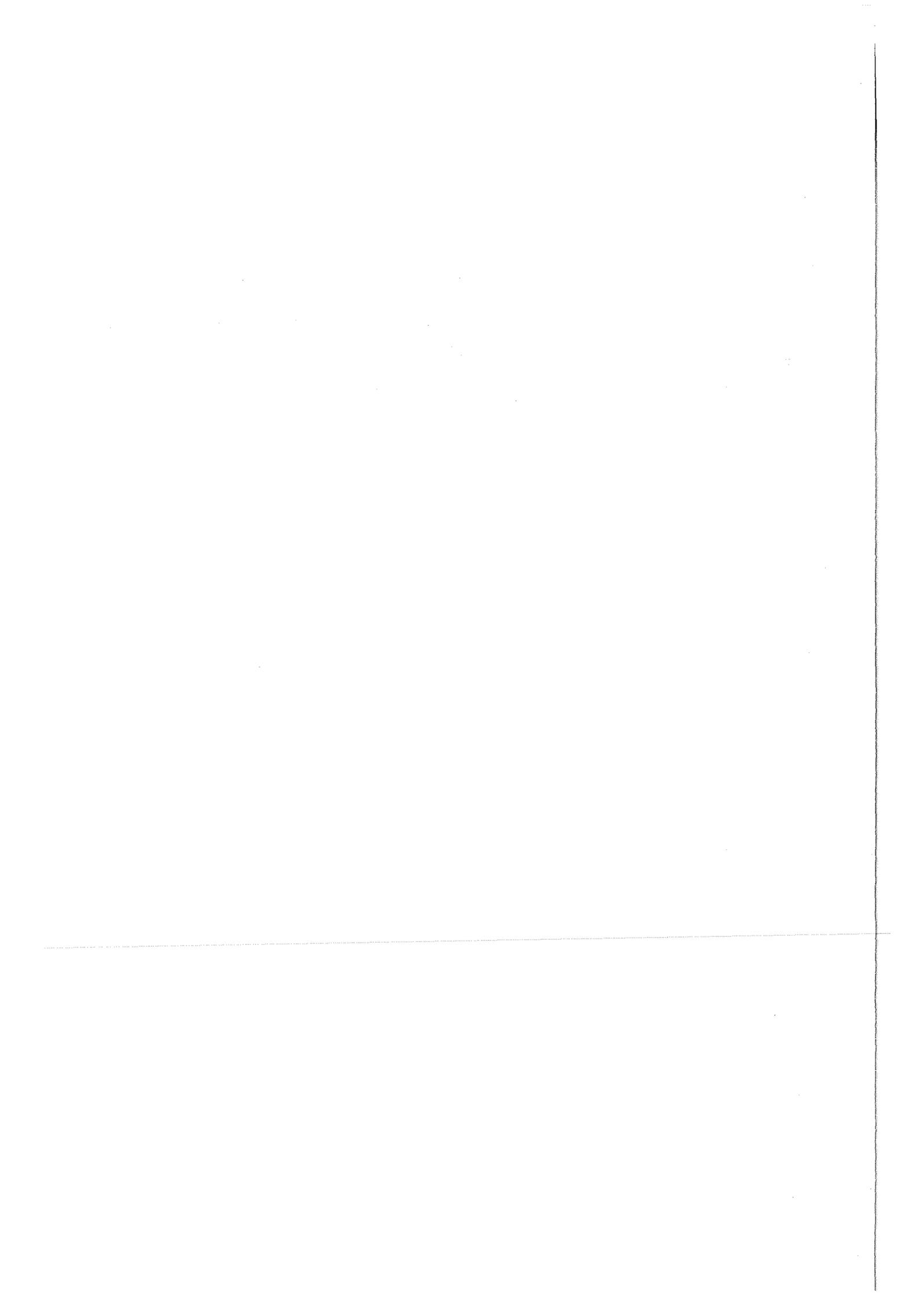


KfK 4619
August 1989

**Untersuchungen zu den
chemischen Reaktionen
bei der Desinfektion mit
Wasserstoffperoxid und Chlor
in der Trinkwasseraufbereitung**

E. Blum
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4619

UNTERSUCHUNGEN ZU DEN CHEMISCHEN
REAKTIONEN BEI DER DESINFEKTION
MIT WASSERSTOFFPEROXID UND CHLOR
IN DER TRINKWASSERAUFBEREITUNG

Elisabeth Blum

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH) ange-
nommene Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

KURZFASSUNG

Die Untersuchungen wurden mit einer speziell hierfür konzipierten Versuchsanlage in einem Wasserwerk in Essen durchgeführt. Mit einem sedimentierten und filtrierten Oberflächenwasser (Ruhwasser) wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Die Desinfektion mit Wasserstoffperoxid erfordert bei dem verwendeten Rohwasser hohe Konzentrationen und lange Einwirkzeiten. So wurden selbst mit 230 mg/l H₂O₂ nach zwei Stunden keine besseren bakteriologischen Ergebnisse erzielt als mit 1,1 mg/l Cl₂.
- Die Summenparameter DOC, SAK und AOX änderten sich durch die Behandlung des Wassers mit 12-230 mg/l H₂O₂ kaum.
- Bei der Chlorung mit 1,1 mg/l Cl₂ wurden nach zwei Stunden 71 µg/l AOX und 5,4 µg/l CHCl₃ gefunden, nach einer Minute bereits 29 µg/l AOX und 1,3 µg/l CHCl₃.
- Durch gleichzeitige Zugabe von 1,5 mg/l H₂O₂ und 1,2 mg/l Cl₂ wurden gemäß Trinkwasserverordnung ausreichende bakteriologische Resultate erzielt und die Bildung halogenorganischer Verbindungen konnte auf 18 µg/l AOX und 1,5 µg/l CHCl₃ begrenzt werden, CHBr₂Cl und CHBr₃ wurden nicht nachgewiesen.
- Die Kinetik der AOX-Bildung kann mit Gleichung (1) beschrieben werden, wobei PREC1 und PREC2 die angenommenen Konzentrationen der AOX-Precursoren sind.

$$\frac{d[\text{AOX}]}{dt} = k_{41} \cdot [\text{PREC1}] \cdot [\text{tOCl}]^{0.5} + k_{45} \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{PREC2}] \cdot [\text{H}^+] \quad (1)$$

$$\text{with } k_{41} = 16 \text{ (l/mol)}^{0.5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1 / (1 + K_{s,1} / [\text{H}^+])$$

$$k_{45} = 5 \cdot 10^8 \text{ l}^2 / \text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

$$[\text{PREC1}] (t=0) = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\text{PREC2}] (t=0) = 17 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

INVESTIGATIONS ABOUT THE CHEMICAL REACTIONS DURING THE DISINFECTION WITH HYDROGEN PEROXIDE AND CHLORINE IN WATER TREATMENT

SUMMARY

For the investigations an experimental plant was built up in a water-work in the town of Essen. With a sedimented and filtered surface water (river Ruhr) the following results were achieved:

- The disinfection with hydrogen peroxide needs high concentrations and a long reaction time. Even 230 mg/l H_2O_2 could not cause better results than 1,1 mg/l Cl_2 .
- There are only small differences in the parameters DOC, UV-absorption and AOX after treatment with 12 to 230 mg/l H_2O_2 .
- Chlorination with 1.1 mg/l Cl_2 gave after two hours 71 $\mu\text{g/l}$ AOX and 5.4 $\mu\text{g/l}$ $CHCl_3$, after one minute already 29 $\mu\text{g/l}$ AOX and 1.3 $\mu\text{g/l}$ $CHCl_3$.
- By addition of 1.5 mg/l H_2O_2 and 1.2 mg/l Cl_2 simultaneously there were sufficiently good bacteriological results and the formation of halogenated organic substances was reduced to 18 $\mu\text{g/l}$ AOX and 1.5 $\mu\text{g/l}$ $CHCl_3$; $CHBr_2Cl$ and $CHBr_3$ were not found.
- The kinetics of the formation of AOX was found to follow equation (1), wherein PREC1 and PREC2 are the assumed concentrations of the AOX-precursors.

$$\frac{d[\text{AOX}]}{dt} = k_{41} \cdot [\text{PREC1}] \cdot [\text{tOCl}]^{0.5} + k_{45} \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{PREC2}] \cdot [\text{H}^+] \quad (1)$$

$$\text{with } k_{41} = 16 \text{ (l/mol)}^{0.5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1 / (1 + K_{s,1} / [\text{H}^+])$$

$$k_{45} = 5 \cdot 10^8 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

$$[\text{PREC1}](t=0) = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\text{PREC2}](t=0) = 17 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

INHALTSVERZEICHNIS

0. ZUSAMMENFASSUNG	
1. EINLEITUNG	1
2. EXPERIMENTELLE REALISIERUNG	4
2.1 Die Versuchsanlage	4
2.1.1 Aufbau	4
2.1.2 Ermittlung der Verweilzeiten	8
2.1.2.1 Rechnerische Ermittlung	
2.1.2.2 Experimentelle Ermittlung	
2.1.3 Die Funktion des Sandfilters	12
2.2 Charakterisierung des Rohwassers	15
2.3 Analytische Methoden	18
3. ÜBERSICHT ÜBER DIE DESINFEKTIONSVERSUCHE MIT WASSERSTOFFPEROXID	22
4. UNTERSUCHUNGEN ZUR GLEICHZEITIGEN ZUGABE VON WASSERSTOFFPEROXID UND CHLOR	25
4.1 Mikrobiozide und chemische Wirkung	25
4.1.1 Desinfektionsversuche	25
4.1.2 Bildung halogenorganischer Verbindungen	26
4.1.3 Resumé	28
4.2 Die Kinetik der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Chlor	28
4.2.1 Literaturübersicht	28
4.2.2 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit	31
4.3 Weitere Untersuchungen zur Desinfektion mit Wasserstoffperoxid und Chlor	33
4.3.1 Desinfektionsversuche	33
4.3.2 Bildung halogenorganischer Verbindungen	34
4.4 Diskussion	35
5. UNTERSUCHUNGEN ZUM ZEITLICHEN VERLAUF DER REAKTION VON CHLOR MIT WASSERINHALTSSTOFFEN	39
5.1 Vorbemerkungen	39
5.2 Versuche mit Chlor	39
5.2.1 Chlorzehrung	39
5.2.2 Bildung von gebundenem Chlor	41
5.2.3 Bildung von AOX	42
5.2.4 Bildung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe	44

5.3	Versuche zur gleichzeitigen Zugabe von Chlor und Ammonium	46
5.4	Versuche zur gleichzeitigen Zugabe von Chlor und Wasserstoffperoxid	51
5.5	Bilanzierung	55
5.6	Diskussion	57
5.6.1	Überlegungen zum Reaktionsverlauf	57
5.6.2	Beeinflussung der Bildung halogenorganischer Verbindungen	60
6.	MODELLIERUNG DER BEI DER CHLORUNG ABLAUFENDEN REAKTIONEN	63
6.1	Vorgehensweise	63
6.2	Literaturübersicht über die in einem Gewässer relevanten Reaktionen von Chlor mit anorganischen Wasserinhaltsstoffen	63
6.2.1	Die Reaktion mit Bromid	63
6.2.2	Die Reaktion mit Ammonium	65
6.2.2.1	Mechanismus	
6.2.2.2	Kinetik	
6.2.3	Die Disproportionierung zum Chlorat	69
6.2.4	Zusammenfassung der kinetischen Daten	70
6.3	Versuch einer Bilanzierung	72
6.4	Kinetik-Ansätze für die Bildung von Trihalomethanen	74
6.5	Entwicklung des Modells	76
6.5.1	Beschreibung der Chlorzehrung	76
6.5.2	Ableitung eines Zeitgesetzes für die AOX-Bildung	76
6.6	Verbesserung des Zeitgesetzes für die AOX-Bildung	79
6.7	Ergebnisse der Modellberechnung	81
6.7.1	Vorbemerkung	81
6.7.2	Ergebnisse	82
6.8	Diskussion	84
7.	UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE WIRKUNG VON WASSERSTOFFPEROXID BEI DER TRINKWASSERAUFBEREITUNG	88
7.1	Literaturübersicht zur Desinfektion mit Wasserstoffperoxid	88
7.2	Desinfektionsversuche mit Wasserstoffperoxid	91
7.2.1	Methodik	91

7.2.2 Ergebnisse	91
7.3 Desinfektionsversuche mit aktiviertem Wasserstoffperoxid	96
7.3.1 Aktivierung mit zweiwertigem Eisen	96
7.3.2 Aktivierung mit Silber	96
7.4 Chemische Untersuchungen	100
7.4.1 Untersuchungen zur Stabilität	100
7.4.1.1 Wasserstoffperoxid ohne Zusätze	
7.4.1.2 Wasserstoffperoxid und Eisen(II) bzw. Silber	
7.4.2 Reaktionen mit Wasserinhaltsstoffen	103
7.4.2.1 Wasserstoffperoxid ohne Zusätze	
7.4.2.2 Wasserstoffperoxid mit Eisen(II) bzw. Silber	
7.4.3 Das Redoxpotential	106
7.4.4 Resumé	107
7.5 Vergleichende Untersuchungen mit Chlor	108
7.5.1 Desinfektion mit Chlor	109
7.5.2 Chemische Untersuchungen	110
7.6 Diskussion	111
7.6.1 Wasserstoffperoxid	111
7.6.2 Aktivierung von Wasserstoffperoxid	114
7.6.3 Die Bedeutung des Redoxpotentials	117
7.6.4 Bewertung	117
8. UNTERSUCHUNGEN ZUM EINSATZ VON WASSERSTOFFPEROXID BEI DER ROHRNETZDESINFEKTION	118
8.1 Versuche zur Langzeitdesinfektion	118
8.2 Messungen im Rohrnetz	120
8.2.1 Vorgehensweise	120
8.2.2 Ergebnisse	121
8.3 Resumé	123
9. ANHANG	124
9.1 Zusammensetzung des Rohwassers	124
9.2 Probenahmedaten der Desinfektionsversuche	130
9.3 Meßdaten der Kinetikversuche	136
9.4 Programme	143
9.5 Ergebnisse der Modellberechnung	146
10. LITERATUR	148

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

DOC	Gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
SAK, 254	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene Cl, Br, I (als Chlorid)
σ	Standardabweichung
[X] ^o	Konzentration von X zur Zeit t = 0
U _H	Redox-Spannung (umgerechnet auf die Standardwasserstoffelektrode)
TE/F	Trübungseinheit, bezogen auf Formazin
freies Chlor	Chlor in Form von HOCl, OCl ⁻ oder Cl ₂
[tOCl]	Konzentration an freiem Chlor
gebundenes Chlor	an Stickstoff organischer oder anorganischer Stoffe gebundenes Chlor
Zehrung	Differenz zwischen der Konzentration zu Beginn der Reaktion und einer bestimmten Zeit t
E. coli	Escherichia coli
Keimzahl	bezieht sich in dieser Arbeit immer auf die zwei Parameter Koloniezahl und coliforme Keime
PREC	Precursor (Teil der organischen Wasserinhaltsstoffe) für die Bildung halogenorganischer Verbindungen

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Frage, ob Wasserstoffperoxid das Chlor bei der Trinkwasserdesinfektion ersetzen kann und mit welchen chemischen Umsetzungen zu rechnen ist. Für diese Untersuchungen wurde im Wasserwerk Essen-Burgaltendorf eine Versuchsanlage aufgestellt. Als Rohwasser diente ein zweifach schnellfiltriertes Ruhrwasser.

Bei den Desinfektionsversuchen ergab sich selbst mit 230 mg/l H_2O_2 innerhalb von einer Stunde nur eine Reduktion der Koloniezahl um 97%, der coliformen Keime um 95%. Im desinfizierten Wasser lag die Koloniezahl zwar unter 20/ml, aber es konnten in 100 ml Probe immer Coliforme nachgewiesen werden, was nicht den Anforderungen der Trinkwasserverordnung genügt. Eine Extrapolation ergab, daß für eine 99%ige Abtötung der coliformen Keime innerhalb von fünf Minuten eine Konzentration an Wasserstoffperoxid von mehr als 1 g/l benötigt würde.

Die chemischen Untersuchungen zeigten, daß Wasserstoffperoxid unter den vorliegenden praxisnahen Bedingungen nur in geringem Umfang mit den organischen Wasserinhaltsstoffen reagiert, was sich bei Konzentrationen zwischen 12 und 230 mg/l H_2O_2 in einer Abnahme des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 280 nm von nur 0,05 bis 0,08 m^{-1} innerhalb einer Stunde zeigte. Im gleichen Zeitraum nahm die Konzentration an Wasserstoffperoxid nicht signifikant (<2,5%) ab, sogar innerhalb von zwei Wochen war die Abnahme nicht vollständig.

Bei Langzeitversuchen ergaben sich nach 24 Stunden bereits mit 30 mg/l H_2O_2 mikrobiologische Befunde, die der Trinkwasserverordnung entsprechen. In einem Großversuch bei der Gelsenwasser AG in Essen und Unna wurde gezeigt, daß bei der Rohrnetzdesinfektion mit ca. 330 mg/l H_2O_2 eine geringere Ausfallquote auftrat als mit 50 mg/l Chlor. Dies zeigt, daß Wasserstoffperoxid in diesem Bereich eher geeignet ist, das Chlor zu ersetzen, als bei der Trinkwasseraufbereitung.

Der Hauptteil dieser Arbeit ging der Frage nach, inwieweit eine kombinierte Anwendung von Wasserstoffperoxid und Chlor gleichzeitig ausreichend desinfizieren und die Bildung von halogenorganischen Verbindungen reduzieren kann. Zunächst wurden vier Meßreihen mit Anfangskonzentrationen an Chlor von 0,3, 0,6, 1,1 und 2,4 mg/l ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid durchgeführt. Dabei ergab sich folgendes:

- Für eine gemäß Trinkwasserverordnung ausreichende Desinfektion genügte eine Dosierung von 0,6 mg/l Cl_2 nicht, mit 1,1 mg/l Cl_2 waren nach zwei Minuten keine coliformen Keime mehr nachweisbar.
- Bereits nach 10 Sekunden sind ca. 40% des Chlors gezehrt, gleichzeitig bilden sich mindestens 10 $\mu g/l$ AOX und 0,3 $\mu g/l$ $CHCl_3$.
- Nach zwei Stunden sind bei einer Dosierung von 1,1 mg/l Cl_2 70% gezehrt; dabei bilden sich 71 $\mu g/l$ AOX und 5,4 $\mu g/l$ $CHCl_3$.

- Die sich aufgrund des natürlichen Bromidgehalts bildenden bromhaltigen Trihalomethane (CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3) entstehen zeitlich verzögert.

Die Versuche bei gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoffperoxid und Chlor zeigten, daß Chlor als Unterschlußkomponente schnell abgebaut wird. Für eine ausreichende Desinfektion muß jedoch ca. zwei Minuten lang noch Chlor vorhanden sein, so daß die Bildung halogenorganischer Verbindungen nicht vollständig verhindert werden kann. Mit einer Kombination von 1,2 mg/l Cl_2 und 1,5 mg/l H_2O_2 wurde die Endkonzentration an AOX und CHCl_3 auf 18 $\mu\text{g/l}$ bzw. 1,5 $\mu\text{g/l}$ begrenzt, CHBr_2Cl und CHBr_3 waren nicht nachweisbar. Gleichzeitig ergab sich eine Reduktion der Koloniezahl unter 20/ml und eine vollständige Abtötung der coliformen Keime.

Wie weitere Versuche ergaben, kann eine verminderte Bildung halogenorganischer Verbindungen auch durch gleichzeitige Zugabe von Ammonium erreicht werden, da in einer schnellen Reaktion Chloramine entstehen. Allerdings wurde dabei die Bildung von AOX und Trihalomethanen weniger vermindert als durch Zugabe von Wasserstoffperoxid. Außerdem wurde auch nach dem vollständigen Verbrauch des freien Chlors in Anwesenheit von Chloraminen weiterhin AOX und Chloroform gebildet.

Für die AOX-Bildung wurde ein Zeitgesetz (siehe Gl. (1)) entwickelt, wonach zwischen den leicht halogenierbaren Precursoren (PREC1) und den weniger reaktiven (PREC2) unterschieden wird. Dieser kinetische Ausdruck erwies sich, eingebettet in ein Modell aller mit Chlor ablaufenden Reaktionen, als eine ausreichend gute Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen an AOX und Chlor. Für das untersuchte Ruhrwasser gilt:

$$\frac{d[\text{AOX}]}{dt} = k_{41} \cdot [\text{PREC1}] \cdot [\text{tOCl}]^{0.5} + k_{45} \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{PREC2}] \cdot [\text{H}^+] \quad (1)$$

$$\text{mit } k_{41} = 16 \text{ (l/mol)}^{0.5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1 / (1 + K_{s,1} / [\text{H}^+])$$

$$k_{45} = 5 \cdot 10^8 \text{ l}^2 / \text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

$$[\text{PREC1}] (t=0) = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\text{PREC2}] (t=0) = 17 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Darin ist $[\text{tOCl}]$ die momentane Konzentration an freiem Chlor, das unter den experimentellen Bedingungen als HOCl und OCl^- vorlag, PREC1 und PREC2 sind die für diesen Zweck definierten Konzentrationen der für die AOX-Bildung verantwortlichen organischen Precursoren. Den Verlauf der Chlorkonzentration beschreiben im Modell elf gekoppelte Differentialgleichungen, die anhand von Literaturdaten aufgestellt wurden.

1. EINLEITUNG

Die Aufbereitung eines Rohwassers jeglicher Herkunft zu Trinkwasser hat zum Ziel, ein bakteriologisch und chemisch einwandfreies Wasser zu erzeugen. Die DIN 2000 formuliert die Güteanforderung folgendermaßen: "Trinkwasser muß frei sein von Krankheitserregern und darf keine gesundheitsschädigenden Eigenschaften haben" /1/. Beide Formulierungen sind allgemein gehalten und müssen im einzelnen konkretisiert werden. Als Leitfaden hierfür dient die Trinkwasserverordnung (TrinkwV) /2/, die dazu folgendes festsetzt:

- ein bakteriologisch einwandfreies Wasser liegt vor, wenn in 100 ml keine coliformen Keime und keine E. coli nachzuweisen sind, außerdem darf die Koloniezahl bei 20°C den Richtwert 20/ml in einem desinfizierten Wasser nicht überschreiten (§1, TrinkwV),
- bezüglich der chemischen Beschaffenheit gilt im allgemeinen, daß die Konzentration an Schadstoffen im Wasser möglichst niedrig gehalten werden soll, "wie dies nach dem Stand der Technik mit vertretbarem Aufwand" möglich ist (Minimierungsgebot, § 2 TrinkwV). Dazu werden u.a. für Nitrat, Schwermetalle, Pestizide oder Lösemittel Grenzwerte festgesetzt, die nicht überschritten werden dürfen.

Zur Entfernung organischer Stoffe aus dem Rohwasser sind die Langsam- sandfiltration, die Flockung und die Adsorption an Aktivkohle die Methoden der Wahl, anorganische Stoffe können durch Ionenaustausch oder Umkehrosiose entfernt werden. In beiden Fällen kommt auch eine oxidative Behandlung in Frage; wichtige Beispiele hierfür sind die Enteisung und Entmanganung durch Oxidation mit Luftsauerstoff oder Kaliumpermanganat und die Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe mit Chlor, Chlordioxid, Ozon oder durch UV-Bestrahlung.

Zur Reduktion der Keimzahl wurde ursprünglich die Langsamsandfiltration eingesetzt, ihr Wirkungsbereich ist jedoch begrenzt. Eine sichere Desinfektion ermöglichen vor allem die oben genannten Oxidationsmittel. Über ein Jahrhundert hinweg war Chlor das gebräuchlichste Desinfektionsmittel bei der Trinkwasseraufbereitung. Es wirkt schnell und bietet bei entsprechender Dosierung auch im Rohrnetz einen Schutz gegen Nachverkeimung oder Einbrüche von Keimen, zudem ist die Chlorung im Vergleich zu anderen Desinfektionsverfahren sehr kostengünstig.

Mittels verbesserter analytischer Methoden zeigten 1974 aller-

dings Rook /3/ und Bellar, Lichtenberg /4/, daß durch die Reaktion des Chlors mit den im Wasser enthaltenen Huminstoffen Trihalomethane entstehen. Durch Arbeiten von Kühn und Sontheimer /5/-/7/ wurde bekannt, daß die Haloforme nur die Spitze des Eisbergs sind, es werden auch unpolare und höhermolekulare halogenorganische Verbindungen gebildet, die nach Stachel et al. /8/ "unter den Sippenverdacht gesundheitlicher Bedenklichkeit gestellt" werden müssen.

Es gibt grundsätzlich zwei Wege, um die Bildung von halogenorganischen Verbindungen zu verringern oder zu vermeiden, ohne die bakteriologische Qualität des Wassers aufs Spiel zu setzen.

Der eine Weg ist die Suche nach Alternativen zum Chlor, die diesen Nachteil nicht bzw. nur in geringerem Ausmaß aufweisen. Dazu gehören der Einsatz von Chlordioxid, die UV-Bestrahlung und in gewissem Umfang die Ozonung. Diese Verfahren weisen jedoch auch gewichtige Nachteile auf. So entstehen durch Einsatz von Chlordioxid in geringem Umfang ebenfalls halogenorganische Verbindungen und durch die Disproportionierung Chlorit, das nach /9/ zur Methämoglobinämie führen kann. Die UV-Bestrahlung ist bei großen Durchsätzen mit einem großen Flächenbedarf verbunden und erfordert ein trübstoffreies Wasser. Die Ozonung fördert unter Umständen die Nachverkeimung im Rohrnetz.

Der zweite Weg wäre die Verhinderung der Bildung halogenorganischer Verbindungen durch einen Eingriff in den Chemismus. So wurde zum einen u.a. von Oliver, Lawrence /10/ und Young, Singer /11/ eine Flockung empfohlen, da diese einen Teil der Huminstoffe entfernt, die erwiesenermaßen Precursoren für die Haloformbildung darstellen. Weitere Möglichkeiten, die Precursoren zu entfernen, sind die Adsorption an Aktivkohle vor der Desinfektion oder die Voroxidation mit Ozon oder Wasserstoffperoxid /12/-/14/. Zum anderen wurde u.a. von Stevens et al. /15/, Norman et al. /16/ und Thompson, Ameno /17/ der Zusatz von Ammonium vorgeschlagen, da die Bildung der Chloramine sehr schnell erfolgt, diese kaum Haloforme bilden, aber desinfizierend wirken. Da jedoch Ammonium nur in sehr geringen Konzentrationen im Wasser enthalten sein sollte - früher wurde die Chlorung u.a. auch durchgeführt, um Ammonium zu entfernen ("Knickpunktchlorung"), führt dieser Vorschlag nicht weiter.

