und nach der Behandlung. Dabei wurden Modellwässer mit bekannter Keimbelastung eingesetzt. Unter anderem wurden auch Untersuchungen zum Abbau von Biofilmen durchgeführt. Bestimmt wurde die Gesamtkeimzahl KBE/ml im Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen (22 u. 36°C) nach den Vorschriften und Regelungen der TrinkwV von 2001, in der Novellierung von 2011. Für die Bestimmung wurde ein unabhängiges und nach § 19 der Trinkwasserverordnung zugelassenes Prüflabor beauftragt.

Kriterien zur Überprüfung der Wirksamkeit des Verfahrens:

- Erzeugung und Aufrechthaltung festgelegter Ozonkonzentrationen (50, 100, 200 µg/l über 360min) zur Realisierung von erforderlichen Kontaktzeiten bis zur vollständigen Abtötung der Keime.
- Überprüfung der Wirksamkeit an einem definierten Keim: ***Pseudomona aeruginosa***

Ziel AP4: Überprüfung der Wirksamkeit des neuen Verfahrens bei unterschiedlichen Keimbelastungen des Reinwassers und variierten Betriebsweisen des Ozongenerators.

Arbeitspaket 5:

Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich der Effektivität bei der Reduktion der Keimzahlen und der Biofilme unter Berücksichtigung der eingesetzten Energie. Darüber hinaus wurden Erkenntnisse zum Langzeitverhalten der kalten Sanitisierung gewonnen. Die Ergebnisse wurden mit dem als Referenz mitgetesteten UV-Verfahren verglichen und auch in Bezug zu den beiden anderen Sanisierungsverfahren (chemische Sanitisierung und Heißsanitisierung) gesetzt. Bewertet wurden neben den wirtschaftlichen Aspekten insbesondere die Energieeffizienz und ökologische Aspekte wie z.B. der Einsatz umweltrelevanter Chemikalien.

Ziel AP5: Bewertung von Wirksamkeit und Effizienz des Verfahrens. Einschätzung der Praxistauglichkeit des Verfahrens für einen Einsatz bei den Anwendern. Einschätzung des Einsparpotenzials mit Hinblick auf eingesetzte Energie, den vermeidbaren Chemikalieneinsatz, entfallende Verbrauchsmaterialien, Spülprozesse und Ausfallzeiten.

Ergebnisse und Diskussion

1) Ozongenerator

Die Entwicklung eines geeigneten Ozongenerators zur Herstellung von gelöstem Ozon im Rein- und Reinstwasser war erfolgreich. Die Stromeffizienz (Stromausbeute) des Ozongenerators bei gelöstem Ozon lag bei maximal 19,6%. Zum Nachweis des gelösten Ozons wurde der Sensor der Firma SWAN eingesetzt, der nach der DPD-Methode arbeitet. Das gleichzeitig gebildete gasförmige Ozon wurde nicht erfasst. Die Betriebsparameter des Ozongenerators konnten mit der für das Fraunhofer IST entwickelten Versuchsanlage nachgestellt und die Einflussgrößen (Faktoren, Wechselwirkungen) mathematisch beschrieben werden. Den größten Einfluss als Einzelfaktor hatte hierbei die Temperatur.

2) Testanlage MTJ

Das Testsystem bewährte sich bei der Nachstellung praxisnaher Zustände, um die Einflussgrößen auf die Sanitisierung unter realen Bedingungen von der Erzeugung des Reinstwassers (Enthärter, Osmose, Ionenaustauscher) bis zur Lagerung (Tank) und Verteilung (Ringleitung mit 200m Länge) zu untersuchen. Die mit der Versuchsanlage beim IST gefundenen Einflussgrößen (Faktoren, Wechselwirkungen) konnten auch mit der Testanlage mathematisch beschrieben werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass das gesamte System mit ausreichend Ozon über einen längeren Zeitraum (Kontaktzeiten von Ozon mit der Keimspezies) beaufschlagt werden kann, so dass eine erfolgreiche Sanitisierung möglich ist und wiederholt durchgeführt werden kann. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse ist ein Scale-up der Verfahrenstechnik auf leistungsfähigerer Sanitisierungssysteme für größere Reinstwasseranlagen mit längeren Ringleitungssystemen möglich.

3) Sanitisierung mit gelöstem Ozon

Das entwickelte Verfahren erreicht einen vollständigen Abbau (0 KBE/ml) vorhandener Keimpopulationen die typischerweise in Rein- und Reinstwasseranlagen vorkommen. Bei den Versuchen im Versuchsplan VP4 wurde ein vollständiger Abbau bei einer Ausgangskeimzahlen von 350 KBE/ml mit einer Ozondosis von $I_1 = 36 \text{ mg/l} \cdot \text{min}$ erreicht.

Für den Abbau des Prüfkeimes *Pseudomona aeruginosa* mit einer Ausgangskeimzahl von 380 KBE/ml war nur eine Zieldosis (Ozondosis) von $I_1 = 2 \text{ mg/l} \cdot \text{min}$ nötig. Das Verfahren ist in der Lage, gelöstes Ozon in konstanten Konzentrationen über lange Zeiträume zur Verfügung zu stellen. Bei einer Zieldosis von $I_1 = 36 \text{ mg/l} \cdot \text{min}$ fallen dafür Energiekosten von ca. 1,37 ct an.

Das Verfahren erreichte bei einem Feldtest an einer realen Reinstwasseranlage eines renommierten Institutes in Berlin den Abbau eines Biofilmes in der Wasseraufbereitungsanlage. Durch das Erreichen und Halten von $>0,2 \text{ mg/l}$ Ozon über 200 min gelang der vollständige Abbau des Biofilmes. Der Energieverbrauch lag bei 0,137 kWh und die Energiekosten bei 3,28 ct.

Im Vergleich zu anderen Verfahren, wie der chemischen Sanitisierung oder der Desinfektion mit UV-Brenner, ist das neu entwickelte Verfahren die wirkungsvollste und effizienteste Methode Rein- und Reinstwassersysteme zu sanitisieren. Das neue Verfahren erreicht die gesamte Anlage mit ihren Toträumen. Die Energiekosten für einen möglichen vollautomatischen Betrieb sind extrem niedrig. Sie liegen bei der Testanlage MTJ und täglicher Anwendung einer Ozondosis von $I_1 = 10 \text{ mg/l} \cdot \text{min}$ bei 1,64 € pro Jahr ohne Wartungskosten.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Eine Kurzfassung zum Projekt wird im Jahresbericht 2015 des Fraunhofer IST veröffentlicht. MTJ wird auf seiner Homepage den Abschlussbericht veröffentlichen. Das Verfahren wird als Neuentwicklung präsentiert. MTJ sichert sich einen Markennamen für das Verfahren mit dem das Unternehmen in die Werbung geht. Weiterhin sind Präsentationen auf der Jahrestagung der Fa. Georg Fischer in Schaffhausen sowie auf der Hausmesse der MLU (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) und des IPK (Leibniz-Institutes für Pflanzenforschung) geplant, um das Verfahren bei Planern, Errichtern und Anwendern bekannt zu machen. Weitere Veröffentlichungen in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IST sind geplant.

Fazit

- Die energieeffiziente kalte Sanitisierung von Rein- und Reinstwasseranlagen mit gelöstem Ozon konnte erfolgreich dargestellt werden.
- Die Wirkungen der Einflussgrößen auf die Ozonerzeugung sind bekannt und quantitativ beschreibbar.
- Stromausbeuten von annähernd 20% bei der Erzeugung von gelöstem Ozon im Reinwasser sind erreichbar.
- Das Verfahren zeichnet sich durch einfache Steuerbarkeit der Ozonkonzentration an die benötigte Sanierungsleistung aus. Daraus resultiert ein moderater Automatisierungsaufwand.
- Mit dem Verfahren können vorgegebene Ozonkonzentrationen im Rein- und Reinstwasser gezielt erreicht und über längere Zeiträume aufrecht gehalten werden, je nachdem welche Keimspezies abgetötet werden soll.
- Der Abbau eines Prüfkeimes aus der Familie der Pseudomonaden konnte bis auf 0 KBE/ml nachgewiesen werden.
- Die Anwendbarkeit des Verfahrens zum Abbau von Biofilmen in einem Feldtest konnte gezeigt werden.
- MTJ ist in der Lage, Sanitisierungssysteme auf Grundlage der erreichten Ergebnisse und gewonnen Erkenntnisse zu bauen und zu betreiben. Dies können Anlagen für den Dauerbetrieb als Festinstallation sowie Anlagen für den zeitlich begrenzten und ortsveränderlichen Einsatz sein.
- MTJ sieht noch Entwicklungspotential beim Design des Ozongenerators. Hier besteht die Möglichkeit, durch weitere Modifikationen die Ozonleistung deutlich zu erhöhen und die Energieeffizienz zu steigern.
- Risiken bestehen noch bei der Beständigkeit und zum Langzeitverhalten der verbauten Materialien
- Es fehlen noch Informationen zur Anwendbarkeit auf Anlagen, die nicht der Anlagentechnik entsprechen, mit der im Projekt gearbeitet wurde. Zum Beispiel Anlagen, die überwiegend aus Edelstahl- oder PVC- Komponenten bestehen.

1. Einführung.....	13
2. Grundlagen.....	15
2.1. Ozon	15
2.2. Ozon und seine mikrobiologische Wirkung	15
2.3. Elektrochemische Ozonerzeugung	16
2.4. Ozongenerator	17
2.5. Elektrodenprozesse.....	17
3. Methoden.....	19
3.1. Entwicklung und Bau des Ozongenerators.....	19
3.1.1. Elektroden und Membran.....	20
3.1.2. Elektrodenstacks.....	20
3.2. Versuchsanlage für die Untersuchungen am Fraunhofer IST	21
3.3. Ozon-Online-Sensorik.....	24
3.4. Testanlage MTJ.....	24
3.5. Nachweis zur Wirksamkeit des entwickelten Verfahrens.....	26
3.6. Feldtest mit Prüfkeim bei der Fa. Dr. Felgenträger & Co.	27
3.7. Halten unterschiedlicher Ozonkonzentrationen.....	27
3.8. Feldeinsatz Paul-Drude-Institut Berlin.....	28
4. Ergebnisse	30
4.1. Ozonisierungsversuche mit der Versuchsanlage IST (ohne Ringleitung).....	30
4.1.1. Allgemeine Methodik und Statistische Versuchsplanung.....	30
4.1.2. Optimierung von Elektrodenstack und Prozessparametern im Hinblick auf die Ozonerzeugung	33
4.1.3. Energetische Optimierung des elektrochemischen Ozongenerators.....	38
4.1.4. Erzeugung definierter Ozonkonzentrationen bei vorgegebener Temperatur	40
4.1.5. Auswertung der Abklingzeitkonstante $t_{1/2}$ für die Versuchspläne VP2 und VP3 ..	42
4.2. Ozonisierungsversuche mit der Testanlage MTJ (mit angeschlossener Ringleitung).....	44
4.2.1. Untersuchte Faktoren und Versuchsplan VP4.....	44
4.2.2. Auswertung von maximaler Ozonkonzentration $[O_3]_{max}$ und Halbwertszeit $t_{1/2}$..	45
4.2.3. Auswertung des Konzentrations-Zeit-Integrals I1 und der Ausfallzeit t_1	47
4.2.4. Mikrobiologische Wirksamkeit und Vergleich mit Literaturdaten	49
4.2.5. Fazit und Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Reinwassersysteme	51
4.3. Kontrolle der Ozondosis für Langzeitversuche mit der Testanlage MTJ	53
4.4. Feldtest Sanitisierung bei Dr. Felgenträger & Co. mit der Versuchsanlage IST	55
4.5. Feldeinsatz Paul-Drude-Institut (PDI) Berlin an einem realen System	58
4.6. Vergleich gängiger Verfahren zur Desinfektion und Sanitisierung	62
5. Öffentlichkeitsarbeit	63
6. Fazit	64
7. Literaturangaben	65

Abbildungen

Abbildung 1: Strukturformel von Ozon [de.wikipedia.de; 2007]	15
Abbildung 2: Elektrodenpotential verschiedener Materialien in schwefelsaurer Umgebung gemessen gegen die Standard-Wasserstoff-Elektrode [I. Tröster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schäfer, W. Hänni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann, „Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes“, Diamond and Related Materials 11 (2002) 640]	16
Abbildung 3: Prinzipieller Aufbau eines Ozongenerators [Swantje Neupetsch, Alexander Hampel: Betriebsanleitung „DIACHEM® -SPE-Elektrodenstack“ Ausgabe 11/04, 2005]	17
Abbildung 4: Anodenreaktion der DIACHEM-Elektrode [Swantje Neupetsch, Alexander Hampel: Betriebsanleitung „DIACHEM® -SPE-Elektrodenstack“ Ausgabe 11/04, 2005]	18
Abbildung 5: Ozongenerator der Fa. MTJ	19
Abbildung 6: Streckmetallelektroden (DIACHEM®-Elektroden) und Nafion®-Membran ...	20
Abbildung 7: Elektrodenstack mit zwei funktionalen Einheiten in paralleler Verschaltung...	20
Abbildung 8: Verfahrensschema der Versuchsanlage für das Fraunhofer IST.....	22
Abbildung 9: Versuchsanlage mit Peripherie und Messtechnik	23
Abbildung 10: Verfahrensschema der Testanlage MTJ	25
Abbildung 11: Testanlage MTJ mit Wasseraufbereitung (r. u.) und Ringleitung (r. o.)	25
Abbildung 12: Verfahrensschema Versuchsaufbau PDI.....	29
Abbildung 13: Versuchsaufbau PDI im Technikraum der Reinstwasseraufbereitungsanlage	29
Abbildung 14: Anstieg und Wiederabfall der Ozonkonzentration (blaue Symbole) im Experiment Run#16 von Versuchsplan VP2; Versuchsbedingungen siehe Tabelle 6.	32
Abbildung 15: Anstieg und Wiederabfall der Ozonkonzentration in logarithmischem Maßstab für zwei Experimente bei Wassertemperaturen von 20°C (blau) bzw. 30°C (rot); Versuchsbedingungen siehe Tabelle 7 Run#2 bzw. Run#11).....	32
Abbildung 16: Pareto-Diagramm für die Auswertung der maximalen Ozonkonzentration $[O_3]_{\max}$ von Versuchsplan VP2 (siehe Tabelle 6).	34
Abbildung 17: Maximale Ozonkonzentration $[O_3]_{\max}$ als Funktion von Strom und Temperatur für die beiden Stack-Varianten STANDARD und ADVANCED jeweils für einen Durchfluss (B) von 200 l/h, einem Druck von 1 bar, mit Querschnittsverengung und beliebig gewählter Polarität.....	36
Abbildung 18: Identische Abhängigkeiten wie in Abbildung 20 nur diesmal für einen Durchfluss (B) von 100 l/h. Alle anderen Bedingungen entsprechen denen von Abb. 20.	36
Abbildung 19: Gemäß Gleichung 8 vorhergesagte $[O_3]_{\max}$ -Werte (predicted) aufgetragen über den jeweils gemessenen Aktualwerten. Die Farbkodierung gibt die Einstellung der Temperatur als wichtigste Einflussgröße an. Die grünen Punkte entsprechen den vier Zentrumsunkten, und bei den offenen Quadraten handelt es sich um drei mit einem 4-Loch-Stack durchgeführte Zusatzexperimente (Run 1..3 in Tabelle 6).	37
Abbildung 20: Pareto-Diagramm für die Auswertung der Zellenspannung in VP 2.....	39
Abbildung 21: Einfluss der Wechselwirkung AE der Faktoren Strom (A) und Stack-Variante (E) auf die Spannung.	39

Abbildung 22: Einfluss der Wechselwirkung AE der Faktoren Strom (A) und Stack-Variante (E) auf die spezifische Ozonerzeugung, die definiert ist als Quotient aus $[O_3]_{\max}$ und benötigter elektrischer Arbeit.....	40
Abbildung 23: Vergleich von gemessenen Werten (rote Kreise) und Modellvorhersagen für die maximale Ozonkonzentrationen $[O_3]_{\max}$ aus Versuchsplan VP3 als Funktion von Temperatur und aufgewendeter Ladung.....	41
Abbildung 24: Abklingzeitkonstante $t_{1/2}$ von erzeugtem Ozon in Versuchsplan VP3 für verschiedene Temperaturen als Funktion der aufgewendeten Ladung.....	43
Abbildung 25: Gemeinsame Auswertung der Abklingzeitkonstante $t_{1/2}$ für Versuchspläne VP2 und VP3 als Funktion der maximalen Ozonkonzentration $[O_3]_{\max}$, bei welcher der Ozonzerfall startet, und der Temperatur.....	43
Abbildung 26: Paretodiagramm für die im Rahmen von Versuchsplan VP4 gemessenen maximalen Ozonkonzentrationen $[O_3]_{\max}$	46
Abbildung 27: Vergleich der in VP4 gemessenen maximalen Ozonkonzentrationen $[O_3]_{\max}$ mit den nach Gleichung 11 berechneten Modellvorhersagen (schraffierte Flächen).	46
Abbildung 28: Auswertung der in VP4 gemessenen Halbwertszeiten $t_{1/2}$; Paretodiagramm (links) und Halbwertszeit als Funktion der beiden einzigen signifikanten Faktoren (rechts)..	47
Abbildung 29: Dekadischer Logarithmus des O_3 -Dosisintegrals $I_1 := \int O_3 > 1 \mu g/l dt$ für Versuchsplan PV4 als Funktion von Temperatur und Ladung; die Messwerte für den kleinen Strom (2 A) sind durch offene rote Kreise hervorgehoben.....	48
Abbildung 30: O_3 -Dosisintegral $I_1 := \int O_3 > 1 \mu g/l dt$ (links) und Ausfallzeit t_1 (rechts) als Funktion von Temperatur und Ladung.	48
Abbildung 31: Halten von 0,05 mg/l Ozon über 360 min bei 25 °C	53
Abbildung 32: Halten der Ozonkonzentrationen 0,05 / 0,01 / 0,2 mg/l über 360 min bei 25 °C	54
Abbildung 33: 1. Experiment $I_1 = 2000 \mu g/l \cdot min$ bei 25 °C	56
Abbildung 34: 2. Experiment $I_1 = 10000 \mu g/l \cdot min$ bei 25 °C	57
Abbildung 35: 1. Testlauf, Sanitisierung am Paul-Drude-Institut (PDI) in Berlin	59
Abbildung 36: Hauptversuch, Sanitisierung am PDI Berlin	60

Tabellen

Tabelle 1: Klassifizierung des Rein- und Reinstwassers (VE-Wasser) zur angestrebten Anwendbarkeit des Verfahrens [ELGA LabWater, „Pure Labwater Guide“, 2005] ^[4]	14
Tabelle 2: Eigenschaften von Ozon [de.wikipedia.de; 2014]	15
Tabelle 3: Verwendete Varianten der Elektrodenstacks STANDARD und ADVANCED	21
Tabelle 4: Abtötungszeiten in Minuten bei einer Ausgangskeimzahl von jeweils 1000 KBE/ml	27
Tabelle 5: Im Versuchsplan 2 untersuchte Faktoren und Faktorstufenwerte. In der rechten Tabellenspalte sind die Bedingungen für die vier durchgeführten Zentrumsunkte wiedergegeben.....	31
Tabelle 6: Im Versuchsplan VP2 durchgeführte Experimente inklusiver einer Auswahl der ausgewerteten Ergebnisse. Die Werte jeder Spalte sind jeweils vom niedrigen Wert (grün) zum hohen Wert (rot) farblich kodiert.....	31
Tabelle 7: Versuchsplan VP3 zur Einstellung der maximalen Ozonkonzentration $[O]_{max}$ durch Variation der aufgewendeten Ladung bei Variation der Systemtemperatur. Die Experimente wurden gemäß der in Spalte „Run“ angegebenen randomisierten Reihenfolge durchgeführt. Das Experiment Run11 ist ein Validierungsexperiment bei erhöhter Ladung.	41
Tabelle 8: Im bei MTJ durchgeführten Versuchsplan VP4 variierte Faktoren mit den beiden Stufenwerten; die rechte Spalte enthält zusätzlich die Einstellungen für die 4 Zentrumsunkte.	44
Tabelle 9: Im Versuchsplan VP4 durchgeführte Experimente und Versuchsergebnisse. Es handelt sich um einen teilfaktoriellen Versuchsplan vom Typ $2^{(4-1)}$ mit Auflösung IV, ergänzt mit vier Zentrumsunkten (Center).	45
Tabelle 10: Desinfektionswirkung von Ozon für Giardia Lamblia Parasiten (oben) und Viren (unten) für verschiedene Temperaturen. Angegeben sind die als CT-Wert bezeichnete Produkte aus Ozonkonzentration und Kontaktzeit in Einheiten $[\mu\text{g}/\text{l}\cdot\text{min}]$; pH-Wert: 6-9. Quelle: O. Lev and S. Regli, "Evaluation of Ozone Disinfection Systems: Characteristic Time T." J. Environ. Eng., 10.1061/(ASCE)0733-9372(1992)118:2(268), 268-285 ^[13]	51
Tabelle 11: Erzeugte Ozondosis und Energieverbrauch bei 25 °C und 360 min Haltezeit.....	55
Tabelle 12: Vorgaben für die Experimente mit dem Prüfkeim Pseudomona aeruginosa	55
Tabelle 13: Vorgehensweise und Probenahmen zu den Experimenten mit dem Prüfkeim Pseudomona aeruginosa.....	56
Tabelle 14: Probenahmen zum 1. Testlauf und zum Hauptversuch am PDI Berlin	61
Tabelle 15: Vergleich gängiger Desinfektions- und Sanitisierungsverfahren zum neuen Verfahren für Rein- und Reinstwasseranlagen bezogen auf die Testanlage MTJ	62

Einheiten & Abkürzungen

- Der Reihenfolge nach ihrem Vorkommen im Bericht

MTJ	Medizintechnik & Service GmbH
TOC	„total organic carbon“ Gesamtgehalt organischer Kohlenstoffverbindungen (Konzentration von Kohlenstoff, der in oxidierbaren organischen Verbindungen im Wasser vorliegt); Angaben in ppm bzw. ppb
l	Liter
µg/l	Mikrogramm pro Liter
ml	Milliliter
ppm	parts per million, 10^{-6}
ppb	parts per billion, 10^{-9}
KBE	Maß für lebensfähige mikrobielle Populationen
KBE/ml	Koloniebildende Einheiten pro Milliliter
EU	Endotoxin, Lipopolysaccharid-Fragmente gramnegativer Bakterienzellwände
EU/ml	Endotoxine pro Milliliter
Ω	Spezifischer elektrischer Widerstand; Angaben in Ω*m oder S/m(Siemens pro Meter)
S	Siemens, SI Einheit für die elektrische Leitfähigkeit eines Stoffes
MΩ*cm	Megaohm mal cm; Maß für die elektrische Leitfähigkeit von Reinwasser
µS/cm	Mikrosiemens pro cm; Maß für die elektrische Leitfähigkeit von Reinwasser
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
s.g.	so genannt
°C	Grad Celsius
K	Kelvin
O ₃	Ozon
g/mol	Gramm pro Mol
kg/m ³	Kilogramm pro Kubikmeter
mbar	Millibar
D	Debye
C*m	Coulomb mal Meter
E ₀	Standardpotential, elektrochemisches Potential
mg/l	Milligramm pro Liter
kV	Kilovolt
nm	Nanometer

m ³ /d	Kubikmeter pro Tag
vs.	versus, gegenüber (gegenübergestellt)
PEM	Proton Exchange Membran, Kationenaustauschermembran
l/h	Liter pro Stunde
cm ²	Quadratcentimeter
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PP-H	Polypropylen-Homopolymer
m/s	Meter pro Sekunde
DPD	N,N-diethyl-p-phenylendiamin
A	Ampere
mA/cm ²	Milliampere pro Quadratcentimeter
t _{1/2}	Halbwertszeit; Abklingkonstante
bar	Bar
Amin	Ampereminuten
t	Zeit
t ₀₃	Ozonisierungsdauer
Q	elektrische Ladung
V	Volt
min	Minute
VP	Versuchsplan
mg	Milligramm
W	Watt
µg/ml	Mikrogramm pro Milliliter
%	Prozent
Run	Versuchslauf
mg/Wh	Milligramm pro Wattstunde
Wh	Wattstunde
max.	Maximalwert
vgl.	vergleiche
T	Temperatur
I	Strom
U	Spannung
R ²	Korrelationskoeffizient
g/l	Gramm pro Liter
I ₁	Ozondosis

$\mu\text{g/l*min}$	Mikrogramm pro Liter mal Minute
mg/l*min	Milligramm pro Liter mal Minute
CT-Wert	Produkt aus Konzentration des Desinfektionsmittels und der Einwirkzeit
t_1	Ausfallzeit
h	Stunde
c_{O_3}	Konzentration Ozon
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
W_{el}	Elektrische Arbeit
kWh	Kilowattstunde
ct	Cent (Euro)
ct/kWh	Cent pro Kilowattstunde
€	Euro
VM	Verbrauchsmaterial

1. Einführung

In der modernen Wasseraufbereitung sind Rein- und Reinstwassersysteme zu einem hohen Anteil vertreten. Die Einsatzgebiete sind z. B. Pharmaindustrie, Gesundheitswesen, Biotechnologie, Energietechnik, Halbleiterproduktion, um nur einige zu nennen. Bei der Planung und Realisierung solcher Systeme werden große Anstrengungen unternommen, um eine möglichst langlebige und störungsfreie Betriebsweise zu erreichen. Dazu zählt nicht nur die richtige Auslegung der Anlagentechnik, sondern auch die fachgerechte Planung und Errichtung des Verteilers (Ringleitung) im Gebäude. Hier wird in der Regel eine möglichst tottraumfreie Installation ^[1] angestrebt, die verhindern soll, dass sich Mikroorganismen in diesen Bereichen ausbreiten und schlimmstenfalls zu einem Biofilm anwachsen können. Viele Systeme sind nicht tottraumarm errichtet worden oder verfügen über keinen geeigneten Ringleitungsverlauf. Diese Systeme erfordern daher besondere und aufwändige Maßnahmen bei der Wartung, um die Verkeimung durch Mikroorganismen durch die Reduzierung der Keimzahl um mehrere Größenordnungen (Sanitisierung) zu minimieren und die Bildung eines Biofilms zu verhindern. Hat sich der Biofilm einmal gebildet, kann das für den Nutzer ein großes Problem darstellen und im schlimmsten Fall zur vollständigen Unbrauchbarkeit der gesamten Anlage führen. Diese Problematik ist in der Fachliteratur ^[2] hinreichend beschrieben und die möglichen Gefahren für den Nutzer aufgezeigt.

Die Fa. MTJ Medizintechnik & Service GmbH verfügt über langjährige Erfahrung im Bereich der Rein- und Reinstwasseraufbereitung und ist ständig mit der oben beschriebenen Problematik konfrontiert. Die Erfahrungen haben gezeigt, dass die bisherigen Sanisierungsverfahren sehr aufwändig und kostenintensiv für den Nutzer sind. Häufig werden deshalb diese Prozeduren auch nicht in den nötigen Zeitabständen durchgeführt. In den meisten Fällen können auch nur Empfehlungen ausgesprochen werden, da jede Anlage für sich betrachtet werden muss. Oftmals sind auch Planungs- und Errichtungsfehler ursächlich für die Mikroorganismen. Ein daraus entstehendes Problem sind dann Anlagen, bei denen eine Verkeimung fortschreitet und sich meist anhand von TOC-Messungen nachweislich eine Verschlechterung des Gesamtzustandes zeigt. Hier kann auch nicht mehr ausgeschlossen werden, dass sich bereits ein Biofilm in der Anlage gebildet hat. Ein Biofilm ist nach heutigem Erkenntnisstand nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand entfernbar. Hat sich der Biofilm gebildet, sind im System auch Endotoxine etc. zu finden, die das Wasser ohne entsprechende kostenintensive Filtertechnologie für viele Anwendungen unbrauchbar machen. Das neu zu entwickelnde kalte Sanisierungsverfahren soll durch die direkte

elektrochemische Produktion von Ozon im Wasser die Vermehrung von Mikroorganismen im Reinstwassersystem verhindern und vorhandene abtöten. Eine kontinuierliche und wartungsneutrale Betriebsweise wird dadurch ebenfalls möglich, da schon geringe Konzentrationen von dem rein aus Wasser gebildeten Oxidationsmittel (ca. 1-2mg/l Ozon über einen Zeitraum von 20 Minuten bei einer Ausgangskeimzahl von 1000/ml) ^[3] ausreichen, um die Keime im System abzutöten. Ein weiterer Vorteil ist, dass keine zusätzlichen Chemikalien benötigt werden. Zusätzlich soll untersucht werden, ob sich das Verfahren für die Reduktion oder Beseitigung von vorhandenen Biofilmen anwenden lässt.