- Aufgabenstellung

Als weitere Alternative zum Chlor steht das Wasserstoffperoxid zur Diskussion, das nach dem Entwurf zur Novellierung der Trinkwasseraufbereitungsverordnung vom Januar 1985 /18/ als Zusatzstoff zur Aufbereitung von Trinkwasser erlaubt werden sollte. Da es bisher nicht zugelassen war, liegen keine praktischen Erfahrungen auf dem Gebiet der Trinkwasseraufbereitung vor. Eine Verwendung wird mit folgenden Vorteilen in Verbindung gebracht (siehe auch /19/-/22/):

- keine Aufsalzung, da Wasserstoffperoxid nur in Wasser und Sauerstoff zerfällt
- einfache Handhabung
- keine Geruchsbelästigung
- keine Geschmacksbeeinträchtigung bei Konzentrationen < 200 mg/l /23/
- technisch einfache Lagerhaltung bei Verwendung von Lösungen mit Gehalten < 60%.

Für die Verwendung von Wasserstoffperoxid zur Desinfektion muß jedoch sichergestellt sein, daß die keimabtötende Wirkung ausreichend zuverlässig ist und keine unerwünschten chemischen Reaktionsprodukte dabei entstehen. Untersuchungen zur desinfizierenden Wirkung liegen in großem Umfang vor, jedoch zumeist mit angezüchteten Laborkulturen unter Zusatz von Nährstoffen und mit hohen Ausgangskeimzahlen, d.h. unter Bedingungen, die sich von denen in der Wasserwerkspraxis deutlich unterscheiden. Eine systematische Untersuchung des Einflusses der Konzentration, der Zeit und der Anwesenheit von Wasserinhaltsstoffen auf die desinfizierende Wirkung und die Reaktionen des Wasserstoffperoxids mit Wasserinhaltsstoffen unter Bedingungen, die der Trinkwasseraufbereitung entsprechen, war daher Ziel dieser Arbeit.

Die in Kapitel 7 beschriebenen Untersuchungen ergaben jedoch, daß Wasserstoffperoxid alleine für die Trinkwasseraufbereitung kein geeignetes Desinfektionsmittel ist. Daher befaßt sich der Hauptteil dieser Arbeit damit, inwieweit der gezielte Eingriff in den Chemismus der Haloformbildung durch "Abfangen" des Chlors mittels Wasserstoffperoxid zum Erfolg führt. Dazu wurde die Kinetik der Bildung halogenorganischer Verbindungen bei der Chlorung und die Auswirkung der simultanen Zugabe von Wasserstoffperoxid und Chlor auf die mikrobiologische und chemische Beschaffenheit des Wassers näher untersucht.

2. EXPERIMENTELLE REALISIERUNG

Um die Untersuchungen unter möglichst praxisnahen Bedingungen durchführen zu können, war es nötig, die experimentelle Ausführung entsprechend zu gestalten, vor allem im Hinblick auf die Desinfektionsversuche. Dies wurde umgesetzt durch eine technische Versuchsanlage in einem Wasserwerk, wo mit einem Wasser gearbeitet wurde, das den Nährstoff- und Keimbestand eines natürlichen Oberflächenwassers aufweist. Diese Versuchsanlage soll hier beschrieben werden, ebenso das für die Experimente verwendete Rohwasser.

2.1 DIE VERSUCHSANLAGE

2.1.1 Aufbau

Die Versuchsanlage wurde im Wasserwerk Essen-Burgaltendorf der Gelsenwasser AG aufgebaut, wobei für die Bereitstellung auch hier Dank gesagt werden soll.

Bei der Planung wurden folgende Überlegungen berücksichtigt:

- Das in diesem Wasserwerk zur Trinkwasseraufbereitung benutzte Bodenfiltrat enthält zu wenig Keime, um damit Desinfektionsversuche durchführen zu können. Daher wurde für die Versuche als Rohwasser der Ablauf des Schnellfilters benutzt.
- Dieses Wasser zeichnet sich durch einen natürlichen Keimbestand von bis zu 4000 Coliformen in 100 ml, eine Koloniezahl bis 3800 /ml und eine Trübung von bis zu 4,0 TE/F aus. Um diese Werte etwas zu erniedrigen, wurde ein zusätzlicher Aufbereitungsschritt in Form eines weiteren Schnellfilters der eigentlichen Versuchsanlage vorgeschaltet.
- Mit der Versuchsanlage sollte es möglich sein, einen Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit zu beobachten, wobei ein Bereich zwischen mehreren Sekunden und mehreren Stunden angestrebt wurde. Daher wurde eine Zweiteilung des Wasserstroms vorgenommen, zum einen in ein Strömungsrohr für die kurzen Verweilzeiten und in einen

- Reaktionsbehälter für Verweilzeiten von einigen Minuten bis Stunden.
- Um für die Rohrstrecke ein möglichst enges Verweilzeitspektrum zu erhalten und eine Anlagerung von Keimen an der Rohrwand zu vermeiden, wurde eine turbulente Strömung gewählt.
 - In beiden Teilen der Versuchsanlage sollte eine gute Durchmischung vorliegen. Hierfür sorgte bei dem Behälter eine Umlaufpumpe, bei dem Rohr eine Mischstrecke nach der Dosierstelle, sowie die turbulente Strömung.
 - Damit es nicht zu einer Anlagerung und damit zur Anreicherung von Keimen an der Oberfläche und in toten Räumen kommt, sollte die Versuchsanlage samt den Probenahmestellen ständig durchströmt werden, außerdem wurde die gesamte Anlage ab der Dosierstelle aus Edelstahl gefertigt. Aus dem gleichen Grund wurde etwa einmal monatlich Chlorbleichlauge zudosiert.

Das Fließbild der Versuchsanlage, wie sie aufgrund obiger Überlegungen konzipiert wurde, ist in Bild 2.1 dargestellt.

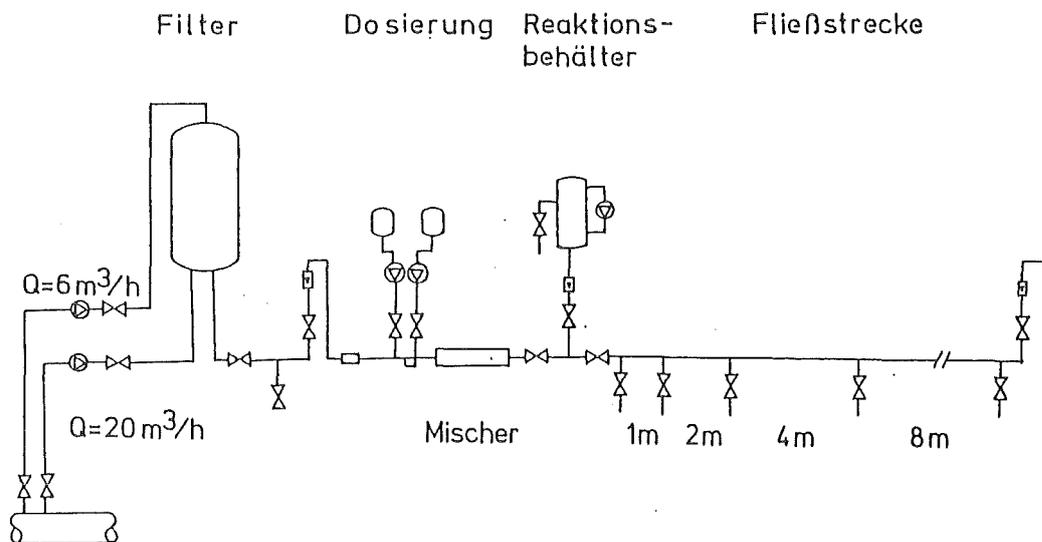


Bild 2.1 Schematischer Aufbau der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage besteht aus folgenden Teilen:

1) Wasserzuführung, -aufbereitung und Dosierung

Zur Rohwasserentnahme diente eine Pumpe (Fa. Grundfos) mit einer Leistung von max. 6 m³/h, für die Rückspülung des Filters eine Pumpe (Fa. Hanning) mit einer Leistung von 20 m³/h, verbunden mit einem Rückspülschutzfilter (Fa. Judo).

Das Rohwasser durchströmte zunächst das Schnellfilter, dessen wichtigste technische Daten in Tabelle 2.1 aufgeführt sind. Die Rückspülung des Filters mit Wasser wurde bei einem Druckverlust von ca. 0,6·10⁵ Pa vorgenommen, was nach jeweils ca. 4 - 6 Wochen Betrieb der Fall war.

Tabelle 2.1 Technische Daten des Schnellfilters

Schüttschicht	80% Quarzsand ϕ 0,71 - 1,25 mm 20% Kies ϕ 3,15 - 5,6 mm
Filtergeschwindigkeit	21 m/h
Filterhöhe	2,1 m
Filterdurchmesser	600 mm
Durchsatz	max. 6 m ³ /h

Nach einem Druckhalteventil (Fa. Braukmann) passierte das Wasser die erste Probenahmestelle (Sandfilter-Ablauf). Alle Probenahmestellen waren nach dem in Bild 2.2 dargestellten Prinzip aufgebaut, um eine Wasserentnahme in der Rohrmitte zu ermöglichen.

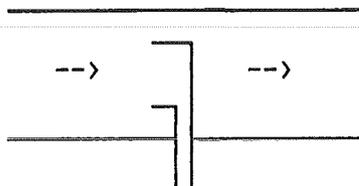
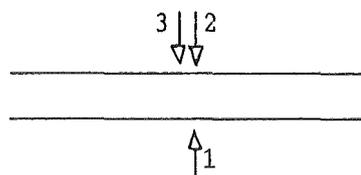


Bild 2.2 Aufbau der Probenahmestellen

Nach einem Durchflußmesser (Fa. Rota) und einem Wasserzähler (Fa. Bopp und Reuter) konnten dem Wasser an drei Dosierstellen Lösungen zuge-
mischt werden, jeweils mit Kolbenhubpumpen der Fa. CFG Typ C 1002. Die
drei Dosierstellen waren folgendermaßen angeordnet:



Die anschließende Mischstrecke aus statischen Mischern sollte für eine
gute Vermischung sorgen, ihre Länge betrug 3,0 m. Danach strömte ein
Teil des Wassers durch die Rohrstrecke, der Rest durch den Behälter.
Die Versuchsanlage wurde bis zur Dosierstelle aus Baustahl St 37
gefertigt, ab der Dosierstelle aus Edelstahl 1.4301.

2) Der Versuchsbehälter

Der Versuchsbehälter hatte mit einer Höhe von 1,6 m und einem Durch-
messer von 0,2 m ein Volumen von 50 l. Das darin enthaltene Wasser
wurde durch einen mittels Pumpe (Fa. Grundfos) angetriebenen Wasser-
umlauf vermischt. Der Behälter wurde kontinuierlich durchströmt, bei
Experimenten konnte er durch Schließen des Zulaufs als Batch-Reaktor
benutzt werden.

3) Die Rohrstrecke

Die Rohrstrecke entsprach vom Aufbau her einer Strömungsapparatur.
Ihre Länge betrug 18,4 m, der Innendurchmesser 104 mm. Das Wasser floß
durch die Rohrstrecke mit turbulenter Strömung, der Durchsatz betrug
bei den Experimenten 3600 l/h, wodurch sich an den fünf Probenahme-
stellen Verweilzeiten ergaben von 10, 18, 36, 71 und 143 Sekunden (zur
Ermittlung der Verweilzeiten siehe Kap. 2.1.2). Für einen Durchsatz
von 3600 l/h berechnet sich die Reynoldszahl zu 12500.

Die Versuchsanlage, wie sie im Wasserwerk aufgebaut war, zeigt Bild
2.3. Sie wurde am 21.3.1986 in Betrieb genommen und - bis auf die
durch Stromausfall oder betriebliche Maßnahmen entstandenen Zwangspau-
sen - permanent durchströmt.

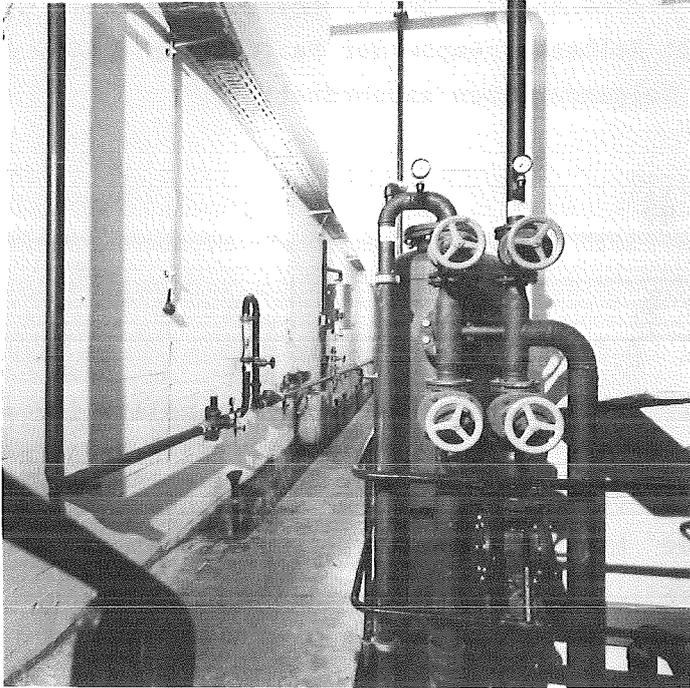


Bild 2.3 Die Versuchsanlage in Essen-Burgaltendorf

2.1.2 Ermittlung der Verweilzeiten

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, die Verweilzeit an den jeweiligen Probenahmestellen zu bestimmen, und zwar rechnerisch anhand der Fließgeschwindigkeit und der Rohrlänge oder experimentell durch eine Eichung. Da die Berechnung nur eine mittlere Verweilzeit ergibt, jedoch keine Aussage zuläßt über die Verweilzeitverteilung, wurden beide Methoden angewandt.

2.1.2.1 Rechnerische Ermittlung

Die Verweilzeit τ eines Wassersegments mit dem Durchsatz Q berechnet sich nach einer Länge l bzw. einem durchströmten Rohrvolumen $l \cdot \pi r^2$ zu

$$\tau = V/Q \quad (2.1)$$

Für die Rohrstrecke werden somit die Verweilzeiten folgendermaßen berechnet:

- Die Verweilzeit in der Mischstrecke τ^0 berechnet sich aus dem Durchsatz Q und dem Volumen der Mischstrecke V^0 , für das gilt:

$$V^{\circ} = V_M - V_S \quad (2.2)$$

mit $V_M = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot (d^{\circ})^2 \cdot l^{\circ}$ Rohrvolumen der Mischstrecke
 $V_S = 0,25 \text{ l}$ Volumen der statischen Mischer
 $d^{\circ} = 53 \text{ mm}$
 $l^{\circ} = 3,0 \text{ m}$

Die statischen Mischer wurden aus einem Blech mit den Maßen 2x50x2500 mm gefertigt. Somit ergibt sich für V_S ein Volumen von 0,25 l.

- Da durch alle fünf Probenahmestellen im Mittel ein Wasserstrom von ca. 50 l/h abfließt, muß dies bei der Berechnung der Verweilzeit durch den Term $Q - \Delta Q$ berücksichtigt werden. Somit gilt für die Verweilzeiten τ_1 bis τ_5 der Probenahmestellen R1 bis R5 :

$$\tau_1 = \tau^{\circ} + l_1 \cdot A / Q \quad (2.3)$$

$$\tau_n = \tau_{n-1} + l_n \cdot A / (Q - (n-1) \cdot 50) \quad (2.4)$$

mit $l_1 = 0,4 \text{ m}$

$$A = \text{Rohrquerschnitt} = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot d_1^2 \quad \text{mit } d_1 = 104 \text{ mm}$$

$$Q = 3600 \text{ l/h}$$

$$l_n = \text{Abstand von der } (n-1)\text{ten Probenahmestelle}$$

Die Ergebnisse für die nach Gleichung (2.2) bis (2.4) berechneten Verweilzeiten zeigt Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2 Berechnete und experimentell ermittelte Verweilzeiten

Probenahmestelle	τ_{exp} s	σ s	τ_{ber} s
R1	11,5	1,7	9,8
R2	19,1	1,5	18,4
R3	36,1	1,5	35,9
R4	70,3	3,3	71,4
R5	139,9	3,4	143,4

2.1.2.2 Experimentelle Ermittlung

Die experimentelle Bestimmung der Verweilzeit geschieht durch die Aufnahme eines Verweilzeitspektrums, bei dem eine Markierungssubstanz zudosiert und die Antwortsignale entsprechend verfolgt werden. In dem hier vorliegenden Fall wurde ein kurzzeitiger Injektionsstoß von 2-3 Sekunden Dauer mit einer gesättigten KMnO_4 -Lösung durch eine photometrische Messung verfolgt. Hierzu wurde an jeder der fünf Probenahmestellen alle 2-3 Sekunden ein Probevolumen von ca. 2 ml abgenommen und deren Extinktion bei 546 nm bestimmt. Dabei ergaben sich die in Bild 2.4 dargestellten Kurven.

Eine Auftragung der Extinktion E als Funktion der Zeit t ergibt direkt das Verweilzeitspektrum $H(t)$, da gilt:

$$H(t) = \frac{c^{\text{aus}}(t)}{\int c^{\text{aus}}(t) dt} = \frac{E(t)}{\int E(t) dt} \quad (2.5)$$

$H(t)$ kann auch als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden.

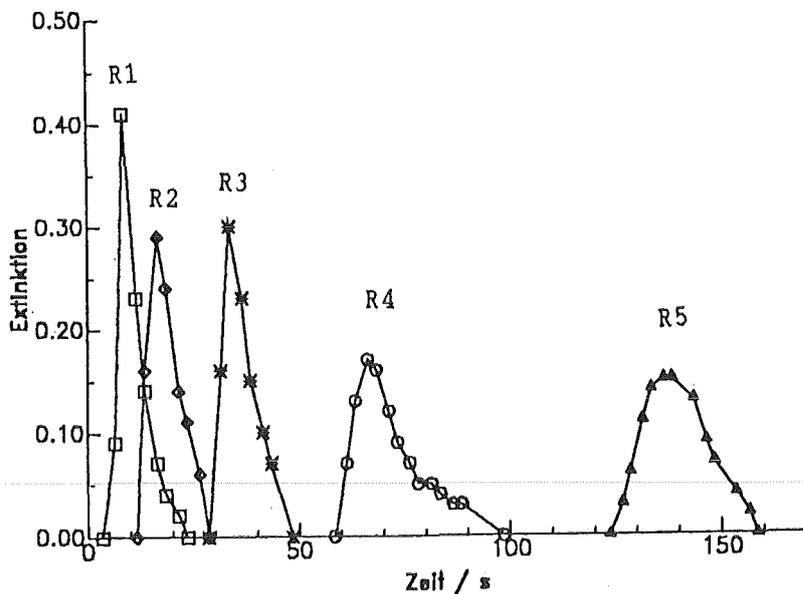


Bild 2.4 Verweilzeitspektren der fünf Probenahmestellen (Die Extinktion wurde normiert mit $\epsilon E = 1$)

Rechnerisch wurden die erhaltenen Meßwerte folgendermaßen ausgewertet:
Für die Verweilzeit τ gilt folgender Zusammenhang:

$$\tau = \int H(t) \cdot t \, dt \quad (2.6),$$

wobei $H(t)$ nach Gl. (2.5) ersetzt wird. Da für $E(t)$ nur diskrete Meßwerte vorliegen, muß das Integral durch ein Summenzeichen ersetzt werden. Somit gilt für die Verweilzeit τ und die Varianz σ^2 :

$$\tau = \Sigma \frac{E(t) \cdot t}{\Sigma E(t)} \quad (2.7)$$

$$\sigma^2 = \Sigma (\tau - t)^2 \cdot H(t) \quad (2.8)$$

Die nach Gl. (2.7) berechnete mittlere Verweilzeit τ muß noch um die halbe Dosierzeit t_D erniedrigt werden, somit ergibt sich die experimentell ermittelte Verweilzeit τ_{exp} zu

$$\tau_{exp} = \tau - t_D/2 \quad (2.9)$$

Die Ergebnisse der Eichversuche und die jeweilige Standardabweichung σ als ein Maß für die Breite des Verweilzeitspektrums zeigt Tabelle 2.2. Bei der Betrachtung der Standardabweichung zeigt sich, daß jeweils die der ersten drei Probenahmestellen R1 bis R3 mit durchschnittlich 1,5 Sekunden und die der letzten zwei, R4 und R5, mit ca. 3,4 Sekunden in etwa gleich sind.

Da die Probenahmestellen R1 und R2 sehr nahe beieinander liegen, kommt es hier trotz der geringeren Streuung zu einer gewissen Überschneidung.

Der Vergleich der berechneten und der experimentell erhaltenen Verweilzeiten ergibt bei R2 bis R4 eine gute Übereinstimmung, bei der ersten und letzten Probenahmestelle liegt die Differenz jeweils in der Größenordnung der Standardabweichung. Daher, und weil die rechnerischen Werte nicht mit einem experimentellen Fehler behaftet sind, wurden die berechneten Verweilzeiten den Experimenten zugrunde gelegt.

2.1.3 Die Funktion des Sandfilters

Zur Überprüfung, inwieweit das Sandfilter seine Aufgabe, nämlich die Reduzierung der Keimzahl und der Trübstoffe erfüllt und ob sich dadurch auch andere Wasserparameter ändern, wurde über den Zeitraum eines Jahres die Wasserqualität vor und nach der Filtration anhand der Parameter Trübung, pH, Coliforme in 100 ml, Koloniezahl in 1 ml, Sauerstoffgehalt, SAK bei 254, 280 und 436 nm, DOC und die Konzentrationen an Eisen und Mangan untersucht. Die Anzahl der Meßwerte lag insgesamt bei ca. 70. Dabei wurde festgestellt:

- Wie erwartet nahm die Trübung aufgrund der Schnellfiltration ab (siehe Bild 2.5). Bei Trübungen im Filterzulauf bis ca. 0,8 TE/F zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Meßwert vor und nach der Filtration; im Mittel wird die Trübung um 44% ($\pm 11\%$) erniedrigt. Weist der Filterzulauf eine höhere Trübung auf, so wird diese prozentual stärker reduziert, im Mittel auf 0,33 ($\pm 0,16$) TE/F. Insgesamt resultiert damit durch das Schnellfilter eine Trübung von weniger als 0,5 TE/F, obwohl vor der Filtration Spitzenwerte von 2-4 TE/F auftraten.

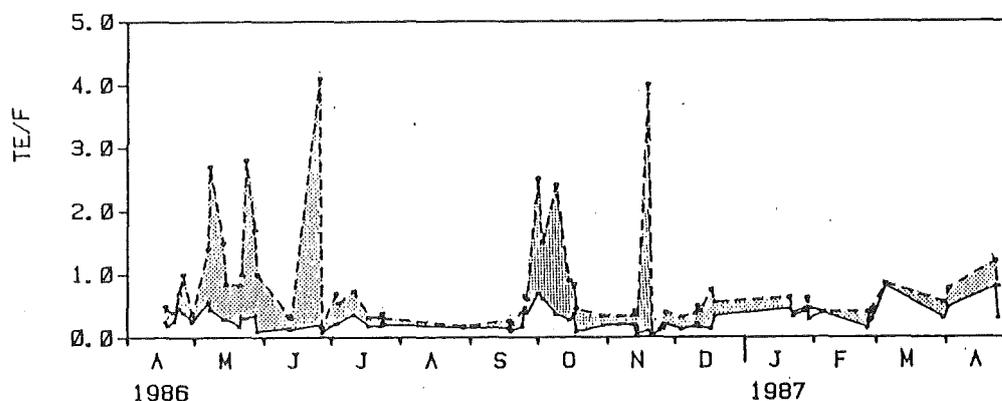


Bild 2.5 Vergleich der Trübung vor (---) und nach (—) der Filtration

- Die Koloniezahl und die Anzahl der coliformen Keime wurde durch die Filtration ebenfalls erniedrigt (siehe Bild 2.6 und 2.7), und zwar im Mittel um 58% bei der Koloniezahl und um 48% bei den Coliformen. Durch die Meßgenauigkeit lag in 15% der Fälle eine Zunahme vor.

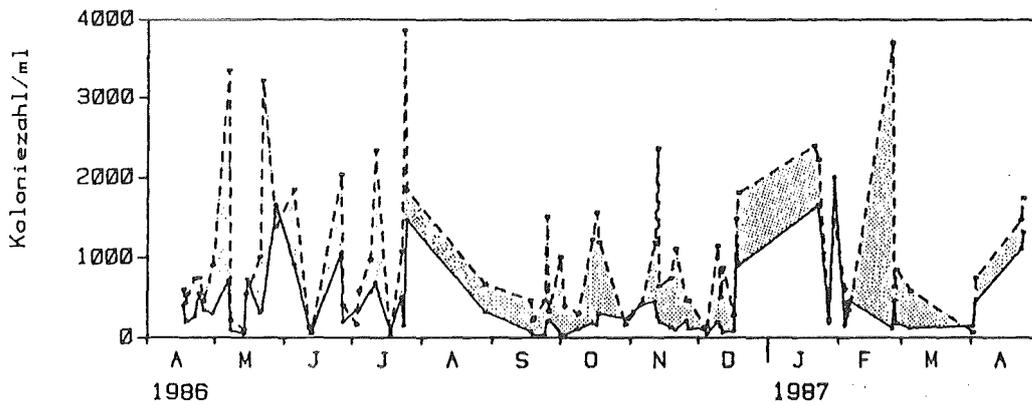


Bild 2.6 Vergleich der Koloniezahl/ml vor (--) und nach (—) der Filtration

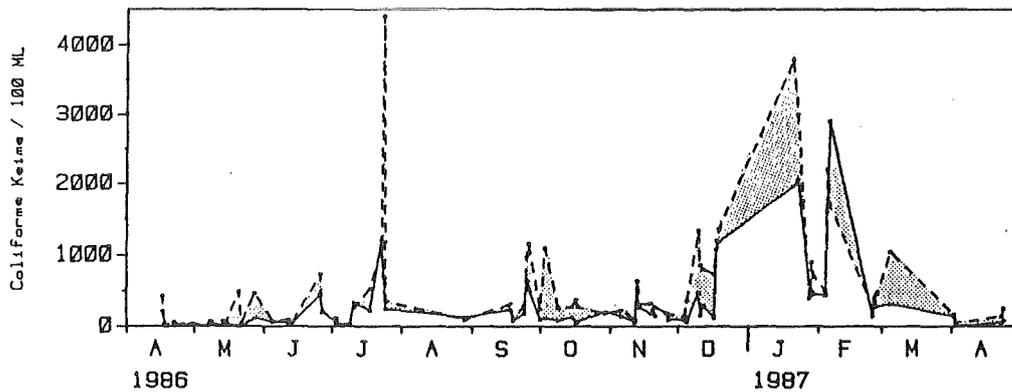


Bild 2.7 Vergleich der coliformen Keime in 100 ml vor (--) und nach (—) der Filtration

- Der pH nahm mit wenigen Ausnahmen (5 von 75 Meßwerten) geringfügig ab (siehe Bild 2.8), und zwar im Mittel um 0,06. Der Sauerstoffgehalt, umgerechnet als prozentuale Sauerstoffsättigung, nahm ebenfalls ab, im Mittel um 9% (siehe Bild 2.9). Beide Effekte deuten auf eine geringe mikrobiologische Aktivität im Filter hin, die zum Verbrauch von Sauerstoff und zur Produktion von CO_2 führt, obwohl die Filtergeschwindigkeit recht hoch und die Verweilzeit im Filter mit ca. 10 Minuten entsprechend gering war.

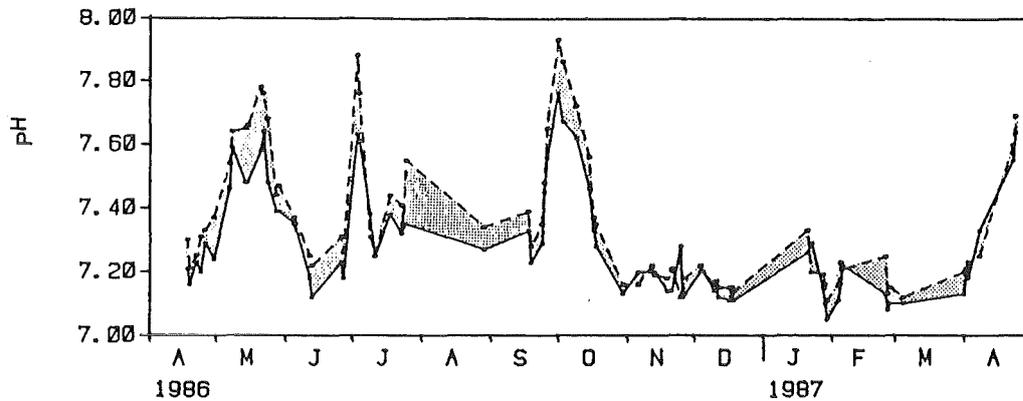


Bild 2.8 Vergleich des pH vor (--) und nach (—) der Filtration

- Bei dem Summenparameter SAK war bei 254 und 280 nm eine geringe Abnahme um durchschnittlich $0,25 \text{ m}^{-1}$ bzw. $0,15 \text{ m}^{-1}$ festzustellen, was auf eine geringe Absorption von organischen Wasserinhaltsstoffen am Filtermaterial oder auf mikrobiologische Aktivität zurückzuführen ist. Der SAK bei 436 nm und der DOC änderten sich nicht signifikant.
- Die Konzentration an gelöstem Eisen und Mangan ist bereits im Filterzulauf sehr gering, so daß durch die Filtration keine signifikante Änderung festgestellt werden kann.

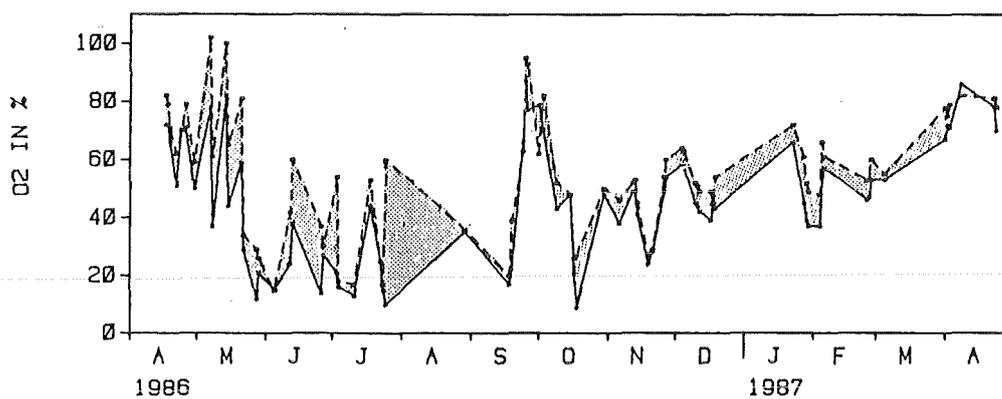


Bild 2.9 Vergleich der Sauerstoffsättigung vor (--) und nach (—) der Filtration

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das Sandfilter die Aufgabe, die Trübstoffe und die Anzahl von Keimen zu reduzieren, erfüllt. Durch mikrobiologische Aktivität wird in geringem Maß der pH und der Sauerstoffgehalt erniedrigt. Alle weiteren charakteristischen Parameter ändern sich nicht oder nur gering.

2.2 CHARAKTERISIERUNG DES ROHWASSERS

In dem Wasserwerk Essen-Burgaltendorf, wo sich die oben beschriebene Versuchsanlage befand, wird Wasser der Ruhr (Entnahme bei Fluß-km 49,9) entsprechend dem Schema in Bild 2.10 aufbereitet.

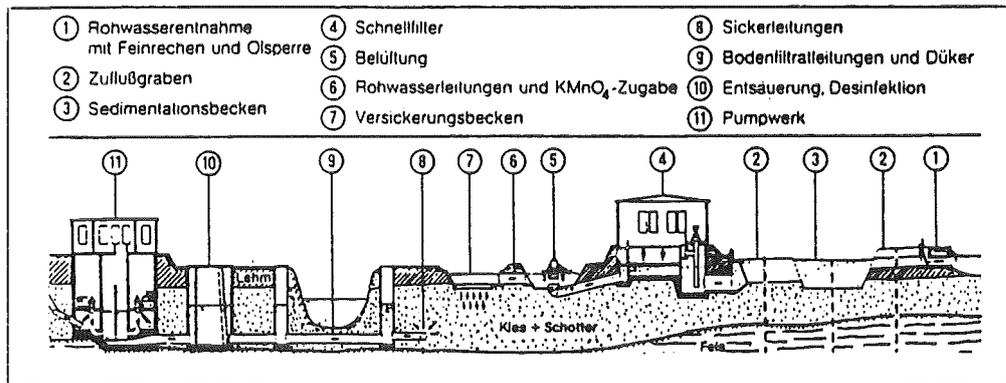


Bild 2.10 Aufbereitungsschema des Wasserwerks Essen der Gelsenwasser AG

Die Aufbereitungsschritte sind Sedimentation, Schnellfiltration, Belüftung, Langsamsandfiltration, nochmalige Belüftung, Entsäuerung und Desinfektion.

Entnahmepunkt für die Versuchsanlage war der Ablauf des Schnellfilters. Dieses Wasser wurde nochmals einer Schnellfiltration unterworfen, somit diente als Rohwasser für die Experimente ein zweifach schnellfiltriertes und zuvor sedimentiertes Ruhrwasser. Seine chemi-

sche Zusammensetzung wird durch Tabelle 2.3 beschrieben. Ein Teil der Analysen wurde von den Mitarbeitern des Labors der Gelsenwasser AG durchgeführt, denen an dieser Stelle gedankt werden soll.

Tabelle 2.3 Analysendaten des Rohwassers im Zeitraum zwischen März 1986 und April 1988 (Einzelwerte siehe Anhang)

Parameter	Einheit	Mittel	σ	Minimum	Maximum	N
T	°C	-	-	0,5	24,5	130
pH	-	7,31	0,17	7,05	8,15	130
Trübung	TE/F	0,25	0,13	0,03	0,70	87
Coliforme	in 100 ml	340	480	4	2900	93
Koloniezahl	in 1 ml	400	470	10	2480	93
Ammonium	mg/l	0,03	0,04	0	0,35	89
Nitrit	mg/l	0,06	0,19	0	1,60	122
SAK, 254	m ⁻¹	4,9	1,1	3,2	7,4	122
SAK, 280	m ⁻¹	3,70	0,83	2,42	5,59	121
SAK, 436	m ⁻¹	0,26	0,09	0,07	0,49	121
AOX	µg/l	19	4	9	26	64
DOC	mg/l	2,0	0,5	1,3	3,3	121
Eisen	mg/l	0,03	0,02	0	0,10	120
Mangan	mg/l	0,01	0,01	0	0,08	121
Sauerstoff	mg/l	5,7	2,7	0,9	10,3	120
Bromid	mg/l	0,44	0,14	0,15	0,90	46
Chlorid	mg/l	55	17	26	92	20

Mittel = arithmetischer Mittelwert

N = Anzahl der Meßwerte

Die Wasseranalysen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Die Anzahl der im Wasser enthaltenen Keime schwankt sehr stark, sowohl die Koloniezahl als auch die Anzahl der coliformen Keime ist

jedoch immer so hoch, daß das Wasser bei keiner Messung Trinkwasserqualität gemäß TrinkwVO /2/ aufwies.

- Der Gehalt an Sauerstoff schwankt ebenfalls sehr stark. Dies wird durch die Wassertemperatur beeinflusst und durch die mikrobiologische Aktivität im Oberflächengewässer, die im Sommer größer ist. Daher liegen die Meßwerte im Sommer niedriger als im Winter
- Es sind organische Wasserinhaltsstoffe anwesend, die Vorläufer für die Bildung halogenorganischer Verbindungen bei der Chlorung sein können. Der DOC beträgt im Mittel 2,0 mg/l. Die spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) liegen bei Wellenlängen von 254 nm und 280 nm im Mittel bei $4,9 \text{ m}^{-1}$ bzw. $3,7 \text{ m}^{-1}$, bei 436 nm bei $0,26 \text{ m}^{-1}$. Die Absorption nimmt mit zunehmender Wellenlänge ab, ein Hinweis auf die Anwesenheit von Huminstoffen.
- Im Mittel enthält das Wasser 19 µg/l AOX, was ein deutlicher Hinweis auf anthropogene Verunreinigungen ist.
- Bezüglich der anorganischen Wasserinhaltsstoffe Ammonium, Eisen und Mangan werden die Grenzwerte der TrinkwVO /2/ jeweils unterschritten, d.h. es liegt Trinkwasserqualität vor. Auch die Trübung liegt weit unterhalb des Grenzwerts von 1,5 TE/F und der pH liegt immer im erlaubten Bereich zwischen 6,5 und 9,5.
- Die Konzentration an Bromid, das für die Bildung bromhaltiger Trihalomethane bei der Chlorung verantwortlich ist, liegt bei durchschnittlich 0,44 mg/l. Das molare Verhältnis von Chloridkonzentration zu Bromidkonzentration beträgt etwa 280, nach Haag et al. /24/ liegt es für Oberflächengewässer bei etwa 450 bis 950 mol/mol. Somit ist in dem hier verwendeten Wasser überdurchschnittlich viel Bromid vorhanden.

2.3 ANALYTISCHE METHODEN

Photometrische Methoden

- Geräte: 1) UV/VIS-Spektrophotometer der Fa. Perkin Elmer Typ 550A
Durchflußküvette aus Quarz
2) Filterphotometer der Fa. Eppendorf
Einwegküvetten

- Wasserstoffperoxid

Die Bestimmung des Wasserstoffperoxids erfolgte nach Eisenberg /25/ durch Zugabe von 0,5 ml Titanylsulfatlösung zu 5 ml der zu untersuchenden Lösung und Messung der Absorption bei 405 nm.

- Chlor

Freies Chlor wurde analytisch bestimmt nach DEV /26/ G4. Die Absorption wurde bei einer Wellenlänge von 510 nm gemessen. Die Bestimmung des gebundenen Chlors und die Differenzierung nach Mono- und Dichloramin erfolgte nach Palin /27/.

- SAK

Die Probe wurde membranfiltriert mit einer Porenweite von 0,45 µm; anschließend wurde ihre Absorption bei den Wellenlängen 254, 280 und 436 nm in einer 5-cm-Küvette gemessen.

- Trübung

Die Messung der Trübung erfolgte nach DEV /26/ C2 bei einem Meßwinkel von 90°.

Gerät: Trübungsmesser der Fa. Dr. Lange LTP 3

- Nitrit

Zu 100 ml der Wasserprobe wurde 1,5 ml Indollösung (0,2g Indol in 250 ml absolutem Ethanol) und 2,5 ml 25%ige Schwefelsäure gegeben und nach 20 Minuten die Absorption bei 530 nm gemessen.

- Eisen und Mangan

Die Bestimmung von Eisen und Mangan erfolgte gemäß DEV /26/ E1 und E2

mit einem Autoanalyser.

Gerät: Autoanalyser 2 der Fa. Technikon

- Ammonium

Zu 25 ml der Wasserprobe wurden jeweils 5 ml Phosphatlösung (20g/l Natriummetaphosphat), Nitroprussidlösung (600 mg/l Dinatriumnitrosopentacyanoferrat(II), 85 g/l Natriumsalicylat) und Natronlauge (12g/l NaOH) gegeben, gut geschüttelt und weitere 5 ml Natriumdichlorcyanuratlösung (1g/l) zugegeben. Nach einer Stunde wurde auf 50 ml aufgefüllt und die Absorption bei 690 nm gemessen.

Halogenide

- Chlorid

Die Bestimmung des Chlorids erfolgte ionenchromatographisch.

Gerät: Ionenchromatograph Lambda-Max Modell 481 der Fa. Waters

- Bromid

Die Bestimmung des Bromids wurde mit einer ionenselektiven Elektrode der Fa. Orion Modell 94-35 vorgenommen. Die Eichung erfolgte mit Lösungen, deren Gehalt an Bromid 100, 10, 1, 0,1 bzw. 0,01 mg/l betrug.

Sauerstoff

Der Gehalt an Sauerstoff wurde nach der Methode von Winkler gemäß DEV /26/ G21 durch Titration bestimmt.

pH

Die pH-Messung erfolgte mit einer Elektrode der Fa. Ingold Typ Equithal bei Raumtemperatur (22°C).

Redoxpotential

Die Messung des Redoxpotentials wurde in einem Durchflußgefäß mit einer Platin-Elektrode der Fa. Ingold Typ 4805/S7 durchgeführt.

Summarische Meßgrößen

- DOC

Die Bestimmung des DOC erfolgte nach Membranfiltration durch 0,45 µm.

Gerät: DOC-Analysator der Fa. Dohrmann DC-80

- AOX

Die AOX-Bestimmung erfolgte nach DEV /26/ H14 durch Adsorption von 100 ml Lösung an 50 mg Aktivkohle.

Gerät: Pyrolyse-Microcoulometer-Apparatur der Fa. LHG

Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe

Die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe wurden nach der Abnahme von 1 l Probe mit 25 ml n-Pentan extrahiert und anschließend gemäß DEV /26/ F4 gaschromatographisch erfaßt. Es konnten folgende Einzelsubstanzen analysiert werden: CHBr_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, C_2HCl_3 , C_2Cl_4 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.

Gerät: Siemens Sichromat 1

Trägergas: N_2 , Split 1:10

Detektor ECD

Heizprogramm: 6 Min. bei 50°C, 7,5°/Min. bis 90°C und 2°/Min. bis 140 °C

Ein typisches Chromatogramm zeigt Bild 2.11.

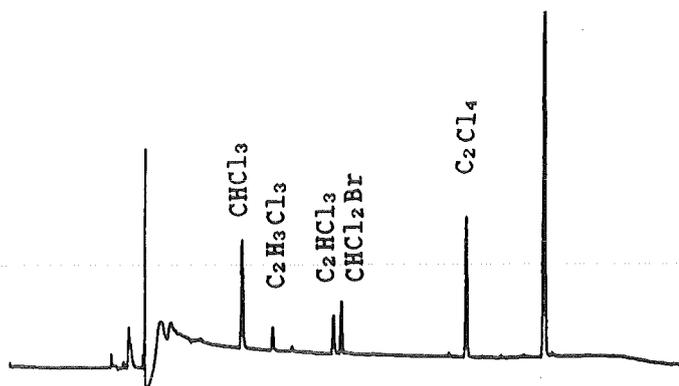


Bild 2.11 Gaschromatogramm des mit ca. 1,2 mg/l Chlor behandelten Rohwassers bei einer Einwirkzeit von 60 Minuten

Bakteriologische Bestimmungen

- Coliforme Keime

Zur Untersuchung auf die coliformen Keime wurde 100 ml Probe steril durch ein 0,45 µm-Membranfilter gesaugt und das Filter anschließend auf Endoagar (Hygiene-Institut, Gelsenkirchen) gelegt und 20 ± 4 Stunden bei 37 ± 1°C bebrütet. Bei den Rohwasserproben wurde nur jeweils 10 ml bzw. 1 ml Probe genommen und das Ergebnis entsprechend multipliziert.

Ausgezählt wurden nur diejenigen Kolonien, die mit bloßem Auge erkennbar waren und deren Farbe dunkelrot mit grünlichem Metallglanz war.

- Koloniezahl

1 ml Wasser (beim Rohwasser 1:10 bzw. 1:100 verdünnt) wurde mit 9 ml verflüssigtem Agar-Gelatine-Nährboden (Hygiene-Institut, Gelsenkirchen) in einer sterilen Petrischale vermischt und nach dem Erstarren 44 ± 4 Stunden bei 20 ± 2°C bebrütet. Dann wurden alle bei 8facher Lupenvergrößerung erkennbaren Kolonien ausgezählt. Die Koloniezahl bei 37°C wurde nicht bestimmt.

Bei den Desinfektionsversuchen wurde in den Probenahmegefäßen Natriumsulfit vorgelegt, um das Wasserstoffperoxid zu reduzieren; bei den Untersuchungen mit Chlor wurde Natriumthiosulfat verwendet.

Zur Untersuchung auf die bakteriologischen Parameter wurde das zu untersuchende Wasser in sterile Glasflaschen gefüllt. Die Proben wurden gekühlt transportiert und noch am gleichen Tag zur Bebrütung angesetzt.

Chemikalien

Das Wasserstoffperoxid wurde von der Firma Peroxid-Chemie, Höllriegelskreuth, bezogen und enthielt als Stabilisatoren nur Phosphate.

Alle weiteren, für die Analysen verwendeten Chemikalien waren von p.a.-Qualität.

3. ÜBERSICHT ÜBER DIE DESINFEKTIONSVERSUCHE MIT WASSERSTOFFPEROXID

Zweck der Desinfektionsversuche war es, die desinfizierende Wirkung von Wasserstoffperoxid an einem belasteten Oberflächenwasser (Ruhrwasser) zu quantifizieren und dies mit den in der Literatur gefundenen Daten, die mit Laborkulturen durchgeführt wurden, zu vergleichen. Die genaue Beschreibung dieser Experimente und deren Ergebnisse befindet sich in Kapitel 7, an dieser Stelle soll nur eine kurze Zusammenfassung der Resultate eingefügt werden.

- Ergebnisse

Die Desinfektionsversuche mit Wasserstoffperoxid wurden mit fünf verschiedenen Konzentrationen zwischen 12 und 230 mg/l H_2O_2 durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die desinfizierende Wirkung mit der Konzentration signifikant zunimmt. Mit 230 mg/l H_2O_2 ergab sich bei der Koloniezahl eine Reduktion um 95% nach 15 Minuten, bei den coliformen Keimen um 86% (siehe Bild 3.1). Nach einer bzw. zwei Stunden waren die bakteriologischen Ergebnisse noch besser, allerdings konnte die Anzahl der coliformen Keime nicht unter 1/100 ml reduziert werden, was gemäß Trinkwasserverordnung /2/ für ein desinfiziertes Wasser erfüllt sein muß. Vergleichende Untersuchungen mit Chlor ergaben, daß dies mit einer Anfangskonzentration von 1,2 mg/l Cl_2 unter den gleichen experimentellen Bedingungen erzielt werden kann. Chemische Untersuchungen ergaben allerdings bei Chlor eine Zunahme des AOX innerhalb einer Stunde um 34 µg/l bereits bei einer Anfangskonzentration an Chlor von 0,3 mg/l. Mit 230 mg/l H_2O_2 tritt nur eine Abnahme des SAK bei 280 nm um $0,08 m^{-1}$ auf. Die Konzentration an Wasserstoffperoxid änderte sich innerhalb einer Stunde nicht signifikant. Dies weist auf eine nur geringe Reaktivität von Wasserstoffperoxid mit organischen Wasserinhaltsstoffen hin.

- Schlußfolgerungen

Unter den gewählten experimentellen Bedingungen hat sich Wasserstoffperoxid als ein Desinfektionsmittel erwiesen, das nur langsam wirkt und im Vergleich zu Chlor hohe Konzentrationen erfordert. Bei der

Trinkwasseraufbereitung müßten für eine Desinfektionszeit von zwei Stunden deutlich mehr als 200 mg/l H₂O₂ eingesetzt werden oder die Einwirkzeit müßte auf mehr als zwei Stunden verlängert werden. Damit kann Wasserstoffperoxid im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung nicht als Ersatz für Chlor angesehen werden, dessen bakterizide Wirkung, wie Bild 3.1 zeigt, der von Wasserstoffperoxid deutlich überlegen ist.

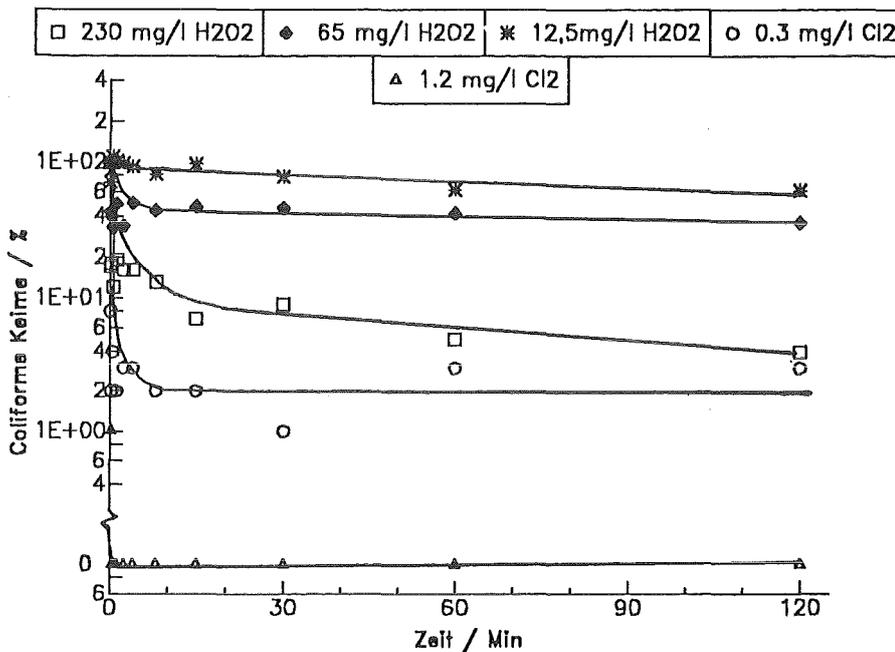


Bild 3.1 Vergleich der desinfizierenden Wirkung von Chlor und Wasserstoffperoxid

Aufgrund dieser Befunde wurde das ursprüngliche Ziel der Arbeit, die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und organischen Wasserinhaltsstoffen zu untersuchen, aufgegeben. Interessanter erschien die Frage, ob sich bei der Verwendung von Chlor die AOX-Bildung auf chemischem Weg unterdrücken oder vermindern läßt. Ausgangspunkt dafür war die Beobachtung, daß eine vollständige Abtötung der coliformen Keime mit einer Anfangskonzentration an Chlor von 1,2 mg/l ca. zwei Minuten dauert. Andererseits ist bekannt, daß Wasserstoffperoxid und Chlor in wässriger Lösung zu Chlorid und Sauerstoff reagieren und daß dies bei einem pH um 7 je nach Konzentration ähnlich schnell verläuft (siehe /28/). Sollte sich also die AOX-Bildung als eine relativ langsame

Reaktion erweisen, was noch zu untersuchen bleibt, so ließe sie sich weitgehend durch eine Reaktion unterdrücken, deren Reaktionsgeschwindigkeit höher ist als die der AOX-Bildung, aber geringer als die der Desinfektion.

Schwerpunkt der nachfolgenden Untersuchungen ist daher zum einen die Frage nach der Auswirkung der Zugabe von Wasserstoffperoxid und Chlor auf die mikrobiologische und chemische Beschaffenheit des Wassers, zum anderen die nach dem zeitlichen Verlauf der Bildung von AOX und Trihalomethanen durch die Einwirkung von Chlor.

4. UNTERSUCHUNGEN ZUR GLEICHZEITIGEN ZUGABE VON WASSERSTOFFPEROXID UND CHLOR

4.1 MIKROBIOZIDE UND CHEMISCHE WIRKUNG

4.1.1 Desinfektionsversuche

- Vorgehensweise

Alle Untersuchungen zur desinfizierenden Wirkung der Kombination von Wasserstoffperoxid und Chlor wurden an der in Kapitel 2 beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt. Die beiden Reaktanden wurden gleichzeitig, d.h. an der gleichen Stelle des Rohrs, zudosiert.

Wie bei den Desinfektionsversuchen wurde die Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid auf 12 mg/l festgelegt, die an Chlor auf 0,3 bis 1,2 mg/l.

- Ergebnisse

Die Dosierung von 0,3 mg/l Chlor und 12 mg/l H_2O_2 bewirkt nach einer Einwirkzeit von 15 Minuten eine Reduktion der coliformen Keime um 90%, der Koloniezahl um 74%. Dies stellt eine deutliche Verbesserung der mikrobioziden Wirkung gegenüber Wasserstoffperoxid dar, das mit der gleichen Konzentration ohne Chlor nur eine geringe Wirkung zeigte (siehe Tabelle 4.1).

Bei gleicher Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid, aber Erhöhung der Chlordosierung auf 0,6 mg/l bzw. 1,2 mg/l liegt die Restkoloniezahl und die Anzahl der Coliformen jeweils noch niedriger, d.h. die Wirkung verbessert sich mit der Höhe des Chlorzusatzes.

Bei Anfangskonzentrationen von 12 mg/l H_2O_2 und 1,2 mg/l Chlor liegt die Koloniezahl schon nach 10 Sekunden unter 10/ml, allerdings lag die Anzahl der coliformen Keime zwischen 0 und 5 in 100 ml. Bei den niedrigeren Chlordosierungen lag die Koloniezahl nicht immer unter 20/ml und die Anzahl der coliformen Keime in 100 ml zwischen 0 und 40.

Zusammenfassend wird aus Tabelle 4.1 folgendes ersichtlich:

- Je höher die Chlordosierung ist, desto länger ist freies Chlor vorhanden (siehe letzte Spalte)

- Bei gleicher Dosierung von Wasserstoffperoxid verbessern sich die mikrobiologischen Resultate durch Erhöhung der Chlordosierung
- Die coliformen Keime werden prozentual stärker vermindert als die Koloniezahl, was auch bei den Desinfektionsversuchen mit Chlor der Fall war; bei den Untersuchungen mit Wasserstoffperoxid alleine bzw. in Kombination mit Silber oder Eisen(II) wurde das Gegenteil beobachtet.
- Die Kombination von 12 mg/l H₂O₂ mit 1,2 mg/l Chlor bewirkt eine geringere Keimreduktion als 1,2 mg/l Chlor alleine.