Das angestrebte Verfahren soll in Wasseraufbereitungssystemen zum Einsatz kommen, die Wasserqualitäten nach folgender allgemeiner Klassifizierung erzeugen und bereitstellen:

Klassifikationen	Spez. Widerstand (MΩ*cm)	TOC (ppb)	Bakterien (KBE/ml)	Endotoxine (EU/ml)	Anwendungen	Anwendbarkeit des Verfahrens
Typ I+	18,2	<5	<1	<0,03	Reinstwasser besser als Typ 1 für höherwertige Anwendungen (nicht näher spezifiziert)	als Vorstufe in Systemen des Typs II & III
Typ I	>18	<10	<1	<0,03	Reinstwasser für Analysetechniken wie HPLC, GC, AAS, ICP-MS	als Vorstufe in Systemen des Typs II & III
Typ II+	>10	<50	<10	NZ	allgemeine Laboranwendungen mit hohem anorganischen Reinheitsgrad und Speisung von Systemen des Typs I	ja
Typ II	>1	<50	<100	NZ	allgemeine Laboranwendungen zur Medienvorbereitung und Speisung von Systemen des Typs I	ja
Typ III	>0,05	<200	<1000	NZ	Reinheitsgrad für nicht kritische Anwendungen wie Wasserbäder, Autoklaven, Klimakammern Pflanzenzuchträume und zur Speisung von Systemen des Typs I	ja

* NZ-nicht zutreffend

Tabelle 1: Klassifizierung des Rein- und Reinstwassers (VE-Wasser) zur angestrebten Anwendbarkeit des Verfahrens [ELGA LabWater, „Pure Labwater Guide“, 2005] ^[4]

Zur Herstellung und Verteilung der in **Tabelle 1** aufgezeigten Typen von Wasserqualitäten, kommen weitestgehend UV-Strahler zum Einsatz und in regelmäßigen Abständen, lt. Wartungsintervall der Hersteller, die chemische Desinfektion bzw. Sanitisierung. In Systemen zur Herstellung von Wasserqualitäten des Typs II & III soll das neue Verfahren integriert werden und den UV-Strahler ersetzen sowie die chemische Desinfektion ablösen.

2. Grundlagen

2.1. Ozon

Ozon ist ein aus drei Sauerstoffatomen bestehendes Molekül (O_3). Die Beständigkeit von Ozon nimmt mit zunehmender Temperatur und bei höheren Konzentrationen bedingt durch stärkere Molekularbewegungen ab.

Molare Masse	$48,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Aggregatzustand	gasförmig
Dichte	$2,14 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$; 1013 mbar)
Schmelzpunkt	$-192,7 \text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt	$-110,5 \text{ }^\circ\text{C}$
Löslichkeit	in Wasser: $494 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$)
Dipolmoment	$0,53373 \text{ D}$ ($1,7803 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)

Tabelle 2: Eigenschaften von Ozon [de.wikipedia.de; 2014]

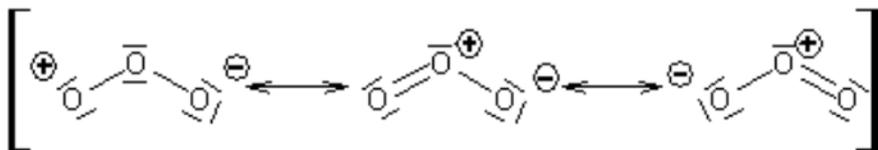


Abbildung 1: Strukturformel von Ozon [de.wikipedia.de; 2007]

Zusätzlich wirken sich vorhandene katalytisch wirkende Stoffe sowie die Anwesenheit von organischen Reaktionspartnern auf die Zerfallsgeschwindigkeit aus. Für unseren Anwendungsfall im Reinwasser und der dazugehörigen Anlagenperipherie wären das überwiegend organische Wasserinhaltsstoffe sowie der evtl. Angriff der verwendeten Materialien. Ozon ist mit seinem elektrochemischen Potential von $E_0 = 2,07 \text{ Volt}$ nach Fluor und dem OH-Radikal das stärkste bekannte Oxidationsmittel. Für die Anwendung in der Wasseraufbereitung ist Ozon das stärkste zugelassene Oxidationsmittel für die Sanitisierung von Trinkwasser.

2.2. Ozon und seine mikrobiologische Wirkung

Durch das Einwirken von Ozon auf den Mikroorganismus werden größtenteils die Zellwände zerstört bzw. oxidiert, und die Zelle verliert ihre Stabilität gegenüber Druck. Aliphatische, ungesättigte Verbindungen werden direkt von Ozon an der Doppelbindung angegriffen. Dies führt zum Bruch der Bindung. Dementsprechend werden die Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, die in Mikroorganismen vorkommenden Doppelmembranen aufgespalten. 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. [5,6]

2.3. Elektrochemische Ozonerzeugung

Das Grundprinzip ist die Elektrolyse von Wasser, vorausgesetzt man verwendet Wasser ohne weitere Inhaltstoffe, bei der an der Anode nebst anderer Stoffe Ozon gebildet wird. Die Summe der gebildeten Stoffe ist direkt proportional der Ladung (Strom), die dem System zugeführt wurde. Voraussetzung für die Bildung von Ozon ist die Verwendung geeigneter Elektrodenmaterialien (Anode) und das Erreichen des elektrochemischen Potentials [E_0] der zu erzeugenden Stoffe (Ozon) an der Anode. Ein wesentlicher Vorteil ist, dass das generierte Ozon in gelöster Form im Wasser vorliegt. Zu nennen wären hier die Anoden-Materialien Platin (Pt), MOX (Mischoxid), Blei (Pb/Sn 93/7 %). Der größte Fortschritt wurde mit der Entwicklung der Diamantelektrode erreicht. Das verwendete Elektrodensubstrat Niob bildet bei Verschleiß der Diamantschichten eine extrem stabile Oxidschicht und geht nicht in Lösung.

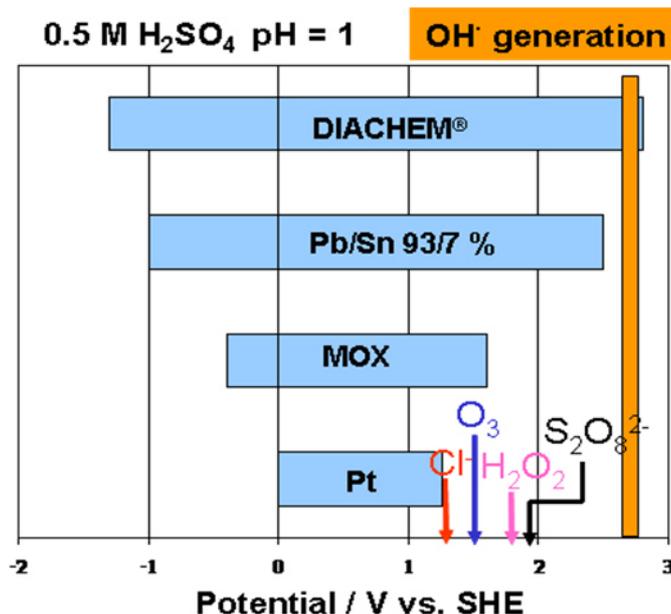


Abbildung 2: Elektrodenpotential verschiedener Materialien in schwefelsaurer Umgebung gemessen gegen die Standard-Wasserstoff-Elektrode [I. Tröster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schäfer, W. Hänni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann, „Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes“, Diamond and Related Materials 11 (2002) 640]

Die **Abbildung 2** zeigt, bei welchem Potential sich häufig verwendete Oxidationsmittel bilden. Das zeigt den für die elektrochemische Verfahrenstechnik äußerst interessanten Einsatzbereich der DIACHEM®-Elektrode als Anode.

2.4. Ozongenerator

Das Grundprinzip, auf dem der Generator basiert, ist eine quasi geteilte Elektrolysezelle. Diese besteht aus der Anode, der Kathode, einer Membran und einem Reaktionsraum. Anode und Kathode bestehen aus Diamantelektroden. Die Komponenten sind zu einem Elektrodenpaar mit einem nur durch die Membran bestimmten Abstand angeordnet. Das Elektrodenpaar befindet sich in einem gemeinsamen Reaktionsraum, so dass sich die Reaktionsprodukte der Anodenseite und der Kathodenseite wieder miteinander vermischen.

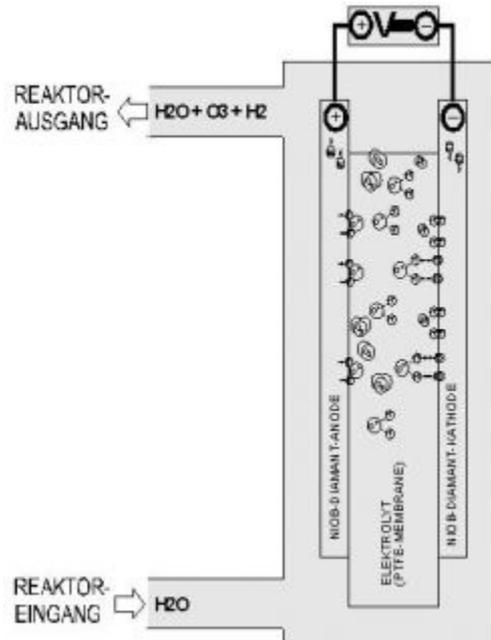


Abbildung 3: Prinzipieller Aufbau eines Ozongenerators [Swantje Neupetsch, Alexander Hampel: Betriebsanleitung „DIACHEM[®] -SPE-Elektrodenstack“ Ausgabe 11/04, 2005]

Die prinzipielle Funktionsweise ist in **Abbildung 3** dargestellt. Die Membran (polymerer Festelektrolyt, PEM) zwischen Anode und Kathode fungiert als Protonenleiter über die das Hydronium (H_3O^+) während der Elektrolyse im elektrischen Feld von der Anode zur Kathode gelangt und den Ladungstransport in einer Umgebung mit sehr geringen Leitfähigkeiten (Reinwasser) ermöglicht. Die Membran PEM (Proton-Exchange-Membran) besteht aus einer sulfonierten Tetrafluorethylen-Polymer-Matrix.

2.5. Elektrodenprozesse

Legt man an das vorab beschriebene System, das mit Reinwasser gespeist wird, eine Gleichspannung an, laufen an den Diamantelektroden verschiedene Reaktionen ab. Die **Abbildung 4** verdeutlicht den grundlegenden Ablauf der Anodenreaktion in Anwesenheit von Organik im Reinwasser.

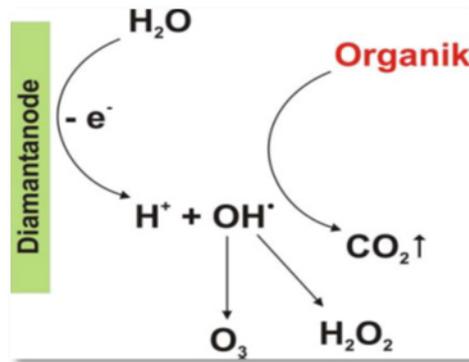
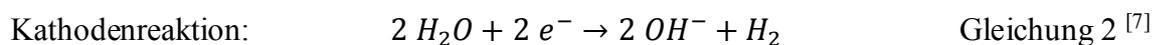
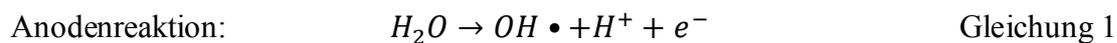
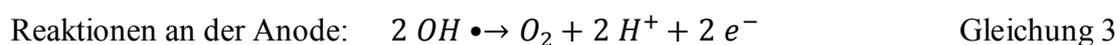


Abbildung 4: Anodenreaktion der DIACHEM-Elektrode [Swantje Neupetsch, Alexander Hampel: Betriebsanleitung „DIACHEM[®] -SPE-Elektrodenstack“ Ausgabe 11/04, 2005]

Das Potential an der Anode führt zum Verlust eines Valenzelektrons des Wassermoleküls. Dieser Prozess führt zum Zerfall des Wassermoleküls zu einem hochreaktiven OH-Radikal und einem Proton. Das OH-Radikal kann dann weiterreagieren zu Ozon (O₃), zu Wasserstoffperoxid (H₂O₂) oder bei vorhandener Organik zu Kohlendioxid (CO₂). Die Anoden- und die Kathodenreaktion der Redoxreaktion ist in **Gleichung 1** und **2** dargestellt.

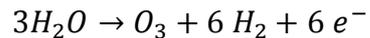


Das Zusammentreffen zweier Hydroxylradikale lässt Wasserstoffperoxid entstehen (**Gleichung 4**), die Reaktion zum molekularen Sauerstoff wird durch die Überspannung unterdrückt. Bei der Entstehung von Ozon bedarf es dem Zusammentreffen von drei OH-Radikale (**Gleichung 5**) oder eines OH-Radikals mit im Wasser gelösten, molekularen Sauerstoff (**Gleichung 6**). Je nach angelegter Stromdichte überwiegt einer der drei genannten Mechanismen. Bei sehr niedrigen Stromdichten (ca. 0,01 A/cm² geometrische Elektrodenfläche) ist die Wasserstoffperoxidbildung bevorzugt, darüber die Ozonbildung. ^[8]



Folgende Gleichung (**Gleichung 7**) resultiert aus den Reaktionsmechanismen zur Ozonherstellung aus OH-Radikalen, der auch als Hauptmechanismus der Ozongenerierung als EAOP postuliert wird. ^[8]

Anodenreaktion:



Gleichung 7

Mit Hilfe der **Gleichung 7** kann nun die Stromausbeute (Stromeffizienz), mit der das Ozon gebildet wird, nach Faraday berechnet werden.

3. Methoden

3.1. Entwicklung und Bau des Ozongenerators

Die MTJ verwendete für den Bau des Ozongenerators Elektroden (DIACHEM[®]-Elektroden) der Fa. Condias GmbH und Membranen (PEM) von der Fa. DuPont. Hierbei handelte es sich um Kationenaustauschermembranen vom Typ Nafion[®]. Es wurden Elektrodenstacks in zwei unterschiedlichen Varianten gefertigt. Die Variante STANDARD wurde einer Condiapure[®] - Midi der Fa. Condias GmbH entnommen. Die modifizierte Variante ADVANCED wurde von MTJ angefertigt. Zusätzlich wurde der Reaktorinnenraum mit querschnittverringern Elementen ausgestattet, um eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit an den Elektroden herbeizuführen. Der Generator ist so aufgebaut, dass der Elektrolyt von unten in den Reaktorraum eintritt und den Elektrodenstack von unten anströmt (siehe auch Abschnitt 2.4.).



Abbildung 5: Ozongenerator der Fa. MTJ

Die **Abbildung 5** zeigt den zusammengesetzten Ozongenerator für die Testanlage und den späteren Einsatz im Technikum der MTJ. Die maximale Durchströmung liegt bei 200 l/h.

3.1.1. Elektroden und Membran

Die **Abbildung 6** zeigt die Komponenten einer funktionalen Einheit (elektrochemische Zelle) des verwendeten Elektrodenstacks bestehend aus zwei Streckmetallelektroden vom Typ B3 (Anode, Kathode) und einer Membran (Kationenaustauschermembran). Die wirksame Elektrodenfläche der funktionalen Einheit beträgt 12 cm².

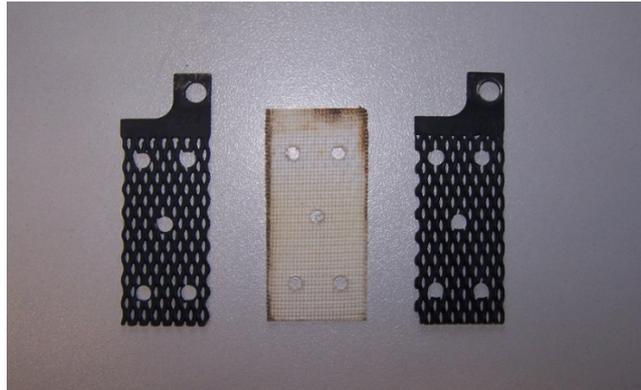


Abbildung 6: Streckmetallelektroden (DIACHEM[®]-Elektroden) und Nafion[®]-Membran

Für den Ozongenerator wurden zwei funktionale Einheiten an einem entsprechenden Elektrodenhalter, der auch als Stromzuführung fungiert, befestigt und zu einem Elektrodenstack zusammengesetzt. Damit erreicht man die doppelte elektrochemisch wirksame Elektrodenfläche.

3.1.2. Elektrodenstacks

Unter Pkt. 2.4. wurde bereits der Aufbau des Ozongenerators skizziert. Das Herzstück ist der in **Abbildung 7** dargestellte Elektrodenstack. Hiervon wurden zwei Varianten für die Untersuchungen am Fraunhofer IST eingesetzt.



Abbildung 7: Elektrodenstack mit zwei funktionalen Einheiten in paralleler Verschaltung

Komponenten	Variante STANDARD	Variante ADVANCED
Elektroden	DIACHEM [®] -Elektrode	DIACHEM [®] -Elektrode
Anzahl der Elektroden	4	4
Anzahl der funktionalen Einheiten (elektrochemischen Zellen)	2	2
Verschaltung der funktionalen Einheiten (elektrochemischen Zellen)	parallel	parallel
gesamte elektrochemisch wirksame Elektrodenfläche	24 cm ²	24 cm ²
Membran	Nafion [®] /H+/m.SG	Nafion [®] /H+/o.SG
Membran eingebettet	nein	ja

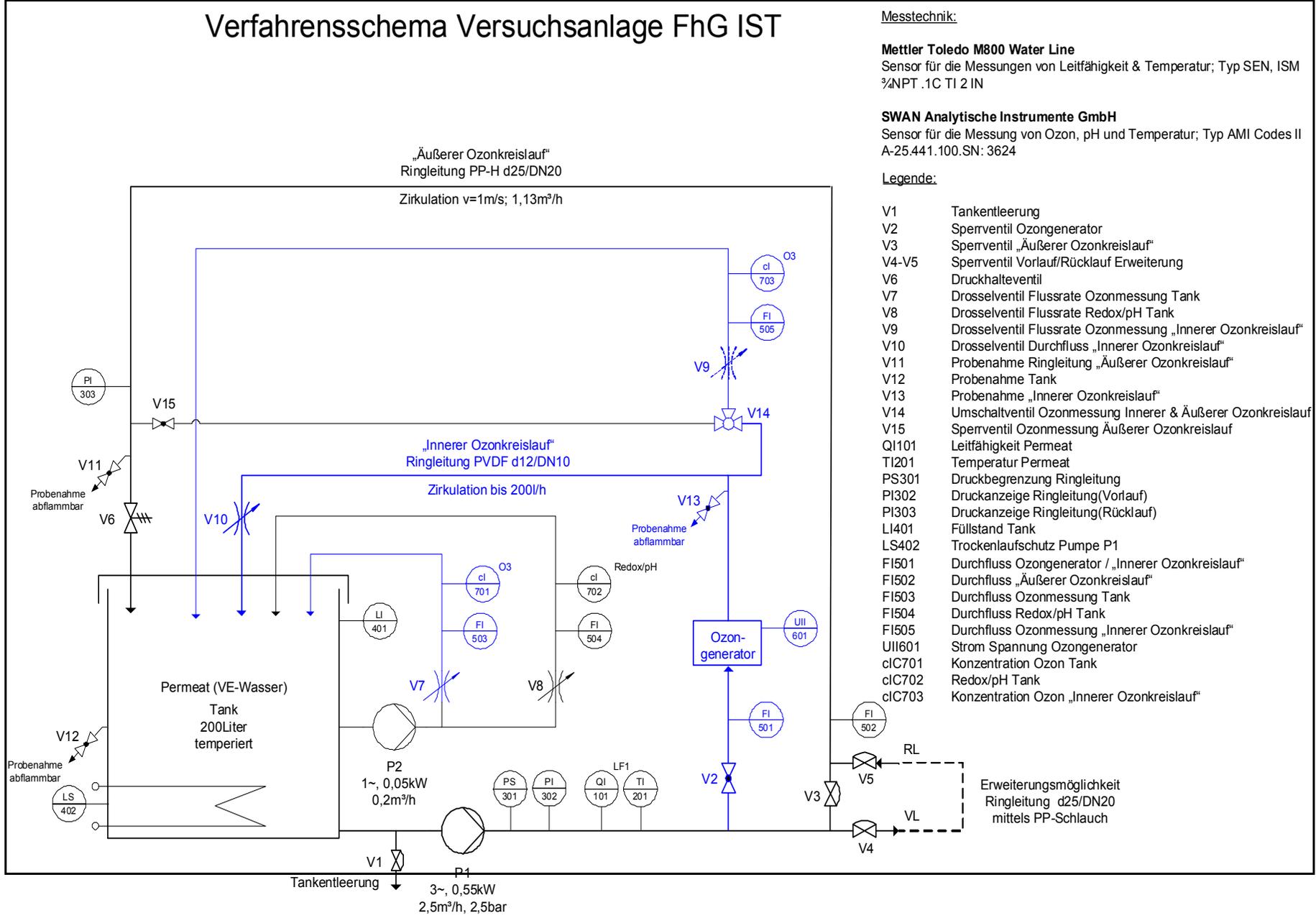
Tabelle 3: Verwendete Varianten der Elektrodenstacks STANDARD und ADVANCED

In der **Tabelle 3** sind die Varianten der verwendeten Elektrodenstacks aufgeführt. Besonderheit bei der Variante ADVANCED ist die verwendete Membran und ihre Einbettung in die Streckmetallkathode. Mittels eines speziellen Verfahrens kann die Membran an die Struktur der Streckmetalloberfläche angepasst werden. Bei der Variante STANDARD dagegen werden die Elektroden und die Membran durch die Verschraubungen zusammengepresst. Aufgrund von Erkenntnissen vorangegangener Projekte, die am Fraunhofer IST bearbeitet wurden, konnte davon ausgegangen werden, dass sich eine stärkere Strömung des Elektrolyten entlang der Elektrodenflächen positiv auf die Ozonausbeute auswirkt. Dieser Parameter wurde in die Versuchsplanung mit aufgenommen. Eine Verengung des Reaktorraumes mit Kunststoffkörpern aus PVDF wurde zusätzlich verbaut.

3.2. Versuchsanlage für die Untersuchungen am Fraunhofer IST

Die Versuchsanlage musste so beschaffen sein, dass sich alle relevanten Parameter in ihrer Varianz einstellen und untersuchen lassen. Die Parameter Druck, Durchfluss und Temperatur sollten wie bei der Technikumsanlage bei MTJ einstellbar sein, um damit die Einflüsse auf die Ozonausbeute untersuchen zu können. Die Versuchsanlage entspricht im Wesentlichen der Technikumsanlage bei MTJ. Alle Anlagenkomponenten wurden der Technikumsanlage bei MTJ entnommen und werden für die folgenden Versuche bei MTJ weiterverwendet. Der Unterschied zur Technikumsanlage MTJ ist der verkürzte Ringleitungsverlauf von 5 m.

Verfahrensschema Versuchsanlage FhG IST



Messtechnik:

Mettler Toledo M800 Water Line
 Sensor für die Messungen von Leitfähigkeit & Temperatur; Typ SEN, ISM
 ¾NPT .1C TI 2 IN

SWAN Analytische Instrumente GmbH
 Sensor für die Messung von Ozon, pH und Temperatur; Typ AMI Codes II
 A-25.441.100.SN: 3624

Legende:

- V1 Tankentleerung
- V2 Sperrventil Ozongenerator
- V3 Sperrventil „Äußerer Ozonkreislauf“
- V4-V5 Sperrventil Vorlauf/Rücklauf Erweiterung
- V6 Druckhalteventil
- V7 Drosselventil Flussrate Ozonmessung Tank
- V8 Drosselventil Flussrate Redox/pH Tank
- V9 Drosselventil Flussrate Ozonmessung „Innerer Ozonkreislauf“
- V10 Drosselventil Durchfluss „Innerer Ozonkreislauf“
- V11 Probenahme Ringleitung „Äußerer Ozonkreislauf“
- V12 Probenahme Tank
- V13 Probenahme „Innerer Ozonkreislauf“
- V14 Umschaltventil Ozonmessung Innerer & Äußerer Ozonkreislauf
- V15 Sperrventil Ozonmessung Äußerer Ozonkreislauf
- QI101 Leitfähigkeit Permeat
- TI201 Temperatur Permeat
- PS301 Druckbegrenzung Ringleitung
- PI302 Druckanzeige Ringleitung (Vorlauf)
- PI303 Druckanzeige Ringleitung (Rücklauf)
- LI401 Füllstand Tank
- LS402 Trockenlaufschutz Pumpe P1
- FI501 Durchfluss Ozongenerator / „Innerer Ozonkreislauf“
- FI502 Durchfluss „Äußerer Ozonkreislauf“
- FI503 Durchfluss Ozonmessung Tank
- FI504 Durchfluss Redox/pH Tank
- FI505 Durchfluss Ozonmessung „Innerer Ozonkreislauf“
- UII601 Strom Spannung Ozongenerator
- clC701 Konzentration Ozon Tank
- clC702 Redox/pH Tank
- clC703 Konzentration Ozon „Innerer Ozonkreislauf“

Erweiterungsmöglichkeit
 Ringleitung d25/DN20
 mittels PP-Schlauch

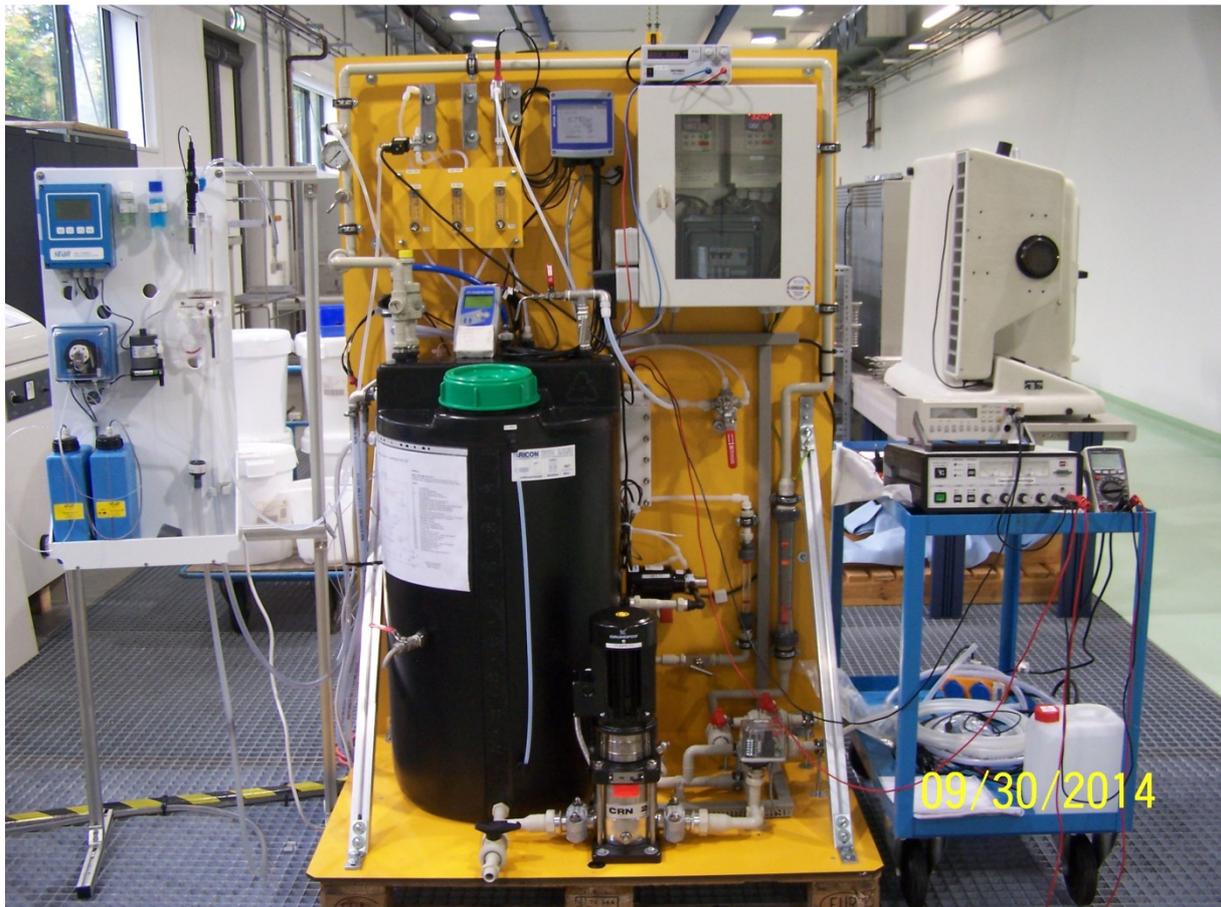


Abbildung 9: Versuchsanlage mit Peripherie und Messtechnik

Die Versuchsanlage entspricht einer Reinwasseranlage für eine Laborversorgung mit Tank (Volumen 200 Liter), Pumpe und Ringleitungssystem (stark verkürzt). Sie verfügt über einen Hauptkreislauf („Äußerer Ozonkreislauf“), über den das Reinwasser mit 1 m/s zirkuliert. Zusätzlich wurde für die Realisierung der Ozonung des gesamten Systems durch den Ozongenerator ein „Innerer Ozonkreislauf“ installiert. Für die Einbindung der Sensoren wurden mehrere kleine Kreisläufe installiert. Diese ermöglichen die Messung der Ozonkonzentrationen des Systems an unterschiedlichen Punkten wie z. B. in der Tankmitte (über P2), dem Ausgang Ozongenerator und dem Rücklauf vom Hauptkreislauf. Die pH-Messung wurde in den Kreislauf der Tankmitte über P2 eingebunden. Innerer und äußerer Ozonkreislauf können auf bestimmte Durchflüsse und Drücke eingestellt werden. Die Kreisläufe für die Messtechnik können ebenfalls auf bestimmte Durchflüsse eingestellt werden und gehen über freie Ausläufe in den Tank zurück. Der Tank ist über einen Wärmetauscher durch einen Thermostaten temperierbar. Die Versuchsanlage ist mit Messtechnik für Ozon, pH und Temperatur ausgestattet. Für die Erfassung von Leitfähigkeit und Temperatur in der Ringleitung wurde Messtechnik von Mettler Toledo (M800 Waterline) eingesetzt. Das Präzisionsnetzteil sowie die Messtechnik für Strom und Spannung wurden

vom Fraunhofer IST bereitgestellt. Zusätzlich wurden die Messgrößen über Datenlogger erfasst.

3.3. Ozon-Online-Sensorik

Die ursprüngliche Sensorik von Mettler Toledo stellte sich als ungeeignet heraus. Der amperometrische/polarographische Sensor InPro6510i/12/120 reagiert auf den an den Kathoden (Ozongenerator) entstehenden Wasserstoff. Die Querempfindlichkeit gegenüber Wasserstoff ist so hoch, dass eine Messung von gelöstem Ozon im Reinwasser nicht möglich war. Stattdessen wurde der AMI Codes-II Analyzer der Firma SWAN Analytics eingesetzt. Es handelt sich um ein sehr kompaktes Messsystem für Ozon, pH und Temperatur, das für Messungen im Rein- und Reinstwasser sehr gut geeignet ist. Das System besteht aus Mess- und Regelektronik, Photometer, Durchflussüberwachung, Reaktionskammer, Reagenzdosiereinheit und Reagenzbehältern. Das System arbeitet automatisch und basiert auf der Ozondetektion anhand der DPD-Methode (SWAN Analytics, 2010). Nachteil ist der Wasserverbrauch von ca. 10 Liter/h. Das System verfügt über potentialfreie Schaltausgänge, die für Regelungsaufgaben genutzt werden können. Somit können Grenzwerte bzw. Sollwerte für die Ozonkonzentration vorgegeben werden.

3.4. Testanlage MTJ

Nach den Untersuchungen am Fraunhofer IST wurden die entnommenen Komponenten für die Versuchsanlage wieder in die Testanlage von MTJ integriert. Alle Messsysteme wurden übertragen und in Betrieb genommen. Die Testanlage verfügt über eine komplette Reinwasseraufbereitung, die zwei unabhängige Kreislaufsysteme speist. System 1 besteht aus einem Tank, einem Ringleitungssystem mit 200 m Leitungslänge und dem entwickelten Ozongenerator mit einem Gesamtvolumen vom ca. 230 Liter. System 2 unterscheidet sich dahingehend, dass ein UV-Brenner zur Desinfektion in die Ringleitung eingesetzt wurde. Beide Systeme können somit direkt verglichen werden. Zusätzlich wurde ein kalibriertes TOC-Messgerät (arium®611) der Firma Sartorius integriert. Hiermit soll eine wechselnde Online-Messung der organischen Inhaltsstoffe der Reinwasserkreisläufe (System 1, System 2) mit UV-Brenner und Ozongenerator realisiert werden. Bei erfolgreicher Integration kann der Aufwand für die Analytik, die über ein externes Prüflabor erfolgt, wegfallen. Außerdem ist so eine Automatisierung bzw. Ansteuerung des Ozongenerators und somit eine zeitnahe Sanitisierung nach Bedarf möglich. Das Prinzip für das System 1 ist in **Abbildung 10** dargestellt.

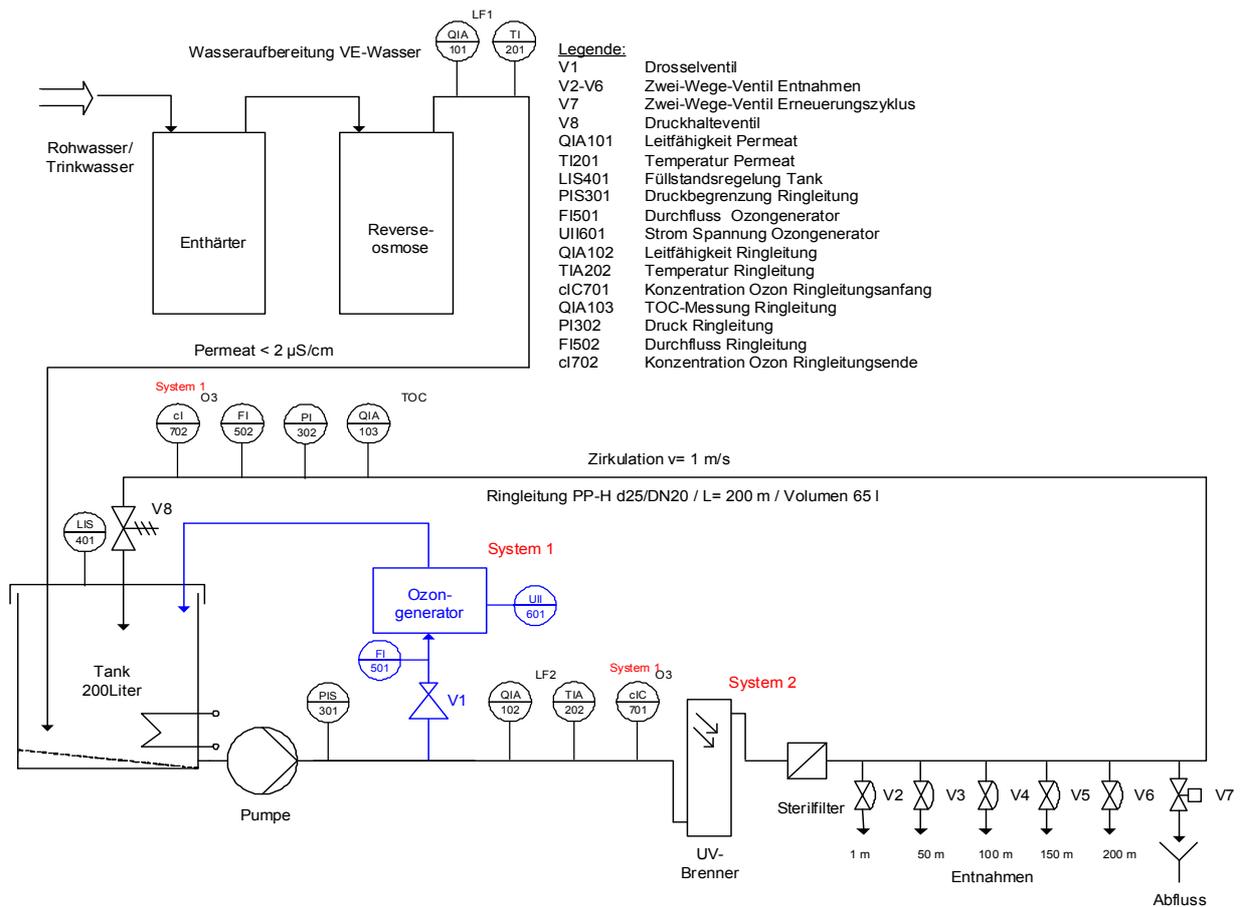


Abbildung 10: Verfahrensschema der Testanlage MTJ

Die Anlagentechnik entspricht einer Reinwasserversorgung für ein mittleres Labor mit Ringleitungssystem.



Abbildung 11: Testanlage MTJ mit Wasseraufbereitung (r. u.) und Ringleitung (r. o.)

Mit der Testanlage lassen sich, wie mit der Versuchsanlage IST, verschiedene Zustände einstellen. Der Ozongenerator kann somit bestimmungsgemäß betrieben und die Sanitisierung unter praxisnahen Bedingungen untersucht werden.

3.5. Nachweis zur Wirksamkeit des entwickelten Verfahrens

In der Förderzusage vom 17.12.2013 wurden Bewilligungsaufgaben vorgegeben, die die Vergleichbarkeit mit anderen Sanisierungsverfahren ermöglichen soll:

- a) ENV/JIM/MONO(2012)15 ^[9]
- b) DIN EN 13623 ^[10]

Diese beiden Normen lassen sich mit ihrer Methodik nicht auf das neu entwickelte elektrochemische Verfahren anwenden, da diese für rein chemische Desinfektionsmittel erarbeitet wurden. Das in situ gebildete Ozon kann wegen seiner geringen Halbwertszeit nur bedingt bevorratet werden. Dazu wurde am 17. u. 18. November 2014 auf dem 6. Projektreffen in Dessau ausführlich mit den Teilnehmern (Gremium, bestehend aus MTJ, Fraunhofer IST und Dr. Felgenträger & Co.) beraten. Die Wirkung von Ozon als Desinfektionsmittel auf verschiedene Keimspezies ist in der Vergangenheit hinreichend untersucht und veröffentlicht worden [Wallhäußer /Kim, Anderson et. al.]. ^[3,11] Kritisch wurde auch die Verwendung von Legionellen als Prüfkeimspezies diskutiert. Keime dürfen nicht in Verkehr gebracht werden. D. h. die Anlagentechnik und die Prüfprozedur darf nur in Einrichtungen (Labor) mit entsprechender Sicherheitsstufe betrieben und durchgeführt werden über die MTJ nicht verfügt. Das Gremium erarbeitete Vorschläge als Alternative zu den Normen:

- a) MTJ / Dr. Felgenträger & Co.: Die Versuchsanlage IST wird zur Fa. Felgenträger gebracht und mit einem ausgewählten Prüfkeim, den die Fa. Dr. Felgenträger entsprechend dem Anlagenvolumen (230 Liter) vermehren kann, beimpft. Die Fa. Felgenträger verfügt über ein Labor mit entsprechender Sicherheitsstufe und über die notwendige Analytik.

Prüfkeim: *Pseudomona aeruginosa*, 100 KBE/ml, (Grenzwert nach Pharmacopoea Europaea ^[12] für Aerobe Mikroorganismen im Reinwasser)

- b) MTJ: Es wird nachgewiesen, dass das Verfahren Ozonkonzentrationen in Anlehnung vorab genannter Literaturquellen erreichen und über einen bestimmten Zeitraum halten kann.

Das Gutachtergremium der DBU entschied zu Gunsten der Alternativen und genehmigte die vorgeschlagene Nachweisführung.

3.6. Feldtest mit Prüfkeim bei der Fa. Dr. Felgenträger & Co.

Die Versuchsanlage IST (siehe Abschnitt 3.2.) wurde dafür wieder komplettiert und zur Fa. Dr. Felgenträger & Co. verbracht und in einem Labor mit entsprechender Sicherheitsstufe in Betrieb genommen. Es wurde eine Suspension (Nährmedium) mit der Keimspezies *Pseudomona aeruginosa* von der Fa. Dr. Felgenträger & Co. angesetzt, mit der das System beimpft wurde. Die Pseudomonaden wurden so vermehrt, dass nach der Beimpfung der Zielwert von ca. 100 KBE/ml erreicht wird. Die Auswahl der Parameter, mit denen im Anschluss die Sanitisierungsexperimente erfolgten, basierten auf den Erkenntnissen der vorangegangenen Versuchsreihen (Versuchspläne) mit der Versuchsanlage IST und der Testanlage MTJ und auf Literaturangaben zur erforderlichen Ozondosis. Sämtliche Abwässer, Proben sowie kontaminiertes Material wurden innerhalb der Fa. Dr. Felgenträger & Co. fachgerecht entsorgt.

3.7. Halten unterschiedlicher Ozonkonzentrationen

Nach Literaturrecherchen zum Zeitpunkt der Diskussion über die Prüfnormen und der Erarbeitung der alternativen Vorgehensweise rückten folgende Quellen in den Fokus:

- a. O. Lev and S. Regli, "Evaluation of Ozone Disinfection Systems: Characteristic Time T." J. Environ. Eng., 10.1061/(ASCE)0733-9372(1992)118:2(268), 268-285.^[13]
- b. B.R. Kim, J.E. Anderson, S.A. Mueller, W.A. Gaines, A.M. Kendall, „Literature review—efficacy of various disinfectants against Legionella in water systems“, Water Research, Volume 36, Issue 18, 2002, pp. 4433–4444 ^[11]
- c. Wallhäußer, K. H. "Praxis der Sterilisation", 5. Auflage, Thieme 1995, S.316 ^[3]

Die Literaturquelle von Wallhäußer bietet in **Tabelle 4** einen Überblick über Ozonkonzentrationen und Abtötungszeiten bei einer Wassertemperatur von 25°C und einer Ausgangskeimzahl von 1000 KBE/ml für eine Reihe von im Reinwasser vorkommenden Keimspezies.

Ozonkonzentration in Wasser 25°C im Dunkeln	Bac.-subtilis-sporen [min]	Staph. aureus. [min]	Micrococcus luteus [min]	Pseudomona aeruginosa [min]	Serratia marcescens [min]	Pc. claviforme [min]
0,025-0,05µg/ml	180	60	120	180	180	60
ca. 0,1µg/ml	120	40	90	120	120	40
ca. 0,2µg/ml	50	20	40	90	60	20
1,0-2,0µg/ml	20	10	10	20	15	10
4,8-5,0µg/ml	1	1	1	1	1	1

Tabelle 4: Abtötungszeiten in Minuten bei einer Ausgangskeimzahl von jeweils 1000 KBE/ml

Der Ozongenerator sollte in der Lage sein, den Bedarf von gelöstem Ozon zu erzeugen und über den erforderlichen Zeitraum aufrecht zu halten, ohne das Reinwassersystem mit zu hohen Konzentrationen zu belasten. Der Ozonsensor von Swan (AMI Codes-II Analyzer) verfügt über programmierbare potentialfreie Kontakte, die für die elektrische Ansteuerung des Ozongenerators genutzt werden können. Dadurch ist eine Zweipunktregelung möglich, die eine vorgegebene Ozonkonzentration mit Schwankungen um den Sollwert, die sich aus der kleinsten Messzeit ($t_{\text{Mess}} = 1 \text{ min}$) des Sensors und dessen Position in der Ringleitung ergeben, für die erforderlich Haltezeit regeln kann. Diese Regelung konnte durch den Einsatz eines extern steuerbaren Netzteiles (Gleichspannungsquelle) zur Versorgung des Ozongenerators realisiert werden.

3.8. Feldeinsatz Paul-Drude-Institut Berlin

Das Paul-Drude-Institut (PDI) für Festkörperelektronik in Berlin verfügt über eine Reinstwasseraufbereitungsanlage (RWA) zur Versorgung eines Reinraumes in dem sehr empfindliche Prozesse zur Erforschung von nanostrukturierten Halbleitern ablaufen. Entsprechend sensibel reagieren diese Prozesse auf Verunreinigungen mit organischen Inhaltsstoffen. Die RWA wurde 2011 angeschafft und konnte erst 2014 zusammen mit dem Reinraum in Betrieb genommen werden. Die RWA wurde vor der Auslieferung getestet und beinhaltet danach stehendes Wasser. Es sollte möglichst kurze Zeit zwischen Auslieferung und Inbetriebnahme vergehen um eine Verkeimung zu verhindern. In diesem Fall vergingen 3 Jahre. Die RWA, der Tank und die Ringleitung wurden nach der Inbetriebnahme positiv auf Keime getestet. Danach wurde das gesamte System chemisch mit 1 % Wasserstoffperoxid (H_2O_2) desinfiziert. Nach ca. 1-2 Monaten Betriebszeit kam es zu einer erneuten Verkeimung des Systems. Die chemische Desinfektion wurde noch weitere male durchgeführt ohne jedoch eine dauerhafte Keimfreiheit zu erreichen. Hier hatte sich mit hoher Wahrscheinlichkeit bereits ein Biofilm gebildet. MTJ befand sich zu diesem Zeitpunkt mitten in der Entwicklungsphase des neuen Verfahrens und brachte die bisherigen Erkenntnisse in die weiteren Überlegungen mit ein. Das PDI stand vor der Entscheidung, die kontaminierten Anlagenteile auszutauschen oder das sich in der Entwicklung befindende neue Verfahren von MTJ anzuwenden. Die Risiken wurden diskutiert und vom PDI als tragbar eingeschätzt. Es folgte die Planung und die praktische Umsetzung des Versuches vor Ort im PDI Berlin. Der Ozongenerator und die Ozon-Analytik wurden in das System eingebunden. Der Versuchsaufbau ist in dem Verfahrensschema in **Abbildung 12** und **13** dargestellt.

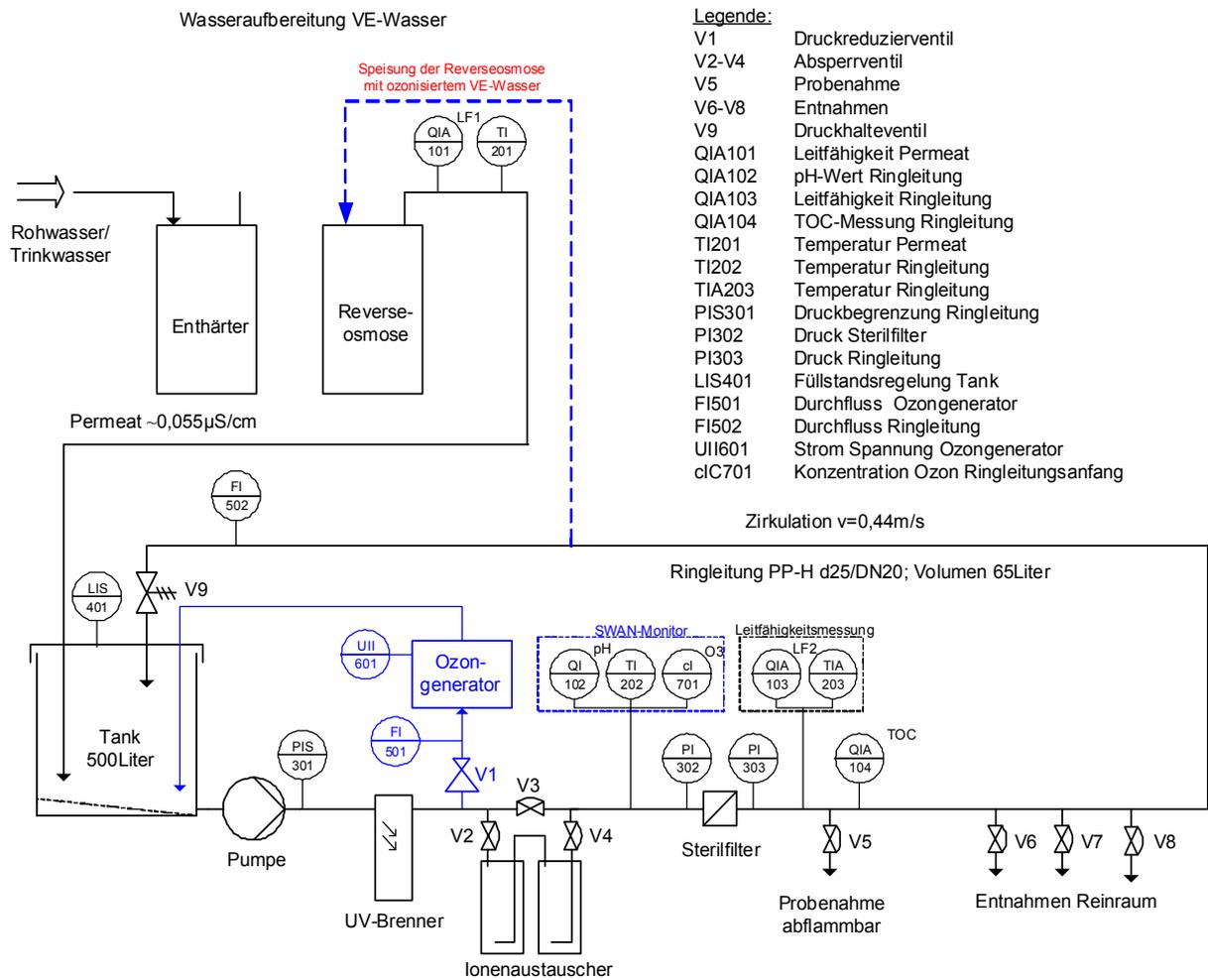


Abbildung 12: Verfahrensschema Versuchsaufbau PDI



Abbildung 13: Versuchsaufbau PDI im Technikraum der Reinstwasseraufbereitungsanlage

4. Ergebnisse

4.1. Ozonisierungsversuche mit der Versuchsanlage IST (ohne Ringleitung)

4.1.1. Allgemeine Methodik und Statistische Versuchsplanung

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden Methoden der Statistischen Versuchsplanung angewandt, mit der die Einflüsse und Wechselwirkung vieler Faktoren mit einer verhältnismäßig geringen Anzahl von Versuchen gleichzeitig untersucht und modelliert werden können. Einführungen und Details zur statistischen Versuchsplanung findet man zum Beispiel in den Lehrbüchern „Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren“ von W. Kleppmann, Hanser-Verlag, 2013 ^[10] und „Design and Analysis of Experiments“ von D. C. Montgomery, John Wiley & Sons, 2012 ^[11].

Basierend auf den Ergebnissen eines im Zwischenbericht dargestellten Vorversuchsplans (VP1) wurde die Anreicherung und der Wiederzerfall von Ozon in einem mittels Versuchsplanungssoftware erzeugten D-optimalen Hauptversuchsplan (VP2) in Abhängigkeit von den in **Tabelle 5** dargestellten insgesamt 7 Faktoren untersucht. Für die beiden in Abschnitt 3.1.2. beschriebenen Elektrodenstacks STANDARD und ADVANCED wurden als Betriebsbedingungen die Faktoren A: Stromstärke, B: Durchfluss, C: Druck sowie D: Temperatur auf den jeweils angegebenen beiden Stufenwerten variiert. Außerdem wurde jeder der beiden Elektrodenstacks (Faktor E) mit und ohne Querschnittsverengung (Faktor F) sowie in beiden möglichen Polaritäten (Faktor G) betrieben. Zur vermengungsfreien Analyse aller Effekte und Zweifaktorwechselwirkungen benötigt der mit der Versuchsplanungssoftware DesignExpert (www.statease.com) erstellte D-optimale Versuchsplan 24 Einzelexperimente (Von Faktor G wurde neben dem Haupteffekt nur die DG-Wechselwirkung mit dem Elektrodenstack untersucht; alle anderen Wechselwirkungen des Faktors G blieben unberücksichtigt.). Als Tests auf nichtlineare Einflüsse und zum Prüfen der Reproduzierbarkeit wurden außerdem vier sogenannte Zentrumspunkte durchgeführt, bei denen der ADVANCED-Elektrodenstack bei mittleren Werten für die Betriebsparameter (A ... D) betrieben wurde (siehe rechte Zusatzspalte von **Tabelle 5**). **Tabelle 6** enthält die zum Versuchsplan gehörenden insgesamt 28 Einzelexperimente Run#4...31, die in randomisierter Reihenfolge durchgeführt wurden, sowie einige Zusatzexperimente (Run#1...3 und Run#32...33), auf die hier nicht eingegangen werden soll.

		Faktorstufen			
		Faktor	Stufe -1	Stufe +1	Center
1	A	Strom [A]	2	4	3
2	B	Durchfluss durch Zelle [l/h]	100	200	150
3	C	Druck [bar]	1	3	2
4	D	Temperatur [°C]	20	30	25
5	E	Elektrodenstack	Standard	Advanced	Advanced
6	F	Querschnittsverengung	ohne	mit	mit
7	G	Polarität	-1	1	1

Tabelle 5: Im Versuchsplan 2 untersuchte Faktoren und Faktorstufenwerte. In der rechten Tabellenspalte sind die Bedingungen für die vier durchgeführten Zentrumspunkte wiedergegeben.

Run	Type	Comment	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Response 2	Response 4	Response 10	Response 13	Response 14
			A:Strom [A]	B:Durchfluss [l/h]	C:Druck [bar]	D:Temperatur [°C]	E: Stack	F: Verengung	G: Polung	[O ₃] _{max} [µg/l]	O _{3,ges} /Arbeit [mg/Wh]	t _{1/2} [min]	MW Spannung [V]	elektrische Arbeit [Wh]
1	Faktorial		4	200	3	30	Standard (4)	mit	-1	110	1,07	29,0	30,25	20,5
2	Faktorial		4	100	3	20	Standard (4)	mit	+1	160	2,19	70,0	21,90	14,6
3	Faktorial		2	200	3	20	Standard (4)	mit	-1	133	1,51	78,0	26,50	17,7
4	Faktorial		2	200	3	30	Advanced	mit	+1	99	3,50	37,0	8,48	5,7
5	Faktorial		2	100	1	30	Advanced	ohne	-1	97	3,38	58,7	8,60	5,7
6	Center		3	150	2	25	Advanced	mit	+1	139	3,86	47,0	10,80	7,2
7	Faktorial		4	200	1	30	Advanced	ohne	-1	84	1,74	22,5	14,50	9,7
8	Faktorial		2	100	3	20	Advanced	ohne	+1	95	3,33	77,0	8,56	5,7
9	Faktorial		2	100	1	20	Advanced	mit	+1	141	4,43	77,5	9,55	6,4
10	Faktorial		4	100	1	20	Advanced	ohne	+1	153	3,58	126,0	12,88	8,6
11	Faktorial		2	200	1	20	Advanced	ohne	-1	192	5,45	98,0	10,57	7,0
12	Faktorial		4	200	3	20	Advanced	ohne	+1	169	3,82	127,0	13,27	8,8
13	Faktorial		4	100	3	30	Advanced	ohne	+1	91	2,25	77,3	12,13	8,1
14	Center		3	150	2	25	Advanced	mit	+1	127	3,36	69,0	11,34	7,6
15	Faktorial	Wdhlg. Run1	4	200	3	30	Standard	mit	-1	125	3,81	47,0	9,83	6,6
16	Faktorial	Wdhlg. Run2	4	100	3	20	Standard	mit	+1	168	4,86	90,0	10,38	6,9
17	Faktorial	Wdhlg. Run3	2	200	3	20	Standard	mit	-1	121	4,49	102,0	8,08	5,4
18	Faktorial		4	100	1	20	Standard	mit	-1	196	5,10	136,0	11,53	7,7
19	Faktorial		4	200	1	20	Advanced	mit	+1	191	3,93	112,0	14,58	9,7
20	Faktorial		4	100	3	20	Advanced	mit	-1	181	3,69	134,0	14,70	9,8
21	Faktorial		2	200	3	30	Standard	ohne	+1	35	1,46	54,0	7,21	4,8
22	Faktorial		4	200	1	20	Standard	ohne	+1	188	5,05	111,0	11,16	7,4
23	Faktorial		4	100	1	30	Standard	ohne	+1	112	3,34	67,0	10,07	6,7
24	Center		3	150	2	25	Advanced	mit	+1	125	3,32	66,0	11,29	7,5
25	Faktorial		2	100	3	30	Standard	mit	-1	53	1,77	61,0	8,96	6,0
26	Faktorial		2	100	1	20	Standard	ohne	+1	99	3,24	68,0	9,17	6,1
27	Faktorial		4	100	3	20	Standard	ohne	-1	125	2,94	74,0	12,76	8,5
28	Faktorial		2	200	1	30	Standard	ohne	-1	72	2,32	50,0	9,31	6,2
29	Faktorial		4	100	1	30	Advanced	mit	+1	121	2,73	53,0	13,32	8,9
30	Faktorial		2	200	1	30	Standard	mit	+1	61	2,11	56,0	8,66	5,8
31	Center		3	150	2	25	Advanced	mit	+1	126	3,21	71,0	11,77	7,8
32	Verifikation		2	200	1	30	Advanced	mit	-1	129	3,89	55,0	9,95	6,6
33	Verifikation		2	200	1	20	Advanced	mit	-1	180		141,0		

Tabelle 6: Im Versuchsplan VP2 durchgeführte Experimente inklusiver einer Auswahl der ausgewerteten Ergebnisse. Die Werte jeder Spalte sind jeweils vom niedrigen Wert (grün) zum hohen Wert (rot) farblich kodiert.