Tabelle 4.1 Desinfizierende Wirkung der Kombination von Wasserstoffperoxid und Chlor nach einer Einwirkzeit von 15 Minuten

[H ₂ O ₂] ^o mg/l	[Cl ₂] ^o mg/l	Restkoloniezahl %	Restcoliforme %	[Cl ₂] ≤ 0,05 mg/l bei
12	0,3	26	10	< 10 s
12	0,6	18	2	< 18 s
12	1,2	12	< 0,5	< 36 s
-	1,2	6	0	> 2 Std.
12	-	83	94	-

4.1.2 Bildung halogenorganischer Verbindungen

- Vorgehensweise

Aus der Vielzahl der möglichen halogenierten Reaktionsprodukte, die bei der Reaktion von Chlor mit organischen Wasserinhaltsstoffen entstehen, wurden zum einen einige Haloforme herausgegriffen, die in analytisch mittels Gaschromatographie gut erfassbaren Konzentrationen entstehen (Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform), und zum anderen wurde als Summenparameter der AOX herangezogen, der zwar über die Einzelsubstanzen keine Aussage zuläßt, aber ein Maß

für die insgesamt entstehenden Halogenverbindungen darstellt. Die Probe für die chemischen Untersuchungen wurde jeweils nach einer Stunde genommen, um die Vergleichbarkeit mit anderen Untersuchungen zu gewährleisten.

- Ergebnisse

Die gemittelten Ergebnisse der zu den in 4.1.1 beschriebenen Desinfektionsversuchen parallel durchgeführten chemischen Analysen zeigt Tabelle 4.2.

Bei der Kombination von 12 mg/l H₂O₂ und 0,3 mg/l Chlor entstehen 0,2 µg/l Chloroform und 11 µg/l AOX, andere Haloforme waren nicht nachweisbar. Durch weitere Erhöhung der Chlordosierung nahm die Chloroformkonzentration stark zu, der AOX hingegen wenig.

Mit Chlor allein entstehen wesentlich höhere Konzentrationen an Haloformen und AOX.

Tabelle 4.2 Bildung halogenorganischer Verbindungen durch die Einwirkung von Wasserstoffperoxid und Chlor (t=60 Min.)

[H ₂ O ₂] ^o mg/l	[Cl ₂] ^o mg/l	[CHCl ₃] µg/l	[CHBrCl ₂] µg/l	[CHBr ₂ Cl] µg/l	[CHBr ₃] µg/l	[AOX] µg/l
12	0,3	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	11
12	0,6	0,4	0,1	<0,1	<0,1	12
12	1,2	0,6	0,1	<0,1	<0,1	14
-	1,2	5,0	3,7	2,4	0,4	70

Die Untersuchungen zeigen, daß durch die gleichzeitige Zugabe von Wasserstoffperoxid und Chlor die Bildung organischer Halogenverbindungen nicht ganz unterdrückt wurde, obwohl freies Chlor weniger als eine Minute vorhanden war. Die Bildungsreaktionen des AOX und der Trihalomethane sind somit unter den hier vorliegenden experimentellen

Verhältnissen nur geringfügig langsamer als die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Chlor.

4.1.3 Resumé

Durch die gleichzeitige Dosierung von Chlor ergibt sich bei gleichbleibender Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid eine Verbesserung der desinfizierenden Wirkung. Dies geht einher mit einer erheblich verminderten Bildung halogenorganischer Verbindungen im Vergleich zu Chlor alleine. Mit 1,2 mg/l Chlor und 12 mg/l H_2O_2 ist die Reduktion der Koloniezahl und der coliformen Keime nach 15 Minuten größer als bei der Anwendung von nur Wasserstoffperoxid, und der AOX beträgt nach 60 Minuten nur ein Fünftel dessen, was durch Chlor ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid gebildet wurde.

Dieser Ansatz scheint erfolgversprechend, allerdings muß noch geprüft werden, wie die mikrobiologischen Resultate verbessert werden können, da bei den bisherigen Untersuchungen keine vollständige Abtötung der coliformen Keime gelang. Eine weitere Erhöhung der Chlorkonzentration bewirkt vermutlich eine Verbesserung der desinfizierenden Wirkung, gleichzeitig aber auch höhere Konzentrationen an Halogenkohlenwasserstoffen. Um einen genaueren Aufschluß darüber zu erhalten, welchen Einfluß die Anfangskonzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, wurde zunächst die Kinetik dieser Reaktion näher untersucht.

4.2 DIE KINETIK DER REAKTION ZWISCHEN WASSERSTOFFPEROXID UND CHLOR

4.2.1 Literaturübersicht

Schon im Jahre 1879 stellte Schöne /29/ fest, daß die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Chlor in wässriger Lösung stöchiometrisch gemäß folgender Reaktionsgleichung abläuft:



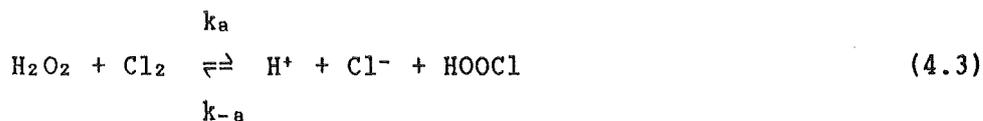
Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark pH-abhängig. Es können drei verschiedene Reaktionswege unterschieden werden:

- Stark saures Milieu

Connick /30/ formulierte folgendes Geschwindigkeitsgesetz für den pH-Bereich < 2,5:

$$-\frac{d [\text{H}_2\text{O}_2]}{d t} = \frac{k_c \cdot k_a \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}{k_{-a} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] + k_c} \quad (4.2),$$

basierend auf dem folgenden, von Bray vorgeschlagenen Mechanismus:



Bei einem pH um Null vereinfacht sich Gl.(4.2) zu:

$$-\frac{d [\text{H}_2\text{O}_2]}{d t} = k_1 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (4.5)$$

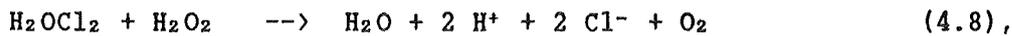
Dieses Geschwindigkeitsgesetz (Gl. 4.5) wurde schon 1925 von Livingston /31/ vorgeschlagen und von Makower und Bray /32/ experimentell bestätigt. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist der Zerfall der postulierten Spezies HOOC1. Bei einem pH um 2 ist die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Chlor (Gl. 4.3) geschwindigkeitsbestimmend, somit vereinfacht sich Gl. 4.2 zu

$$\begin{aligned} -\frac{d [\text{H}_2\text{O}_2]}{d t} &= k_a \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Cl}_2] \quad (4.6) \\ &= k_4 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{HOCl}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

Connick berechnete k_4 zu $3,1 \cdot 10^7$ l/mol·min bei 25°C, die Aktivierungsenergie zu 4,5 kcal/mol, jeweils für Ionenstärke $\mu = 0$.

- Schwach saures Milieu

Für pH- Werte zwischen 2,5 und 4,0 konnte Connick kein Geschwindigkeitsgesetz formulieren, er stellte jedoch fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit höher ist als für das k_4 -Gesetz. Held et al. /33/ bestätigten dies und führten aus, daß in diesem pH-Bereich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung der Spezies H_2OCl_2 einschließt:

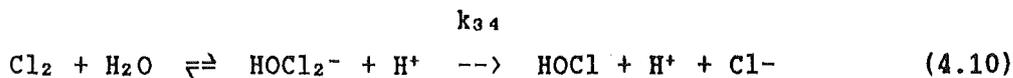


Dies führt zu folgendem Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d [\text{O}_2]}{d t} = k_D \cdot [\text{HOCl}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad (4.9)$$

$$\text{mit } k_D = 3,5 \cdot 10^4 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s} \text{ bei } 25^\circ\text{C}, \mu = 0,001 \text{ mol/l}$$

Ein Zeitgesetz dieser Art gilt auch bei anderen Oxidationsreaktionen des Chlors, z.B. bei der Oxidation des Dimethylfurans. Die Annahme von Held deckt sich auch mit dem von Eigen und Kustin /34/ vorgeschlagenen Mechanismus der Hydrolyse von Chlor:



$$\text{mit } k_{34} = 2 \cdot 10^4 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s} \approx k_D$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_{34} liegt in der gleichen Größenordnung wie die von Held gefundene Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation des Wasserstoffperoxids durch Chlor.

- Neutrales bis alkalisches Milieu

Für $\text{pH} > 4$ fanden Held et al. /33/ für die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoffperoxid folgenden kinetischen Ausdruck:

$$-\frac{d [\text{H}_2\text{O}_2]}{d t} = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{HOCl}] \quad (4.11),$$

wobei für die Geschwindigkeitskonstante folgende pH-Abhängigkeit gilt:

$$k_2 = \frac{k_b}{(1 + K_1/[H^+]) \cdot (1 + [H^+]/K_2)} \quad (4.12).$$

mit K_1 = Säurekonstante von HOCl
 K_2 = Säurekonstante von H₂O₂

Für pH-Werte < 6 vereinfacht sich Gl. (4.12) zu dem von Connick /30/ vorgeschlagenen Ausdruck

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_3 \frac{[H_2O_2] \cdot [HOCl]}{[H^+]} \quad (4.13).$$

Für k_D geben Held et al. bei 25°C einen Wert von $4,4 \cdot 10^7$ l/mol·s an. Bei pH 6 entspricht dies einem Wert für k_3 von $9,7 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹, Connick gibt k_3 mit $9,5 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ an. Die Aktivierungsenergie bestimmte Connick zu 48,5 kJ/mol. Aus den Daten von Held bei pH 9,2 läßt sich eine Aktivierungsenergie von 37,5 kJ/mol ableiten. Es gilt dann für die Temperaturabhängigkeit von k_b (eigene Berechnung):

$$\ln k_b = 32,6 - 37500/RT \quad (4.14).$$

Bezüglich der Ionenstärke konnte Held zwischen 10^{-1} und 10^{-4} mol/l keinen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante feststellen.

Die reaktiven Spezies sind, so Held, das HO₂⁻ und die undissoziierte hypochlorige Säure; es gilt somit folgender Reaktionsweg:



Für den genannten pH-Bereich konnte Held nachweisen, daß der entstehende Sauerstoff zu 100% zunächst in seiner angeregten Form als Singulett-Sauerstoff entsteht, bei dem sich die zwei ungepaarten 2π* - Elektronen in ihrem Spin unterscheiden.

4.2.2 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit

Bei den im vorigen Kapitel beschriebenen Versuchen mit Wasserstoffperoxid und Chlor lag der pH jeweils bei etwa 7,1 bis 7,3. In diesem

Bereich kann die Kinetik mit dem in Gl. 4.11 genannten Geschwindigkeitsausdruck beschrieben werden. Die Integration ergibt:

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2](t)}{[\text{HOCl}](t)} = \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^\circ}{[\text{HOCl}]^\circ} + ([\text{H}_2\text{O}_2]^\circ - [\text{HOCl}]^\circ) \cdot k_2 \cdot t \quad (4.16)$$

Die Geschwindigkeitskonstante berechnet sich mit $K_1 = 2,9 \cdot 10^{-8}$ mol/l nach Morris /35/ und $K_2 = 2,4 \cdot 10^{-12}$ mol/l nach /36/ bei einem pH von 7,2 und einer Temperatur von 25°C zu $k_2 = 1146$ l/mol·s.

Damit kann für eine bestimmte Zeit t das Konzentrationsverhältnis der beiden Stoffe berechnet werden und daraus die gemäß der Stöchiometrie umgesetzte Stoffmenge. Die Berechnung wurde mit dem Programm "Held" (siehe Anhang) vorgenommen und ergab, daß bei allen drei Meßreihen (12 mg/l H_2O_2 + 0,3, 0,6 bzw. 1,2 mg/l Chlor) nach 10 Sekunden das Chlor zu jeweils 98% umgesetzt ist. Die Zeit, bis nur noch 10^{-7} mol/l Chlor entsprechend ca. 0,01 mg/l vorliegen, beträgt jeweils 10, 12 bzw. 14 Sekunden.

Die experimentellen Daten in Tabelle 4.1 zeigen zwar eine etwas langsamere Reaktion, die mit der z.T. niedrigeren Temperatur zu erklären ist, aber die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit stimmt überein. Welche Faktoren diese Differenz außerdem bewirken, darauf soll später eingegangen werden.

- Schlußfolgerungen für die weiteren Desinfektionsversuche

Die Untersuchungen in Kapitel 4.1 haben gezeigt, daß sich die mikrobiologischen Resultate bei der simultanen Zugabe von Wasserstoffperoxid und Chlor durch die Erhöhung der Anfangskonzentration an Chlor verbessern. Gleichzeitig verringert sich die Differenz zwischen der Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid und Chlor, was, wie Gl. (4.16) zeigt, zu einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit und damit zu einer längeren Einwirkzeit des Chlors führt. Falls diese maßgeblich für die mikrobiologischen Ergebnisse ist, müßte eine weitere Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu einer Verbesserung der desinfizierenden Wirkung führen.

Da in dem hier vorliegenden pH-Bereich die Reaktion jeweils erster Ordnung bezüglich den Konzentrationen beider Komponenten ist, läßt

sich dies auch durch die Erniedrigung der Konzentration an Wasserstoffperoxid bei gleichbleibender Chlorkonzentration erreichen. Die Berechnung ergibt, daß es bei einer Dosierung von beispielsweise 6 bzw. 3 mg/l H₂O₂ und 1,2 mg/l Chlor 28 bzw. 62 Sekunden dauert, bis die Chlorkonzentration nur noch 10⁻⁷ mol/l beträgt. Mit 1,5 mg/l H₂O₂ dauert es sogar 150 Sekunden, was eine Verlängerung der Reaktionszeit um mindestens den Faktor 10 bedeutet.

4.3 WEITERE UNTERSUCHUNGEN ZUR DESINFEKTION MIT WASSERSTOFFPEROXID UND CHLOR

4.3.1 Desinfektionsversuche

Wie Tabelle 4.3 zeigt, bewirkt eine Erniedrigung der Konzentration an Wasserstoffperoxid auf 6 mg/l in Verbindung mit 1,2 mg/l Chlor eine Reduktion der Koloniezahl auf Werte < 20/ml. Dieses Ergebnis lag auch mit 3 mg/l H₂O₂ und 1,5 mg/l H₂O₂ vor. Die Restkoloniezahl nimmt mit fallender Wasserstoffperoxidkonzentration ab.

Tabelle 4.3 Desinfektionsversuche mit Wasserstoffperoxid und Chlor II (Einwirkzeit von 15 Minuten)

[H ₂ O ₂] ^o mg/l	[Cl ₂] ^o mg/l	Restkoloniezahl %	Restcoliforme %	[Cl ₂] ≤ 0,05 mg/l bei
12	1,2	12	< 0,5	< 36 s
6	1,2	4	0	< 70 s
3	1,2	3	< 0,5	< 140 s
1,5	1,2	2	0	< 4 Min.
1,5	2,4	6	< 0,5	< 8 Min.
-	1,2	6	0	> 2 Std.
12	-	83	94	-

Die Zahl der coliformen Keime wurde bei allen Versuchen um mehr als 99,5% reduziert. Absolut schwanken die Befunde in 100 ml Probe zwischen 0 und 4, nach 60 und 120 Minuten waren bei allen Messungen mit 1,5 mg/l H₂O₂ und 1,2 bzw. 2,4 mg/l Chlor keine Coliformen in 100 ml mehr nachweisbar.

Bei diesen Versuchen wurde mit 1,2 mg/l Cl₂ und 6 mg/l H₂O₂ eine etwa gleich große Reduktion der Koloniezahl erzielt wie mit Chlor allein. Für eine vollständige Abtötung der coliformen Keime darf jedoch bei 1,2 mg/l Cl₂ die Konzentration an Wasserstoffperoxid nicht mehr als 1,5 mg/l betragen. Eine Erhöhung der Chlorkonzentration auf 2,4 mg/l bewirkt dabei keine Verbesserung der mikrobiologischen Wirkung mehr. Bei allen Versuchen lag Wasserstoffperoxid im stöchiometrischen Überschuß vor.

4.3.2 Bildung halogenorganischer Verbindungen

Die Konzentrationen an AOX und Trihalomethanen bei Anfangskonzentrationen an Chlor von 1,2 mg/l und Wasserstoffperoxid von 6 bis 1,5 mg/l sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt.

Tabelle 4.4 Bildung halogenorganischer Verbindungen durch die Einwirkung von Wasserstoffperoxid und Chlor II (t=60 Min.)

[H ₂ O ₂] ^o mg/l	[Cl ₂] ^o mg/l	[CHCl ₃] µg/l	[CHBrCl ₂] µg/l	[CHBr ₂ Cl] µg/l	[CHBr ₃] µg/l	[AOX] µg/l
12	1,2	0,6	0,1	<0,1	<0,1	14
6	1,2	0,6	0,2	<0,1	<0,1	15
3	1,2	0,7	0,2	<0,1	<0,1	16
1,5	1,2	1,5	0,5	0,1	<0,1	18
1,5	2,4	2,2	0,8	0,3	<0,1	31
-	1,2	5,0	3,7	2,4	0,4	70

Der AOX nimmt bei Erniedrigung der Wasserstoffperoxiddosierung geringfügig zu. Die Konzentration an Chloroform ist bei 6 mg/l und 3 mg/l H₂O₂ nahezu gleich, ebenso die an Bromdichlormethan. Mit 1,5 mg/l H₂O₂ ist dagegen die Konzentration der beiden Haloforme fast doppelt so groß, auch Dibromchlormethan ist nun nachweisbar.

Durch weitere Erhöhung der Anfangskonzentration an Chlor auf 2,4 mg/l nimmt mit 1,5 mg/l H₂O₂ die Konzentration der drei Haloforme um etwa 50% zu, der AOX sogar um mehr als 70% von 18 µg/l auf 31 µg/l. Bromoform war bei keinem dieser Versuche nachzuweisen.

Damit sind die Konzentrationen an AOX und Trihalomethanen wesentlich niedriger als bei der Dosierung von Chlor allein.

4.4 DISKUSSION

- Resumé

Bei gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoffperoxid und Chlor zu dem bei den Experimenten verwendeten Ruhrwasser sind mindestens drei Reaktionswege zu beachten:

1) Die Reaktion von Chlor mit Wasserstoffperoxid

Chlor reagiert mit Wasserstoffperoxid nach der in Kapitel 4.2 beschriebenen Kinetik zu Sauerstoff und Chlorid. Die Reaktion ist so schnell, daß beispielsweise mit 12 mg/l H₂O₂ und 0,3 bis 1,2 mg/l Chlor (siehe Kapitel 4.1) die Reaktion bei einem pH von 7,1 bis 7,3 schon nach weniger als einer Minute abgeschlossen war.

2) Die Abtötung von Mikroorganismen durch Chlor

Diese Reaktion ist bei pH < 7,5 ebenfalls schnell, beruht sie doch auf der Diffusion der hypochlorigen Säure HOCl durch die Zellmembran des Bakteriums und anschließender Oxidation von für den Stoffwechsel wichtigen Substanzen /37,38/.

3) Die Reaktion von Chlor mit organischen Wasserinhaltsstoffen

Chlor reagiert mit organischen Wasserinhaltsstoffen zu einer Vielzahl von organischen Halogenverbindungen, die mit dem Parameter AOX und durch Messung der Trihalomethane erfaßt wurden. Auch diese Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich mit der der ersten Reaktion vergleichen; so

entstehen mit Anfangskonzentrationen an Chlor von 0,3 mg/l und Wasserstoffperoxid von 12 mg/l in der gesamten Reaktionszeit von weniger als 60 Sekunden 11 µg/l AOX und 0,2 µg/l CHCl_3 .

Einen großen Einfluß auf den Anteil der drei Reaktionen haben die Anfangskonzentrationen an Chlor und Wasserstoffperoxid. So zeigt sich, daß mit zunehmender Chlorkonzentration und abnehmender Wasserstoffperoxidkonzentration die desinfizierende Wirkung zunimmt, allerdings bedingt dies auch eine Zunahme der halogenorganischen Stoffe. Das Optimum, d.h. vollständige Desinfektion und gleichzeitig geringe Bildung von halogenorganischen Verbindungen, liegt für das untersuchte Ruhrwasser bei einer Dosierung von 1,2 mg/l Chlor und 1,5 mg/l H_2O_2 . Die Zunahme des AOX lag bei 18 µg/l, die des Chloroforms bei 1,5 µg/l und des Bromdichlormethans bei 0,5 µg/l. Bromoform war mittels GC/ECD nicht nachzuweisen. Die Desinfektion mit Chlor ohne Zusätze erforderte ebenfalls eine Konzentration von 1,2 mg/l Chlor und bewirkte damit nach einer Stunde etwa die dreifache Konzentration an Chloroform und AOX und eine noch stärkere Zunahme bei den bromhaltigen Haloformen. Der Vergleich bezieht sich auf die Probenahme nach einer Stunde, wobei die Bildung halogenorganischer Verbindungen mit 1,2 mg/l Chlor mit dieser Einwirkzeit noch nicht vollständig abgeschlossen war, da selbst nach zwei Stunden noch freies Chlor vorhanden war.

Diese positive Auswirkung der simultanen Dosierung von Wasserstoffperoxid und Chlor ist nur zu erwarten, wenn ersteres im stöchiometrischen Überschuß vorliegt.

Bei anderen Wässern sind vermutlich die optimalen Konzentrationen an Wasserstoffperoxid und Chlor anders, da außer deren Anfangskonzentration auch der pH-Wert, die Art und Menge von organischen Wasserinhaltsstoffen, die Anzahl der im Wasser enthaltenen Keime und die Konzentration an Ammonium und Bromid die mikrobiozide Wirkung und die Haloformbildung beeinflussen.

Zur Quantifizierung des Einflusses dieser Parameter und um eine allgemein gültige Aussage über die optimalen Konzentrationen an Wasserstoffperoxid und Chlor treffen zu können, muß der zeitliche Verlauf der AOX- und THM-Bildung näher untersucht werden. Danach sollen die hier ablaufenden Reaktionen in einem mathematischen Modell aufgearbeitet werden.

- Vergleich mit der Literatur

Der Versuch, durch die Kombination von Wasserstoffperoxid und Chlor eine Reduktion der Haloformbildung zu bewirken, wurde schon mehrmals unternommen, jedoch sukzessive durch Behandlung mit Wasserstoffperoxid zur Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe und anschließender Desinfektion mit Chlor. So schreibt Pilon, der Wasserstoffperoxid zur Aufbereitung von phenolhaltigen Abwässern vor der Flockung und Chlorung vorschlägt /39/:

"Chlorine appears to me like an old friend who needs help, and hydrogen peroxide looks like another old friend who never had the chance to prove its power. Power of hydrogen peroxide could be the one chlorine needs to be as effective as it was few years ago."

Eine Reduktion der Haloformbildung erhielt Greenberg /40/ durch Vorbehandlung des Wassers während einer Stunde mit 43 mg/l H_2O_2 und vorangegangener Flockung. Voss et al. /41/ stellten durch Oxidation mit 5 mg/l H_2O_2 über 22 Stunden bei der anschließenden Chlorung (nach Entfernen des überschüssigen Wasserstoffperoxids) keine Haloformbildung mehr fest.

Bakteriologische Untersuchungen führte Jessen /42/ im Saunatauchbecken durch, allerdings erzielte er mit 136 mg/l H_2O_2 und 0,5 bis 1 mg/l Chlor keine befriedigenden Ergebnisse. Gardiner et al. /43/ dosierten Wasserstoffperoxid und Chlor nacheinander. Eine Anwendung von 6 mg/l H_2O_2 und anschließend 6 mg/l Chlor bewirkte in Themsewasser keine ausreichende Desinfektion, die umgekehrte Verfahrensweise zwar eine vollständige Abtötung von E. coli, jedoch keine signifikante Reduktion der Haloformbildung.

Eine Behandlung mit Wasserstoffperoxid zur Entfernung der Haloform-Precursoren scheint damit erfolgversprechend, allerdings erfordert dies eine lange Einwirkzeit und würde bei der anschließenden Desinfektion mit Chlor bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von ca. 20 mg/l einen Chlorzusatz von mehr als 40 mg/l erfordern, um das verbleibende Wasserstoffperoxid zu entfernen.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der simultanen Dosierung von Chlor und Wasserstoffperoxid eine ausreichende Desinfektion und eine relativ geringe Bildung halogenorganischer Verbindungen erreicht werden kann. Da bei Jessen eine sehr große Differenz der Anfangskonzentrationen vorlag, war die Reaktion, so zeigen die Reak-

tionskinetik und die Ergebnisse dieses Kapitels, zu schnell, um eine ausreichende Desinfektionswirkung feststellen zu können.

- Zum Mechanismus der Desinfektion

Bei der Desinfektion durch gleichzeitige Zugabe von Wasserstoffperoxid und Chlor liegen vermutlich zwei Spezies vor, die eine Desinfektion bewirken können, die hypochlorige Säure HOCl und der Singulett-Sauerstoff 1O_2 .

Bei dem vorliegenden pH zwischen 7 und 8 liegen zwischen 70% und 20% des gesamten Chlors als HOCl vor, der Rest als OCl^- . Die bei der Desinfektion wirksame Spezies ist nach Hoehn /37/ und Sletten /38/ die hypochlorige Säure, da nur diese als kleines und ungeladenes Molekül durch die Zellmembran diffundieren kann und dort nach Green und Stumpf /44/ durch die Reaktion mit dem Enzym Dehydrogenase den Tod des Mikroorganismus bewirkt.

Bei der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Chlor entsteht nach Held et al. /33/ in 100%iger Ausbeute Singulett-Sauerstoff, der nach Adam /45/ ebenfalls desinfizierend wirkt. Da nach Untersuchungen von Cahill und Taube /46/ bei dieser Reaktion die Peroxogruppe des Wasserstoffperoxids erhalten bleibt, muß aufgrund der Spinerhaltung zunächst 1O_2 entstehen, der mit einer Lebensdauer von ca. 10^{-9} Sekunden (siehe /45/) in den Triplett-Sauerstoff übergeht.

Da zum einen die Desinfektion mit Chlor in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid bei gleicher Dosierung nicht schneller war als ohne und zum anderen die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs gering ist, sollte jedoch das HOCl eine größere Bedeutung bei der Desinfektion haben.

Da das Wasserstoffperoxid in dem hier betrachteten Zeitraum von 15 Minuten bei einer Konzentration von 12 mg/l nahezu keine desinfizierende Wirkung zeigte, liegt der Schluß nahe, daß die mikrobiologischen Ergebnisse nur von der Anwesenheit des HOCl und eventuell des Singulett-Sauerstoffs beeinflußt wurden.