Jedes Telexperiment verläuft in zwei Phasen: Nach dem Neubefüllen der Anlage mit VE-Wasser und Einregeln auf die Solltemperatur wird unter den jeweiligen Betriebsbedingungen zunächst Ozon erzeugt. Nach Erreichen eine Gesamtladung von 40 Amin, wofür entsprechend der eingesetzten Stromstärke unterschiedliche Zeiten erforderlich sind, wird die Ozonerzeugung gestoppt und das Abklingen der Ozonkonzentration weiter aufgezeichnet. In

Abbildung 14 und 15

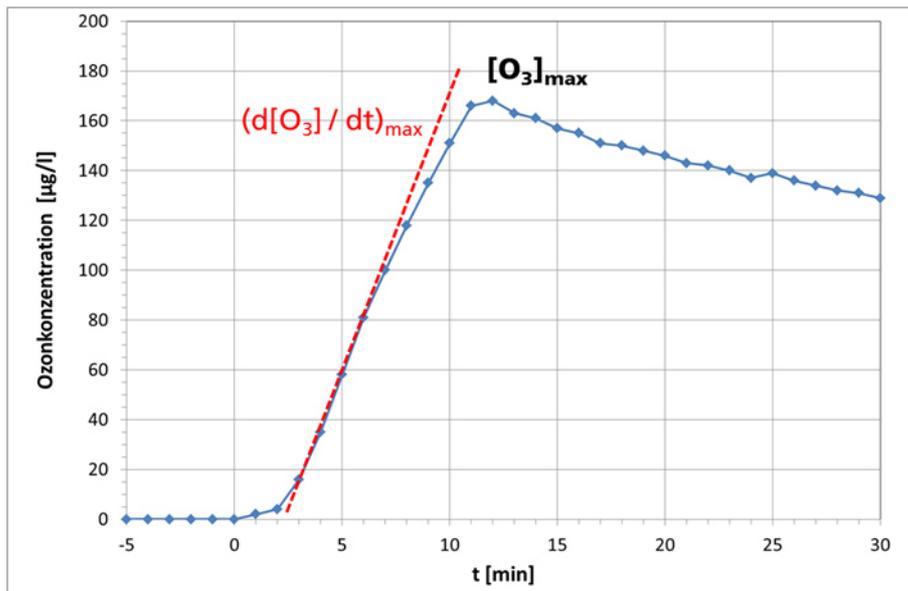


Abbildung 14: Anstieg und Wiederabfall der Ozonkonzentration (blaue Symbole) im Experiment Run#16 von Versuchsplan VP2; Versuchsbedingungen siehe Tabelle 6.

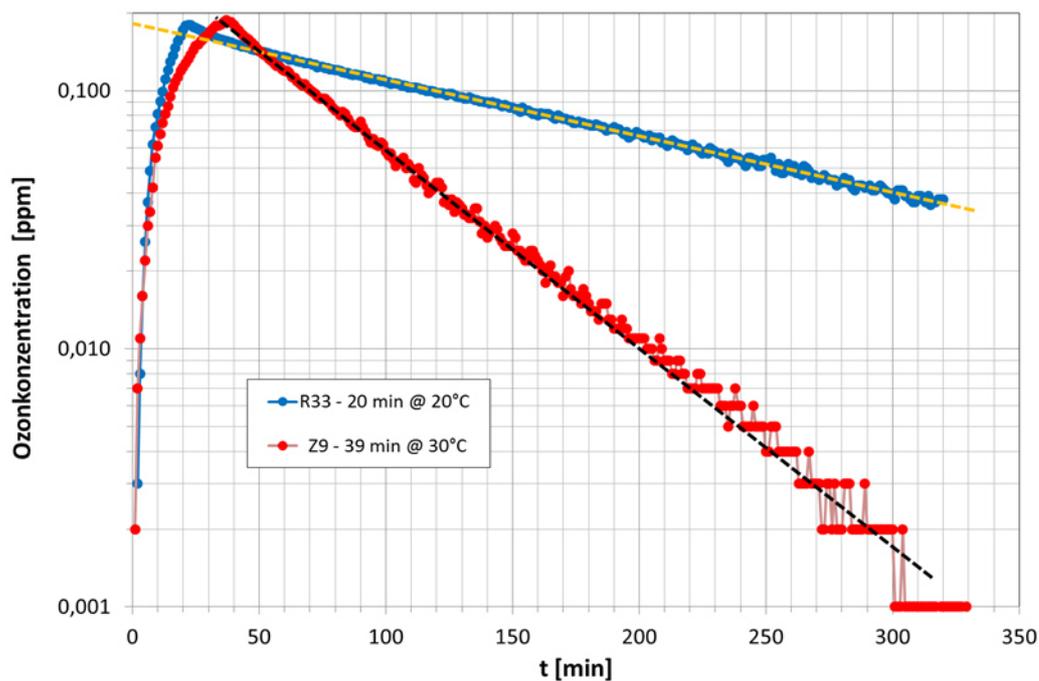


Abbildung 15: Anstieg und Wiederabfall der Ozonkonzentration in logarithmischem Maßstab für zwei Experimente bei Wassertemperaturen von 20°C (blau) bzw. 30°C (rot); Versuchsbedingungen siehe Tabelle 7 Run#2 bzw. Run#11).

sind für ausgewählte Versuchsbedingungen jeweils die zeitlichen Verläufe der Ozonkonzentration aufgetragen, und zwar einmal in linearem und einmal in logarithmischem Maßstab. Die sich ergebenden Verläufe können zum Beispiel charakterisiert werden durch die Steilheit des Anstiegs $d[O_3]/dt$, die maximal erreichte Ozonkonzentration $[O_3]_{\max}$ oder

Halbwertszeit $t_{1/2}$ des Ozonzerfalls nach Ausschalten des Ozongenerators, die aus der Steigung des $[O_3]$ -Abfalls in logarithmischer Auftragung bestimmt wird (siehe **Abbildung 15** sowie Kapitel 4.1.5). Zusätzlich zu diesen Kenngrößen enthält **Tabelle 6** im Versuchsplan VP2 durchgeführte Experimente inklusive einer Auswahl der Ausgewerteten Ergebnisse. Die Werte jeder Spalte sind jeweils vom niedrigen Wert (grün) zum hohen Wert (rot) farblich kodiert. Für jedes Ozonisierungsexperiment sind die mittlere Betriebsspannung, die umgesetzte elektrische Arbeit sowie das Verhältnis aus maximal erreichter Ozonkonzentration und aufgewendeter elektrischer Arbeit angegeben.

4.1.2. Optimierung von Elektrodenstack und Prozessparametern im Hinblick auf die Ozonerzeugung

Am einfachsten kann die Menge des erzeugten und in Lösung gegangenen Ozons anhand der sich im zeitlichen Verlauf einstellenden Maximalwerte $[O_3]_{\max}$ bewertet werden (siehe **Abbildung 14**). Wie der Spalte „Response 2“ von **Tabelle 6** zu entnehmen ist, variieren die gemessenen $[O_3]_{\max}$ -Werte zwischen minimal 35 und maximal 196 $\mu\text{g/l}$. Theoretisch können mit einer Ladung von 40 Amin unter der (in der Praxis unrealistischen) Annahme eines idealen Stromwirkungsgrads von 100% etwa 200 mg Ozon erzeugt werden. Wird diese O_3 -Menge im Gesamtvolumen der Pilotanlage von 200 Litern komplett gelöst, entspricht dies einer Konzentration $[O_3] = 1 \text{ mg/l} = 1000 \mu\text{g/l}$. Nach dieser Abschätzung erhält man den effektiven prozentualen Wirkungsgrad für die Erzeugung von im Reinstwasser in Lösung gegangenen Ozon, indem man den in $\mu\text{g/l}$ gemessenen $[O_3]_{\max}$ -Wert durch 10 teilt. Demnach entsprechen die in VP2 erhaltenen $[O_3]_{\max}$ -Werte Stromwirkungsgraden zwischen minimal 3,5 und maximal 19,6 %, was im Vergleich zu am Markt erhältlichen Systemen außerordentlich hoch ist!

In **Abbildung 16** ist das Ergebnis der Auswertung des Statistischen Versuchsplans VP2 für die maximale Ozonkonzentration $[O_3]_{\max}$ in Form eines Pareto-Diagramms dargestellt. Die Höhen der farbigen Säulen geben die relativen Größen der jeweils angegebenen Effekte und Wechselwirkungen wieder. Alle Säulen, deren Höhe die als horizontale schwarze Linie eingezeichnete Signifikanzschwelle überschreiten, sind als signifikant anzusehen, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass der Effekt durch einen Zufall vorgetäuscht wird, ist kleiner als 5%.

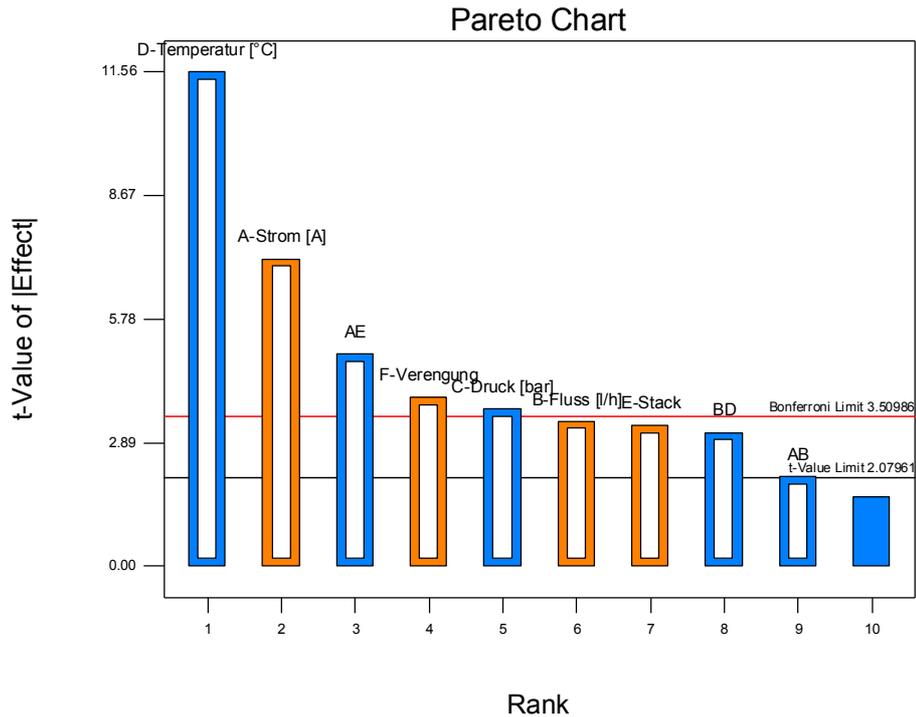


Abbildung 16: Pareto-Diagramm für die Auswertung der maximalen Ozonkonzentration $[O_3]_{\max}$ von Versuchsplan VP2 (siehe Tabelle 6).

Positive Effekte, deren Zunahme auch zu einer Zunahme des $[O_3]_{\max}$ -Wertes führt, sind orangefarben markiert. Negativ wirkende Effekte, deren Zunahme eine Abnahme von $[O_3]_{\max}$ hervorruft, sind hingegen blau eingezeichnet. Wie zu sehen ist, hat die Temperatur (Faktor D) die mit Abstand größte Wirkung und der Effekt ein negatives Vorzeichen: mit zunehmender Temperatur nimmt die bei der Ozonisierung erreichbare maximale O_3 -Konzentration sehr stark ab. Den zweitgrößten, vom Vorzeichen her positiven Effekt hat der Strom (Faktor A): bei 4 A wird (gemittelt über beide Zellenstacks) mehr in Lösung gehendes Ozon erzeugt als bei 2 A. Zu beachten ist allerdings, dass der Einfluss des Stromes vom verwendeten Zellenstack (Faktor E) abhängt, was durch den dritthöchsten Balken zum Ausdruck kommt, der der AE-Wechselwirkung zuzuordnen ist. Da die vier Zentrumsunkte keine Hinweise auf nichtlineare Einflüsse der numerischen Faktoren (A ... D) ergaben (Curvature-Test war nicht signifikant!), kann die maximale Ozonkonzentration vollständig durch ein lineares Vorhersagemodell beschrieben werden, das alle signifikanten Effekte und Wechselwirkungen enthält:

$$\begin{aligned}
 [\text{O}_3]_{\text{max}} [\mu\text{g/l}] = & +120.7 && \text{Gleichung 8} \\
 & +19,0 * \text{A} \\
 & +9,2 * \text{B} \\
 & -9,9 * \text{C} \\
 & -30,5 * \text{D} \\
 & +7,4 * \text{E} \\
 & +9,2 * \text{F} \\
 & -5,8 * \text{AB} \\
 & -13,2 * \text{AE} \\
 & -8,2 * \text{BD}.
 \end{aligned}$$

Gleichung 8 gilt in kodierten Einheiten, in denen für jeden Faktor Werte zwischen -1 für den niedrigen Stufenwert und +1 für den hohen Stufenwert einzusetzen sind (vgl. **Tabelle 5**: Im Versuchsplan 2 untersuchte Faktoren und Faktorstufenwerte. In der rechten Tabellenspalte sind die Bedingungen für die vier durchgeführten Zentrumsunkte wiedergegeben.).

Abbildung 17 veranschaulicht die nach Gleichung 8 berechneten drei wichtigsten Einflüsse der Faktoren A, D und E auf die maximale Ozonkonzentration $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ inklusive der AE-Wechselwirkung: Während für den STANDARD-Stack die Reduzierung des Stroms von 4 auf 2 A eine deutliche Verringerung des $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ -Wertes zur Folge hat, liefert der ADVANCED-Stack bei kleinem Strom fast dieselbe Ozonkonzentration wie bei 4 A. Der ADVANCED-Stack ist also nicht global besser, wohl aber bei niedrigen Strömen. Dadurch bietet er die Möglichkeit, bei für die Diamantelektroden besonders schonenden Bedingungen praktisch dieselbe Ozonmenge zu generieren, die der STANDARD-Stack nur bei großen Strömen erzeugt. Dies ist ein sehr wichtiges Ergebnis für die Auslegung des Desinfektionssystems.

Weiter signifikante Haupteffekte haben die Faktoren F (die Querschnittsverengung begünstigt die Ozonaufnahme), C (bei kleinerem Druck geht mehr Ozon in Lösung) und B (ein höherer Durchfluss ist hilfreich für O_3 -Aufnahme im VE-Wasser). Die Faktoren F und C verschieben die Antwortflächen aus **Abbildung 17** entsprechend dem Vorzeichen des Effekts nur parallel nach oben oder nach unten, ohne zu einem „Verkippen“ derselben zu führen. Der Einfluss von Faktor B ist hingegen etwas komplizierter, da er über die ebenfalls signifikanten Wechselwirkungen AB und BD mit Temperatur und Strom gekoppelt ist. Das daraus resultierende Verschwenken der $[\text{O}_3]_{\text{max}}(\text{T, D})$ -Antwortflächen ist dem Vergleich der beiden **Abbildung 17** (für großen Durchfluss) und **Abbildung 18** (für niedrigen Durchfluss) zu entnehmen.

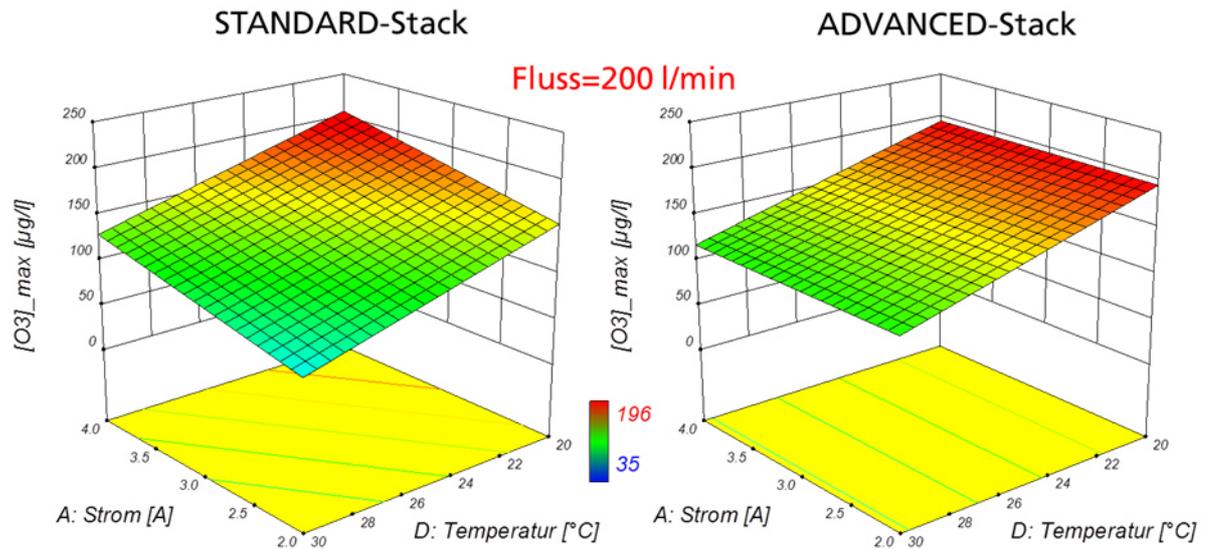


Abbildung 17: Maximale Ozonkonzentration $[O_3]_{\max}$ als Funktion von Strom und Temperatur für die beiden Stack-Varianten STANDARD und ADVANCED jeweils für einen Durchfluss (B) von 200 l/h, einem Druck von 1 bar, mit Querschnittsverengung und beliebig gewählter Polarität.

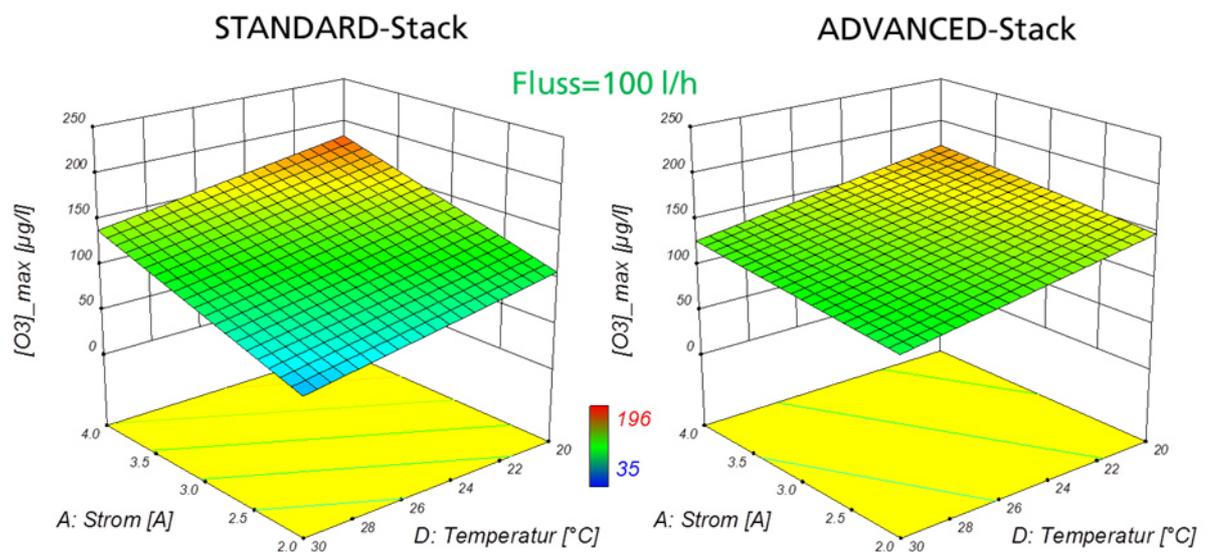


Abbildung 18: Identische Abhängigkeiten wie in Abbildung 20 nur diesmal für einen Durchfluss (B) von 100 l/h. Alle anderen Bedingungen entsprechen denen von Abb. 20.

Die hervorragende Güte des empirischen Modells nach Gleichung 8 lässt sich anhand der in **Abbildung 19** vorgenommenen Auftragung der vorhergesagten Werte über die zugehörigen Messwerte beurteilen. Der zugehörige Korrelationskoeffizient beträgt $R^2=0,923$, und die Standardabweichung der Residuen ist 13,7 µg/l. Sowohl die grün eingezeichneten Zentrumspunkte als auch die durch offene Quadrate markierten Experimente mit einem alten 4-Loch-Stack (vgl. Run#1...3 in **Tabelle 6**) werden hervorragend durch das Modell

beschrieben. Dies ist insofern interessant, da zum Betrieb des 4-Loch-Stacks fast die dreifache Zellenspannung erforderlich war als bei äquivalenten Einstellungen für die beiden 5-Loch-Stacks (vgl. Spalte „Response 13“ in **Tabelle 6**). Obwohl beim 4-Loch-Stack der elektrische Kontakt zwischen den beiden Elektrodenpaaren mangelhaft ist und demzufolge nur eine verhältnismäßig kleine Fläche elektrochemisch aktiv ist, liefert der Stack praktisch dieselben Ozon-Ausbeuten wie die beiden anderen Stacks. Die wichtige Konsequenz dieser Beobachtung ist, dass man im Langzeitbetrieb von mit derartigen Stacks ausgerüsteten Ozongeneratoren davon ausgehen kann, dass sich durch unzureichende Pressung und Alterung der Nafionmembran ergebende Anstiege der Zellenspannung nicht direkt auf die erzeugte Ozonmenge auswirken und die Desinfektionsleistung bei konstant geregelterm Strom in erster Näherung unverändert erhalten bleibt.

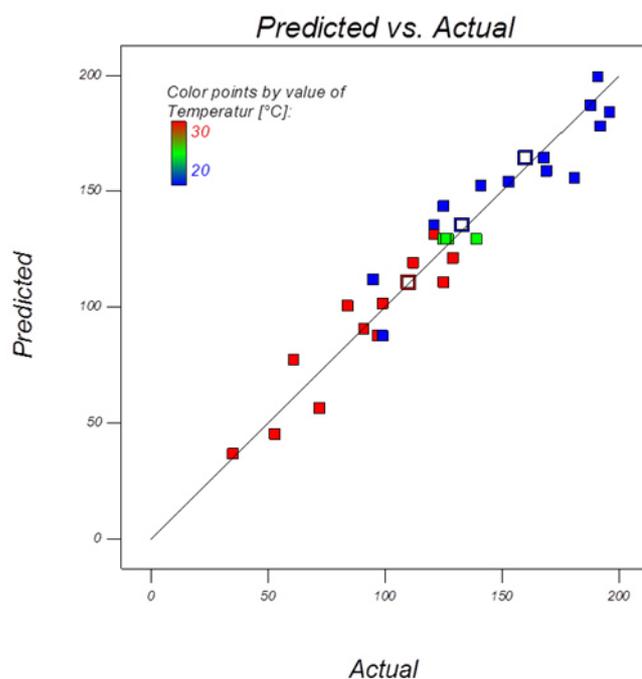


Abbildung 19: Gemäß Gleichung 8 vorhergesagte $[O_3]_{\max}$ -Werte (predicted) aufgetragen über den jeweils gemessenen Aktualwerten. Die Farbkodierung gibt die Einstellung der Temperatur als wichtigste Einflussgröße an. Die grünen Punkte entsprechen den vier Zentrumspunkten, und bei den offenen Quadraten handelt es sich um drei mit einem 4-Loch-Stack durchgeführte Zusatzexperimente (Run 1...3 in Tabelle 6).

Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass bei gegebener Systemtemperatur die für das Erreichen möglichst hoher Ozonkonzentrationen effizienteste Kombination die Verwendung eines ADVANCED-Stacks mit Strömungsverengung ist, bei Betrieb mit hohem Durchfluss und niedrigem Druck. Die Polung des Elektrodenstacks hat keinen signifikanten Einfluss auf $[O_3]_{\max}$.

4.1.3. Energetische Optimierung des elektrochemischen Ozongenerators

Abbildung 20 zeigt das Pareto-Diagramm für die Auswertung der Zellenspannung. Das aus der Analyse der Daten abgeleitete lineare Modell lautet:

$$\begin{aligned} U \text{ [V]} = & \text{Gleichung 9} \\ & +10,67 \\ & +1,65 * A \\ & -0,38 * D \\ & +0,91 * E \\ & -0,45 * G \\ & +0,58 * AE. \end{aligned}$$

Kleine, aber dennoch signifikante Einflüsse auf die Generatorspannung haben die Polung (Faktor G) und die Temperatur (Faktor D). Die Spannung ist in „-“-Polung um $2 * 0,45 \text{ V} = 0,90 \text{ V}$ niedriger als in „+“-Polung, und bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 30°C reduziert sich die Spannung um $2 * 0,38 \text{ V} = 0,76 \text{ V}$. Die wichtigsten Einflussgrößen aber sind nach **Gleichung 9** der Strom (Faktor A) und die Stackvariante (Faktor E) sowie die Wechselwirkung dieser beiden Faktoren AE, die in **Abbildung 21** dargestellt ist. Demnach benötigt der ADVANCED-Stack besonders beim hohen Strom von 4 A höhere Betriebsspannungen als der STANDARD-Stack und erfordert demzufolge auch höhere elektrische Leistungen. Beim hohen Strom, für den beide Stacks nach **Abbildung 17** und **Abbildung 18** jeweils annähernd dieselben Ozonkonzentrationen liefern, ist demnach der STANDARD-Stack die energieeffizientere der beiden Varianten. Beim niedrigen Strom von 2 A beträgt der Spannungsunterschied nur noch weniger als ein Volt und der Leistungsunterschied weniger als 2 Watt. Allerdings produziert der ADVANCED-Stack bei 2 A auch mehr Ozon. Die Auswertung der auf die eingesetzte elektrische Arbeit normierten erzeugten Ozonmenge (siehe **Tabelle 6**, Response 4) ergibt, dass bei 2 A der ADVANCED-Stack

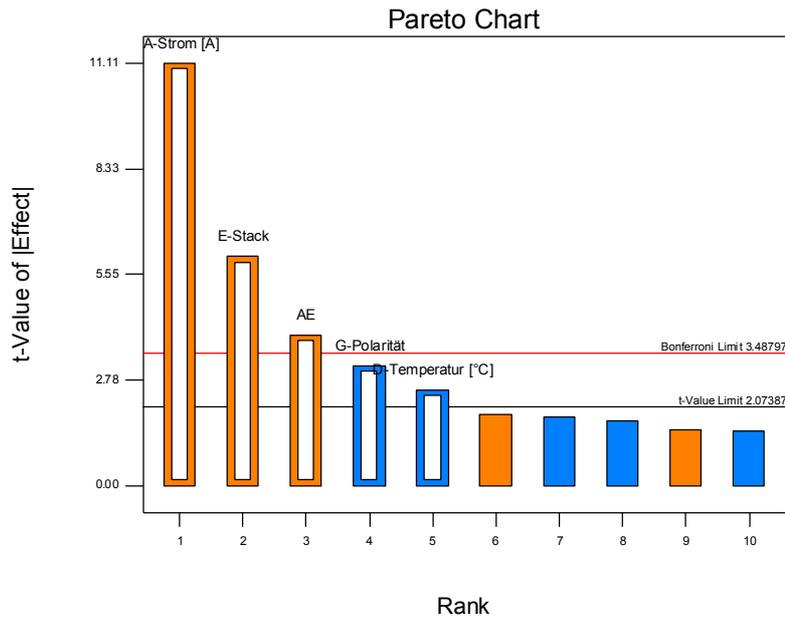


Abbildung 20: Pareto-Diagramm für die Auswertung der Zellenspannung in VP 2.