5. UNTERSUCHUNGEN ZUM ZEITLICHEN VERLAUF DER REAKTION VON CHLOR MIT WASSERINHALTSSTOFFEN

5.1 VORBEMERKUNGEN

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß durch gleichzeitige Zugabe von Chlor und Wasserstoffperoxid das für die Versuche verwendete Oberflächenwasser gemäß den Vorgaben der Trinkwasserverordnung ausreichend desinfiziert werden kann und die Bildung von AOX und Chloroform gegenüber der Anwendung von Chlor alleine vermindert wird. Die Ergebnisse ließen jedoch vermuten, daß deren Bildung ähnlich schnell ist wie die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Chlor. Zur näheren Untersuchung dieses Sachverhalts wurden daher Versuche zum zeitlichen Ablauf der Reaktion von Chlor mit Wasserinhaltsstoffen durchgeführt. Hierbei wurde die Entstehung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe untersucht, ebenso die Bildung des AOX als ein Maß für die insgesamt gebildeten halogenorganischen Verbindungen. Parallel dazu wurde die Chlorzehrung, die den Ablauf aller Reaktionen anzeigt, und das gebundene Chlor, das die Konzentration der durch Reaktion von Ammonium mit Chlor gebildeten Chloramine angibt, gemessen. In Anlehnung an die Desinfektionsversuche wurden Anfangskonzentrationen an Chlor von ca. 0,3 mg/l, 0,6 mg/l, 1,2 mg/l bzw. 2,4 mg/l gewählt.

Seit 1977 Rook /3/ und Bellar, Lichtenberg /4/ die Entstehung von Chloroform durch die Einwirkung von Chlor bei der Trinkwasseraufbereitung nachgewiesen haben, wurden zahlreiche Untersuchungen zu diesem Themenkomplex durchgeführt und die Ergebnisse veröffentlicht. Es wird daher nur die Literatur zitiert, der eine ähnliche Fragestellung wie dieser Arbeit zugrunde liegt.

5.2 Versuche mit Chlor

5.2.1 Chlorzehrung

Die Chlorzehrung wird ermittelt durch die Bestimmung der Konzentration an sogenanntem "freien" Chlor, d.h. die Summe aus Cl_2 , HOCl und OCl^- . Der zeitliche Verlauf der Chlorkonzentration bei verschiedenen Chlordosierungen ist in Bild 5.1 dargestellt.

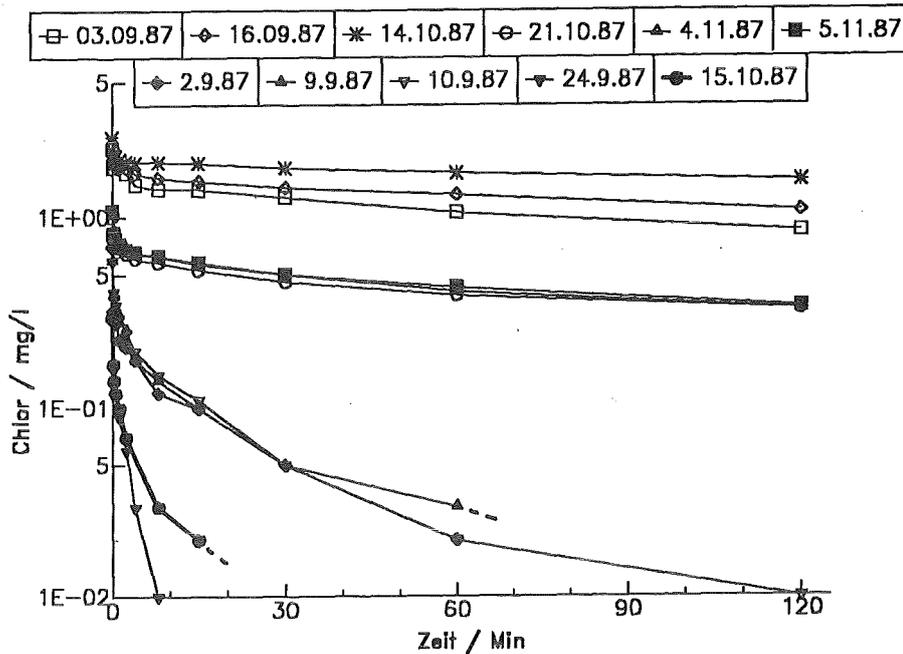


Bild 5.1 Verlauf der Konzentration an freiem Chlor bei verschiedenen Anfangskonzentrationen

Bei der Betrachtung der Chlorzehrungskurven fällt auf, daß bereits bei der ersten Probenahmestelle, d.h. in den ersten 10 Sekunden die Chlorkonzentration stark abgenommen hatte. Bernhardt und Hoyer /47/ bezeichneten diesen Effekt als Spontanzehrung, da sie diese "nicht messend verfolgen" konnten. Dieser Begriff soll hier für die Chlorzehrung bis zum ersten Meßpunkt bei 10 Sekunden übernommen werden.

Wie Tabelle 5.1 zeigt, beträgt diese Spontanzehrung zwischen 1,8 und 6,5 $\mu\text{mol/l}$ und hat damit einen Anteil an der gesamten Chlorzehrung (nach zwei Stunden) von 30% bis 45%.

Der Kurvenverlauf ist bei den einzelnen Meßreihen recht unterschiedlich. Bei einer Chlordosierung von 0,3 mg/l war die Chlorkonzentration nach 15 Minuten bereits an der Nachweisgrenze; nach 30 Minuten war kein freies Chlor mehr nachweisbar, bei 0,6 mg/l nach 120 Minuten. Bei den höheren Chlordosierungen ist der Kurvenverlauf flacher; hier war nach zwei Stunden noch freies Chlor vorhanden.

Ein Vergleich der Meßreihen zeigt sowohl für die Spontanzehrung als auch für die Zehrung zwischen 15 und 120 Minuten eine Zunahme mit der Chlordosierung, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Chlordosierung ab.

Besonders bei den Meßserien 1 und 4 wird deutlich, daß eine geringere Temperatur eine geringere Spontanzehrung und eine insgesamt langsamere Abnahme der Chlorkonzentration bewirkt.

Bei halblogarithmischer Auftragung ergibt sich für keinen Zeitabschnitt eine Gerade. Damit läßt sich die Chlorzehrung im Gegensatz zu den Befunden von Bernhardt /47/ unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen nicht als eine Reaktion erster Ordnung beschreiben.

Tabelle 5.1 Chlorzehrung und Bildung von gebundenem Chlor

Datum	[Cl ₂] ^o 10 ⁻⁶ m.	[NH ₄] ^o 10 ⁻⁶ m.	T °C	Δ [Cl ₂]		[Cl ₂] _{geb.}	
				t=10s 10 ⁻⁶ m.	15-120Min.	t=10s 10 ⁻⁶ m.	max.
24.09.87	4,2	0,6	18,5	2,0	0	0,6	1,1
15.10.87	4,2	0,6	12,0	1,8	0	0,3	1,1
02.09.87	9,9	0,6	18,0	5,2	1,4	0,7	1,5
09.09.87	8,5	0,6	18,5	2,8	1,4	0,6	1,5
10.09.87	8,5	1,1	18,0	2,7	2,0	0,4	1,8
21.10.87	14,2	0,6	12,0	3,1	2,8	0,4	1,5
04.11.87	15,2	0,6	11,0	3,2	3,4	0,4	2,0
05.11.87	15,2	0,6	10,5	3,5	3,4	0,4	2,1
03.09.87	32,1	0,6	19,0	6,5	7,7	0,7	2,8
16.09.87	34,5	0	17,5	6,5	6,6	0,1	3,0
14.10.87	36,9	2,2	11,0	5,5	5,2	0,7	2,1

5.2.2 Bildung von gebundenem Chlor

Das sogenannte gebundene Chlor, das nach DEV /26/ bestimmt wurde, erfaßt alle Stoffe, die KJ zu Jod oxidieren können und nicht direkt mit dem Reagens eine Farbreaktion eingehen, wozu Jod, Brom und Chlor

in der Lage sind. Unter Trinkwasserbedingungen besteht das gebundene Chlor überwiegend aus Chloraminen.

Bei allen vier in 5.2.1 besprochenen Meßreihen wurde auch das gebundene Chlor bestimmt. Der zeitliche Verlauf wird in Abschnitt 5.3 für höhere Ammoniumkonzentrationen näher beschrieben. Wegen des geringen Ammoniumgehalts des Ruhrwassers war auch die Konzentration an gebundenem Chlor recht gering; daher sind in Tabelle 5.1 nur die nach zehn Sekunden und die maximal gefundenen Konzentrationen angegeben.

Die experimentellen Daten nach zehn Sekunden zeigen, daß die Reaktion von Chlor mit Ammonium fast vollständig abgelaufen ist. Da die Konzentration an gebundenem Chlor bei den geringen Ammoniumgehalten nahezu gleich groß ist wie die Anfangskonzentration an Ammonium, entspricht dies der Bildung von Monochloramin NH_2Cl . An der Spontanzehung hat diese jedoch nur einen Anteil von 11% bis 21%, d.h. es sind noch weitere Reaktionen an der Spontanzehung beteiligt.

Die höchste Konzentration an gebundenem Chlor beträgt meist das zwei- bis dreifache der anfänglichen Ammoniumkonzentration. Dies deutet daraufhin, daß Dichloramin gebildet wird, eventuell auch Trichloramin oder organische Chloramine, die nach Palin /48/ bei dieser Bestimmungsmethode ebenfalls erfaßt werden.

5.2.3 Bildung von AOX

Bis zu einer Reaktionszeit von einer Minute zeigte sich bei allen vier Meßreihen ein zunächst steiler Anstieg der AOX-Konzentration; danach nimmt sie in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration langsam weiter zu (siehe Bild 5.2).

Bei den AOX-Bildungskurven mit einer Chloranfangskonzentration von jeweils 0,30 mg/l war nach ca. 15 Minuten die AOX-Bildung abgeschlossen, danach war, wie in 5.2.1 gezeigt wurde, kaum noch freies Chlor nachweisbar. Bei 0,6 mg/l Chlor nahm zwischen der Reaktionszeit von 60 und 120 Minuten die AOX-Konzentration nur noch wenig (um 3 µg/l) zu, in diesem Zeitraum war die Chlorkonzentration kleiner als 0,03 mg/l. Bei den Meßreihen mit höherer Chlordosierung lag die Zunahme an AOX bei 8 µg/l bzw. 10 µg/l. Dies zeigt, daß so lange AOX gebildet wird wie freies Chlor vorhanden ist und zwar um so mehr je höher die Chlorkonzentration ist.

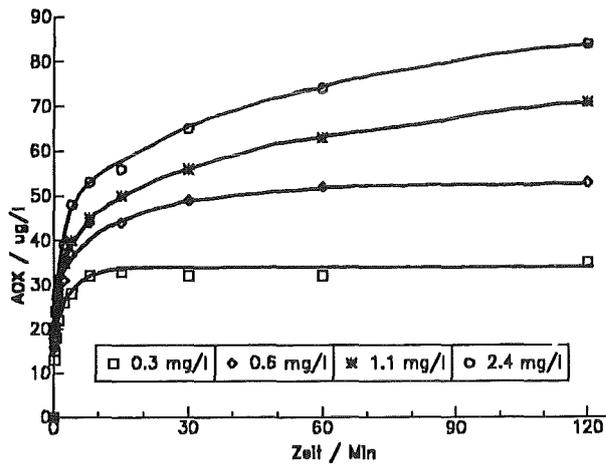


Bild 5.2 Zeitlicher Verlauf der AOX-Bildung bei verschiedenen Anfangskonzentrationen an Chlor (Mittelwerte)

Im Gegensatz dazu ist der Einfluß der Chlordosierung auf die AOX-Bildung in der ersten Minute der Reaktion gering. Wie Tabelle 5.2 zeigt, waren nach 71 Sekunden bei allen vier Meßreihen zwischen 22 und 29 µg/l AOX gebildet; bezogen auf die nach zwei Stunden gefundenen AOX-Konzentrationen sind dies 32% bis 65%. Eine Erhöhung der Chlordosierung auf das achtfache bewirkt eine Zunahme der AOX-Bildung innerhalb von 71 Sekunden um 23%, nach zwei Stunden um 140%.

Dies legt den Schluß nahe, daß bei der Bildung von AOX mehrere Parallelreaktionen vorliegen, von denen die schnellste Reaktion in geringem Maß von der Chlorkonzentration abhängt, die langfristige Bildung jedoch deutlich von der Chlordosierung beeinflusst wird.

Tabelle 5.2 Bildung halogenorganischer Verbindungen nach 71 Sekunden im Vergleich zu zwei Stunden (Mittelwerte)

[Cl ₂] ^o mg/l	AOX µg/l		[CHCl ₃] µg/l		[CHBrCl ₂] µg/l		[CHBr ₂ Cl] µg/l	
	71s	120min	71s	120min	71s	120min	71s	120min
0,3	22	35	1,0	1,9	0,2	1,1	<0,1	0,3
0,6	25	53	1,6	3,9	0,4	3,5	0,1	2,1
1,1	29	71	1,3	5,4	0,3	4,1	0,1	2,1
2,4	27	84	2,5	9,9	0,8	7,4	0,4	4,5

5.2.4 Bildung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe

Die Bildung von Halogenkohlenwasserstoffen durch die Einwirkung von Chlor als Funktion der Zeit wurde anhand von 12 Einzelsubstanzen gaschromatographisch analysiert. Näher besprochen werden soll nur die Bildung von Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform, da die Konzentration an Dichlormethan, Tetrachlormethan, Di-, Tri- und Tetrachlorethan, sowie Di-, Tri- und Tetrachlorethen durch die Einwirkung von Chlor nicht signifikant zunahm, d.h. um weniger als 0,1 µg/l bzw. beim CCl_4 um weniger als 0,01 µg/l.

Der zeitliche Verlauf der Bildung von Chloroform für verschiedene Chlordosierungen ist in Bild 5.3 dargestellt. Wie beim AOX steigt zu Beginn der Reaktion die Konzentration schnell an. Dies verdeutlicht auch Tabelle 5.2. Nach 71 Sekunden sind bereits mindestens 1,0 µg/l CHCl_3 gebildet oder 24% bis 53% des nach zwei Stunden gefundenen CHCl_3 .

Der weitere Verlauf der Chloroformbildung ist abhängig von der Chlorkonzentration. So blieb bei 0,3 mg/l Cl_2 nach 15 Minuten die Chloroformkonzentration konstant, bei den höheren Dosierungen nimmt sie aber über die gesamte Meßzeit zu, und zwar um so steiler, je höher die verbleibende Chlorkonzentration ist.

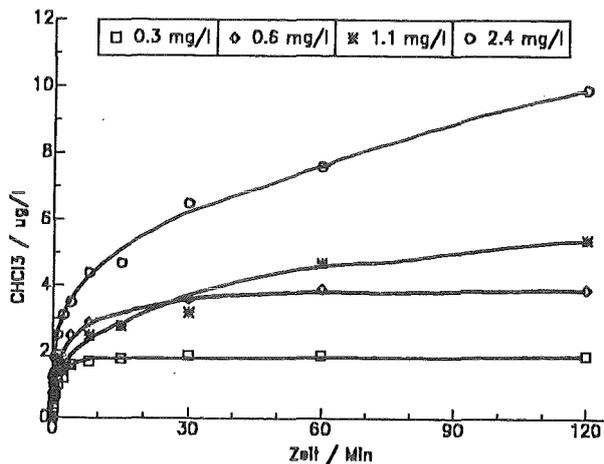


Bild 5.3 Zeitlicher Verlauf der CHCl_3 -Bildung bei verschiedenen Anfangskonzentrationen an Chlor (Mittelwerte)

Für eine Anfangskonzentration an Chlor von 0,3 mg/l sind die einzelnen

Bildungskurven der drei Trihalomethane CHCl_3 , CHBrCl_2 und CHBr_2Cl in Bild 5.4 dargestellt. Die Kurven für die Versuche vom 24.9.87 und 15.10.87 verlaufen nahezu gleich, allerdings sind die Konzentrationen am 15.10.87 bei einer Temperatur von 12°C etwas geringer als am 24.9.87 bei $18,5^\circ\text{C}$. Obwohl nach 15 Minuten praktisch kein freies Chlor mehr vorlag, nahm die Konzentration der beiden Brom-Chlor-Methane meßbar weiter zu, im Mittel von $0,7 \mu\text{g/l}$ CHBrCl_2 bzw. $0,2 \mu\text{g/l}$ CHBr_2Cl auf $1,1 \mu\text{g/l}$ CHBrCl_2 bzw. $0,3 \mu\text{g/l}$ CHBr_2Cl nach zwei Stunden. Nach einer Reaktionszeit von 30 bis 120 Minuten wurden jeweils $0,1 \mu\text{g/l}$ CHBr_3 gefunden.

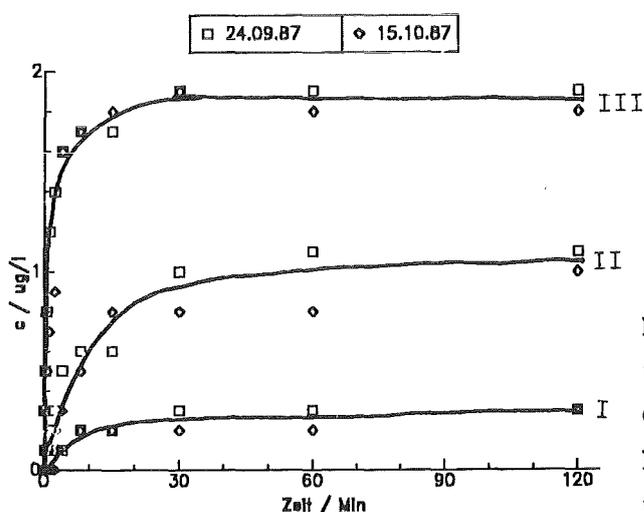


Bild 5.4 Verlauf der Konzentrationen an CHBr_2Cl (I), CHBrCl_2 (II) und CHCl_3 (III) bei einer Anfangskonzentration an Chlor von $0,30 \text{ mg/l}$

Wie Bild 5.4 außerdem zeigt, ist die Zunahme der Konzentration an Chloroform zu Beginn der Reaktion steiler als die der bromhaltigen Trihalomethane. Besonders deutlich ist dies aus Bild 5.5 und 5.6 für eine Anfangskonzentration an Chlor von $0,6 \text{ mg/l}$ ersichtlich, bei denen die Zeitachse logarithmisch geteilt ist. Die Bildungskurve für Chloroform ergibt bei dieser Auftragung nahezu eine Gerade. Die Bromtrihalomethane entstehen zeitlich verzögert, ihre Konzentration ist nach 71 Sekunden, verglichen mit Chloroform, recht gering, nimmt jedoch zwischen zwei und 60 Minuten mehr zu als die des CHCl_3 . Nach zwei Stunden ist die Summe der Konzentrationen der drei Bromtrihalomethane nahezu so groß wie die des CHCl_3 .

Diese Beobachtungen weisen daraufhin, daß die bromhaltigen Trihalo-

methane aus einer Spezies entstehen, die erst im Lauf der Reaktion gebildet wird. Die möglichen Reaktionswege sollen später diskutiert werden.

Bei allen Versuchen galt für die Konzentration der fünf Parameter:

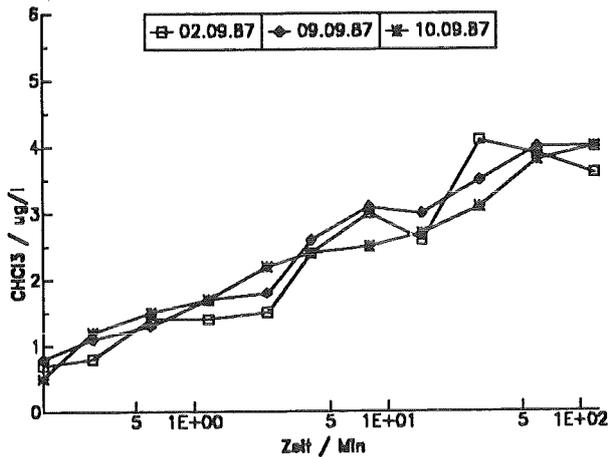
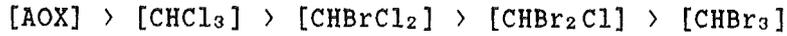


Bild 5.5 Verlauf der Konzentration an CHCl_3 bei einer Anfangskonzentration an Chlor von 0,60 bzw. 0,70 mg/l

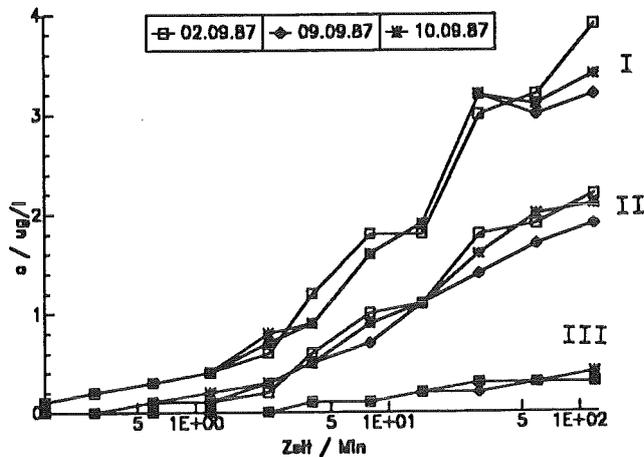


Bild 5.6 Verlauf der Konzentrationen an CHBrCl_2 (I), CHBr_2Cl (II) und CHBr_3 (III) bei einer Anfangskonzentration an Chlor von 0,60 bzw. 0,70 mg/l

5.3 VERSUCHE ZUR GLEICHZEITIGEN ZUGABE VON CHLOR UND AMMONIUM

Die Versuche in diesem Abschnitt sollten zeigen, in welchem Maß die Konzentration an Ammonium die Chlorzehrung und dies wiederum die

Bildung halogenorganischer Verbindungen beeinflusst. Daher wurde dem Rohwasser gleichzeitig Chlor und Ammonium zugesetzt, so daß die Anfangskonzentration an Chlor ca. 1,2 mg/l und die an Ammonium 0,11 bzw. 0,22 mg/l betrug.

- Chlorzehrung

Wie Bild 5.7 zeigt, hat eine höhere Ammoniumkonzentration eine Beschleunigung der Chlorzehrung zur Folge. Bei einem Anfangsgehalt an Ammonium von 0,22 mg/l ist bereits nach 15 Minuten kein freies Chlor mehr vorhanden, bei 0,01 mg/l wurde nach 120 Minuten noch 0,33 mg/l Cl_2 gefunden.

Wie bei den Versuchen in 5.2.1 liegt auch hier eine schnelle Chlorzehrung in den ersten zehn Sekunden vor. Die Bilanz in Tabelle 5.3 ergibt, daß der Anteil dieser sogenannten Spontanzehrung (siehe Kap. 5.2) an der gesamten Konzentrationsabnahme mit der Ammoniumkonzentration zunimmt, und zwar von 32% bei 0,01 mg/l NH_4^+ auf 50% bzw. 57% bei den höheren Ammoniumdosierungen. Dies zeigt, daß die Reaktion zwischen Ammonium und Chlor einen Teil der Spontanzehrung verursacht. Da jedoch nach 10 Sekunden stets mehr Chlor gezehrt als gebundenes Chlor gefunden wurde, müssen dabei auch andere Reaktionen ablaufen.

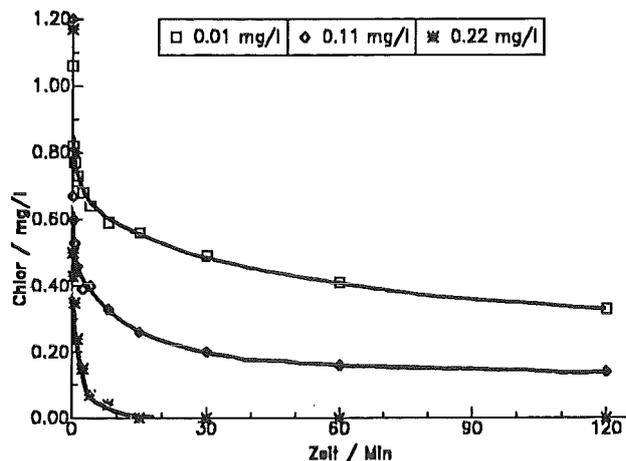


Bild 5.7 Verlauf der Konzentration an freiem Chlor bei verschiedenen Anfangskonzentrationen an Ammonium in mg/l (Mittelwerte)

Tabelle 5.3 Chlorzehrung bei verschiedenen Anfangskonzentrationen an Ammonium (Mittelwerte)

[Cl ₂] ^o 10 ⁻⁶ m.	[NH ₄ ⁺] ^o 10 ⁻⁶ m.	T °C	Δ[Cl ₂]		[geb. Chlor]	
			t=10 s 10 ⁻⁶ m.	t=120 Min.	t=10 s 10 ⁻⁶ m.	max.
14,9	0,6	11,0	3,3	10,3	0,4	1,9
16,9	6,1	6,0	7,5	14,9	3,4	7,7
16,5	12,2	5,5	9,4	16,5	7,0	13,9

- Differenzierung des gebundenen Chlors

Bei diesen Meßreihen wurde eine analytische Differenzierung des gebundenen Chlors in Mono- und Dichloramin durchgeführt (siehe Kap. 2.3), ihre Konzentrationsangabe erfolgt in Chloräquivalenten. Dadurch ergibt sich, daß jeweils ein Mol NH₂Cl bzw. NHCl₂ als ein bzw. zwei Mol Chlor nachgewiesen wird.

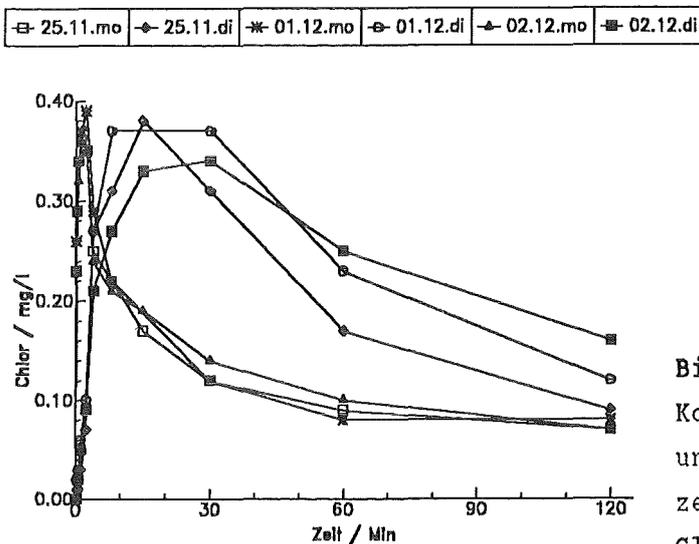


Bild 5.8 Verlauf der Konzentrationen an NH₂Cl und NHCl₂ bei Anfangskonzentrationen von 1,2 mg/l Cl₂ und 0,11 mg/l NH₄⁺

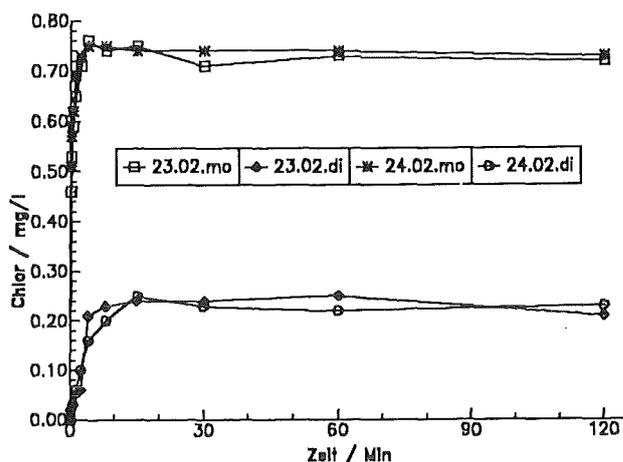


Bild 5.9 Verlauf der Konzentration an NH_2Cl und NHCl_2 bei Anfangskonzentrationen von 1,2 mg/l Cl_2 und 0,22 mg/l NH_4^+

Wie in Bild 5.8 und 5.9 zu erkennen ist, entsteht bei beiden Versuchen sowohl Mono- als auch Dichloramin. Bei einer Anfangskonzentration an Ammonium von 0,11 mg/l erscheinen die beiden Chloramine zeitlich nacheinander. Die Konzentration an NH_2Cl erreicht innerhalb von 18 Sekunden einen Maximalwert von ca. 0,40 mg/l und nimmt danach schnell wieder ab. Nach ca. 20 Minuten liegt etwa die gleiche Konzentration an Dichloramin vor, danach nimmt auch diese wieder ab.

Bei der höheren Ammoniumdosierung steigt die Konzentration des Monochloramins ebenfalls schneller an als die des Dichloramins, beide Konzentrationen bleiben jedoch ab ca. 15 Minuten nahezu konstant, wobei die des NH_2Cl etwa um den Faktor drei größer ist als die des NHCl_2 . Nach dieser Zeit war auch kein freies Chlor mehr vorhanden.

Die wichtigsten Reaktionen zwischen Chlor und Ammonium sind nach Palin /49/:



Zunächst bildet sich Monochloramin und daraus in Anwesenheit von Chlor Dichloramin. Diese Reaktionsabfolge ist in Bild 5.8 gut zu erkennen. Das Dichloramin setzt sich dann entweder mit Chlor um zu Trichloramin oder mit NH_2Cl zu Stickstoff. Die Abnahme der Konzentrationen an NH_2Cl und NHCl_2 in Bild 5.8 läßt beide Möglichkeiten zu; die Befunde, darge-

stellt in Bild 5.9 lassen sich jedoch nur damit erklären, daß in Abwesenheit von freiem Chlor kein weiteres Di- bzw. Trichloramin mehr gebildet wird. Dies legt den Schluß nahe, daß die Bildung von Stickstoff unter den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen sehr viel langsamer ist als die Bildung von Trichloramin und daher innerhalb von zwei Stunden nur letzteres beobachtet werden kann.

- Bildung halogenorganischer Verbindungen

Den zeitlichen Verlauf der AOX-Bildung für verschiedene Ammoniumdosierungen zeigt Bild 5.10. Auch bei diesen Versuchen konnte die bei geringerem Ammoniumgehalt beobachtete schnelle AOX-Bildung zu Beginn der Reaktion festgestellt werden. Danach liegt eine weitere Zunahme über die gesamte Reaktionszeit von zwei Stunden vor, die zwar mit steigender Ammoniumdosierung abnimmt, aber selbst bei der Meßreihe mit 0,22 mg/l NH_4^+ zu beobachten ist. Obwohl bei dieser nach 15 Minuten kein freies Chlor mehr vorhanden ist, nahm der AOX bis 120 Minuten um weitere 4 $\mu\text{g/l}$ zu.

Das gleiche gilt für die Trihalomethane, für die in Tabelle 5.4 die Daten zusammengestellt sind. Je höher die Ammoniumkonzentration ist, desto weniger Trihalomethane werden innerhalb von zwei Stunden gebildet, Bromoform war bei 0,22 mg/l NH_4^+ nicht mehr nachweisbar.

Diese Untersuchungen zeigen in Übereinstimmung mit denen von Kapitel 5.2, daß eine geringere Konzentration an freiem Chlor zur geringeren Bildung von halogenorganischen Verbindungen führt; sie findet jedoch auch nach der vollständigen Zehrung des freien Chlors in Anwesenheit von Chloraminen statt.

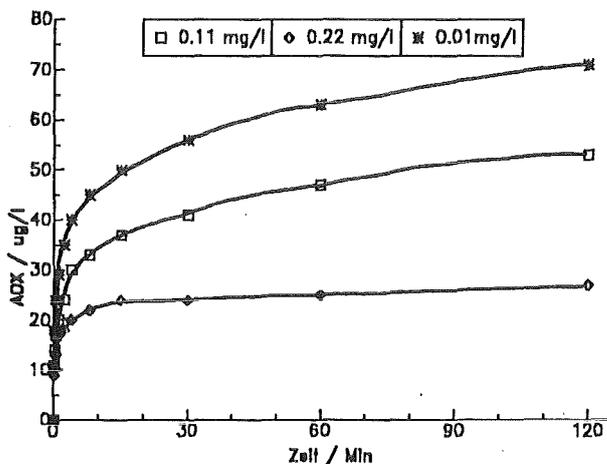


Bild 5.10 Verlauf der Konzentration an AOX bei verschiedenen Anfangskonzentrationen an Ammonium in mg/l

Tabelle 5.4 Bildung halogenorganischer Verbindungen bei verschiedenen Ammoniumkonzentrationen nach 120 Minuten (Mittelwerte)

[Cl ₂] ^o mg/l	[NH ₄ ⁺] ^o mg/l	[CHCl ₃] µg/l	[CHBrCl ₂] µg/l	[CHBr ₂ Cl] µg/l	[CHBr ₃] µg/l	[AOX] µg/l
1,06	0,01	5,4	4,1	2,1	0,3	71
1,20	0,11	4,8	2,4	0,9	0,1	53
1,17	0,22	1,2	0,8	0,3	<0,1	27

5.4 VERSUCHE ZUR GLEICHZEITIGEN ZUGABE VON CHLOR UND WASSERSTOFFPER-OXID

In Kapitel 4 wurden Versuche beschrieben, bei denen die Bildung von halogenorganischen Verbindungen durch gleichzeitige Zugabe von Chlor und Wasserstoffperoxid vermindert wurde. Bei diesen Versuchen wurde jedoch nur die Konzentration der Trihalomethane und des AOX nach einer Einwirkzeit von 60 Minuten mit der des Rohwassers verglichen. Dabei blieb zum einen die Frage nach dem zeitlichen Verlauf offen und zum anderen war ungeklärt, ob die Bildung von halogenierten Kohlenwasserstoffen abgeschlossen ist, wenn kein freies Chlor mehr vorhanden ist. Dazu wurden Kinetikversuche analog zu denen mit Chlor durchgeführt, wobei Wasserstoffperoxid und Chlor gleichzeitig zudosiert wurden.

Die Messungen können in zwei Meßserien zusammengefaßt werden, bei der jeweils nur eine Konzentration variiert wurde. Bei einer Meßserie betrug die Anfangskonzentration an H₂O₂ jeweils 12 mg/l, die an Chlor zwischen 0,3 und 2,4 mg/l; bei der zweiten lag die Anfangskonzentration an Chlor jeweils bei 1,2 mg/l, die an H₂O₂ zwischen 3 und 12 mg/l.

Von den drei Trihalomethanen, die in Kapitel 5.2 betrachtet wurden, war die Konzentration immer ≤ 0,3 µg/l im Falle des CHBrCl₂ und unterhalb der Nachweisgrenze beim CHBr₂Cl und CHBr₃. Daher soll hier nur die Bildung von Chloroform und AOX diskutiert werden.

- Chlorzehrung

Die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Chlor ist so schnell, daß bei keinem der fünf in Tabelle 5.5 aufgeführten Versuche länger als vier Minuten freies Chlor vorhanden war. Bei den drei Versuchen mit jeweils ca. 12 mg/l H₂O₂ war die Differenz der Anfangskonzentrationen an Chlor und H₂O₂ und daher gemäß der Kinetik (siehe Kap. 4.2) die Reaktionsgeschwindigkeit so groß, daß nach spätestens 36 Sekunden die Reaktion vollständig abgelaufen war, nach zehn Sekunden hatte die Chlorkonzentration bereits bis auf 0,04 mg/l abgenommen.

Die Abnahme der Konzentration an Wasserstoffperoxid (siehe Tabelle 5.5) entspricht bis auf eine Ausnahme dem stöchiometrischen Umsatz gemäß

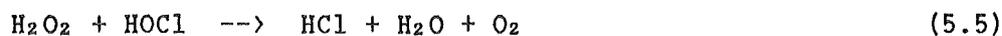


Tabelle 5.5 Bildung von AOX und CHCl₃ bei gleichzeitiger Zugabe von Chlor und Wasserstoffperoxid nach 120 Minuten

[H ₂ O ₂] ^o mg/l	[Cl ₂] ^o mg/l μmol/l	[CHCl ₃] μg/l	[AOX] μg/l	[Cl ₂] <0,01 mg/l ab t ≥	[H ₂ O ₂](t)* μmol/l
11	0,2 2,8	0,2	10	36 s	2,9
14	0,6 8,5	0,3	11	36 s	8,8
13	1,1 15	0,5	11	36 s	15
6	0,9 13	0,5	16	71 s	12
3	1,2 17	0,7	17	240 s	12
0	1,1 15	5,4	71	>120 Min	-

* Abnahme der Konzentration an H₂O₂ nach der Zeit in Spalte 6

- Bildung von AOX

Der zeitliche Verlauf der AOX-Bildung für die zwei Meßserien ist in Bild 5.11 und 5.12 dargestellt. Dabei zeigt sich, daß nach spätestens

vier Minuten die AOX-Konzentration mit ca. $\pm 2 \mu\text{g/l}$ konstant blieb; danach hatte die Chlorkonzentration bis auf $< 0.01 \text{ mg/l}$ abgenommen.

Bei der Meßserie mit einer Anfangskonzentration an H_2O_2 von 12 mg/l ist die Differenz der Konzentration an Chlor und H_2O_2 so groß, daß eine Erhöhung der Chlorkonzentration von $0,3 \text{ mg/l}$ auf $1,2 \text{ mg/l}$ nur eine geringe Erhöhung der AOX-Bildung um $0,1 \mu\text{g/l}$ bewirkte. Die AOX-Konzentration nach 120 Minuten lag bei $10 - 11 \mu\text{g/l}$.

Bei der Anfangskonzentration an Chlor von jeweils $1,2 \text{ mg/l}$ nahm die AOX-Bildung durch Erniedrigung der Anfangskonzentration an H_2O_2 von 12 mg/l auf 3 mg/l von $11 \mu\text{g/l}$ auf $17 \mu\text{g/l}$ zu, die Einwirkzeit von 36 Sekunden auf vier Minuten.

Damit wurde bei allen drei Versuchen innerhalb von zwei Stunden maximal $17 \mu\text{g/l}$ AOX gebildet, dagegen mit einer Chlordosierung von ca. $1,1 \text{ mg/l}$ Cl_2 ohne Zugabe von Wasserstoffperoxid mehr als das vierfache dieser Konzentration.

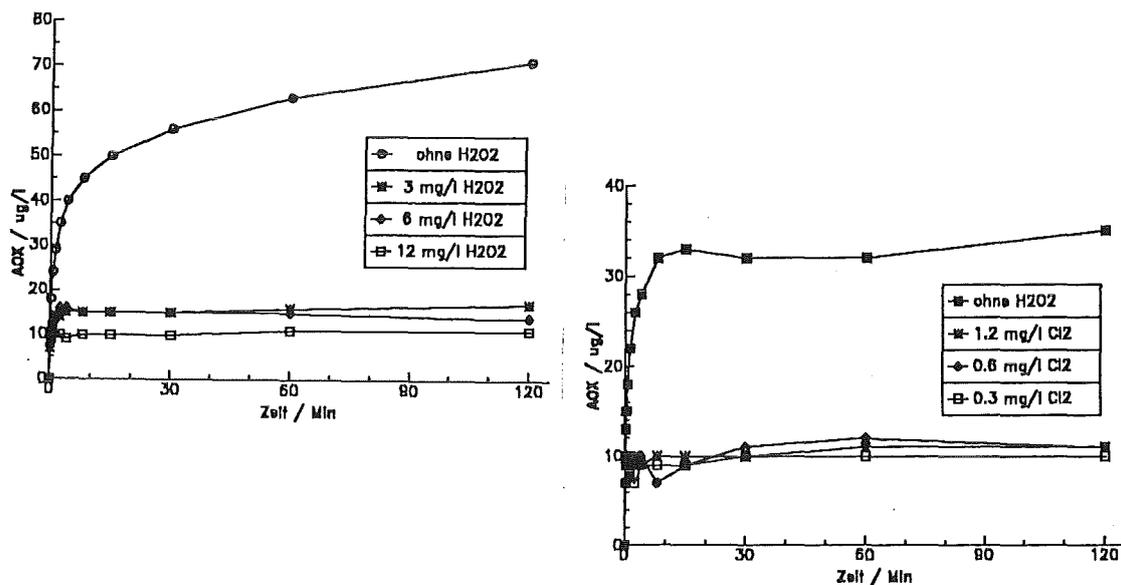


Bild 5.11+12 AOX-Bildung bei gleichzeitiger Dosierung von H_2O_2 und Chlor (Mittelwerte)

5.11: mit $[\text{H}_2\text{O}_2]^\circ = 12 \text{ mg/l}$ im Vergleich mit $0,3 \text{ mg/l}$ Chlor ohne H_2O_2

5.12: mit $[\text{Cl}_2]^\circ = 1,2 \text{ mg/l}$ im Vergleich mit $1,2 \text{ mg/l}$ Chlor ohne H_2O_2

- Bildung von Chloroform

Auch bei den Bildungskurven für Chloroform bei gleichzeitiger Dosierung von H_2O_2 und Chlor läßt sich erkennen, daß nach vier Minuten kein weiteres Chloroform mehr gebildet wird (siehe Bild 5.13 und 5.14).

Bei gleichbleibenden Anfangskonzentrationen an H_2O_2 von jeweils 12 mg/l bewirkt die Erhöhung der Chlorkonzentration von 0,3 mg/l auf 0,6 bzw. 1,2 mg/l eine Erhöhung der innerhalb von zwei Stunden gebildeten Chloroformkonzentration von 0,2 $\mu\text{g/l}$ auf 0,3 bzw. 0,5 $\mu\text{g/l}$.

Bei gleichbleibender Chloranfangskonzentration von 1,2 mg/l führt die Verringerung der Konzentration an H_2O_2 von 12 auf 3 mg/l zu einer Zunahme der Chloroformkonzentration von 0,5 auf 0,7 $\mu\text{g/l}$ (siehe Bild 5.14). Insgesamt betrug bei allen Messungen die Zunahme der Chloroformkonzentration immer weniger als 1,0 $\mu\text{g/l}$, bei einer Chlordosierung von 1,1 mg/l lag die Chloroformkonzentration nach zwei Stunden um den Faktor 5 höher.

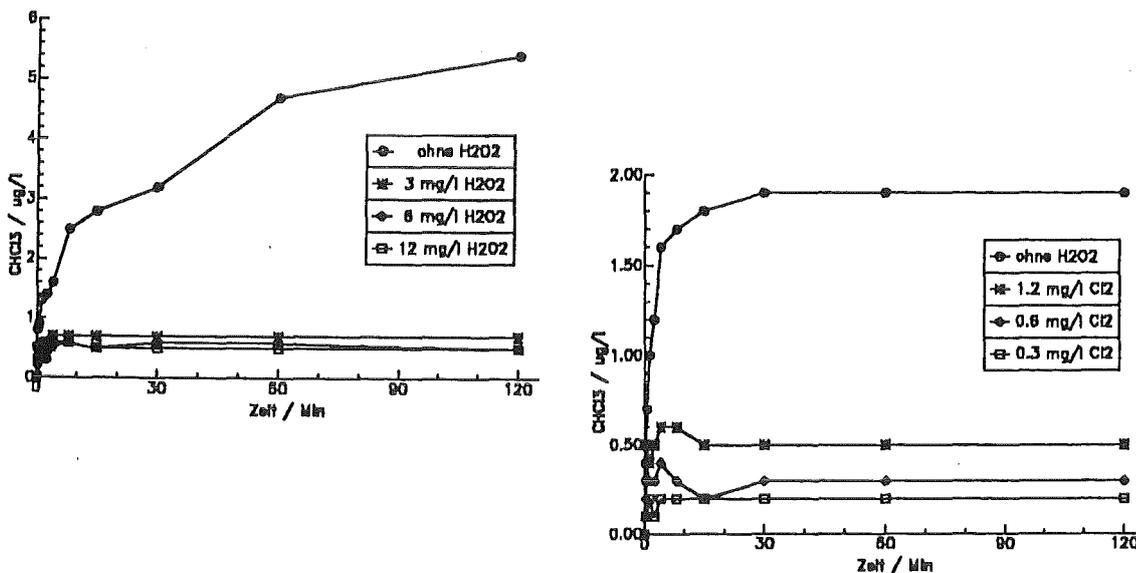


Bild 5.13+14 $CHCl_3$ -Bildung bei gleichzeitiger Dosierung von H_2O_2 und Chlor (Mittelwerte)

5.13: mit $[H_2O_2]^\circ = 12 \text{ mg/l}$ im Vergleich mit 0,3 mg/l Chlor ohne H_2O_2

5.14 mit $[Cl_2]^\circ = 1,2 \text{ mg/l}$ im Vergleich mit 1,2 mg/l Chlor ohne H_2O_2

Insgesamt zeigen diese Versuche wie auch die in Kap. 4, daß die Bildung von AOX und Chloroform bei der Chlorung durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid in stöchiometrischem Überschuß erheblich vermindert, jedoch nicht verhindert werden kann. Die Bildung bromhaltiger Trihalomethane kann nahezu vollständig unterdrückt werden. Im Gegensatz zu den Versuchen bei gleichzeitiger Zugabe von Ammonium und Chlor konnte keine weitere Bildung halogenorganischer Verbindungen in Abwesenheit von Chlor festgestellt werden.

5.5 BILANZIERUNG

In Kapitel 5.2 wurde qualitativ festgestellt, daß die Chlordosierung einen Einfluß auf die Bildung halogenorganischer Verbindungen ausübt. Hier soll nun quantifiziert werden, welchen Beitrag an der Chlorzehrung sich aus den gemessenen Konzentrationen der halogenorganischen Verbindungen berechnen läßt.

Zur Vereinfachung soll nur die Reaktionszeit von zwei Stunden betrachtet werden. Wird der AOX-Bildung Gleichung (5.6) zugrundegelegt, so kann die Konzentration an AOX direkt in die dafür verbrauchte Chlorkonzentration umgerechnet werden. Das in den Trihalomethanen gebundene Chlor bzw. Brom wurde aus den molaren Konzentrationen berechnet.



Die Ergebnisse der Berechnungen, dargestellt in Tabelle 5.6, lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

- Die AOX-Bildung hat einen Anteil an der Chlorzehrung von mehr als 10% bei den Serien 1-4.
- Der Anteil der AOX-Bildung an der Chlorzehrung nimmt mit der Chlordosierung ab, die molare Konzentration an AOX jedoch zu. Dies kann damit erklärt werden, daß ein Teil des AOX nahezu unabhängig von der Chlorkonzentration gebildet wird; dies wurde auch schon bei der Betrachtung des Kurvenverlaufs in der ersten Minute der AOX-Bildung festgestellt.

Tabelle 5.6 Bilanz der Trihalomethane und AOX für eine Reaktionszeit von t=120 Minuten

Datum	[Cl ₂] ^o 10 ⁻⁶ m.	[NH ₄] ^o 10 ⁻⁶ m.	[Br ⁻] ^o 10 ⁻⁶ m.	Δ[Cl ₂](t) 10 ⁻⁶ m.	[Br _{THM}] 10 ⁻⁹ m.	[Cl _{THM}] 10 ⁻⁹ m.	[Cl _{AOX}] 10 ⁻⁶ m.	$\frac{[Br_{THM}]}{[Br^{-}]^o}$ %	$\frac{[Br_{THM}]}{\Delta[Cl_2](t)}$ %	$\frac{[Cl_{THM}]}{\Delta[Cl_2](t)}$ %	$\frac{[Cl_{AOX}]}{\Delta[Cl_2](t)}$ %
24.09.87	4,2	0,6	6,0	4,2	11	63	0.96	0.18	0.26	1.5	23
15.10.87	4,2	0,6	9,4	4,2	9	59	1.01	0.10	0.21	1.4	24
02.09.87	9,9	0,6	5,3	9,9	48	149	1.24	0.91	0.48	1.5	13
09.09.87	8,5	0,6	4,9	8,5	41	149	1.61	0.84	0.48	1.8	19
10.09.87	8,5	1,1	5,6	8,5	46	152	1.63	0.82	0.54	1.8	19
21.10.87	14,2	0,6	3,5	9,6	41	199	1.89	1.17	0.43	2.1	20
04.11.87	15,2	0,6	5,0	10,6	52	209	2.06	1.04	0.49	2.0	19
05.11.87	15,2	0,6	4,5	10,4	51	178	2.06	1.13	0.49	1.7	20
03.09.87	32,1	0,6	5,6	20,3	97	396	2.39	1.73	0.48	2.0	12
16.09.87	34,5	0	7,3	19,4	107	356	2.23	1.47	0.55	1.8	11
14.10.87	36,9	2,2	8,1	15,2	78	327	2.45	0.96	0.51	2.1	16
25.11.87	17,0	6,1	3,3	15,1	28	170	1.66	0.85	0.19	1.1	11
01.12.87	17,0	6,1	4,5	14,8	21	163	1.45	0.47	0.14	1.1	10
02.12.87	16,5	6,1	-	14,8	21	126	1.35	-	0.14	0.9	9
23.02.88	15,9	12,2	6,3	15,9	8	41	0.82	0.13	0.05	0.3	5
24.02.88	16,9	12,2	5,3	16,9	6	40	0.70	0.11	0.04	0.2	4

- Bei Meßserie 1-4 finden sich nahezu unabhängig von der Chlordosierung 1,5% bis 2,0% des gezehrten Chlors wieder als an Trihalomethane gebundenes Chlor.
- Vorausgesetzt, das für die Bromierung verantwortliche Brom entsteht stöchiometrisch aus Bromid gemäß Gl. (5.7), so beträgt der Anteil des an Trihalomethane gebundenen Broms an der Chlorzehrung bei Serie 2-4 nahezu unabhängig von der Chlordosierung ca. 0,5%.
- Bei höherer Ammoniumkonzentration im Rohwasser ist der Anteil des an AOX oder Trihalomethane gebundenen Chlors oder Broms geringer, da mehr Chlor durch die Bildung von Chloraminen verbraucht wird. Mit 0,11 bzw. 0,22 mg/l NH_4^+ reduziert sich der Anteil jeweils um mindestens 50% bzw. 75%.
- Das als AOX gebundene Chlor beträgt im Mittel das zehnfache des an die Trihalomethane gebundenen Chlors.
- Das im Wasser enthaltene Bromid wird je nach Reaktionsbedingungen zu 0,1 bis 1,7% zu an Trihalomethane gebundenem Brom umgesetzt, wobei der Anteil mit der Chlordosierung zunimmt und mit dem Ammoniumgehalt abnimmt.

Bei gleichzeitiger Zugabe von 6 bzw. 3 mg/l H_2O_2 und 1,2 mg/l Cl_2 erniedrigt sich der Anteil der AOX-Bildung an der Chlorzehrung von 13% auf jeweils 3% (siehe Tabelle 5.5).

Damit zeigen diese Berechnungen, daß die Reaktion von Chlor mit Wasserstoffperoxid, Ammonium und organischen Wasserinhaltsstoffen jeweils als Konkurrenzreaktionen zu betrachten sind.

5.6 DISKUSSION

5.6.1 Überlegungen zum Reaktionsverlauf

- Bildung von AOX und CHCl_3

Die Betrachtung des Verlaufs der Bildung von AOX und Chloroform (siehe

Bild 5.2 und 5.3) und die Bilanzierung in Kap. 5.5 legt den Schluß nahe, daß hier mehrere Parallelreaktionen vorliegen, die unterschiedlich schnell verlaufen, in erster Näherung zwei. Bei der einen wird schnell, d.h. innerhalb der ersten Minute nahezu unabhängig von der Chlorkonzentration ca. 20 µg/l AOX und 1,0 µg/l CHCl₃ gebildet und bei der langsameren ist die Chlorkonzentration ausschlaggebend für die weitere Zunahme der AOX- und CHCl₃-Konzentration.

Auch Rook /50/ stellte fest, daß bei der THM-Bildung durch Chlorung von Fulvinsäure zwei Reaktionsphasen auftreten, eine schnelle zu Beginn und eine langsame nach ca. 15 Minuten. Peters et al. /51/ fanden dies ebenfalls, allerdings dauerte die schnelle Phase, während der 80% des maximal gebildeten Chloroforms entstanden, sieben Stunden. Beide Autoren arbeiteten mit reinen Huminsäuren in künstlichen Wässern, wobei je nach Ausgangssubstanz recht unterschiedliche Ergebnisse entstehen können.

Der Grund für die unterschiedlichen Reaktionsphasen könnte darin liegen, daß die organischen Wasserinhaltsstoffe, die zum größten Teil aus Huminstoffen und algenbürtigen Substanzen bestehen, unterschiedlich leicht halogeniert werden. So stellten Trussel et al. /52/ fest, daß die Huminsäure, der nur im alkalischen lösliche Teil der Huminstoffe, mehr Trihalomethane bildet als die Fulvinsäure, die säure- und basenlöslich ist. Peters /51/ und Bilozor /53/ kamen zu dem gleichen Ergebnis, Oliver und Visser /54/ jedoch fanden als besten Haloformprecursor die Huminsäure mit einer molaren Masse < 30000 Dalton. Im einfachsten Fall kann also auch unterschieden werden zwischen einer leicht und einer schwer halogenierbaren Precursorfraktion und somit zwischen einer schnellen Reaktion zu Anfang, bei der die Konzentration der reaktiven Precursoren den größten Beitrag zum Reaktionsablauf liefert, und einer langsameren Reaktion, bei der die Chlorkonzentration bestimmend wird für die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Bildung halogenorganischer Verbindungen.