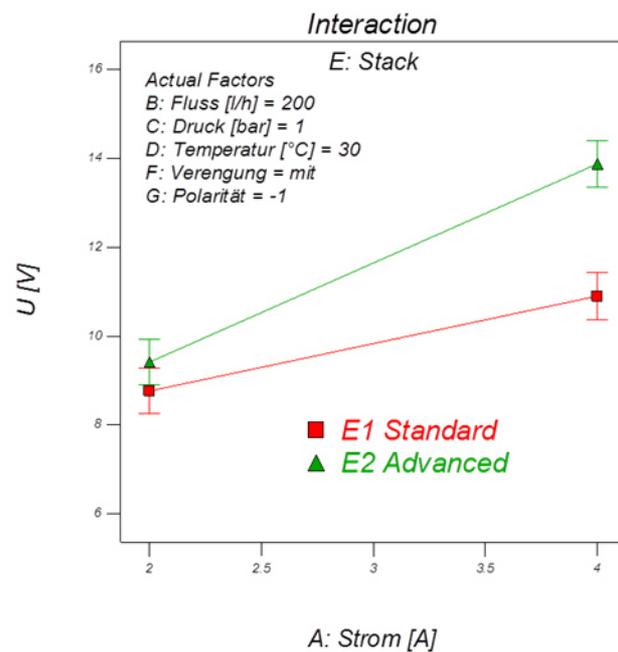


Abbildung 21: Einfluss der Wechselwirkung AE der Faktoren Strom (A) und Stack-Variante (E) auf die Spannung.

tatsächlich die etwas energieeffizientere Variante ist. Bei 4 A kehren sich die Verhältnisse um, sodass der STANDARD-Stack im Vorteil ist. Die aus **Abbildung 22** ersichtlichen energetischen Unterschiede zwischen beiden Stacks sind jedoch klein. Von wesentlich größerer praktischer Bedeutung ist die Tatsache, dass für die elektrochemische Erzeugung

von 4 ... 5,5 Gramm gelöstem Ozon gerade einmal eine Kilowattstunde eingesetzt werden muss.

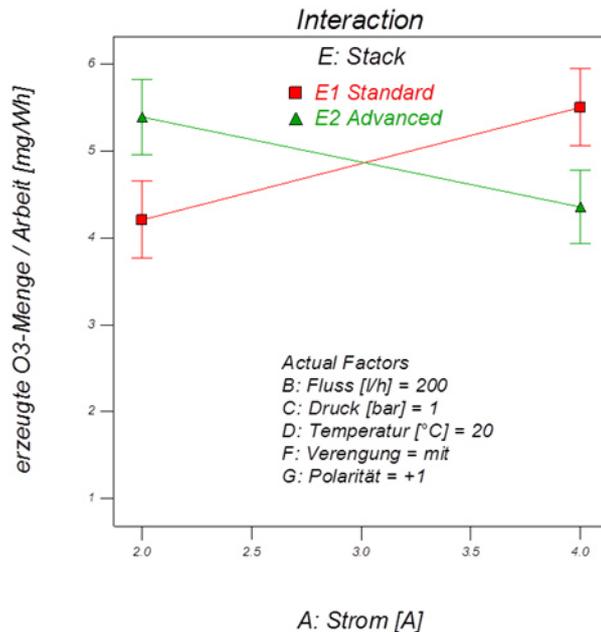


Abbildung 22: Einfluss der Wechselwirkung AE der Faktoren Strom (A) und Stack-Variante (E) auf die spezifische Ozonerzeugung, die definiert ist als Quotient aus $[O_3]_{\max}$ und benötigter elektrischer Arbeit.

4.1.4. Erzeugung definierter Ozonkonzentrationen bei vorgegebener Temperatur

Die Untersuchungen aus Abschnitt 4.1.2 ergaben, dass die Temperatur des Reinstwassersystems im Vergleich zu allen anderen Faktoren den mit Abstand größten Einfluss hat. In der Praxis ist die Temperatur allerdings kein einstellbarer Parameter, der zu Optimierung des elektrochemischen Ozongenerators eingesetzt werden kann, sondern eine – tages- und jahreszeitlich veränderliche – Größe, deren Einfluss durch den angepassten Betrieb des Ozongenerators kompensiert werden muss. Um dem Rechnung zu tragen, wurde unter Zuhilfenahme eines weiteren Versuchsplans VP3 untersucht, wie die Ozonerzeugung bei Variation der VE-Wassertemperatur von der Ladung abhängt, die für die Ozonerzeugung aufgewendet wird. **Tabelle 7** enthält die hierfür durchgeführten Experimente, die alle unter den in den Abschnitten 4.1.2 und 4.1.3 optimierten Bedingungen ausgeführt wurden: ADVANCED-Stack mit Querschnittsverengung und (bis auf eine Ausnahme) „-“-Polung, einem Strom von 2 A, einem Druck von 1 bar und einem Durchfluss von 200 l/h.

	Factor 1	Factor 2	Response 2	Response 10
Run	A: T [°C]	B: Ladung [Amin]	[O ₃] _{max} [µg/l]	t _{1/2} [min]
5	20	8	21	97
7	20	24	100	115
2	20	40	180	141
10	25	8	14	47
3	25	16	42	75
8	25	24	70	59
9	25	40	109	83
4	30	8	23	48
6	30	24	69	39
1	30	40	129	55
11	30	78	188	41

Tabelle 7: Versuchsplan VP3 zur Einstellung der maximalen Ozonkonzentration [O]_{max} durch Variation der aufgewendeten Ladung bei Variation der Systemtemperatur. Die Experimente wurden gemäß der in Spalte „Run“ angegebenen randomisierten Reihenfolge durchgeführt. Das Experiment Run11 ist ein Validierungsexperiment bei erhöhter Ladung.

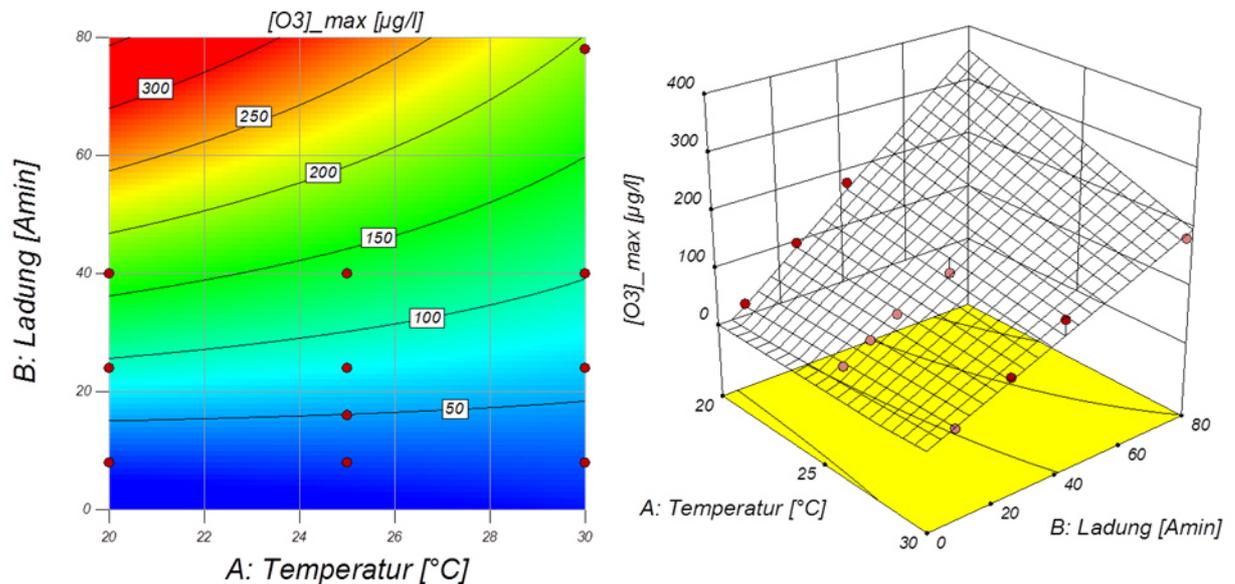


Abbildung 23: Vergleich von gemessenen Werten (rote Kreise) und Modellvorhersagen für die maximale Ozonkonzentrationen [O₃]_{max} aus Versuchsplan VP3 als Funktion von Temperatur und aufgewendeter Ladung.

Wie die Auswertung ergab und in **Abbildung 23** zu erkennen ist, können die experimentellen Daten über einen verhältnismäßig großen Wertebereich mit einem einfachen linearen Wechselwirkungsmodell der beiden Faktoren Temperatur (A) und Ladung (B) beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 [\text{O}_3]_{\text{max}} [\text{g/l}] = & \quad \text{Gleichung 10} \\
 & +77,9 \\
 & -14,4 * A \\
 & +57,2 * B \\
 & -18,5 * AB,
 \end{aligned}$$

wobei erneut ± 1 -kodierte Werte einzusetzen sind (A: Temperatur: $20^{\circ}\text{C} = -1$, $30^{\circ}\text{C} = +1$; B: Ladung: $8 \text{ Amin} = -1$, $78 \text{ Amin} = +1$). Ein sehr interessantes Resultat der gezeigten Auswertungen ist, dass die Temperaturabhängigkeit auf die Ozonkonzentration umso kleiner wird, je kleiner die Ozonisierungsdauer gewählt wird. Dies ist insofern wichtig, da für die Abtötung von Keimen bereits sehr kleine Ozondosen wirksam sind (vgl. Abschnitt 4.2.4).

4.1.5. Auswertung der Abklingzeitkonstante $t_{1/2}$ für die Versuchspläne VP2 und VP3

Für die elektrochemische Sanitisierung ist es einerseits wichtig, in möglichst kurzer Zeit für die Abtötung von Keimen ausreichend hohe Ozonkonzentrationen bereitstellen zu können. Andererseits soll das im VE-Wassersystem gelöste Ozon nach erfolgter Desinfektion möglichst rasch wieder zerfallen, damit der Wasserkreislauf wieder für die normale Nutzung freigegeben werden kann. Aus diesem Grunde wurde bei allen Experimenten die Ozonkonzentration auch nach dem Ausschalten des Ozongenerators weiter aufgezeichnet und in logarithmischer Auftragung die Abklingzeitkonstante $t_{1/2}$ bestimmt (vgl. **Abbildung 15**).

Ursprünglich wurde erwartet, dass die Halbwertszeiten unabhängig sind von den Betriebsparametern des Ozongenerators bei der Ozonerzeugung und alleine von der Temperatur und dem VE-Wassersystem verbauten Materialien und Komponenten bestimmt werden. In der Tat stellte sich bei der Auswertung von Versuchsplan VP2 (siehe **Tabelle 6**) erwartungsgemäß die Temperatur als einziger signifikanter Faktor heraus. Wie in **Abbildung 15** zu sehen, verläuft der Zerfall bzw. die Zehrung des Ozons bei 30°C schneller als bei 20°C . Auffällig war jedoch, dass die bei jeweils derselben Temperatur gemessenen Halbwertszeiten nicht immer gleich waren, sondern besonders bei tiefen Temperaturen stark variierten.

Abbildung 24 enthält das Ergebnis der Auswertung der in VP3 gemessenen Halbwertszeiten $t_{1/2}$, mit denen das erzeugte Ozon wieder abklingt. Nur bei 30°C ist die Halbwertszeit mit Werten $t_{1/2}(30^{\circ}\text{C}) = 39 \dots 55 \text{ min}$ annähernd konstant. Mit Abnahme der Temperatur nimmt nicht nur der Mittelwert zu, sondern $t_{1/2}$ wächst mit wachsender Ladung immer weiter an. Die Vermutung liegt nahe, dass dies mit der Menge an zuvor erzeugtem Ozon zu tun haben könnte. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden in **Abbildung 25** alle in den Versuchsplänen VP2 und VP3 gemessenen Halbwertszeiten zusammengefasst und als Funktion der maximalen Ozonkonzentrationswerte $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ ausgewertet, von dem aus der exponentielle Zerfall jeweils startet. Bei 20°C verlangsamt sich der Ozonzerfall umso mehr, je höher der Startwert ist. Aktuell haben wir keine wirklich schlüssige Erklärung für diese

Beobachtung, die sich in ähnlicher Weise auch bei den Versuchen bei MTJ mit angeschlossener Ringleitung bestätigt hat (vgl. **Abbildung 28**).

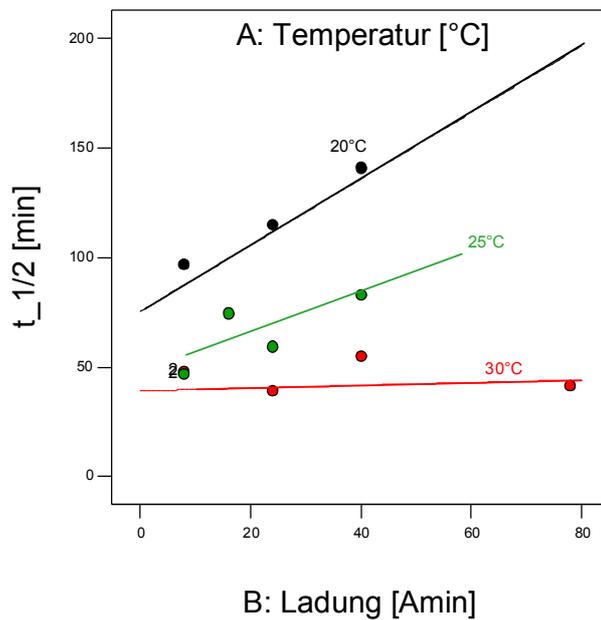


Abbildung 24: Abklingzeitkonstante $t_{1/2}$ von erzeugtem Ozon in Versuchsplan VP3 für verschiedene Temperaturen als Funktion der aufgewendeten Ladung.

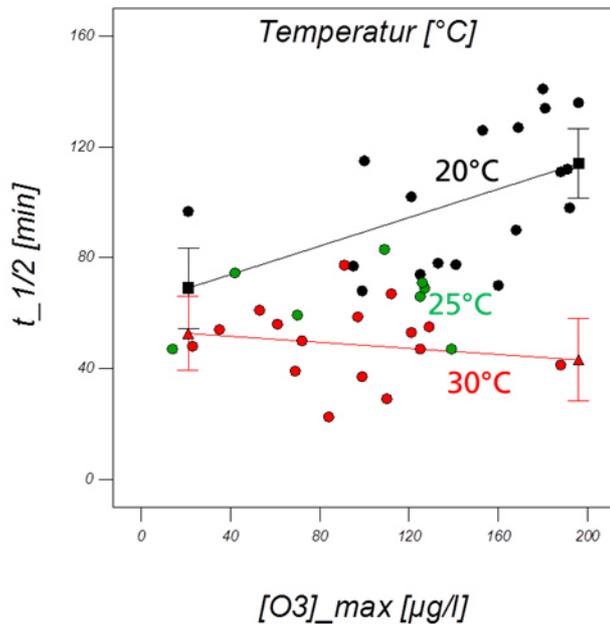


Abbildung 25: Gemeinsame Auswertung der Abklingzeitkonstante $t_{1/2}$ für Versuchspläne VP2 und VP3 als Funktion der maximalen Ozonkonzentration $[O_3]_{max}$, bei welcher der Ozonzerfall startet, und der Temperatur.

4.2. Ozonisierungsversuche mit der Testanlage MTJ (mit angeschlossener Ringleitung)

4.2.1. Untersuchte Faktoren und Versuchsplan VP4

Die von MTJ durchgeführten Untersuchungen bauen auf den am Fraunhofer IST durchgeführten Arbeiten auf. In **Tabelle 8** sind die in Versuchsplan VP4 am Ringleitungssystem von MTJ untersuchten vier Faktoren mit den verwendeten Faktorstufen. Neben Temperatur T, Ladung Q und Strom I wurde noch die Position variiert, an der die Ozonkonzentration mit dem Ozonsensor gemessen und aufgezeichnet wurde. Alle Experimente wurden mit dem ADVACED-Stack mit Querschnittsverengung bei einem Durchfluss von 200 l/h und einem Druck von 3 bar durchgeführt. Abgesehen vom Druck sind das die Betriebsbedingungen, bei denen nach Abschnitt 4.1.2 der Ozongenerator die größte Menge Ozon produziert. Bei einem Druck von 1 bar, wären die Bedingungen zwar noch etwas günstiger gewesen, jedoch war unter diesen Bedingungen der Durchfluss im 200 Meter langen Reinleitungssystem nicht groß genug, sodass mit 3 bar gearbeitet werden musste. Um eventuelle Verkalkungen des Elektrodensystems vorzubeugen, wurde außerdem von Durchlauf zu Durchlauf die Polarität der Stromzufuhr gewechselt. **Tabelle 9** zeigt die durchgeführten Experimente sowie eine Auswahl der insgesamt über 30 ausgewerteten Messgrößen. Für alle von uns erhobenen und ausgewerteten Messgrößen war es unerheblich, ob der Ozonsensor im Vorlauf oder im Rücklauf der VE-Wasser-Ringleitung angeschlossen war (Faktor D).

	Faktor	Stufe -1	Stufe +1	Center
A	Temperatur T [°C]	20	30	25
B	Ladung Q [Amin]	40	120	80
C	Strom I [A]	2	4	3
D	Position O ₃ -Messung	Vorlauf	Rücklauf	Rücklauf

Tabelle 8: Im bei MTJ durchgeführten Versuchsplan VP4 variierte Faktoren mit den beiden Stufenwerten; die rechte Spalte enthält zusätzlich die Einstellungen für die 4 Zentrumspunkte.

Run	Space Type	Factor 1 A:Temperatur [°C]	Factor 2 B:Q [Amin]	Factor 3 C:I [A]	Factor 4 D:Position	R1 t_O3 [min]	R2 Polarität	R4 [O3]_max [µg/l]	R9 t _{1/2} (Ende) [min]	R13 t ₁ [min]	R14 I ₁ [µg/l min]	R18 pH_0	R19 pH_100	R21 KBE_Start [KBE/ml]	R22 KBE_End [KBE/ml]
1	Center	25	80	3	Rücklauf	26.7	1	163	51	342	9867	5.7	5.8	10	0
2	Factorial	20	40	4	Rücklauf	10.0	-1	175	64	425	10836	6.1	6.1	15	2
3	Factorial	20	120	2	Rücklauf	60.0	1	213	85	630	25866	6.1	6.1	19	1
4	Center	25	80	3	Rücklauf	26.7	-1	139	50	327	7662	6.1	6.0	1	0
5	Factorial	30	120	2	Vorlauf	60.0	1	106	36	275	7045	6.0	6.0	345	2
6	Factorial	20	40	2	Vorlauf	20.0	-1	160	54	350	9729	6.1	6.1	16	0
7	Factorial	20	120	4	Vorlauf	30.0	1	357	74	630	35959	6.1	6.0	350	1
8	Center	25	80	3	Rücklauf	26.7	-1	178	47	345	11019	6.1	6.0	2	2
9	Factorial	30	120	4	Rücklauf	30.0	1	156	38	265	7685	6.0	5.9	195	4
10	Factorial	30	40	2	Rücklauf	20.0	-1	53	27	135	1454	6.0	6.0	12	4
11	Factorial	30	40	4	Vorlauf	10.0	1	102	28	152	2352	6.0	6.0	24	1
12	Center	25	80	3	Rücklauf	26.7	-1	148	41	295	8215	6.1	6.1	85	1

Tabelle 9: Im Versuchsplan VP4 durchgeführte Experimente und Versuchsergebnisse. Es handelt sich um einen teilfaktoriellen Versuchsplan vom Typ 2⁽⁴⁻¹⁾ mit Auflösung IV, ergänzt mit vier Zentrums punkten (Center).

4.2.2. Auswertung von maximaler Ozonkonzentration [O₃]_{max} und Halbwertszeit

t_{1/2}

Das Paretdiagramm aus **Abbildung 26** belegt, dass die bei der Ozonisierung erreichte Maximalkonzentrationen [O₃]_{max} ausschließlich von den Faktoren Temperatur, Ladung und Strom abhängt. Am Ausgang der Ringleitung hat die Ozonkonzentration nur so wenig abgenommen, dass die Reduktion im Rahmen der Ergebnisstreuung nicht nachweisbar ist und die Effektgröße unter der als schwarze Linie eingezeichneten Signifikanzschwelle liegt. Die Auswertung ergab, dass [O₃]_{max} nach einer varianzstabilisierenden Logarithmustransformation durch ein einfaches lineares Modell beschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10}([\text{O}_3]_{\text{max}} [\text{g/l}]) = & \text{Gleichung 11} \\ & +2.17 \\ & -0.17 * A \\ & +0.11 * B \\ & +0.089 * C. \end{aligned}$$

Abbildung 27 zeigt den Vergleich zwischen den nach **Gleichung 11** berechneten Modellvorhersagen und den gemessenen [O₃]_{max} -Werten. Die im Vorlauf der Ringleitung gemessenen Werte (offene rote Kreise) liegen im Vergleich zu den Modellflächen minimal höher als die im Rücklauf gemessenen (gefüllte rote Kreise). Da folglich am Ende der 200 Meter langen Ringleitung praktisch die gesamte Ozonkonzentration ankommt, die auch vorne in den Kreis eingespeist wird, sollte die Desinfektionswirkung überall dieselbe sein.

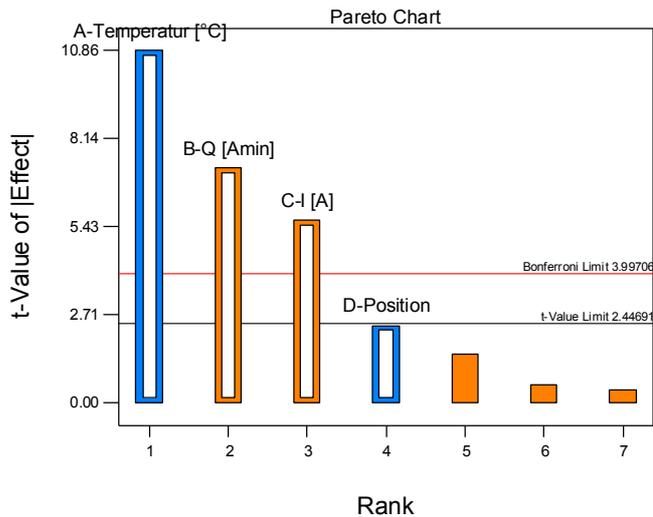


Abbildung 26: Paretdiagramm für die im Rahmen von Versuchsplan VP4 gemessenen maximalen Ozonkonzentrationen $[O_3]_{max}$.

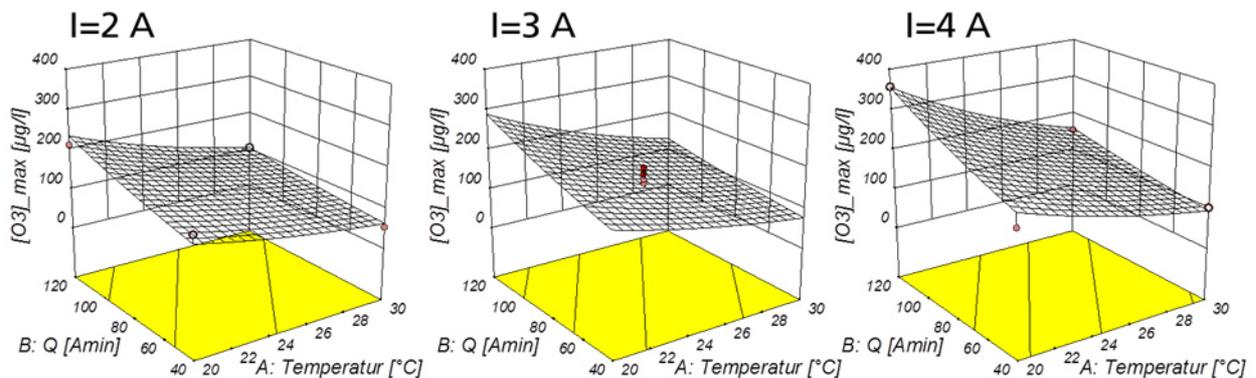


Abbildung 27: Vergleich der in VP4 gemessenen maximalen Ozonkonzentrationen $[O_3]_{max}$ mit den nach Gleichung 11 berechneten Modellvorhersagen (schraffierte Flächen).

Verglichen mit dem am Fraunhofer IST ohne Ringleitungssystem durchgeführten Versuchsplan VP3 wird ca. die doppelte Ladung benötigt, um ähnliche Ozonkonzentration zu erreichen. Einerseits ist das Wasservolumen bei angeschlossener Ringleitung um 62,8 Liter größer, andererseits tritt durch die zusätzliche Oberfläche der Ringleitung eine erhöhte O_3 -Zerung auf. Die erhöhte Zehrung zeigte sich auch bei der in **Abbildung 28** dargestellten Auswertung der Halbwertszeiten aus **Tabelle 9**. Neben der erneut dominanten Abhängigkeit von der Temperatur gibt es noch einen zusätzlichen Einfluss der Ladung, der bereits in Abschnitt 4.1.5 festgestellt wurde. Erneut zeigt sich besonders bei der niedrigen Temperatur $T=20^\circ C$ eine stärkere Zunahme als bei 30° . Insgesamt sind die Halbwertszeiten wesentlich kleiner als ohne angeschlossene Ringleitung, da das Ozon durch die Zehrung an den zusätzlichen Oberflächen beschleunigt abgebaut wird (vgl. **Abbildung 24**). Dass die Halbwertszeit aber selbst bei $30^\circ C$ immer noch im Bereich 27 ... 38 min liegt, während für das Durchströmen der Ringleitung pro Umlauf nur ca. 3,33 Minuten benötigt werden, ist ein weiteres Argument dafür, dass überall im System mit derselben Desinfektionswirkung zu

rechnen sein dürfte.

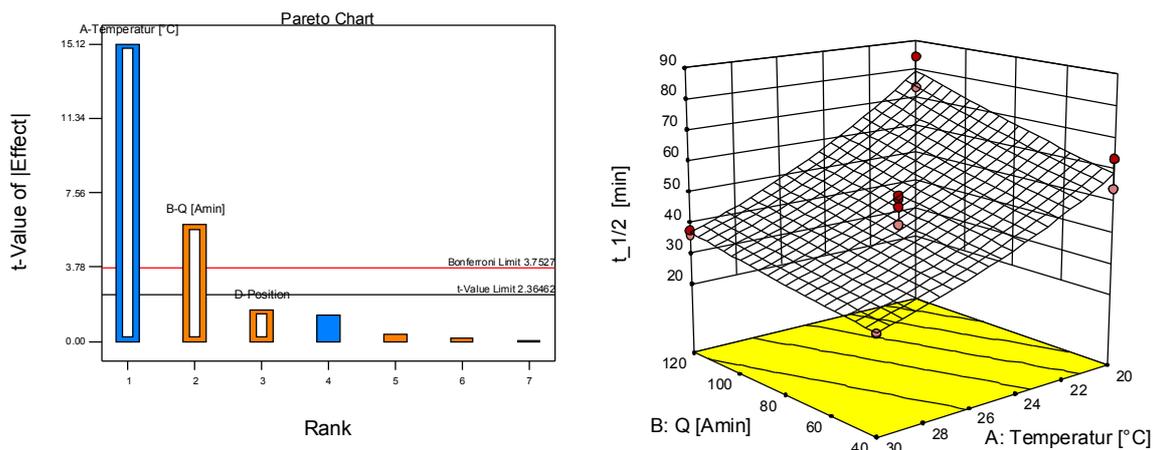


Abbildung 28: Auswertung der in VP4 gemessenen Halbwertszeiten $t_{1/2}$; Paretdiagramm (links) und Halbwertszeit als Funktion der beiden einzigen signifikanten Faktoren (rechts).

4.2.3. Auswertung des Konzentrations-Zeit-Integrals I_1 und der Ausfallzeit t_1

Für die Bewertung der Desinfektionswirkung wird in der Literatur oft das als CT-Wert bezeichnete Produkt aus Konzentration eines Desinfektionsmittels und Kontaktzeit herangezogen. Bei Einsatz unseres elektrochemischen Desinfektionssystems ist die Ozonkonzentration jedoch nicht konstant, sondern hat die in **Abbildung 14** und **15** dargestellten charakteristischen Zeitverläufe. Daher soll die Desinfektionswirkung bewertet werden mit dem Dosisintegral $I_1 := \int_{[O_3] > 1 \mu g/l} [O_3] dt$, das der Fläche unter der jeweiligen $[O_3](t)$ -Kurve entspricht, die über der Nachweisgrenze von $1 \mu g/l$ liegt. **Abbildung 29** enthält das Ergebnis der Auswertung der in Spalte R14 von **Tabelle 9** entnommenen, aus den Messkurven bestimmten O_3 -Dosisintegrale I_1 . Das zugehörige lineare Vorhersagemodell lautet:

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10}(I_1 [\mu g/l \cdot \text{min}]) = & \text{Gleichung 12} \\ & +3.92 \\ & -0.34 * A \\ & +0.27 * B \\ & +0.055 * C, \end{aligned}$$

wobei A, B und C den Faktoren Temperatur, Ladung und Strom in ± 1 -kodierte Einheiten entsprechen. Der Einfluss des Stromes ist mit Abstand am kleinsten und liegt an der Signifikanzschwelle. Im 3D-Diagramm von **Abbildung 29** sind die Messwerte für den kleinen Strom 2 A als offene rote Kreise eingetragen. Das Modell beschreibt die Messwerte inklusive der Zentrumsunkte hervorragend; Korrelationskoeffizient $R^2=0,974$.

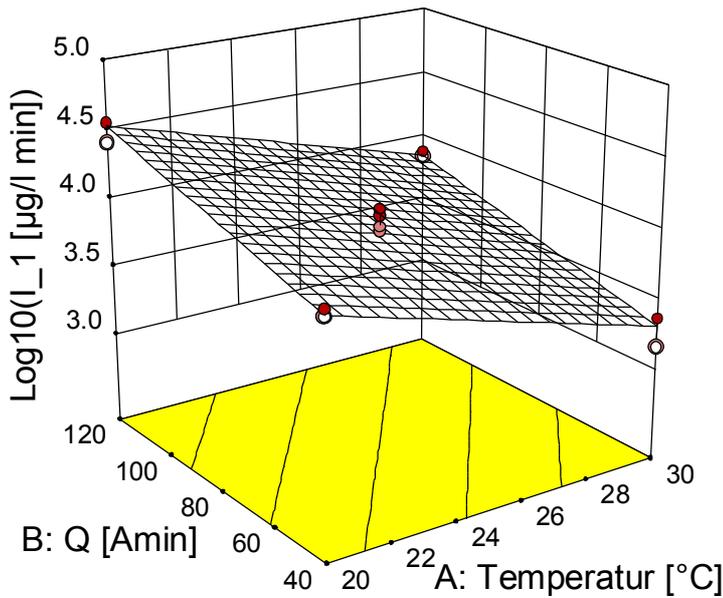


Abbildung 29: Dekadischer Logarithmus des O₃-Dosisintegrals $I_1 := \int_{[O_3] > 1 \mu g/l} [O_3] dt$ für Versuchsplan PV4 als Funktion von Temperatur und Ladung; die Messwerte für den kleinen Strom (2 A) sind durch offene rote Kreise hervorgehoben.

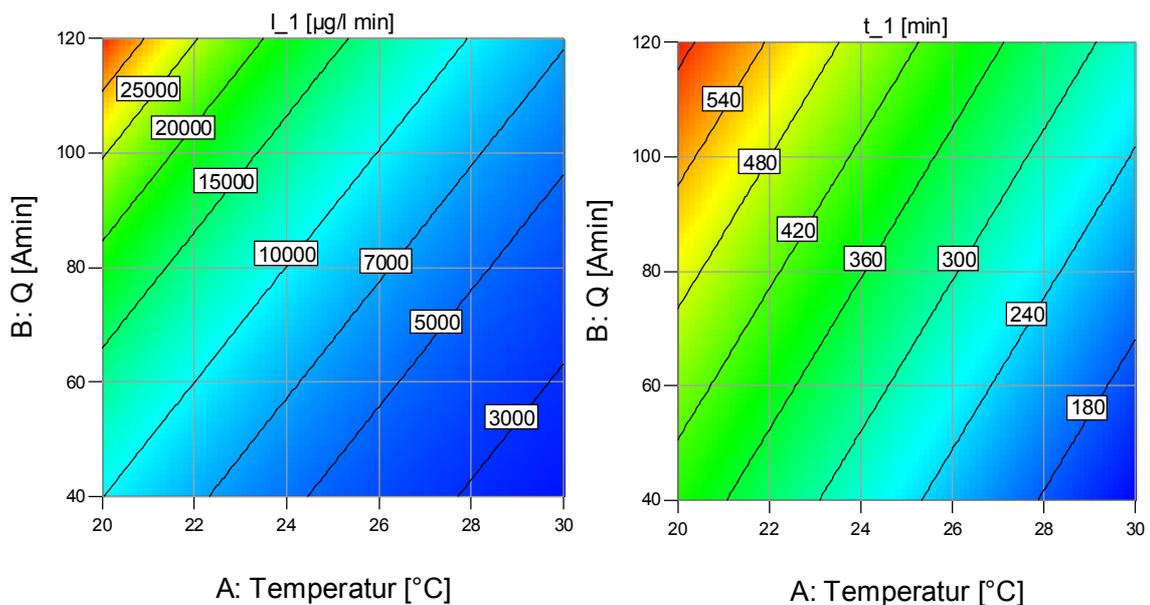


Abbildung 30: O₃-Dosisintegral $I_1 := \int_{[O_3] > 1 \mu g/l} [O_3] dt$ (links) und Ausfallzeit t_1 (rechts) als Funktion von Temperatur und Ladung.

Im linken Teilbild von **Abbildung 30** ist das O₃-Dosisintegral nochmals in Form eines Kontourdiagramms als Funktion von Strom und Ladung dargestellt; der Einfluss des Stromes (Faktor C) ist so klein, dass er vernachlässigt werden kann. Rechts daneben ist in gleicher Darstellung die Ausfallzeit t_1 aufgetragen, die der Gesamtzeit entspricht, für die die Ozonkonzentration über der Nachweisschwelle von 1 µg/l liegt. Die Bezeichnung Ausfallzeit leitet sich daraus ab, dass das Ringleitungssystem für die Zeit t_1 für die Entnahme von VE-

Wasser gesperrt werden müsste: t_1 ist die Zeit, die der Kreislauf für die Produktion ausfällt.

Anhand der beiden Diagramme aus **Abbildung 30** lassen sich genaue Vorhersagen treffen, wie der Ozongenerator zur Desinfektion des MTJ-Ringleitungssystems eingesetzt werden muss: Soll beispielsweise eine Ozondosis $I_1=7000 \mu\text{g/l}\cdot\text{min}$ eingestellt werden, wird bei einer Wassertemperatur von 30°C die Ladung $Q=120 \text{ Amin}$ benötigt (z.B. 30 Minuten bei 4 Ampere). In diesem Fall kann der VE-Wasser-Kreislauf für insgesamt $t_1=270 \text{ min}$ (4,5 h) nicht genutzt werden (siehe linke obere Ecke beider Konturdiagramme). Beträgt hingegen die Wassertemperatur an einem kalten Wintertag nur 22°C , so genügt für dieselbe Ozondosis die Ladung $Q=40 \text{ Amin}$ (z.B. 10 Minuten bei 4 Ampere). Durch die Anpassung der Ladung verlängert sich die Ausfallzeit t_1 um gerade einmal eine Stunde auf 330 min (5,5 h). Würde man die ursprüngliche Ladung von 120 Amin auch bei 22°C einsetzen, wäre das VE-Wassersystem für 540 min (9 h) nicht verwendbar und das Dosisintegral mit $I_1=25000 \mu\text{g/l}\cdot\text{min}$ um den Faktor 3,5 höher als die Zielvorgabe.

Ein Argument dafür, dass das im System befindliche VE-Wasser nach Abschluss der Ozonisierung weiter verwendet werden kann, ist, dass es in keinem der von uns durchgeführten Experimente zu einer signifikanten Änderung des pH-Werts kam (vgl. Spalten R18 und R19 aus **Tabelle 9**). Allerdings kann bisher nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Wechselwirkung des Ozons mit den Oberflächen des Ringleitungssystems oder den übrigen im Kreislauf verbauten Komponenten Reaktionsprodukte entstehen, die der Weiterverwendung des zur Sanitisierung eingesetzten Wasservolumens entgegen stehen. Zur Klärung dieses Sachverhaltes sind aufwändige chemische Untersuchungen in Feldtests erforderlich.

4.2.4. Mikrobiologische Wirksamkeit und Vergleich mit Literaturdaten

Bei jedem der im Rahmen des Versuchsplans VP4 durchgeführten Experimente wurden vor und nach der Ozonisierung Wasserproben entnommen und mikrobiologisch untersucht. Die Spalten R21 bzw. R22 von **Tabelle 9** enthalten die vor bzw. nach der Ozonisierung bestimmten Keimzahlen in KBE/ml. Dabei handelt es sich jeweils um den Mittelwert von zwei Auszählungen von Platten mit Nährmedien, die bei 22 bzw. 36°C bebrütet wurden, um unterschiedlichen Mikroorganismen gute Vermehrungsbedingungen zu geben. Aus Spalte R21 ist ersichtlich, dass nach der Neubefüllung des Testreaktors überwiegend signifikante mikrobiologische Belastungen mit Werten von einigen 10 bis mehreren 100 KBE vorlagen. Die Quelle dieser Verkeimung liegt in dem verwendeten, technisch nicht mehr einwandfreien Enthärter und Umkehrosmosesystem, das bewusst eingesetzt wurde, um eine Bekeimung

herbeizuführen, die einen ersten Eindruck von der mit der Ozonisierung einhergehenden Desinfektionswirkung ermöglichen soll. Im Vergleich dazu liegen die Keimzahlen der nach Abklingen des Ozons genommenen Wasserproben (Tabellenspalte R22) alle unter oder im Bereich der Nachweisgrenze. Einstellige KBE-Werte können leicht durch eingetragene Keime bei der Probenentnahme entstehen. Dass die Ozonisierung eine keimabtötende Wirkung hat, geht durch Vergleich der Messwerte aus den Spalten R21 bzw. R22 von **Tabelle 9** also zweifelsfrei hervor. Da aber die Werte für die Ausgangsverkeimung extrem schwankten und sich in zwei Fällen nicht von der Nachweisgrenze abhoben, war es bei der Auswertung nicht möglich, einen quantitativen Zusammenhang zwischen der erzielten Keimzahlreduktion und den untersuchten Faktoren herzustellen. Die in den Kapiteln 4.4 und 4.5 beschriebenen Experimente erlauben deutlich klarere Rückschlüsse.

Um einzuschätzen, wie die im Rahmen der vorgestellten Versuchspläne realisierten Ozonkonzentrationen bezüglich ihrer Desinfektionswirkung einzustufen sind, wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Das Ozon ein hochpotentes Desinfektionsmittel ist, ist seit Jahrzehnten bekannt. Quantitative Daten sind jedoch nur schwer auffindbar, da viele Untersuchungen methodisch schlecht dokumentiert sind. Häufig bleibt unklar, welcher Anteil des meistens gasförmig erzeugten Ozons tatsächlich in Lösung geht und mit den Keimen in Kontakt kommt. In anderen Fällen wird mit den verwendeten Einheiten schlampig umgegangen, sodass die Zahlenwerte nicht verwendbar sind (z.B. reine Konzentrationsangaben ohne Betrachtung der Kontaktzeit). In mehreren Übersichtsartikeln fanden wir jeweils die gleichen, als übertragbar einzustufenden Werte, die alle auf dieselbe, in der Legende von **Tabelle 10** zitierte Primärstelle zurückgehen. In **Tabelle 10** sind die für eine Keimreduktion um 1 bis 4 Zehnerpotenzen erforderlichen Produkte aus Ozonkonzentration und Zeit, die als CT-Werte bezeichnet werden und direkt vergleichbar sind mit den von uns in Abschnitt 4.2.3 eingeführten Dosisintegralen I_1 .

Inaktivierung Giardia Lamblia	Temperatur [°C]					
	0.5	5	10	15	20	25
1 Log	970	630	480	320	240	160
2 Log	1900	1300	950	630	480	320
3 Log	2900	1900	1400	950	720	480

Inaktivierung Viren	Temperatur [°C]					
	0.5	5	10	15	20	25
2 Log	900	600	500	300	250	150
3 Log	1400	900	800	500	400	250
4 Log	1800	1200	1000	600	500	300

Tabelle 10: Desinfektionswirkung von Ozon für Giardia Lamblia Parasiten (oben) und Viren (unten) für verschiedene Temperaturen. Angegeben sind die als CT-Wert bezeichnete Produkte aus Ozonkonzentration und Kontaktzeit in Einheiten [$\mu\text{g}/\text{l}\cdot\text{min}$]; pH-Wert: 6-9. Quelle: O. Lev and S. Regli, "Evaluation of Ozone Disinfection Systems: Characteristic Time T." J. Environ. Eng., 10.1061/(ASCE)0733-9372(1992)118:2(268), 268-285 ^[13].

Demnach wird bei 20°C für die Reduktion von Giardia Lamblia um 3 Log-Stufen eine Ozondosis von 720 $\mu\text{g}/\text{l}\cdot\text{min}$ benötigt. Viren werden bei der gleichen Temperatur schon mit 400 $\mu\text{g}/\text{l}\cdot\text{min}$ um denselben Faktor dezimiert. In beiden Fällen nimmt die erforderliche Dosis mit wachsender Temperatur ab. Mit einer O₃-Dosis von 1000 $\mu\text{g}/\text{l}\cdot\text{min}$ sollte demnach im für Reinstwassersysteme relevanten Temperaturbereich 20 ... 30 °C eine exzellente Desinfektionswirkung erzielt werden können. Die in **Abbildung 30** gezeigten Ozondosiswerte I₁ liegen um mehr als eine Größenordnung über den in **Tabelle 10** genannten Werten und müssten daher zur Abtötung von im VE-Wasser schwebenden Mikroorganismen in jedem Fall ausreichen. In Abschnitt 4.5 wird gezeigt, dass mit derartig hohen Dosen sogar auf den Wänden haftende Biofilme angegriffen und aufgelöst werden können.

4.2.5. Fazit und Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Reinwassersysteme

Nach den Ergebnissen der am Fraunhofer IST und bei MTJ durchgeführten Untersuchungen wird die Steuerung eines zur Desinfektion von Reinwasserkreisläufen elektrochemischen Ozongenerators generell auf die jeweilige Systemtemperatur reagieren müssen, da diese (selbst ohne angeschlossene Ringleitung) eine nicht zu vernachlässigende Größe darstellt. Als Stellgröße für die Regelung eignet sich die zur Ozonerzeugung aufgewendete Ladung, die bei vorgegebenem Strom über die Einschaltdauer variiert werden kann.

Mithilfe der aus dem Statistischen Versuchsplan VP4 abgeleiteten empirischen Modelle kann das Verhalten des Ozongenerators im VE-Wasserkreislauf von MTJ präzise beschrieben werden. Bei gegebener Temperatur kann über die vorgegebene Ladung exakt die

gewünschten Ozondosis I_1 vorgegeben und dadurch gleichzeitig die Ausfallzeit t_1 , die das System für die Wasserentnahme gesperrt werden muss, minimiert werden. Die gefundenen Modelle sind allerdings nur im Intervall zwischen den unteren und oberen Stufenwerten der untersuchten Faktoren gültig (siehe **Tabelle 9**). Die Extrapolation über diese Wertebereiche hinaus ist unzulässig.

In anderen VE-Wasserkreisläufen wird die Ozonzehrung im Detail anders sein, sodass die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Modelle nicht direkt anwendbar sind. Es ist jedoch davon auszugehen, dass im Grundsatz ähnliche Abhängigkeiten existieren und dass mit Hilfe der am Kreislauf von MTJ exemplarisch angewendeten Methodik der Statistischen Versuchsplanung eine ebenso leistungsfähige einfache Modellierung des Systems gefunden werden kann.

4.3. Kontrolle der Ozondosis für Langzeitversuche mit der Testanlage MTJ

Wie bereits unter Punkt 3.7. beschrieben, wurde eine Zweipunktregelung, die mit dem Ozonsensor zur Vorgabe des Sollwertes und dem extern ansteuerbaren Netzteil zur Versorgung des Ozongenerators arbeitet, realisiert. Folgende Konzentrationen wurden für die Versuche gewählt und nach Erreichen über einen Zeitraum von 360 min in der Testanlage MTJ aufrecht gehalten:

1. $c_{O_3} = 0,05 \text{ mg/l}$
2. $c_{O_3} = 0,10 \text{ mg/l}$
3. $c_{O_3} = 0,20 \text{ mg/l}$

Das Reinwasservolumen der Testanlage betrug 230 Liter. Die Systemtemperatur wurde bei annähernd $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. In **Abbildung 31** ist der Versuchsverlauf dargestellt. Die Wasseraufbereitungsanlage glich den Wasserverlust, bedingt durch das Messprinzip des SWAN-Ozonsensors, kontinuierlich aus. Der Ozonsensor wurde in den Vorlauf der Ringleitung eingebunden, um die Verzögerung durch die Ringleitungslänge zu vermeiden. Bedingt durch das Messprinzip (DPD) ist die kleinste Reaktionszeit des Sensors von 1 min zwischen den Messungen zu berücksichtigen.

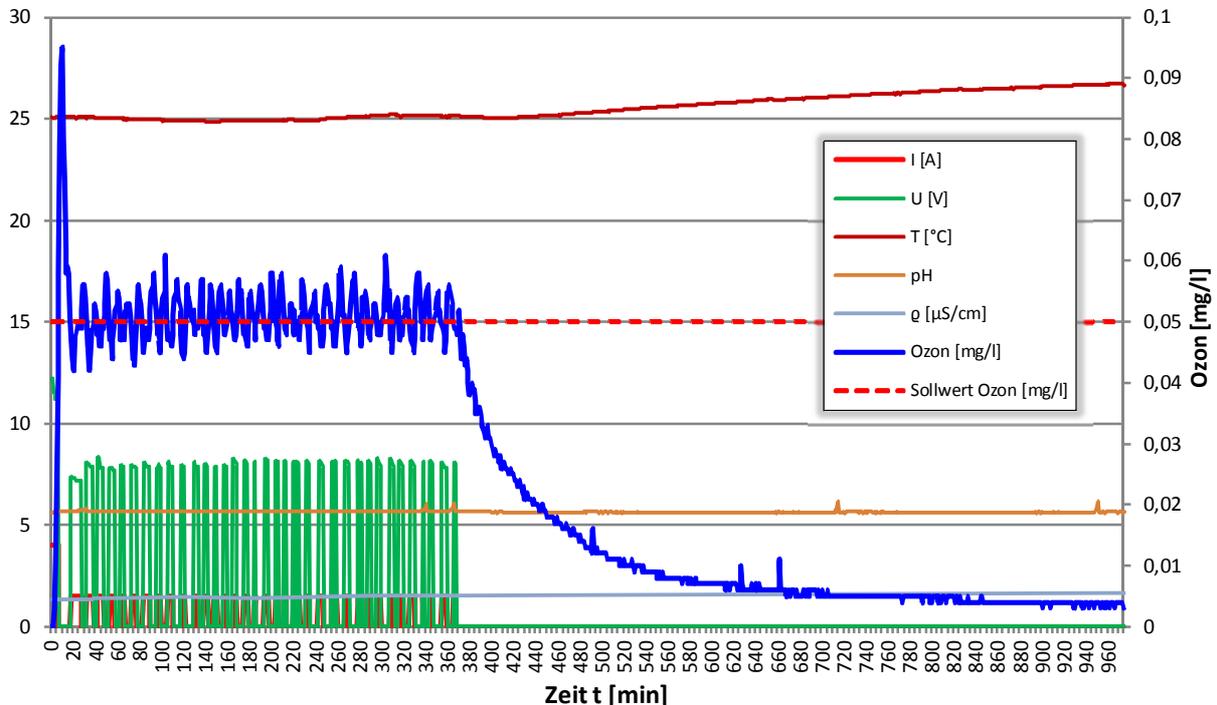


Abbildung 31: Halten von 0,05 mg/l Ozon über 360 min bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Um das Wasservolumen der Testanlage möglichst schnell auf die Zielkonzentration (Sollwert) von 0,05 mg/l Ozon zu bringen, wurde der Ozongenerator mit dem maximal möglichen Strom von 4 Ampere betrieben. Nach 6 min wurde der Sollwert erreicht und der

Sensor schaltete den Ozongenerator über das Netzteil ab. Durch den hohen Strom stieg die Ozonkonzentration allerdings noch weitere 4 min bis auf 0,096 mg/l an. Das Überschwingen resultiert hauptsächlich aus der Reaktionszeit des Ozonsensors. Wird der Sollwert unterschritten, schaltet der Ozonsensor den Ozongenerator bzw. das Netzteil wieder zu. Um ein weiteres starkes Überschwingen zu vermeiden, wurde der Ozongenerator nur noch mit 1,5 Ampere versorgt. Danach stellte sich eine kontinuierliche Regelung mit einer Welligkeit von ca. $\pm 0,008$ mg/l Ozon über 360 min ein. Das System kann so problemlos über längere Zeiträume (Tage, Wochen, Monate) betrieben werden. Eine weitere sehr positive Erkenntnis ist, dass sich der pH-Wert des Reinwassers durch die Ozonisierung nicht verändert. Das ist das Resultat des quasi geteilten Ozongenerators. Der Elektrolyt wird im Generator für die Anoden- und Kathodenseite geteilt und anschließend wieder vermischt. Dadurch erfolgt keine Verschiebung in den sauren oder alkalischen Bereich.

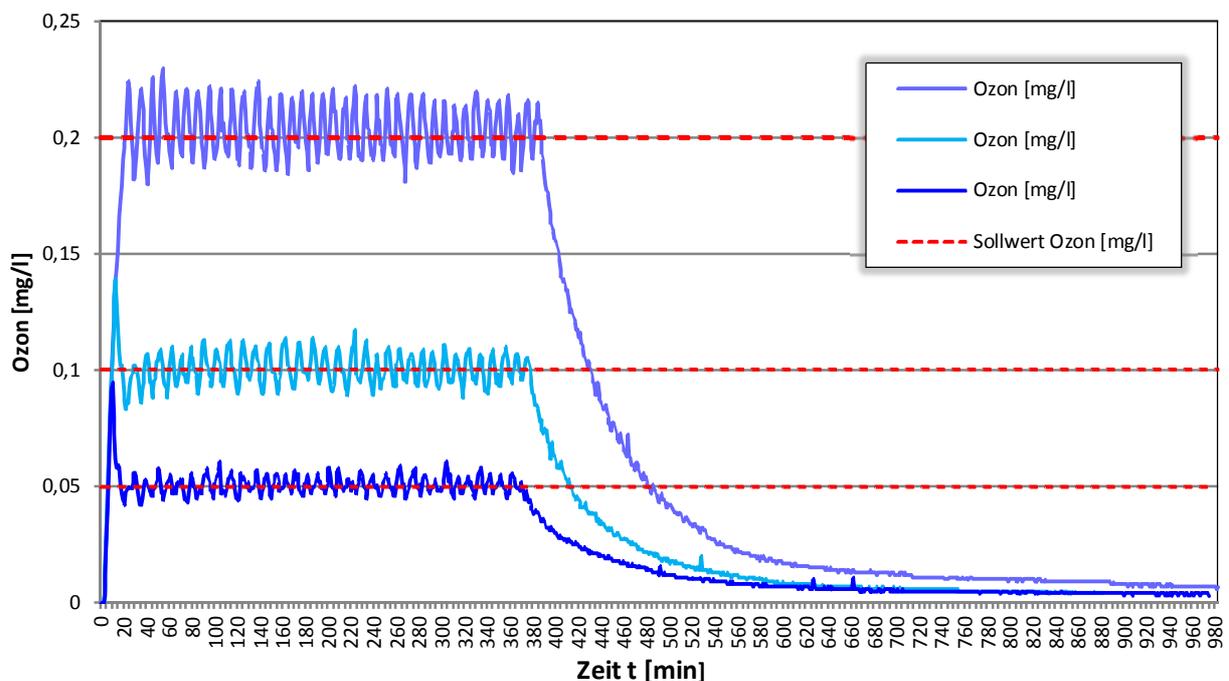


Abbildung 32: Halten der Ozonkonzentrationen 0,05 / 0,01 / 0,2 mg/l über 360 min bei 25 °C

Abbildung 32 zeigt die Konzentrationsverläufe im Vergleich. Es wird deutlich, dass die für die Sanitisierung benötigten nahezu konstanten Ozonkonzentrationen in einem Bereich von derzeit 0,05-0,2 mg/l problemlos einstell- und regelbar sind. Mit Schwankungen um den Sollwert muss allerdings gerechnet werden. Die sehr langen Abfallzeiten nach Ablauf der Haltezeit lassen sich hauptsächlich auf die Zerfallskinetik des Ozons bei 25 °C zurückführen. Mit einem Materialangriff ist bei diesen Konzentrationen lt. Herstellerangaben noch nicht zu rechnen. Lediglich Dichtungsmaterialien wie EPDM könnten degradieren und Ozon zehren.

Ozonkonzentration [mg/l]	Haltezeit [min]	Ozondosis I ₁ [mg/l*min]	Ozondosis I ₂ [µg/l*min]	Energieverbrauch [kWh]	Kosten (24ct/kWh) [ct]
0,05	360	>18	>18000	0,034	0,81
0,10	360	>36	>36000	0,057	1,37
0,20	360	>72	>72000	0,111	2,65

Tabelle 11: Erzeugte Ozondosis und Energieverbrauch bei 25 °C und 360 min Haltezeit

Wie effizient sehr hohe Ozondosen erzeugt werden können verdeutlicht die **Tabelle 11**. Die aufgewendete Energie ist sehr gering und die Energiekosten liegen im Cent-Bereich. Betrachtet man die Angaben in **Tabelle 10** im Abschnitt 4.2.4. sind, nach der dort zitierten Literaturquelle, solche hohen Dosen gar nicht notwendig. Bezieht man sich auf den wirklichen Bedarf und passt die Ozondosis entsprechend an, verringert sich der ohnehin sehr niedrige Energieverbrauch nochmals deutlich.