- THM- und AOX-Bildungspotential

Der Kurvenverlauf in Bild 5.2 bis 5.5 weist daraufhin, daß die Halogenierung der organischen Wasserinhaltsstoffe innerhalb von 120 Minuten noch nicht vollständig ist. Das sogenannte Trihalogenmethanbildungsपो-

tential (siehe /55/) liegt damit höher als 0,15 $\mu\text{mol/l}$ (Summe der maximal gemessenen Konzentrationen an CHCl_3 , CHBrCl_2 und CHBr_2Cl), ein entsprechendes AOX-Bildungspotential bei mehr als 84 $\mu\text{g/l}$.

Es ist die Frage, ob es berechtigt ist, bei Versuchsreihen, die mit einem Wasser von ständig veränderlicher Beschaffenheit durchgeführt wurden, von einem THM- oder AOX-Bildungspotential zu sprechen. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche, die z.T. mehrere Wochen auseinanderlagen, stimmen jedoch gut überein. Damit kann dies als "Meßlatte" zum Vergleich mit anderen Wässern benutzt werden. Diese Bildungspotentiale könnten sogar als Anforderung an ein zur Trinkwasseraufbereitung benutztes Rohwasser dienen.

- Bildung von bromhaltigen Trihalomethanen

Bei der Bildung bromhaltiger Trihalomethane liegt, verglichen mit AOX und CHCl_3 , ein anderer Reaktionsverlauf vor. Ihre Bildung erfolgt zu Beginn der Reaktion sehr langsam, die Konzentration an CHBrCl_2 und CHBr_2Cl ist nach 71 Sekunden noch erheblich geringer als die des CHCl_3 . In der zweiten Reaktionsphase nimmt dagegen die Konzentration rasch zu, so daß nach zwei Stunden Reaktionszeit die an CHBrCl_2 und CHBr_2Cl zusammen in drei von vier Fällen nahezu gleich groß ist wie die des CHCl_3 . Auch nachdem kein freies Chlor mehr vorhanden ist, nimmt die Konzentration der Bromtrihalomethane noch weiter zu.

Verschiedene Autoren (/52/, /56/ - /59/) haben bereits darauf hingewiesen, daß bei der Chlorung bromidhaltiger Wässer bromorganische Verbindungen entstehen. Es können hierbei zwei mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert werden:

1) Direktbildung

Chlor reagiert mit Bromid zum Brom bzw. der hypobromigen Säure, diese reagiert dann mit den im Wasser enthaltenen Precursoren entsprechend dem Mechanismus der Haloformreaktion zu Bromoform bzw. in Anwesenheit von weiterem Chlor zu gemischten Chlor-Brom-Trihalomethanen.

2) Indirektbildung

Chloroform reagiert mit Bromid in einer Substitutionsreaktion zu gemischten Chlor-Brom-Trihalomethanen bis hin zum Bromoform.

Bei den hier vorliegenden Versuchen war in keinem Fall eine Abnahme der Chloroformkonzentration festzustellen, was einen Beweis für den zweiten Mechanismus darstellen würde. Die zeitlich verzögerte Bildung der Brom-Trihalomethane ist mit beiden Reaktionswegen konsistent, da hierfür zu Beginn der Reaktion zunächst Brom oder Chloroform gebildet werden muß. Jedoch liefert nur die Indirektbildung eine Erklärung dafür, daß auch in Abwesenheit von Chlor die Bildung der gemischten Chlor-Brom-Trihalomethane möglich ist.

- Chlorzehrung

Die Konzentrationsabnahme in den ersten zehn Sekunden, die als Spontanzehrung bezeichnet wurde, war bereits größer als es der Bildung von gebundenem Chlor entsprechen würde. Damit wird deutlich, daß hier mehrere schnelle Reaktionen ablaufen, unter anderem die Reaktion von Chlor mit Ammonium, organischen Wasserinhaltsstoffen und eventuell Bromid.

Die Chlorzehrung ist abhängig von der Chlordosierung, der Temperatur und der Ammoniumkonzentration.

5.6.2 Beeinflussung der Bildung halogenorganischer Verbindungen

Zusammenfassend zeigen die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen den Einfluß folgender Parameter auf die Bildung chlor- und bromorganischer Verbindungen:

- Chlordosierung

Die Bildung von AOX und Trihalomethanen ist abhängig von der Chlordosierung, jedoch bei den zwei Reaktionsabschnitten in unterschiedlichem Maß. So bewirkt die Erhöhung der Chlordosierung um achtfache eine Zunahme der AOX-Bildung innerhalb von 71 Sekunden um 23%, nach zwei Stunden um 140%, d.h. im ersten Reaktionsabschnitt ist der Einfluß der Chlordosierung sehr viel geringer als im zweiten. Das gleiche gilt für die Bildung des Chloroforms.

- Chlorzehrung

Die Bilanzierung für eine Reaktionszeit von zwei Stunden zeigte, daß ca. 1,5% des gezehrten Chlors zu Trihalomethanen und 10-20% zu AOX

reagieren, d.h. die Chlorzehrung bestimmt die Ausbeute an halogenorganischen Verbindungen.

- Bromidkonzentration

Die Anwesenheit von Bromid bewirkt, wie oben dargelegt, die Bildung bromhaltiger Trihalomethane und vermutlich weiterer bromorganischer Verbindungen, die über den AOX analytisch erfaßt werden.

Bei der Betrachtung der Konzentration der drei bromhaltigen Trihalomethane konnte folgender Zusammenhang festgestellt werden:



Auch Rook /58/ stellte dies bei seinen Untersuchungen fest.

- Ammoniumkonzentration

Die Versuche mit unterschiedlichen Ammoniumkonzentrationen ergaben, daß die Chlorzehrung in den ersten zehn Sekunden Reaktionszeit bei steigender Ammoniumkonzentration größer wird. Daher bilden sich weniger Trihalomethane und AOX. Bei einer Anfangskonzentration an Ammonium von 0,11 bzw. 0,22 mg/l NH_4^+ wurden nach zwei Stunden Reaktionszeit nur 75% bzw. 38% der mit 0,01 mg/l NH_4^+ erreichten AOX-Konzentration gefunden, beim Chloroform waren es 89% bzw. 22%.

Mit steigender Ammoniumkonzentration entstehen auch höhere Konzentrationen an Chloraminen, dem sogenannten gebundenen Chlor, und zwar maximal 0,99 mg/l. Die Feststellung, daß auch bei Abwesenheit von freiem Chlor - in geringem Umfang - weiter halogenorganische Verbindungen gebildet werden, kann dadurch erklärt werden, daß bei den relativ hohen Konzentrationen an NH_2Cl die Hydrolysegeschwindigkeit groß genug wird, um gemäß Gl. (5.3) freies Chlor nachzubilden.



Thompson und Ameno /17/ gaben bei der Chlorung nach fünf Minuten überschüssiges Ammonium zu und stellten dabei eine Reduktion der THM-Bildung um mehr als 50% fest, wobei die Bildungskurve einen leichten Anstieg erkennen läßt. Stevens et al. /15/ zeigen ebenfalls eine THM-Bildungskurve für die Chlorung eines Rohwassers, dem überschüssiges

Ammoniumchlorid zudosiert wurde. Auch hier lag eine Zunahme der Konzentration an Trihalomethanen zwischen 24 und 72 Stunden vor.

- Wasserstoffperoxid

Wie in Kapitel 4.2 schon gezeigt wurde, ist die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid in dem hier untersuchten pH- und Konzentrationsbereich so schnell, daß sie innerhalb einiger Sekunden bis Minuten vollständig abgelaufen ist. Bei einem Überschuß an Wasserstoffperoxid, wie er bei allen Versuchen gegeben war, liegt nach spätestens vier Minuten in allen sieben Meßreihen kein freies Chlor mehr vor. Damit wird die Bildung von halogenorganischen Verbindungen abgebrochen.

Insgesamt zeigen diese Untersuchungen, daß die Bildung halogenorganischer Verbindungen verringert werden kann durch die Erniedrigung der Chlordosierung; um eine ausreichende Desinfektion zu gewährleisten, läßt sich diese jedoch nicht beliebig herabsetzen. Die Ausbeute, d.h. der Anteil der AOX-Bildung an der Chlorzehrung kann im gleichen Rohwasser nur durch Konkurrenzreaktionen vermindert werden, z.B. mit Ammonium oder Wasserstoffperoxid, so daß quasi "in situ" die Chlorkonzentration erniedrigt wird. Allerdings ist, wie in 5.2 gezeigt wurde, die AOX-Bildung so schnell, daß schon während den ersten 10 Sekunden AOX gebildet wird. Daher unterbindet der Zusatz von Wasserstoffperoxid bei der Chlorung in Anwesenheit von organischen Precursoren die Bildung von AOX und Trihalomethanen nicht vollständig, aber die Konzentration bleibt je nach gewählten Konzentrationen auf einem niedrigen Niveau konstant.

Bei Zugabe von Ammonium wird die Bildung halogenorganischer Verbindungen zwar ebenfalls vermindert, deren Konzentration nimmt aber auch in Abwesenheit von Chlor weiter zu. Ein weiteres Problem dabei besteht darin, daß die Chloramine in der Wasserversorgungspraxis zu Problemen mit Dialysepatienten führen können (siehe dazu /60/ bis /62/).

6. MODELLIERUNG DER BEI DER CHLORUNG ABLAUFENDEN REAKTIONEN

6.1 VORGEHENSWEISE

Für eine quantitative Beschreibung der bei der Chlorung eines natürlichen Wassers ablaufenden chemischen Reaktionen sind zu berücksichtigen:

- die Oxidation des Ammonium über die Stufe der Chloramine bis zum Stickstoff
- die Reaktion mit Bromid zum Brom bzw. zur hypobromigen Säure
- die Disproportionierung der hypochlorigen Säure zum Chlorat
- die Halogenierung von organischen Wasserinhaltsstoffen.

Bei Zugabe von Wasserstoffperoxid muß die Reaktion zwischen diesen beiden Komponenten ebenfalls berücksichtigt werden. Die Reaktion mit Zellmaterial von Mikroorganismen bei der Desinfektion sollte, soweit sie nicht schon bei der Halogenierung organischer Substanzen einbezogen ist, nur einen geringen Beitrag zur Chlorzehrung liefern.

Im folgenden soll nun zunächst eine Literaturübersicht über den Mechanismus und die Kinetik der hier ablaufenden Reaktionen gegeben werden, wobei die Kinetik der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Chlor schon in Kap. 4.2 besprochen wurde. Die somit gesammelten Daten sollen dann in einem einfachen mathematischen Modell verarbeitet und anschließend daraufhin überprüft werden, inwieweit seine rechnerischen Resultate mit den experimentellen Ergebnissen von Kapitel 5 übereinstimmen.

6.2 LITERATURÜBERSICHT ÜBER DIE FÜR EIN GEWÄSSER RELEVANTEN REAKTIONEN VON CHLOR MIT ANORGANISCHEN WASSERINHALTSSTOFFEN

6.2.1 Die Reaktion mit Bromid

Chlor bzw. HOCl reagiert mit Bromid zum Brom bzw. zur hypobromigen Säure gemäß



Die Reaktion ist zweiter Ordnung, wobei nach Farkas et al. /63/ folgendes Zeitgesetz gilt:

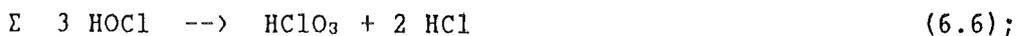
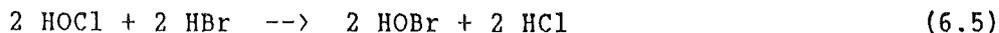
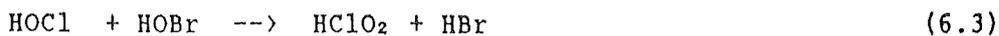
$$-\frac{d[\text{tOCl}]}{dt} = \frac{k_1}{1 + K_{s,1}/[\text{H}^+]} \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{Br}^-] \quad (6.2)$$

mit $[\text{tOCl}] = [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-]$,
 $K_{s,1} =$ Säurekonstante von HOCl,
 $k_1 = 3000 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ bei 25°C ,

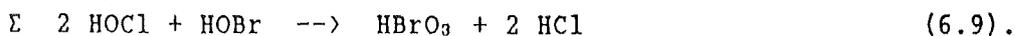
Johnson und Inman /64/ bestätigten diesen kinetischen Ansatz, gaben aber k_1 mit $3800 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ an. Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten geben Farkas et al. /63/ eine Aktivierungsenergie von 63 kJ/mol an.

In einer früheren Untersuchung stellten Farkas und Lewin /65/ fest, daß in einer Nebenreaktion Bromat gebildet wird, wobei diese Reaktion bei $\text{pH} > 9$ innerhalb von 10 Minuten nur unmerklich abläuft, die Reaktionsgeschwindigkeit aber mit sinkendem pH zunimmt. Bei einem pH von 7,0 beträgt die Halbwertszeit von HOCl nach Lewin und Avrahami /66/ in Anwesenheit von HOBr nur 22 Stunden. Sie stellten fest, daß sowohl Chlorat als auch Bromat gebildet wird und legten folgenden Mechanismus zugrunde:

- für die Chloratbildung



- für die Bromatbildung



Geschwindigkeitsbestimmend ist jeweils die Bildung des Chlorits bzw. Bromits, so daß gilt:

$$\frac{d [\text{ClO}_3^-]}{dt} = k_3 \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{tOBr}] \quad (6.10)$$

$$\frac{d [\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_7 \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{tOBr}] \quad (6.11)$$

mit

$$k_3 = k_6 \cdot F_{\text{Cl}} \cdot F_{\text{Br}} = 3.9 \text{ l/mol} \cdot \text{min} \cdot F_{\text{Cl}} \cdot F_{\text{Br}}$$

$$k_7 = k_9 \cdot F_{\text{Cl}} \cdot F_{\text{Br}} = 1.5 \text{ l/mol} \cdot \text{min} \cdot F_{\text{Cl}} \cdot F_{\text{Br}}$$

$$F_{\text{Cl}} = (1 + K_{s,1}/[\text{H}^+])^{-1},$$

$$F_{\text{Br}} = (1 + K_{s,2}/[\text{H}^+])^{-1}.$$

$$K_{s,2} = \text{Säurekonstante von HOBr}$$

$$[\text{tOBr}] = [\text{HOBr}] + [\text{OBr}^-]$$

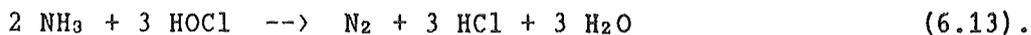
Für die Abnahme der Chlorkonzentration durch diese Reaktion gilt dann:

$$-\frac{d [\text{tOCl}]}{dt} = 3 \cdot \frac{d [\text{ClO}_3^-]}{dt} + 2 \cdot \frac{d [\text{BrO}_3^-]}{dt} \quad (6.12)$$

6.2.2 Die Reaktion mit Ammonium

6.2.2.1 Mechanismus

Die Entfernung von Ammonium durch Chlor ist in der Wasserwerkspraxis bekannt als die sogenannte Knickpunktchlorung. Endprodukt ist dabei Stickstoff entsprechend der summarischen Reaktionsgleichung



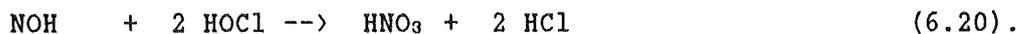
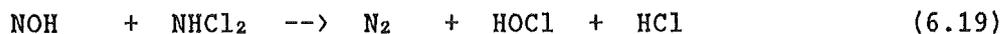
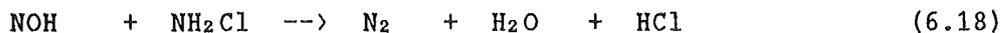
Diese Reaktion verläuft nicht direkt nach obiger Gleichung, sondern in mehreren Schritten, die unterschiedlich schnell verlaufen. Zudem wird in der Praxis meist ein stöchiometrisches Verhältnis HOCl zu NH₃ von

1,6 bis 1,9 gefunden (siehe dazu /49/, /67/, /68/), nach Gl. (6.13) müßte es 1,5 betragen; diese Abweichung läßt sich durch eine Nebenreaktion erklären, in der je nach experimentellen Bedingungen das Ammonium durch Chlor bis zum Nitrat oxidiert wird. Im einzelnen werden folgende Reaktionen angegeben:



Zunächst bildet sich Monochloramin, was bei einem pH zwischen 7 und 8 sehr schnell verläuft. Durch weitere Reaktion mit Chlor entsteht Dichloramin und daraus bei hohem Chlorüberschuß Trichloramin.

Nach Morris und Wei /69/ hydrolysiert das Dichloramin zum NOH, das dann mit Mono- oder Dichloramin zu Stickstoff abreagiert oder von Chlor zum Nitrat oxidiert wird; letztere Reaktion soll dann begünstigt sein, wenn ein hoher Chlorüberschuß vorliegt.



Die Bildung des Monochloramins ist deutlich schneller als die des Dichloramins, diese ist wiederum schneller als die Zersetzung nach Gl. (6.17). Dementsprechend fanden Palin /49/, Wei, Morris /67/ und Sauer, Selleck /68/ bei ihren Experimenten jeweils einen schnellen Anstieg und eine langsame Abnahme der Konzentration an NH_2Cl und für NHCl_2 ebenfalls ein Konzentrationsmaximum, das je nach pH und Ausgangskonzentration unterschiedlich hoch und breit ist.

6.2.2.2 Kinetik

- Monochloramin

Die Bildung des Monochloramins nach Gl. (6.14) folgt nach Weil und Morris /70/ einem Zeitgesetz zweiter Ordnung:

$$\frac{d [\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = k_{14} \cdot [\text{HOCl}] \cdot [\text{NH}_3] \quad (6.21)$$

Für k_{14} fanden sie folgende pH-Abhängigkeit:

$$\frac{d [\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_{14}}{(1+K_{s,1}/[\text{H}^+]) \cdot (1+K_b \cdot [\text{H}^+]/K_w)} \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{tN}] \quad (6.22)$$

mit $[\text{tN}] = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$,
 $K_b = \text{Basekonstante von NH}_3$.

Weil und Morris bestimmten k_{14} bei 25°C zu $6,2 \cdot 10^6$ l/mol·s, Margerum et al. /71/ zu $2,9 \cdot 10^6$ l/mol·s. Bei weiteren kinetischen Untersuchungen stellten Johnson und Inman /64/ fest, daß die Differenz der beiden Autoren mit einer effektiven Reaktionsordnung bezüglich Ammonium von 0,8 zu beschreiben ist. Somit gilt für k_{14} :

$$k_{14} = k_x \cdot [\text{tN}]^{0,2} \quad (6.23)$$

Aus den Daten der drei genannten Arbeiten läßt sich k_x bei 25°C zu $1,0 \cdot 10^6$ l/mol·s errechnen.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion entspricht einer Aktivierungsenergie von 13 kJ/mol nach /64/ bzw. 10 kJ/mol nach /70/.

- Dichloramin

Die Bildung des Dichloramins nach Gl. (6.15) ist deutlich langsamer. Auch sie folgt einem Zeitgesetz zweiter Ordnung mit

$$\frac{d [\text{NHCl}_2]}{dt} = k_{15} \cdot [\text{HOCl}] \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}] \quad (6.24)$$

Margerum et al. /71/ geben k_{15} mit 150 l/mol·s bei 25°C und einer Ionenstärke von 0,5 mol/l an, Morris und Isaac /72/ berechneten aus experimentellen Daten dieser und weiterer Autoren (/49/, /67/ - /68/, /70/) weitere Geschwindigkeitskonstanten und ermittelten für 25°C und extrapoliert auf Ionenstärke Null einen Mittelwert von 350 l/mol·s.

Die Temperaturabhängigkeit berechneten sie zu

$$k_{15} = 3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-2010/T) \quad \text{in l/mol} \cdot \text{s} \quad (6.25).$$

Die Hydrolyse des Dichloramins zum NOH gemäß Gl. (6.17) ist nach Morris und Wei /69/ eine Reaktion erster Ordnung, wobei die drei Folgereaktionen nach Gl. (6.18) - (6.20) jeweils schneller sind, d.h. die Bildung des NOH ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Somit gilt für diese Reaktion:

$$-\frac{d[\text{NHCl}_2]}{dt} = k_{17} \cdot [\text{NHCl}_2] \quad (6.26)$$

Terashima und Ikawa /73/ geben für k_{17} folgenden Zusammenhang an:

$$k_{17} = 2,5 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}^+]^{-0,8} \quad \text{in min}^{-1} \quad (6.27)$$

Die darin zum Ausdruck kommende pH-Abhängigkeit von k_{17} entspricht den Experimenten von Wei und Morris /67/, bei denen die "Lebenszeit" des Dichloramins mit steigendem pH abnimmt.

Das NOH kann mit drei Reaktionspartnern gemäß Gl. (6.18) bis (6.20) reagieren. Nach Morris und Wei /69/ liegt bei allen drei Reaktionen eine Kinetik zweiter Ordnung vor; Reaktion (6.20) verläuft stufenweise, und der erste Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Sie geben folgende Geschwindigkeitskonstanten für 25°C an:

$$\begin{aligned} k_{18} &= 2,9 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s} \\ k_{19} &= 5,7 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s} \\ k_{20} &= 1220 \text{ l/mol} \cdot \text{s} \text{ bei pH } 7,0 \\ &406 \text{ l/mol} \cdot \text{s} \text{ bei pH } 8,0 \end{aligned}$$

- Trichloramin

Für die Bildung des Trichloramins geben Morris und Isaac /72/ nach Arbeiten von J.L. Sanguinsin für 25°C eine Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion zweiter Ordnung von 2,1 l/mol·s an.

- Überlegungen zur pH-Abhängigkeit

Bei den oben angegebenen Geschwindigkeitsgleichungen ist immer die Konzentration an HOCl maßgeblich. Analytisch erfaßt wird aber die Gesamtkonzentration [tOCl], für die gilt:

$$[\text{tOCl}] = [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] = [\text{HOCl}] + K_{s,1} \cdot [\text{HOCl}]/[\text{H}^+] \quad (6.28)$$

Das elementare Chlor muß bei den betrachteten pH-Werten nicht berücksichtigt werden.

Damit kann die pH-Abhängigkeit der Bildung von Brom gemäß Gl. (6.2) und von NH_2Cl gemäß (6.22) erklärt werden. Für die Dichloraminbildung und die Trichloraminbildung, für die kein entsprechender Ausdruck in der Literatur gefunden wurde, kann dann mit der gleichen Überlegung folgende pH-Abhängigkeit angenommen werden:

$$\frac{d [\text{NHCl}_2]}{dt} = \frac{k_{15}}{1 + K_{s,1}/[\text{H}^+]} \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}] \quad (6.29)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante k_{20} wurden nur einzelne Werte gefunden. Mit dem obigen Ansatz ergibt sich in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten folgender Zusammenhang:

$$k_{20} = \frac{1571 \text{ l/mol}\cdot\text{s}}{1 + K_{s,1}/[\text{H}^+]} \quad (6.30)$$

6.2.3 Die Disproportionierung zum Chlorat

Die Bildungsgeschwindigkeit des Chlorats ist am geringsten in alkalischer Lösung, wo gemäß dem Hydrolysegleichgewicht Chlor in Form von Hypochlorit vorliegt. Bei einem pH von 7,0 liegt sowohl hypochlorige Säure als auch Hypochlorit vor. Nach Chapin /74/ verläuft in diesem pH-Bereich die Disproportionierung am schnellsten, und zwar gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Bei einem pH $> 9,5$ verläuft nach Chapin die Reaktion nur bis zum Chlorit, bei pH 7-8 ist jedoch nach D'Ans und Freund /75/ kein Chlorit nachweisbar. Chapin fand entsprechend obiger Reaktionsgleichung bei pH $< 9,5$, daß die Disproportionierung einem Zeitgesetz dritter Ordnung

folgt; bei einem pH von 6,5 und einer Temperatur von 37,5°C berechnete er k_{31} zu 61 l²/mol²·h, bei 0°C zu 0,56 l²/mol²·h, woraus sich eine Geschwindigkeitskonstante für 25°C von 14,3 l²/mol²·h errechnen läßt. D'Ans und Freund postulierten folgendes Reaktionsschema:



Die Bildung der postulierten Spezies $[\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_3]^-$ soll schnell sein, ihre Zersetzung geschwindigkeitsbestimmend und daher die Gesamtkinetik eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Konzentration an $[\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_3]^-$.

Die Überprüfung der experimentellen Daten mit dem Ansatz von Chapin ist schwierig, da bei D'Ans und Freund der pH-Wert während der Versuche nicht konstant bleibt. Für den Anfang der Reaktion, bei dem sich der pH nur wenig ändert, geben die Autoren für eine Kinetik dritter Ordnung eine k_{31} von 5,0 l²/mol²·h bei pH 8 an.

Lewin und Avrahami /66/ bestimmten die Halbwertszeit für die Zersetzung von HOCl bei pH 7 und pH 8 zu 22 bzw. 394 Stunden. Daraus errechnet sich eine Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion dritter Ordnung bei 25°C von 35 l²/mol²·h bei pH 7 und 2,6 l²/mol²·h bei pH 8. Gallart /76/ fand bei pH 6,7 eine Geschwindigkeitskonstante bei 25°C von 33 l²/mol²·h. Somit läßt sich die Disproportionierung von hypochloriger Säure zu Chlorat durch eine Reaktionskinetik dritter Ordnung beschreiben, wobei die Geschwindigkeitskonstante zwischen pH 7 und pH 9 abnimmt.

6.2.4 Zusammenfassung der kinetischen Daten

Die oben zitierten kinetischen Arbeiten sollen des Überblicks wegen kurz zusammengefaßt werden. In Tabelle 6.1 finden sich für die Reaktion von Chlor mit den Spezies Br⁻, NH₄⁺, HOCl (Disproportionierung) und HOBr die Geschwindigkeitskonstanten. Deren pH- und Temperaturabhängigkeit wurde, so weit bekannt, in Kapitel 6.2.1 bis 6.2.3 angegeben.