4.4. Feldtest Sanitisierung bei Dr. Felgenträger & Co. mit der Versuchsanlage IST

Der Prüfkeim *Pseudomona aeruginosa* wurde in einer Näh suspension von der Fa. Dr. Felgenträger & Co. vermehrt und auf das Anlagenvolumen von 230 Liter eingestellt. Als Zielwert wurde eine Keimzahl von 100 KBE/ml für die Pseudomonaden im System angestrebt. Die Analytik übernahm die Fa. Dr. Felgenträger & Co. Nach der Beimpfung wurde das System mehrfach auf Pseudomonaden untersucht um auszuschließen, dass der geimpfte Keim durch die starke Verdünnung der Suspension bereits abgetötet wurde. Es wurden 2 Sanitisierungsexperimente durchgeführt. Mit dem 1. Experiment sollte untersucht werden um welche Größenordnung sich die Keimzahl bei der gewählten Ozondosis $I_1 = 2000 \mu\text{g/l}\cdot\text{min}$ reduziert. Es sollte noch keine vollständige Abtötung erfolgen. Das 2. Experiment sollte dann mit einer Ozondosis von $I_1=10000 \mu\text{g/l}\cdot\text{min}$ eine vollständige Abtötung herbeiführen.

Experiment	Ozondosis I ₁ [µg/l*min]	Strom I (Ozongenerator) [A]	Zeit t (Ozonung) [min]	Ladung Q [Amin]	Temperatur T [°C]
1	2000	2	10	20	25
2	10000	4	25	100	25

Tabelle 12: Vorgaben für die Experimente mit dem Prüfkeim *Pseudomona aeruginosa*

Datum	Zeit	Temp. [°C]	Proben-bez.	Anzahl Proben	Bemerkungen
08.06.2015	07:00	25,0			Anlage wurde mit VE-Wasser befüllt; $\rho = 0,760\mu\text{S}/\text{cm}$
09.06.2015	14:00	25,0	0	1	Probe vor der Beimpfung
	16:00	25,0			Anlage wurde mit Prüfkeim beimpft; $\rho = 4,49\mu\text{S}/\text{cm}$
	19:00	25,0	1	2	1. Probe nach der Beimpfung
10.06.2015	06:00	25,0	2	2	2. Probe nach der Beimpfung
11.06.2015	06:00	25,0	3	2	3. Probe nach der Beimpfung
	07:15	25,0			Start Sanitisierung, 1. Experiment
	10:15	25,0	4	2	1. Probe nach Sanitisierung Run 15
12.06.2015	06:00	25,0	5	2	2. Probe nach Sanitisierung Run 15
13.06.2015	06:00	25,0	6	2	3. Probe nach Sanitisierung Run 15
14.06.2015	06:00	25,0	7	2	4. Probe nach Sanitisierung Run 15
15.06.2015	06:00	25,0	8	2	5. Probe nach Sanitisierung Run 15
	11:00	25,0			Start Sanitisierung, 2. Experiment
	17:00	25,0	9	2	1. Probe nach Sanitisierung Run 16
16.06.2015	06:00	25,0	10	2	2. Probe nach Sanitisierung Run 16
07.07.2015	06:45	25,0	11	2	3. Probe nach Sanitisierung Run 16

Tabelle 13: Vorgehensweise und Probenahmen zu den Experimenten mit dem Prüfkeim *Pseudomonas aeruginosa*

Die Versuchsreihe wurde so geplant, dass das System über einen längeren Zeitraum untersucht werden kann und Erkenntnisse über die sich einstellenden Zustände liefert. Der Ausgangszustand vor und nach der Beimpfung sowie die Zustände vor und nach den Experimenten standen im Fokus. Zwischen dem 1. und dem 2. Experiment wurde das System bewusst mehrere Tage auf mögliches Keimwachstum untersucht.

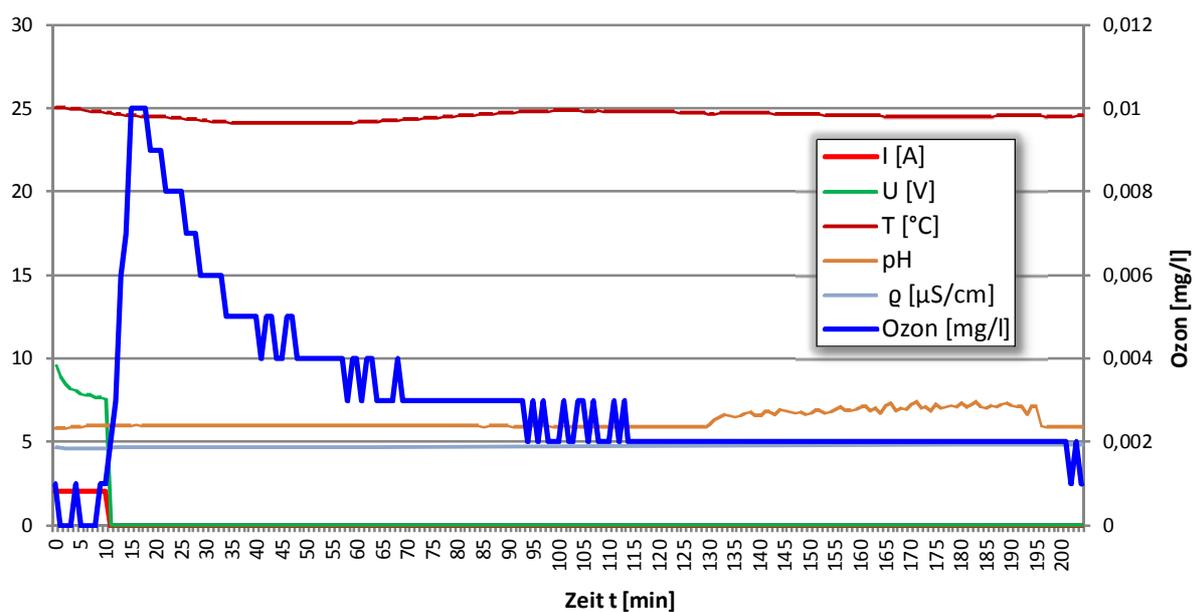


Abbildung 33: 1. Experiment $I_1 = 2000 \mu\text{g}/\text{l} \cdot \text{min}$ bei 25°C

Der Verlauf des 1. Experimentes in **Abbildung 33** zeigt, dass eine Ozonkonzentration von maximal 0,01 mg/l erreicht wurde. Dies lag unter den Erwartungen. Allerdings ist das auch nur die Ozonkonzentration, die am Ozonsensor ankam. Wenn man davon ausgeht, dass das gebildete Ozon im System schon mit den Verunreinigungen durch die Nährsuspension und dem Prüfkeim bzw. mit anderer Keimspezies reagiert, ist dieser Wert erklärbar. Die mit dem Sensor erfasste Ozondosis betrug nur $I_1 = 420 \mu\text{g/l}\cdot\text{min}$ und lag somit deutlich unter der Zielvorgabe von $2000 \mu\text{g/l}\cdot\text{min}$.

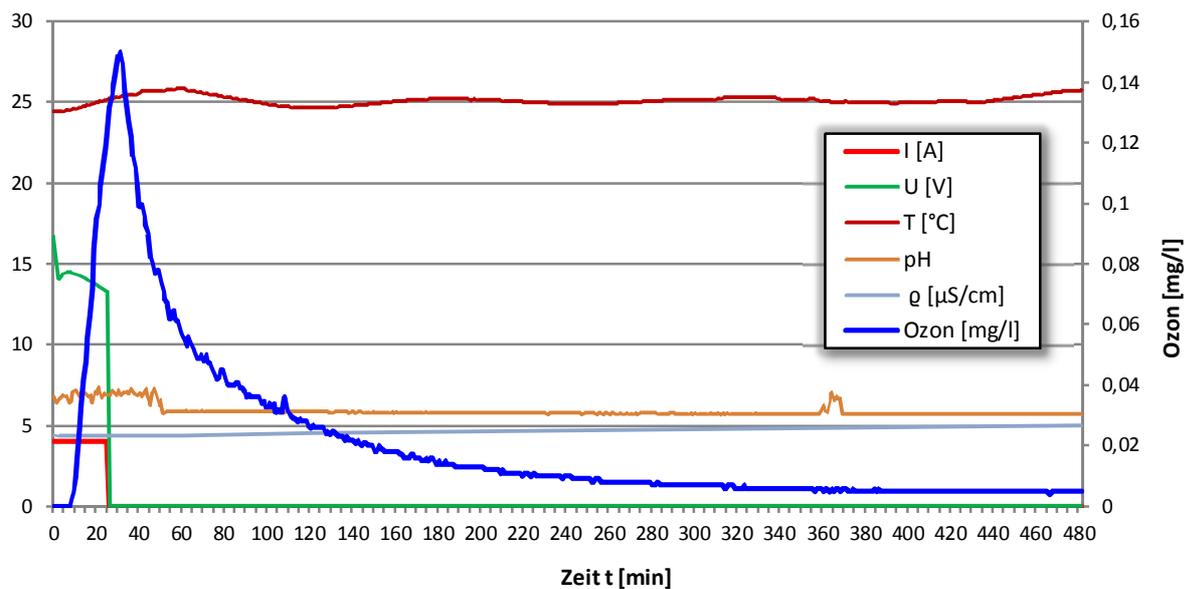


Abbildung 34: 2. Experiment $I_1=10000 \mu\text{g/l}\cdot\text{min}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Das 2. Experiment, dargestellt in **Abbildung 34**, erfüllte die Erwartungen dagegen vollends. Die Zielvorgabe für die Ozondosis von $10000 \mu\text{g/l}\cdot\text{min}$ wurde mit $10200 \mu\text{g/l}\cdot\text{min}$ fast punktgenau erreicht. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wurden mit dem 1. Experiment bereits die vorhandenen Keime und weiteren Reaktionspartner aus der Nährsuspension abgetötet bzw. oxidiert. Sehr erfreulich und überraschend waren die Untersuchungsergebnisse zu den genommenen Proben nach **Tabelle 13**, die durch die hauseigene Analytik von Dr. Felgenträger & Co. analysiert wurden. Es wurden immer 2 Proben für Doppelbestimmungen genommen. Zu den Untersuchungsergebnissen wurde ein Bericht angefertigt der als **Anlage** diesem Bericht angefügt ist.

- *„Bericht über die Untersuchung von Wasserproben aus der Versuchsanlage zum Eckasan-Projekt“ vom 11.08.2015; Verfasser: Dr. Hartmut Appl*

Kurzfassung der Ergebnisse aus dem Bericht:

Nach der Befüllung der Anlage befanden sich bereits Keime anderer Spezies im Reinwasser. Die Beimpfung der Versuchsanlage mit dem Prüfkeim war erfolgreich. Der Prüfkeim wurde nach der Beimpfung bis zum 1. Experiment an mehreren Tagen nachgewiesen. Nach dem 1. Experiment konnten keine Keime (KBE/ml) mehr nachgewiesen werden. Weder die, die vor der Beimpfung präsent waren, noch der Prüfkeim. Die Sanitisierung durch das 1. Experiment war demnach schon erfolgreich. Am nächsten Tag wurde allerdings eine Trübung gemessen, die auf andere Mikroorganismen hindeutete, die aber nicht näher untersucht wurden. An den darauffolgenden Tagen bis zum 2. Experiment konnten keine Keime nachgewiesen werden. Lediglich die Trübung war weiterhin vorhanden. Mit dem 2. Experiment wurde die Trübung und somit die so genannten anderen Mikroorganismen, die sich 1 Tag nach dem 1. Experiment im System bildeten, beseitigt. Das 2. Experiment führte zur vollständigen Abtötung der vorhandenen Mikroorganismen und war demnach ebenfalls erfolgreich. Am darauf folgenden Tag waren weder Keime noch Trübung nachweisbar. Ca. 3 Wochen nach dem 2. Experiment wurden dem System nochmals Proben entnommen. Keime waren nicht nachweisbar. Lediglich die Trübung konnte wieder gemessen werden.

4.5. Feldeinsatz Paul-Drude-Institut (PDI) Berlin an einem realen System

Der Aufbau des Versuches ist in den **Abbildungen 11** und **12** im Abschnitt 3.8. dargestellt.

Die Aufbereitungsanlage wurde nach der Enthärtungsstufe aufgetrennt und der Rohwassereingang der Osmose mit dem ozonisiertem Reinstwasser aus dem Tank und der Ringleitung gespeist. Die Ringleitung wurde durch einen hauseigenen Kühlkreislauf temperiert. Die Ionenaustauscher in der Ringleitung waren zunächst mit 100% des gesamten Volumenstromes der Ringleitung zugeschaltet. Der Ozonsensor befand sich im Vorlauf der Ringleitung hinter den Ionenaustauschern. Bei allen Versuchen war der UV-Brenner außer Betrieb. Der Brenner mit einer Leistung von 36 Watt und einer Wellenlänge von 254 nm würde das in situ gebildete gelöste Ozon wieder vernichten. Zu diesem Zeitpunkt verfügte MTJ nur über die Erkenntnisse, die mit der Versuchsanlage IST mit den Versuchsplänen VP1-VP3 gesammelt wurden. Aus diesem Grund wurde ein 1. Testlauf und am nächsten Tag der Hauptversuch durchgeführt. Der Vorversuch diente zur Ermittlung der erreichbaren Ozonkonzentration bzw. zur Ermittlung von Störfaktoren bei dieser realen Reinstwasseraufbereitungsanlage (RWA) des PDI. Das Reinstwasservolumen der Anlage zum Zeitpunkt des 1. Testlaufes betrug ca. 350 Liter. Zur Beurteilung der Sanitisierung wurden der RWA zeitlich versetzt Proben entnommen.

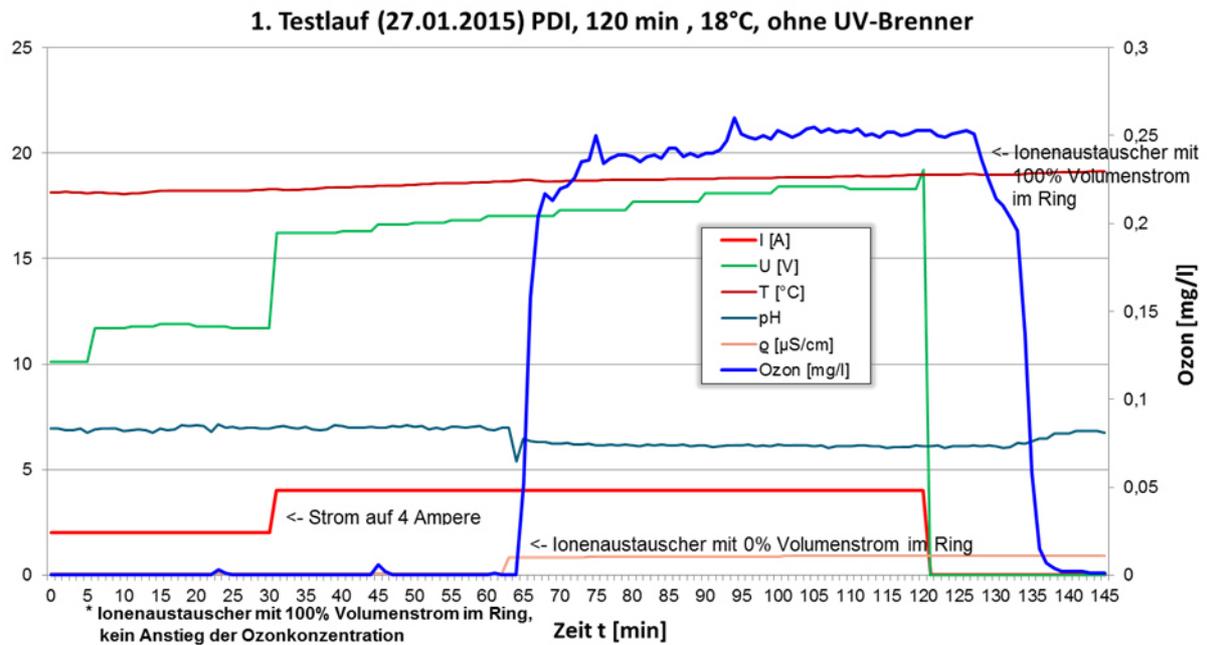


Abbildung 35: 1. Testlauf , Sanitisierung am Paul-Drude-Institut (PDI) in Berlin

In **Abbildung 35** ist der Verlauf des 1. Testlaufes dargestellt. Erfasst wurden folgende Größen:

- Strom I [A]; Ozongenerator
- Spannung U [V]; Ozongenerator
- Temperatur T [°C]; Reinstwasservolumen der RWA
- pH-Wert; Reinstwasservolumen der RWA
- Leitwert ρ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]; Reinstwasservolumen der RWA
- Ozonkonzentration [mg/l]; Reinstwasservolumen der Anlage

Der Ozongenerator wurde zunächst mit 2 Ampere betrieben. Nach ca. 30 min konnte kein Ozon in der Ringleitung gemessen werden. Daraufhin wurde der Strom auf 4 Ampere erhöht. Nach ca. 60 min konnte noch immer kein Ozon gemessen werden. Daraufhin wurde der Zulauf der Ionenaustauscher verschlossen. Der Bypass wurde zu 100 % geöffnet, so dass kein Wasser über den Ionenaustauscher mehr floss. Es setzte ein sprunghafter Anstieg der Ozonkonzentration ein, der sich bis auf ca. 0,26 mg/l innerhalb von ca. 10 min fortsetzte. Nach einer Haltezeit von ca. 60 min wurde der Strom abgeschaltet und nach ca. 70 min wurden die Ionenaustauscher dem Ring wieder zugeschaltet. Es folgte ein Rückgang der Ozonkonzentration von ca. 0,26 auf 0 mg/l innerhalb von 10 min. Die Ionenaustauscher zehren das gesamte gebildete Ozon.

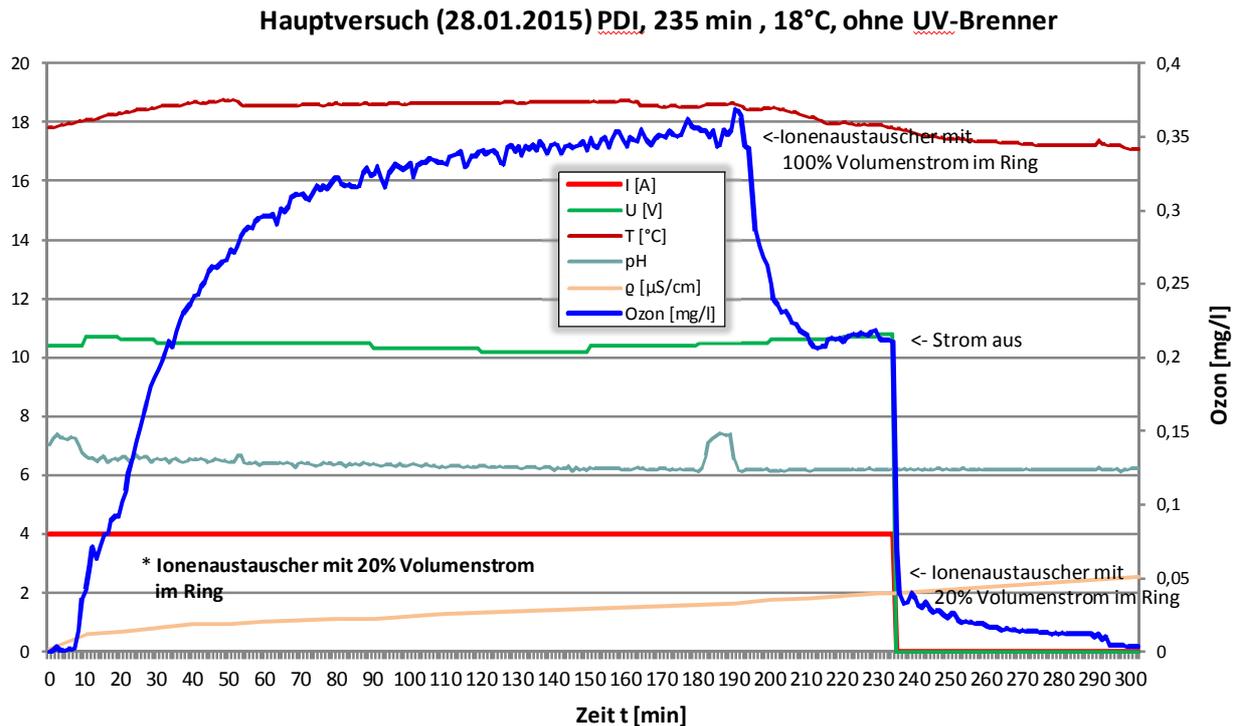


Abbildung 36: Hauptversuch, Sanitisierung am PDI Berlin

Die Ionenaustauscherharze sind durch ihre Oberflächenbeschaffenheit und der geringen Durchströmung anfällig für die Besiedelung mit Organik. Deshalb müssen diese mit in den Sanitisierungsprozess eingebunden werden. Für den Hauptversuch wurden zunächst 20% des gesamten Volumenstromes über die Ionenaustauscher geleitet. Die **Tabelle 4** im Abschnitt 3.7. lieferte Anhaltspunkte (Keimspezies: *Pseudomona aeruginosa*) für die erforderliche Ozonkonzentration und Haltezeit bei einer Koloniezahl von 1000 KBE/ml. Bei einer Ozonkonzentration (Zielwert) von 0,2 mg/l sollte eine Haltezeit von mindestens 90 min zuzüglich einer Sicherheit erreicht werden. Der Ozongenerator wurde mit einem Strom von 4 Ampere betrieben. Der Verlauf des Hauptversuches ist in **Abbildung 36** dargestellt. Nach 30 min wurde der Zielwert von 0,2 mg/l für ca. 200 min überschritten. Es wurde einen Maximalwert von ca. 0,37 mg/l nach ungefähr 200 min erreicht. Um das gebildete Ozon wieder zu vernichten, wurden die Ionenaustauscher nach 200 min mit 100 % zugeschaltet und der Strom nach 235 min abgeschaltet. Danach erfolgte ein sehr rascher Abfall der Ozonkonzentration auf unter 0,05 mg/l. Durch die Drosselung der Ionenaustauscher auf 20% nach ca. 235 min wurde der Abfall der Ozonkonzentration gegen 0 mg/l um ca. 65 min hinausgezögert. Der Energieverbrauch des Ozongenerators lag beim Hauptversuch bei $W_{el} = 0,172\text{kWh}$.

Die Analyse der Proben wurde durch ein externes Prüflabor durchgeführt. Von der Probenahme bis zum Ergebnis vergehen mindestens 2 Tage. Deshalb lagen zu Beginn der Versuche keinerlei Daten über die wirkliche Verkeimung des Reinstwassersystems am PDI vor. Lediglich die Indikatortests vom PDI zeigten das Vorhandensein von Organik an.

Datum	Zeit	Temp. [°C]	Probenbezeichnung	Anzahl Proben	Bemerkungen	Koloniezahlen	
						22°C KBE/ml	36°C KBE/ml
27.01.2015	11:00	17,5	Wasser-Ringleitung	1	Probe vor dem 1. Testlauf	0	1
	11:00	17,5	VE-Wasser-Anlage	1	Probe vor dem 1. Testlauf	1	330
28.01.2015	10:00	16,8	VE-Wasser-Ringleitung	1	Probe vor Beginn Hauptversuch	41	87
	10:00	16,8	VE-Wasser-Anlage	1	Probe vor Beginn Hauptversuch	>1000	>1000
	10:55	17,9	VE-Wasser-Ringleitung	1	Probe nach 30min	3	5
	11:25	18,1	VE-Wasser-Ringleitung	1	Probe nach 60min	7	10
	11:55	18,1	VE-Wasser-Ringleitung	1	Probe nach 90min	2	3
	12:25	18,1	VE-Wasser-Ringleitung	1	Probe nach 120min	1	4
	13:25	18,1	VE-Wasser-Ringleitung	1	Probe nach 180min	3	3
	13:25	18,1	VE-Wasser-Anlage	1	Probe nach 180min	370	480
04.02.2015	12:50	12,0	VE-Wasser-Anlage	1	Probe 7 Tage nach Hauptversuch	0	2
05.02.2015	13:00	17,0	VE-Wasser-Anlage	1	Probe 8 Tage nach Hauptversuch	0	0

Tabelle 14: Probenahmen zum 1. Testlauf und zum Hauptversuch am PDI Berlin

Die **Tabelle 14** gibt einen Überblick über die Probenahmen zur Überprüfung der Sanitisierung. Es wurde die Ringleitung und die Wasseraufbereitungsanlage beprobt. Die Ausgangsproben vom 27.01.2015 zeigen eine Verkeimung der Wasseraufbereitungsanlage.

Während und unmittelbar nach dem 1. Testlauf wurden keine Proben genommen. Vor dem Hauptversuch am 28.01.2015 wurden erneut Ausgangsproben genommen. Hier wurde eine Verkeimung der Ringleitung sowie eine massive Verkeimung (>1000KBE/ml) der Anlage gemessen. Die Werte der Anlage lagen über dem mit dieser Prüfmethode möglichen Messbereich. Das Ergebnis deutet auf einen Biofilm in der Wasseraufbereitungsanlage hin, der bereits durch den 1. Testlauf angegriffen und aufgebrochen wurde. Dadurch gibt die Wasseraufbereitungsanlage Wasser mit einer massiven Verkeimung an die Ringleitung ab. Die im Hauptversuch erzeugte Ozonkonzentration ist erfreulicherweise in der Lage, die Koloniezahl in der Ringleitung im einstelligen Bereich zu halten. Nach 180 min ist eine deutliche Reduktion der Keimbelastung der Anlage zu verzeichnen. Die Probenahme zum Hauptversuch endeten nach 180 min. Der Hauptversuch dauerte insgesamt 300 min, so dass das Ozon noch eine erhebliche Zeit wirken konnte. Nach dem Rückbau des Versuches und Wiederinbetriebnahme der Wasseraufbereitungsanlage wurde festgestellt, dass die Osmose-Membranen durch die erreichten Ozonkonzentrationen und die Einwirkzeit geschädigt

wurden. Sie produzierten Reinwasser mit einem um den Faktor 10 erhöhten Leitwert und mussten ausgetauscht werden. Zur Sicherheit und Überprüfung der Sanitisierung wurden nach dem 7. und 8. Tag der Wasseraufbereitungsanlage weitere Proben entnommen. Mit dem Ergebnis, dass die Sanitisierung erfolgreich verlaufen ist. Die Koloniezahlen gingen auf 0 KBE/ml zurück. Es trat bis zum Projektende an der Anlage keine erneute Verkeimung auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Biofilm durch die Sanitisierung mit Ozon vollständig entfernt wurde. Das Reinstwasser ist seitdem uneingeschränkt nutzbar.

4.6. Vergleich gängiger Verfahren zur Desinfektion und Sanitisierung

Im Folgenden soll die Gegenüberstellung der einzelnen Verfahren einen Vergleich über Kosten und Ausfallzeiten ermöglichen. Alle Betrachtungen wurden auf die Testanlage MTJ bezogen, die in Abschnitt 3.4. beschrieben wurde. Die Berechnungen resultieren aus den Erkenntnissen der vorab beschriebenen Versuchsergebnisse. Es wurden die laufenden Jahreskosten für Verbrauchsmaterialien und Energie für den Endverbraucher betrachtet ohne Kosten für evtl. anfallende Servicedienstleistungen.

Verfahren	Anwendung	Art der Durchführung	Verbrauchsmaterialien (VM)	Kosten (VM) [€]	Ausfallzeit Anlage	Energiekosten je Anwendung (24ct/kWh)	Jahreskosten [€]
Elektrochem. Sanitisierung mit $I_1 = 10000 \mu\text{g/l} \cdot \text{min}$ Ozon bei 25°C	täglich (1h nachts)	automatisch	keine	-	1h + 6h (ohne Ozonver-nichtung)	0,45 ct	1,64
Chemische Sanitisierung 1% H_2O_2	jährlich	manuell	Chemikalien + 6 Spülungen (6 x 230 Liter; Anlagenvolumen)	123,51 + 151,80	2 Tage	0,83 €	276,14
Desinfektion UV-Brenner (36 Watt)	permanent (24h, 365d)	automatisch	Hg-Strahler (1 x jährlich)	250,00	-	75,69 €	325,69

Tabelle 15: Vergleich gängiger Desinfektions- und Sanitisierungsverfahren zum neuen Verfahren für Rein- und Reinstwasseranlagen bezogen auf die Testanlage MTJ

Elektrochemische Sanitisierung mit Ozon:

Grundlage für die Ermittlung der Kosten sind die Ergebnisse aus Abschnitt 4.2. und 4.3.

Das Verfahren kann vollautomatisch und ohne Ozonsensor betrieben werden, wenn die

Betriebszustände der Reinwasseranlage inkl. Verteiler (Ringleitung) bekannt sind. Das Verfahren erreicht die gesamte Anlage und den Totraum im Tank, da das überschüssige gasförmige Ozon dort wirken kann. Die Ausfallzeit der Anlage kann durch Maßnahmen zur Ozonvernichtung verkürzt werden. Zu den jährlichen Wartungskosten können noch keine Angaben gemacht werden. Dazu fehlen noch Erkenntnisse aus Langzeituntersuchungen.

Chemische Sanitisierung:

Das Sanitisierungsverfahren wird mindestens einmal pro Jahr angewendet und in der Regel mit dem jährlichen Wartungszyklus der Wasseraufbereitungsanlage durchgeführt. Das Verfahren erreicht nur die mit Flüssigkeit benetzten Bereiche und nicht den Totraum im Tank. Die Kosten erhöhen sich erfahrungsgemäß immer, da jede Entnahmestelle einzeln auf die Wirkung der Chemikalie überprüft werden muss. Es ergeben sich sehr aufwändige Spülprozesse, um die Chemikalie bis zur Nachweisgrenze zu reduzieren.

UV-Brenner:

Es handelt sich um ein Desinfektionsverfahren, das nur im UV-Reaktor-Raum wirkt. Es erreicht nur die Flüssigkeit die unmittelbar am UV-Brenner vorbei strömt. Das Verfahren wird als Standard in Rein- und Reinstwasseraufbereitungsanlagen eingesetzt und ist in fast allen Anlagen zu finden. Der UV-Strahler (Hg-Strahler) muss wegen nachlassender Intensität jährlich gewechselt werden. Der Einsatz von UV-Brennern kann nicht verhindern, dass in der gesamten Anlage eine Verkeimung einsetzt. Die gesamte Anlage muss in gewissen Abständen chemisch sanitiert werden.

5. Öffentlichkeitsarbeit

Eine Kurzfassung zum Projekt wird im Jahresbericht 2015 des Fraunhofer IST veröffentlicht. MTJ wird auf seiner Homepage den Abschlussbericht veröffentlichen. Das Verfahren wird als Neuentwicklung präsentiert. MTJ sichert sich einen Markennamen für das Verfahren, mit dem das Unternehmen in die Werbung geht. Weiterhin sind Präsentationen auf der Jahrestagung der Fa. Georg Fischer in Schaffhausen sowie auf der Hausmesse der MLU (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) und des IPK (Leibniz-Institutes für Pflanzenforschung) geplant, um das Verfahren bei Planern, Errichtern und Anwendern bekannt zu machen. Weitere Veröffentlichungen in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IST sind geplant.

6. Fazit

- Die energieeffiziente kalte Sanitisierung von Rein- und Reinstwasseranlagen mit gelöstem Ozon konnte erfolgreich nachgewiesen werden.
- Die Wirkungen der Einflussgrößen auf die Ozonerzeugung sind bekannt und quantitativ beschreibbar.
- Stromausbeuten von bis zu 20% bei der Erzeugung von gelöstem Ozon im Reinstwasser sind nachgewiesen.
- Das Verfahren zeichnet sich durch einfache Steuerbarkeit der Ozonkonzentration an die benötigte Sanierungsleistung aus. Daraus resultiert ein moderater Automatisierungsaufwand.
- Mit dem Verfahren können vorgegebene Ozonkonzentrationen und -dosen im Rein- und Reinstwasser gezielt erreicht und über längere Zeiträume aufrecht gehalten werden, je nachdem welche Keimspezies abgetötet werden soll.
- Der Abtötung eines Prüfkeimes aus der Familie der Pseudomonaden konnte bis auf 0 KBE/ml nachgewiesen werden.
- Die Anwendbarkeit des Verfahrens zum Abbau von Biofilmen in einem Feldtest konnte gezeigt werden.
- MTJ ist in der Lage, Sanisierungssysteme auf Grundlage der erreichten Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse zu bauen und zu betreiben. Dies können Anlagen für den Dauerbetrieb als Festinstallation sowie Anlagen für den zeitlich begrenzten und ortsveränderlichen Einsatz sein.
- MTJ sieht noch Entwicklungspotential beim Design des Ozongenerators. Hier besteht die Möglichkeit, durch weitere Modifikationen die Ozonleistung deutlich zu erhöhen und die Energieeffizienz zu steigern.
- Risiken bestehen noch bei der Beständigkeit und Langzeitstabilität der verbauten Materialien
- Es fehlen noch Informationen zur Anwendbarkeit auf Anlagen, die nicht der Anlagentechnik entsprechen, mit der im Projekt gearbeitet wurde. Zum Beispiel Anlagen, die überwiegend aus Edelstahl- oder PVC-Komponenten bestehen.

7. Literaturangaben

- [1] Kramer H.-J., „Kunststoffrohrleitungen und Armaturen in der Wasseraufbereitung und Verteilung für Laboranwendungen in der Schmierstoffforschung“, Die gute Verbindung ONLINE Juni 2012, Georg Fischer 2012
- [2] Bendlin H., Eßmann M., „Reinstwasser“, Maas & Peither GMP Verlag, 2004
- [3] Wallhäuber K.-H., „Praxis in der Sterilisation, Desinfektion und Konservierung, Keimidentifizierung, Betriebshygiene“, G. Thieme Verlag Stuttgart, 5. Auflage 1995
- [4] ELGA LabWater, „Pure Labwater Guide“, 2005
- [5] Maier, Gilbert, Kurzmann: Wasserozonung in der Praxis, Oldenbourg Verlag, 1993
- [6] J. Schumacher: Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagen-abläufe S. 25-27
- [7] Swantje Neupetsch, Alexander Hampel: Betriebsanleitung „DIACHEM[®] -SPE-Elektrodenstack“ Ausgabe 11/04, 2005
- [8] M. F. Becker, „Elektrolytische Ozonerzeugung-Konzeption und wissenschaftliche Evaluierung einer Gesamtanlage zur Oberflächendesinfektion im Getränkesektor“, Dissertation, 2012
- [9] ENV/JM/MONO(2012)15, GUIDANCE DOCUMENT FOR DEMONSTRATING EFFICACY OF POOL AND SPA DISINFECTANTS IN LABORATORY AND FIELD TESTING, 2012
- [10] DIN EN 13623, Chemische Desinfektionsmittel und Antiseptika – Prüfverfahren und Anforderungen; Deutsche Fassung EN 13623: 2010
- [11] B.R. Kim, J.E. Anderson, S.A. Mueller, W.A. Gaines, A.M. Kendall, Literature review—“efficacy of various disinfectants against Legionella in water systems”, Water Research 36 (2002) 4433–4444
- [12] Pharmacopoea Europaea (Europäisches Arzneibuch), letzte gültige Fassung
- [13] O. Lev and S. Regli, "Evaluation of Ozone Disinfection Systems: Characteristic Time T." J. Environ. Eng., 10.1061/(ASCE)0733-9372(1992)118:2(268), 268-285
- [14] W. Kleppmann, „Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren“, Hanser-Verlag, 2013
- [15] D. C. Montgomery, „Design and Analysis of Experiments“, John Wiley & Sons, 2012

- (1) Anlage: Analyseberichte zum Versuchsplan VP 4 Abschnitt 4.2.1.**



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS•06849 Dessau-Roßlau•Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 27.04.15

Prüfbericht Nr. 211815

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	MTJ Dessau		
Probe(n):	Wasser - Ringleitung		
entnommen am:	22.04.15		
Eingangsdatum:	23.04.15	Prüfdatum:	23.04.-25.04.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			

Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 211815

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 22.04.15 10.30 Uhr Temperatur: 25,0°C
Probe 2: Ringleitung 22.04.15 16.50 Uhr Temperatur: 25,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	50	0	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	120	2	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die Probe 2 eingehalten.

Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung für **Koloniezahl 36 °C** für die **Probe 1** wird **überschritten**.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS • 06849 Dessau-Roßlau • Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11
06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 20.04.15

Prüfbericht Nr. 202315

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:

Probe(n): Wasser - Ringleitung

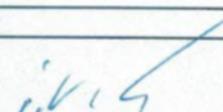
entnommen am: 15.04.15

Eingangsdatum: 16.04.15

Prüfdatum: 16.04.-18.04.15

entnommen durch: Probe(n) wurde(n) geliefert

Probenahme:


Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 202315

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 15.04.15

12.15 Uhr

Temperatur: 30,0°C

Probe 2: Ringleitung 15.04.15

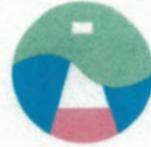
18.25 Uhr

Temperatur: 30,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	9	0	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	39	1	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden eingehalten.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS+06849 Dessau-Roßlau+Krautzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 17.04.15

Prüfbericht Nr. 199815

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	MTJ Dessau		
Probe(n):	Wasser - Ringleitung		
entnommen am:	14.04./15.04.15		
Eingangsdatum:	15.04.15	Prüfdatum:	15.04.-17.04.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			


Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 199815

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 14.04.15 13.00 Uhr Temperatur: 30,0°C
Probe 2: Ringleitung 14.04.15 19.25 Uhr Temperatur: 30,0°C
Probe 3: Osmose 15.04.15 08.30 Uhr Temperatur: 15,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	10	4	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	13	3	100

Parameter	Dimension	Methode	Probe 3	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	1	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	49	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für eingehalten.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS • 06849 Dessau-Roßlau • Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 16.04.15

Prüfbericht Nr. 197615

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort: MTJ Dessau

Probe(n): Wasser - Ringleitung

entnommen am: 13.04.15

Eingangsdatum: 14.04.15

Prüfdatum: 14.04.-16.04.15

entnommen durch: Probe(n) wurde(n) geliefert

Probenahme:


Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 197615

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 13.04.15

14.00 Uhr

Temperatur: 30,0°C

Probe 2: Ringleitung 13.04.15

20.30 Uhr

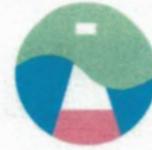
Temperatur: 30,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	190	1	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	200	7	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die Probe 2 eingehalten.

Für die **Probe 1** werden die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung **überschritten**.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS+06849 Dessau-Roßlau+Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 13.04.15

Prüfbericht Nr. 194115

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	MTJ Dessau		
Probe(n):	Wasser - Ringleitung		
entnommen am:	08.04.15		
Eingangsdatum:	09.04.15	Prüfdatum:	09.04.-11.04.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			

 Dr. Uwe Kludas Leitung ANALYTIK LABOR	Tel: (0340) 8 50 46 44 Fax: (0340) 8 58 31 15 e-mail Dr.Kludas@t-online.de www.Analytik-Labor.de
--	---

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 194115

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 08.04.15

11.30 Uhr

Temperatur: 20,0°C

Probe 2: Ringleitung 08.04.15

20.30 Uhr

Temperatur: 20,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	0	0	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	3	4	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die untersuchten Parameter eingehalten.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS • 06849 Dessau-Roßlau • Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 10.04.15

Prüfbericht Nr. 193015

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	MTJ Dessau		
Probe(n):	Wasser - Ringleitung		
entnommen am:	07 08 .04.15		
Eingangsdatum:	08.04.15	Prüfdatum:	08.04.-10.04.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			

 Dr. Uwe Kludas Leitung ANALYTIK LABOR	Tel: (0340) 8 50 46 44 Fax: (0340) 8 58 31 15 e-mail Dr.Kludas@t-online.de www.Analytik-Labor.de
--	---

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

Prüfbericht Nr. 193015

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 07.04.15

12.15 Uhr

Temperatur: 20,0°C

Probe 2: Ringleitung 07.04.15

18.20 Uhr

Temperatur: 20,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	390	1	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	310	1	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die untersuchten Parameter der Probe 2 eingehalten.

Für die **Probe 1** werden die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung für die untersuchten Parameter **überschritten**.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS•06849 Dessau-Roßlau•Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 07.04.15

Prüfbericht Nr. 189915

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	MTJ Dessau		
Probe(n):	Wasser - Ringleitung		
entnommen am:	31.03.15		
Eingangsdatum:	01.04.15	Prüfdatum:	01.04.-03.04.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			

U. Kludas

Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 189915

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 31.03.15

11.30 Uhr

Temperatur: 20,0°C

Probe 2: Ringleitung 31.03.15

17.50 Uhr

Temperatur: 20,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	9	0	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	22	0	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die untersuchten Parameter eingehalten.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS • 06849 Dessau-Roßlau • Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfst. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 02.04.15

Prüfbericht Nr. 188415

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	MTJ Dessau		
Probe(n):	Wasser - Ringleitung		
entnommen am:	30.03.15		
Eingangsdatum:	31.03.15	Prüfdatum:	31.03.-02.04.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			

 Dr. Uwe Kludas Leitung ANALYTIK LABOR	Tel: (0340) 8 50 46 44 Fax: (0340) 8 58 31 15 e-mail Dr.Kludas@t-online.de www.Analytik-Labor.de
--	---

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 188415

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 30.03.15

12.00 Uhr

Temperatur: 30,0°C

Probe 2: Ringleitung 30.03.15

18.00 Uhr

Temperatur: 30,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	290	2	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	400	2	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die untersuchten Parameter der Probe 2 eingehalten.

Für die Probe 1 werden die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung für die untersuchten Parameter **überschritten**.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS•06849 Dessau-Roßlau•Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

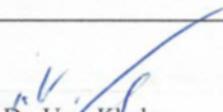
06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 30.03.15

Prüfbericht Nr. 182715

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	MTJ Dessau	
Probe(n):	Wasser - Ringleitung	
entnommen am:	25 26 .03.15	
Eingangsdatum:	26.03.15	Prüfdatum: 26.03.-28.03.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert	
Probenahme:		


Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 182715

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 25.03.15

12.05 Uhr

Temperatur: 25,0°C

Probe 2: Ringleitung 23.03.15

18.05 Uhr

Temperatur: 25,0°C

5

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	0	0	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	1	0	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die untersuchten Parameter eingehalten.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS•06849 Dessau-Roßlau•Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

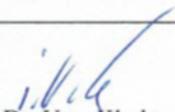
06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 26.03.15

Prüfbericht Nr. 178715

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	PDI Berlin MTJ		
Probe(n):	Wasser - Ringleitung		
entnommen am:	23.03.15		
Eingangsdatum:	24.03.15	Prüfdatum:	24.03.-26.03.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			


Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 178715

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 23.03.15

12.15 Uhr

Temperatur: 20,0°C

Probe 2: Ringleitung 23.03.15

18.15 Uhr

Temperatur: 20,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	15	1	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	23	0	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die untersuchten Parameter eingehalten.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS • 06849 Dessau-Roßlau • Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

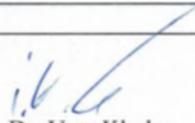
06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 25.03.15

Prüfbericht Nr. 174315

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	PDI Berlin MTJ		
Probe(n):	Wasser - Ringleitung		
entnommen am:	20.03.15		
Eingangdatum:	23.03.15	Prüfdatum:	23.03.-25.03.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			


Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 174315

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 20.03.15

11.25 Uhr

Temperatur: 20,0°C

Probe 2: Ringleitung 20.03.15

17.30 Uhr

Temperatur: 20,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte
					TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	7	2	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	23	1	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die untersuchten Parameter eingehalten.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS • 06849 Dessau-Roßlau • Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 23.03.15

Prüfbericht Nr. 169815

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	PDI Berlin MTJ		
Probe(n):	VE-Wasser – VE-Anlage		
entnommen am:	17.03./18.03.15		
Eingangsdatum:	19.03.15	Prüfdatum:	19.03.-21.03.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			

Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 169815

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung 18.03.15

09.35 Uhr

Temperatur: 24,5°C

Probe 2: Ringleitung 18.03.15

15.45 Uhr

Temperatur: 25,0°C

Probe 3: RO / Technik 17.03.15

18.00 Uhr

Temperatur: 15,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	3	0	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	16	0	100

Parameter	Dimension	Methode	Probe 3	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	0	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	100	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die untersuchten Parameter eingehalten.

- (2) Anlage: „Bericht über die Untersuchung von Wasserproben aus der Versuchsanlage zum Eckasan-Projekt“ von Dr. Felgenträger & Co. vom 11.08.2015, Dr. Hartmut Appl**



Bericht über die Untersuchung von Wasserproben aus der Versuchsanlage zum Eckasan-Projekt

In der Zeit vom 09.06.2015 bis zum 07.07.2015 wurden gemäß Probenahmeplan der Fa. Kramer Wasserproben aus der Versuchsanlage zum Eckasan-Projekt im Prüflabor der Fa. Felgenträger unter Modifikation der Prüfanweisung FA-K-006 sowie unter Anwendung von standardisierten anerkannten mikrobiologischen Methoden der bakteriellen Diagnostik untersucht.

Die Prüfanweisung setzt die Monographien 2.6.12 und 2.6.13 des Europäischen Arzneibuchs (Ph. Eur.) zur mikrobiologischen Untersuchung nichtsteriler Produkte um, Medien und Prüfverfahren werden gemäß FA-K-P-0034 auf Eignung geprüft.

1 Versuchsbeschreibung

In Anlehnung an die Versuchsvorbereitung laut Ph. Eur. wurde folgendes Vorgehen angewendet:

Je 0,1 ml der Prüflösung wurde auf Nähragar (CaSo-Agar), Blutagar und Agarmedium mit Ceftrimid (spezifischer Agar für Pseudomonaden und Pseudomonaden-Ähnliche Bakterien) direkt plattiert und 24 h bei 35 °C bebrütet. Die Auswertung erfolgt durch Zählung der KBE.

Zusätzlich wurde 1 ml der Prüflösung mit 9 ml Caso-Flüssigmedium bei 35 °C über 24 h angereichert und diese Suspension auf Agarmedium mit Ceftrimid ausplattiert. Die Auswertung erfolgte qualitativ auf das Vorhandensein von Pseudomonaden. Bei Auftreten von mikrobiologischem Wachstum im Flüssigmedium ist eine Trübung zu beobachten.

Im Einzelfall wurde durch Oxidasetest das visuelle Ergebnis verifiziert.

2 Ergebnisse

Probenbezeichnung	Probenahmedaten	Befund (KBE / ml Prüflösung)			Befund Anreicherung auf Pseudomonaden
		Nähragar	Blutagar	Ceftrimid	
0	08.06.15, 19:00	280	320	nicht nachweisbar	negativ
1/1	09.06.15, 19:00, 25 °C	370	370	nicht nachweisbar	positiv
1/2	09.06.15, 19:00, 25 °C	480	480	nicht nachweisbar	positiv



2/1	10.06.15, 06:00, 25 °C	220	220	nicht nach- weisbar	positiv
2/2	11.06.15, 06:00, 25 °C	530	530	nicht nach- weisbar	positiv
3/1	11.06.15, 06:00, 25 °C	250	250	nicht nach- weisbar	positiv
3/2	11.06.15, 06:00, 25 °C	380	380	nicht nach- weisbar	positiv
4/1	11.06.15, 10:15, 25 °C	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	negativ
4/2	11.06.15, 10:15, 25 °C	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	negativ
5/1	12.06.15, 06:00, 25 °C	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	negativ, Trübung deutet auf Vorhanden- sein anderer Mik- roorganismen hin
5/2	12.06.15, 06:00, 25 °C	20	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	negativ, Trübung deutet auf Vorhanden- sein anderer Mik- roorganismen hin
6/1	13.06.15, 06:00, 25 °C	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	negativ, Trübung deutet auf Vorhanden- sein anderer Mik- roorganismen hin
6/2	13.06.15, 06:00, 25 °C	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	negativ, Trübung deutet auf Vorhanden- sein anderer Mik- roorganismen hin
7/1	14.06.15 06:00, 25 °C	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar	negativ, Trübung deutet



					auf Vorhandensein anderer Mikroorganismen hin
7/2	14.06.15 06:00, 25 °C	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	negativ, Trübung deutet auf Vorhandensein anderer Mikroorganismen hin
8/1	15.06.15, 06:00, 25 °C	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	negativ, Trübung deutet auf Vorhandensein anderer Mikroorganismen hin
8/2	15.06.15, 06:00, 25 °C	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	negativ, Trübung deutet auf Vorhandensein anderer Mikroorganismen hin
9/1	15.06.15, 17:00, 25 °C	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	negativ, keine Trübung
9/2	15.06.15, 17:00, 25 °C	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	negativ, keine Trübung
10/1	16.06.15, 06:00, 25 °C	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	negativ, keine Trübung
10/2	16.06.15, 06:00, 25 °C	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	negativ, keine Trübung
11/1	07.07.15, 06:47, 25 °C	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	negativ, Trübung deutet auf Vorhandensein anderer Mikroorganismen hin
11/2	07.07.15, 06:47, 25 °C	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	negativ, Trübung deutet auf Vorhandensein anderer Mikroorganismen hin



3 Zusammenfassung

Ab Probe 4/1 zeigten die Platten bei direktem Ausplattieren von 0,1 ml Prüflösung kein nennenswertes mikrobiologisches Wachstum. Die Anreicherung und nachfolgende Untersuchung auf Ceftrimid-Agar zeigte ab Probe 4 kein nachweisbares mikrobiologisches Wachstum, welches auf das Vorhandensein von Pseudomonaden hindeutet.

11.08.2015

Dr. Hartmut Spil

**(3) Anlage: Analyseberichte zum Feldeinsatz Paul-Drude-Institut PDI
Abschnitt 4.5.**



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS•06849 Dessau-Roßlau•Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 09.02.15

Prüfbericht Nr. 120615

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort: PDI Berlin

Probe(n): VE-Wasser – VE-Anlage

entnommen am: 05.02.15

Eingangsdatum: 05.02.15

Prüfdatum: 05.02.-07.02.15

entnommen durch: Probe(n) wurde(n) geliefert

Probenahme:

i.v.s.p.

Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 120615

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

VE-Wasser – VE-Anlage

Parameter	Dimension	Methode	Messergebnis	Grenzwerte
				TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	0	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	0	100

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die untersuchten Parameter eingehalten.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS • 06849 Dessau-Roßlau • Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 09.02.15

Prüfbericht Nr. 119515

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	PDI Berlin		
Probe(n):	Weichwasser, Rohwasser Probenbezeichnung s. Seite 2		
entnommen am:	04.02.15		
Eingangsdatum:	05.02.15	Prüfdatum:	05.02.-07.02.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			

Dr. Uwe Kludas
Leitung
ANALYTIK LABOR

Tel: (0340) 8 50 46 44
Fax: (0340) 8 58 31 15
e-mail Dr.Kludas@t-online.de
www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

Prüfbericht Nr. 119515

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Weichwasser 12.30 Uhr
 Probe 2: Rohwasser 12.35 Uhr
 Probe 3: RO 150 EDI 12.50 Uhr

Temperatur: 12,0°C
 Temperatur: 12,0°C
 Temperatur: 12,0°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	13	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	110	100
Escherichia Coli	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0
Coliforme Keime	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0
Intestinale Enterokokken	in 100 ml	DIN EN ISO 7899-2	0	0

Parameter	Dimension	Methode	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	11	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	12	100
Escherichia Coli	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0
Coliforme Keime	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0
Intestinale Enterokokken	in 100 ml	DIN EN ISO 7899-2	0	0

Parameter	Dimension	Methode	Probe 3	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	0	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	2	100
Escherichia Coli	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0
Coliforme Keime	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0
Intestinale Enterokokken	in 100 ml	DIN EN ISO 7899-2	0	0

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die Proben 2 und 3 eingehalten.

Für die **Probe 1** wird der Grenzwert der Trinkwasserverordnung für **Koloniezahl 36°C überschritten.**



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS•06849 Dessau-Roßlau•Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11

06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 02.02.15

Prüfbericht Nr. 114715

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	PDI Berlin		
Probe(n):	Wasser		
entnommen am:			
Eingangsdatum:	29.01.15	Prüfdatum:	29.01.-31.01.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			

 Dr. Uwe Kludas Leitung ANALYTIK LABOR	Tel: (0340) 8 50 46 44 Fax: (0340) 8 58 31 15 e-mail Dr.Kludas@t-online.de www.Analytik-Labor.de
--	---

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 114715

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: VE-Anlage
Probe 8: VE-Anlage nach 180 min

Temperatur: 16,8°C
Temperatur: 18,1°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 8	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	> 1000	370	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	> 1000	480	100
Escherichia Coli	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0	0
Coliforme Keime	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0	0
Intestinale Enterokokken	in 100 ml	DIN EN ISO 7899-2	0	0	0

Anmerkung:

Für die **Probe 1 und 8** werden die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung für **Koloniezahl 22°C und 36°C überschritten.**

Untersuchungsergebnisse

Probe 2: Ringleitung
 Probe 3: Ringleitung nach 30 min
 Probe 4: Ringleitung nach 60 min
 Probe 5: Ringleitung nach 90 min
 Probe 6: Ringleitung nach 120 min
 Probe 7: Ringleitung nach 180 min

Temperatur: 16,8°C
 Temperatur: 17,9°C
 Temperatur: 18,1°C
 Temperatur: 18,1°C
 Temperatur: 18,1°C
 Temperatur: 18,1°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 2	Probe 3	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	41	3	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	87	5	100
Escherichia Coli	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0	0
Coliforme Keime	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0	0
Intestinale Enterokokken	in 100 ml	DIN EN ISO 7899-2	0	0	0

Parameter	Dimension	Methode	Probe 4	Probe 5	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	7	2	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	10	3	100
Escherichia Coli	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0	0
Coliforme Keime	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0	0
Intestinale Enterokokken	in 100 ml	DIN EN ISO 7899-2	0	0	0

Parameter	Dimension	Methode	Probe 6	Probe 7	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	1	3	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	4	3	100
Escherichia Coli	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0	0
Coliforme Keime	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0	0
Intestinale Enterokokken	in 100 ml	DIN EN ISO 7899-2	0	0	0

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die Proben 2 – 7 eingehalten.



ANALYTIK LABOR DR. KLUDAS•06849 Dessau-Roßlau•Kreuzbergstraße 146

Medizintechnik & Service GmbH
Herrn Kramer
Rehsumpfstr. 11
06844 Dessau-Roßlau

Dessau, 30.01.15

Prüfbericht Nr. 113415

Kunden-Nr: 1190

Entnahmeort:	PDI Berlin		
Probe(n):	Wasser		
entnommen am:	27.01.15		
Eingangsdatum:	28.01.15	Prüfdatum:	28.01.-30.01.15
entnommen durch:	Probe(n) wurde(n) geliefert		
Probenahme:			

	
Dr. Uwe Kludas Leitung ANALYTIK LABOR	Tel: (0340) 8 50 46 44 Fax: (0340) 8 58 31 15 e-mail Dr.Kludas@t-online.de www.Analytik-Labor.de

Zulassung als Untersuchungsstelle nach Trinkwasserverordnung § 19

Durch die DAKKS
Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
akkreditiertes Prüflaboratorium

Die Akkreditierung gilt für die in der
Urkunde aufgeführten Prüfverfahren



Die Messergebnisse beziehen sich
ausschließlich auf das genannte
Probenmaterial.
Ohne schriftliche Genehmigung des
Prüflabors darf dieser Prüfbericht nicht
auszugsweise vervielfältigt werden.

ANALYTIK LABOR Dr. Kludas, Kreuzbergstr. 146, 06849 Dessau

Prüfbericht Nr. 113415

Kunden-Nr: 1190

Untersuchungsergebnisse

Probe 1: Ringleitung
Probe 2: VE-Anlage

Temperatur: 17,5°C
Temperatur: 17,5°C

Parameter	Dimension	Methode	Probe 1	Probe 2	Grenzwerte TrinkwV 2001
Koloniezahl 22 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	0	1	100
Koloniezahl 36 °C	pro ml	TrinkwV 2001 (2011)	1	330	100
Escherichia Coli	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0	0
Coliforme Keime	in 100 ml	DIN EN ISO 9308-1	0	0	0
Intestinale Enterokokken	in 100 ml	DIN EN ISO 7899-2	0	0	0

Anmerkung:

Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für die Probe 1 eingehalten.

Für die **Probe 2** wird der Grenzwert der Trinkwasserverordnung für **Koloniezahl 36°C überschritten.**