Tabelle 6.1 Kinetische Daten zur Reaktion von Chlor mit verschiedenen Reaktanden (T = 25°C)

Reaktand	Reaktionsgleichung	Geschwindigkeitskonstante	Zeitgesetzordnung	Literatur
Br ⁻	(1)	3000 - 3800 l/mol·s	2	63,64
HOBr	(6)	3,9 l/mol·min	2	66
	(9)	1,5 l/mol·min	2	66
NH ₄ ⁺	(14)	2,9 - 6,2·10 ⁶ l/mol·s	2	64,70,71
		1,0·10 ⁶ · [tN] ^{0,2} l/mol·s	2	64
	(15)	150 -350 l/mol·s	2	71,72
	(16)	2,1 l/mol·s	2	72
	(17)	2,5·10 ⁻⁷ min ⁻¹	1	73
	(18)	2,9·10 ⁴ l/mol·s	2	69
	(19)	5,7·10 ⁴ l/mol·s	2	69
HOCl	(20)	1571 l/mol·s	2	69
	(31)	15-31 l ² /mol ² ·h bei pH≈7	3	66,74,76
		3 -5 l ² /mol ² ·h bei pH≈8	3	66,75

Um einen Vergleich der sich aus Tabelle 6.1 ergebenden Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermöglichen, wurde berechnet, welche Zeit benötigt würde, um bei einem pH von 7,2, einer Temperatur von 25°C und einer Chloranfangskonzentration von 1,2 mg/l einen Umsatz von 99,9%, bezogen auf den Reaktionspartner, zu erhalten. Dabei wurden die in Tabelle 6.1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten, umgerechnet auf pH 7,2, der Berechnung zugrundegelegt. Bei mehreren Literaturangaben wurde jeweils der größte Wert, bei der Monochloraminbildung der Ansatz von Johnson, Inman /64/ berücksichtigt.

Unter der Voraussetzung, daß nur Chlor und der entsprechende Reaktand vorhanden wären, ergab sich folgendes Resultat:

- 0,01 mg/l NH₄⁺ reagiert mit Chlor zum Monochloramin in 4 Sekunden, die Bildung des Dichloramins daraus dauert 30 Minuten.
- Bromid mit einer Konzentration von 0,40 mg/l reagiert mit Chlor zum

HOBr in 3,5 Minuten. Das so entstandene HOBr setzt sich mit Chlor zum Bromat bzw. Chlorat innerhalb von zwei Stunden nur zu 2% um.

- Die Disproportionierung zum Chlorat ist so langsam, daß der Umsatz nach zwei Stunden nur 0,2% beträgt.

Dies verdeutlicht, daß bei einer Reaktionszeit von zwei Stunden die Bromat- bzw. Chloratbildung nur einen geringen Beitrag zur Chlorzehrung liefert.

6.3 VERSUCH EINER BILANZIERUNG

Anhand der in 6.2 angegebenen Reaktionsgleichungen soll nun für eine Reaktionszeit von zwei Stunden eine Bilanz aufgestellt werden, bei der die gemessene Abnahme der Chlorkonzentration verglichen wird mit dem stöchiometrisch berechneten Verbrauch von Chlor durch die Reaktion mit Ammonium zu NHCl_2 und mit Bromid zu HOBr. Die Bildung von Chlorat und Bromat wurde nicht berücksichtigt, da diese, wie oben gezeigt wurde, innerhalb von zwei Stunden unter den experimentellen Bedingungen nicht vollständig abläuft.

Aus der Bilanzierung in Tabelle 6.2 läßt sich folgendes ersehen:

- Bei den Meßserien 1, 5 und 6 lag Bromid oder Ammonium bezüglich Chlor im Überschuß vor, d.h. bei Serie 1 läuft die Reaktion mit Bromid, bei den Serien 5 und 6 die Bildung des Dichloramins unvollständig ab.
- Da auch bei den Meßserien 1, 5 und 6 innerhalb von zwei Stunden mindestens 25 $\mu\text{g}/\text{l}$ AOX gebildet wurden (siehe Kapitel 5), kann gefolgert werden, daß die AOX-Bildung in der ersten Reaktionsphase als Konkurrenzreaktion zur Brom- und Dichloraminbildung abläuft, d.h. die Geschwindigkeitskonstanten liegen in der gleichen Größenordnung.
- Bei den Meßserien 2 bis 4 lag Chlor im Überschuß vor; der stöchiometrisch berechnete Chlorumsatz ist geringer als der gemessene, d.h. die Konzentrationsabnahme an freiem Chlor kann nicht vollständig durch die Reaktionen des Chlors mit Bromid und Ammonium erklärt werden.

Tabelle 6.2 Chlorbilanz für eine Reaktionszeit von t=120 Minuten

Datum	[Cl ₂] ^o	[NH ₄] ^o	[Br ⁻] ^o	[Cl ₂](t)	stöchiometrisch berechneter			$\frac{Cl_2(t)_{ber.}}{Cl_2(t)_{exp.}}$	Meß- serie
	10 ⁻⁶ m.	10 ⁻⁶ m.	10 ⁻⁶ m.	10 ⁻⁶ m.	Umsatz in µm. Cl ₂ durch			in %	
					NH ₄ ⁺	Br ⁻	Σ		
24.09.87	4,2	0,6	6,0	4,2	1,2	6,0	7,2	1)	1
15.10.87	4,2	0,6	9,4	4,2	1,2	9,4	10,6	1)	1
02.09.87	9,9	0,6	5,3	9,9	1,2	5,3	6,5	66	2
09.09.87	8,5	0,6	4,9	8,5	1,2	4,9	6,1	72	2
10.09.87	8,5	1,1	5,6	8,5	2,2	5,6	7,8	92	2
21.10.87	14,2	0,6	3,5	9,6	1,2	3,5	4,7	49	3
04.11.87	15,2	0,6	5,0	10,6	1,2	5,0	6,2	58	3
05.11.87	15,2	0,6	4,5	10,4	1,2	4,5	5,7	55	3
03.09.87	32,1	0,6	5,6	20,3	1,2	5,6	6,8	33	4
16.09.87	34,5	0	7,3	19,4	0	7,3	7,3	38	4
14.10.87	36,9	2,2	8,1	15,2	4,4	8,1	12,5	82	4
25.11.87	17,0	6,1	3,3	15,1	12,2	3,3	15,5	1)	5
01.12.87	17,0	6,1	4,5	14,8	12,2	4,5	16,7	1)	5
02.12.87	16,5	6,1	-	14,8	12,2	-	>12,2	-	5
23.02.88	15,9	12,2	6,3	15,9	24,4	6,3	30,7	1)	6
24.02.88	16,9	12,2	5,3	16,9	24,4	5,3	29,7	1)	6

73

1) Chlor im stöchiometrischen Unterschuß

- Da bei den Meßserien 1 bis 4 das Verhältnis von berechnetem zu experimentellem Chlorumsatz abnimmt, parallel dazu aber die nach zwei Stunden gebildete Konzentration an AOX und Trihalomethanen zunimmt (siehe Tabelle 5.1), kann die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Umsatz zumindest teilweise durch die Bildung von halogenorganischen Verbindungen erklärt werden.

Damit zeigt sich, daß die Bildung halogenorganischer Verbindungen auch bei der Chlorbilanz und damit auch bei der Erstellung des Modells berücksichtigt werden muß.

6.4 KINETIK-ANSÄTZE FÜR DIE BILDUNG VON TRIHALOMETHANEN

Nach /77/ ist die Bildung des Chloroforms aus Aceton gemäß Gl. (6.34), eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich der Chlorkonzentration.



Die experimentellen Ergebnisse von Kapitel 5 zeigen jedoch, daß die Chloroformbildung von der Chlorkonzentration abhängt. Außerdem liegt in einem natürlichen Wasser nicht Aceton als Precursor vor, sondern insbesondere Huminstoffe, aus denen über mehrere Oxidationsreaktionen schließlich Chloroform entsteht. Daher muß unter diesen Bedingungen der Bildung von AOX ein anderes Zeitgesetz zugrundegelegt werden.

Bilozor /53/ stellte bei einer Untersuchung mit Huminstoffen fest, daß die Bildung der Trihalomethane bezüglich der Chlorkonzentration keine Reaktion zweiter oder dritter Ordnung ist, sondern nur durch ein komplexeres Zeitgesetz zu beschreiben ist. Peters et al. /51/ beschrieben die Chlorung von Fulvinsäuren unter der Annahme, daß der pH und die Chlorkonzentration konstant seien, mit folgendem Ausdruck

$$\ln \frac{[\text{CHCl}_3, \text{max}] - [\text{CHCl}_3(t)]}{[\text{CHCl}_3, \text{max}]} = -k \cdot t \quad (6.35)$$

Trussel und Umphres /52/ erhielten mit Gl. (6.36) eine gute Anpassung an die experimentellen Daten.

$$\frac{d [\text{THM}]}{dt} = k \cdot [\text{Cl}_2] \cdot C^m \quad (6.36)$$

mit C = Precursorkonzentration
 $m \approx 3$

Kavanaugh et al. /78/ benutzten ein Zeitgesetz, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Precursorkonzentration (DOC) erster und der Chlorkonzentration dritter Ordnung ist. Eine gute Anpassung lieferte sein Modell jedoch nur für Einwirkzeiten, die größer als 100 Minuten sind. Einen sehr komplexen Ansatz benutzten Engerholm und Amy /79/. Sie legten ihren Experimenten in einem Modellwasser folgenden Ansatz zugrunde

$$[\text{CHCl}_3](t) = K \cdot \text{DOC}^x \cdot (\text{Cl}/\text{DOC})^y \cdot t^z \quad (6.37)$$

und bestimmten die einzelnen Konstanten, wobei K einen Term für die pH- und die Temperaturabhängigkeit enthält.

Alle hier genannten Autoren überprüften ihre kinetischen Modelle mit Modellwässern, denen Huminstoffe in bekannter Konzentration zugesetzt wurden. Die Anwesenheit von Ammonium und Bromid in natürlichen Wässern macht die Kinetik aber noch komplexer. Kavanaugh /78/, der außerdem drei Oberflächenwässer untersuchte, berücksichtigte dies nicht, erhielt aber beim Vergleich der vier Wässer, die unterschiedliche Gehalte an Ammonium aufwiesen, unterschiedliche experimentelle Bildungskurven.

Insgesamt zeigen die kinetischen Ansätze, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Trihalomethane beeinflusst wird vom DOC, der Chlorkonzentration, dem Verhältnis Chlor/DOC, dem pH und der Temperatur.

Für die Bildung des AOX, für den in der Literatur keine kinetischen Angaben gefunden wurde, sollten diese Parameter ebenfalls von Bedeutung sein.

6.5 ENTWICKLUNG DES MODELLS

6.5.1 Beschreibung der Chlorzehrung

Zur Berechnung des Reaktionsverlaufs der in dem für die Experimente verwendeten Rohwasser ablaufenden Reaktionen mit Chlor wurden die in Tabelle 6.1 aufgeführten Reaktionen (bis auf die Disproportionierung) berücksichtigt. Die dabei benutzten Geschwindigkeitskonstanten und deren Temperatur- und pH-Abhängigkeit sind im Anhang in Tabelle 9.3 angegeben.

Für die Chlorzehrung ergibt sich damit folgende Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{tOCl}]}{dt} = & k_1 \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{tOCl}] + (3 \cdot k_3 + 2 \cdot k_7) \cdot [\text{tOBr}] \cdot [\text{tOCl}] + \\ & k_{14} \cdot [\text{tN}] \cdot [\text{tOCl}] + k_{15} \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}] + k_{16} \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{NHCl}_2] \\ & - k_{19} \cdot [\text{NOH}] \cdot [\text{NHCl}_2] + k_{20} \cdot [\text{NOH}] \cdot [\text{tOCl}] \end{aligned} \quad (6.38)$$

Außerdem wurde die Rückreaktion der Mono- und Dichloraminbildung berücksichtigt mit

$$\frac{d[\text{tOCl}]}{dt} = k_{-14} \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}] \quad (6.39)$$

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = k_{-15} \cdot [\text{NHCl}_2] \quad (6.40)$$

Hierbei lassen sich k_{-14} und k_{-15} jeweils mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten für die Hydrolyse $K_{H,14} = 0,2 \cdot \exp(-7290/T)$ und $K_{H,15} = 2,2 \cdot 10^{-9}$ bei 25°C nach /72/ und den Geschwindigkeitskonstanten k_{14} und k_{15} berechnen.

6.5.2 Ableitung eines Zeitgesetzes für die AOX-Bildung

Wie in 5.5 gezeigt wurde, lag der Beitrag der Chloroformbildung an der Chlorzehrung bei maximal 1,3%, der der gesamten Haloformbildung dürfte

unter 2% liegen. Die Bildung des AOX hat einen um den Faktor 10 größeren Anteil an der Chlorzehrung; er erfaßt bereits einen großen Anteil der Trihalomethane und erfahrungsgemäß einen sehr hohen Anteil der insgesamt gebildeten halogenorganischen Stoffe, weswegen er als wichtige Zielgröße bei der Wasserreinigung angesehen wird. Daher wurde der AOX als Parameter stellvertretend für die Bildung chlororganischer Verbindungen für die kinetische Berechnung herangezogen.

Für die AOX-Bildung wurde in der Literatur kein Kinetik-Ansatz gefunden. Da der Bildung halogenorganischer Verbindungen vermutlich eine Vielzahl von einzelnen Reaktionsschritten zugrundeliegt, läßt sich dies als Summenreaktion nur empirisch erfassen. Ein Ansatz hierfür könnte sein, die Bildung des AOX, wie schon in 5.6 vorgeschlagen, durch zwei Parallelreaktionen zu beschreiben. In der schnellen Reaktion reagiert Chlor mit den leicht halogenierbaren Precursoren, deren Konzentration begrenzt ist, so daß diese Teilreaktion danach, d.h. nach etwa einer Minute, keine Rolle mehr spielt. Daher sollte die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig sein von der Precursorkonzentration und von der Chlorkonzentration, wobei die Precursorkonzentration [PREC1] einem AOX von 20-25 µg/l entsprechen sollte. Die einfachste Gleichung für diesen Ansatz lautet damit

$$\frac{d[\text{AOX}]}{dt} (1) = k_{41} \cdot [\text{PREC1}] \cdot [\text{tOCl}]^x \quad (6.41)$$

Vorausgesetzt, die Reaktionsgeschwindigkeit gemäß Gl. 6.41 ist ähnlich groß wie die der Brombildung, so müßte die Geschwindigkeitskonstante k_{41} mit einer Precursorkonzentration [PREC1] von ca. $0,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l nach der folgenden Berechnung für pH 7,2 und 0,4 mg/l Br^- etwa $2 \cdot 10^4$ l/mol·s betragen.

$$\frac{d[\text{AOX}]}{dt} (1) \approx - \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$$

$$k_{41} \cdot [\text{PREC1}] \approx k_1 \cdot [\text{Br}^-] / (1 + K_{s,1} / [\text{H}^+]) \quad (6.42)$$

Die Berechnung mit einem Zeitgesetz pseudoerster Ordnung ($[tOCl] = \text{const.}$) nach Gl. (6.4.1) ergibt mit $x=1$ und $[tOCl] = 1,2 \text{ mg/l}$ für einen 99%igen Umsatz von PRECl innerhalb von 60 Sekunden eine Geschwindigkeitskonstante k_{41} von $0,5 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$. Damit kann k_{41} mit $x=1$ zu etwa $10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ angesetzt werden.

Die langsame Reaktion soll durch ein Zeitgesetz beschrieben werden, bei der nur die Chlorkonzentration eine Rolle spielt; die Precursor-konzentration wird zunächst so groß angesetzt, daß sie als quasi konstant angesehen werden kann. Hierfür könnte eine Gleichung der Form

$$\frac{d[AOX] (2)}{dt} = k_{43} \cdot [tOCl]^y \quad (6.43)$$

benutzt werden. Held et al. /33/ fanden, wie in 4.2 gezeigt wurde, daß für einige Oxidationsreaktionen des Chlors zu einem Produkt P ein Zeitgesetz dritter Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante k_D von $3,5 \cdot 10^4 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$ bei 25°C gilt. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet

$$\frac{d[P]}{dt} = k_D \cdot [HOCl] \cdot [H^+] \cdot [Cl^-] \quad (6.44)$$

Bei nahezu konstanter Chloridkonzentration von durchschnittlich 55 mg/l in dem für die vorliegenden Versuche benutzten Wasser lassen sich mit $y=1$ Gleichung (6.43) und (6.44) rechnerisch angleichen zu

$$\frac{d[AOX] (2)}{dt} = 53 \text{ l/mol} \cdot \text{s} \cdot [H^+] \cdot [tOCl] \quad (6.45)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß für die Bildung von einem Mol AOX ein Mol Chlor verbraucht wurde, d.h. $d[AOX] = -d[tOCl]$, sollen diese beiden Ansätze dem kinetischen Modell zunächst zugrunde gelegt werden. Damit muß die Differentialgleichung gemäß Gl. (6.38) durch die Gleichungen (6.39), (6.40), (6.41) und (6.45) erweitert werden.

Die endgültige Gleichung, die aus elf gekoppelten Differentialglei-

chungen besteht, wurde numerisch nach der Euler'schen Methode ausgewertet. Dabei wird folgendes vorausgesetzt:

- 1) Das Zeitinkrement dt ist so klein, daß die Näherung $dt \rightarrow \Delta t$ erfüllt ist. Dies gilt als gegeben, wenn eine Verringerung von dt nicht zu einem veränderten Berechnungsergebnis führt.
- 2) Die in der Literatur gefundenen kinetischen Daten gelten auch unter den gewählten experimentellen Bedingungen.
- 3) Der Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann vernachlässigt werden, da die des verwendeten Rohwassers mit etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l recht gering und zeitlich konstant war.
- 4) Die Disproportionierung von HOCl zu Chlorat ist so langsam, daß sie unberücksichtigt bleiben kann.
- 5) Die Oxidation von zweiwertigem Eisen und Mangan und die Abtötung von Mikroorganismen durch Chlor führt durch deren geringe Konzentration zu einer Chlorzehrung, die gegenüber den anderen Reaktionen vernachlässigbar klein ist.

6.6 VERBESSERUNG DES ZEITGESETZES FÜR DIE AOX-BILDUNG

Die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen an Chlor, Bromid, Ammonium, Chloraminen und AOX erfolgte mit einem Rechenprogramm in der Programmiersprache BASIC (GW-BASIC).

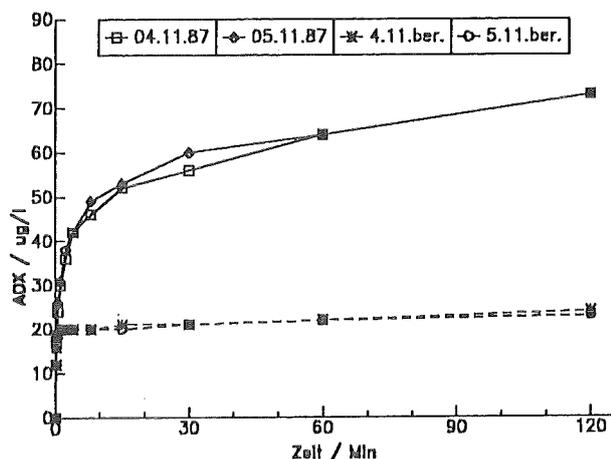


Bild 6.1 Der nach Gl. (6.41) und (6.45) berechnete Verlauf der AOX-Konzentration im Vergleich mit den experimentellen Werten vom 4. und 5.11.87

Die Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der AOX-Konzentration mit den in 6.5.2 beschriebenen Zeitgesetzen ergab für die zwei Versuche vom 4. und 5.11.87 bei einer Anfangskonzentration an Chlor von jeweils 1,10 mg/l die in Bild 6.1 dargestellten Werte. Die berechnete AOX-Konzentration ist bei einer Reaktionszeit bis 71 Sekunden um ca. 5-10 µg/l zu gering, danach bleibt sie mit 24 µg/l konstant; bei den Versuchen ergab sich jedoch ein weiterer Anstieg auf 73 µg/l AOX nach zwei Stunden.

Bild 6.1 und weitere Berechnungen zeigten folgende Mängel bei der Berechnung der AOX-Konzentration auf:

- Die AOX-Bildung zu Beginn der Reaktion ist zu langsam, d.h. die Precursorkonzentration [PREC1] ist mit $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l, entsprechend 20 µg/l AOX, zu gering angesetzt oder k_{41} muß erhöht werden.
- Die AOX-Bildung bei den zwei Meßreihen mit einer Anfangskonzentration an Chlor von 0,3 mg/l ergab nach vier Minuten nahezu konstante AOX-Konzentrationen von 30 µg/l. Dies legt nahe, [PREC1] auf $0,85 \cdot 10^{-6}$ mol/l zu erhöhen.
- Die AOX-Bildung bei Einwirkzeiten bis zu 240 Sekunden ergab bei einer Anfangskonzentration an Chlor von 0,3 mg/l eine zu geringe, bei 1,1 und 2,4 mg/l Cl₂ eine zu starke Zunahme. Dies zeigt, daß der Einfluß der Chlorkonzentration mit $x=1$ zu groß ist.
- Der berechnete AOX-Verlauf in Bild 6.1 zeigt, daß die Bildungsgeschwindigkeit für die zweite Reaktionsphase mit $k_{45} = 53$ l/mol·s zu gering ist.
- Eine Erhöhung von k_{45} auf 2000 l/mol·s ergab zwar eine gute Annäherung an den experimentellen AOX-Verlauf für eine Anfangskonzentration an Chlor von 0,6 mg/l, bei 1,1 bzw. 2,4 mg/l jedoch einen Anstieg auf 149 bzw. 433 µg/l AOX nach 120 Minuten. Das gleiche Problem ergab sich bei der Rechnung mit $\gamma=3$.
- Der experimentelle Befund, daß die AOX-Konzentration bei den Versuchen mit einer Anfangskonzentration an Chlor von ca. 2,4 mg/l zwischen einer und zwei Stunden Reaktionszeit im Mittel nur um 10 µg/l zunimmt, obwohl noch mehr als 1,0 mg/l Chlor vorhanden ist, läßt sich nur dann rechnerisch nachvollziehen, wenn eine Precursorkonzentration auch für den zweiten Reaktionsabschnitt eingeführt wird.

Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung wurde mit folgenden Ansätzen erhalten:

$$\frac{d[\text{AOX}](1)}{dt} = k_{41} \cdot [\text{PREC1}] \cdot [\text{tOCl}]^{0.5} \quad (6.41a)$$

$$\frac{d[\text{AOX}](2)}{dt} = k_{45} \cdot [\text{tOCl}] \cdot [\text{Prec2}] \cdot [\text{H}^+] \quad (6.45a)$$

$$\text{mit } k_{41} = 16 \text{ (l/mol)}^{0.5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1 / (1 + K_{S,1} / [\text{H}^+])$$

$$k_{45} = 5 \cdot 10^9 \text{ l}^2 / \text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

$$[\text{PREC1}](t=0) = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Prec2}](t=0) = 17 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

6.7 ERGEBNISSE DER MODELLBERECHNUNG

6.7.1 Vorbemerkung

Die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion von Chlor mit den in Tabelle 6.1 dargestellten anorganischen Reaktionspartnern und mit den im Wasser enthaltenen Precursoren zu als AOX nachgewiesenen halogenorganischen Verbindungen erfolgte anhand der Gleichungen (6.38) bis (6.40), (6.41a) und (6.45a). Die dabei benutzten Geschwindigkeitskonstanten und das endgültige Programm namens "Modell", das in der Programmiersprache BASIC (GWBASIC) geschrieben wurde, sind im Anhang angegeben.

Die Ergebnisse der Modellrechnung für die Chlorungsversuche sollen exemplarisch für die Versuche vom 4. und 5.11.87 ($[\text{Cl}_2]^0 = 1,1 \text{ mg/l}$) diskutiert werden; die Resultate für die anderen drei Meßserien sind im Anhang in Bild 9.1 bis 9.8 dargestellt.

6.7.2 Ergebnisse

- Chlor

Wie Bild 6.2 zeigt, sind bei Reaktionszeiten von 10 bis 71 Sekunden die berechneten Chlorkonzentrationen höher als die gemessenen, und zwar um maximal 13% bzw. 0,05 bis 0,13 mg/l, nach zwei Stunden um 0,14 mg/l. Eine sehr gute Übereinstimmung ergibt sich bei Reaktionszeiten zwischen einer und 30 Minuten.

Bei den anderen Chlorungsversuchen und auch bei dem Versuch mit einem Ammoniumgehalt von 0,11 mg/l lag ein ähnlicher Sachverhalt vor (siehe Bild 9.1 und 9.2). Nur bei den Versuchen mit 0,22 mg/l NH_4^+ waren die berechneten Konzentrationen deutlich geringer als die tatsächlich gemessenen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Berechnung bis ca. zwei Minuten eine langsamere Chlorzehrung ergibt. Außerdem zeigt sich, daß eine oder mehrere weitere chlorzehrende Reaktionen vorliegen, die jedoch deutlich langsamer sein müssen als beispielsweise die Bildung von Monochloramin.

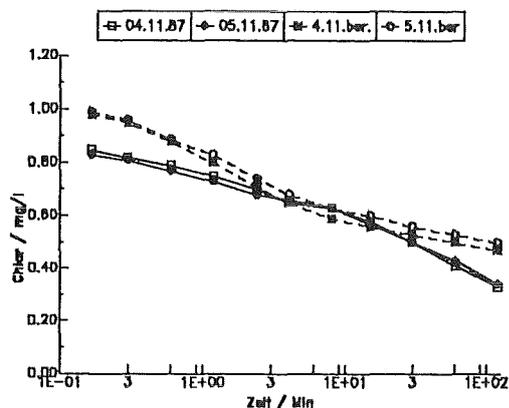


Bild 6.2 Experimentelle und berechnete Chlorzehrungskurven für die Versuche vom 4./5.11.87

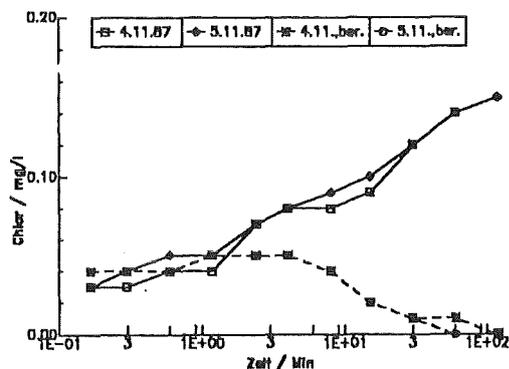


Bild 6.3 Experimenteller und berechneter zeitlicher Verlauf der Konzentration an gebundenem Chlor

- gebundenes Chlor

Sowohl die berechneten als auch die gemessenen Konzentrationen an gebundenem Chlor beträgt bis 71 Sekunden ca. 0,05 mg/l (siehe Bild

6.3). Die berechnete Konzentration nimmt nach acht Minuten wieder ab. Der experimentelle Kurvenverlauf zeigt eine weitere Zunahme über den gesamten Zeitraum. Nach zwei Stunden wurde 0,15 mg/l gebundenes Chlor nachgewiesen, was etwa der Differenz an freiem Chlor zwischen Berechnung und Messung entspricht.

Bei den anderen Versuchen wurde das gleiche beobachtet, allerdings war bei den zwei Meßreihen mit $[Cl_2]^0 = 2,4 \text{ mg/l}$ die Differenz nach zwei Stunden mit 0,70 mg/l deutlich größer als die des gebundenen Chlors von 0,20 mg/l.

Bei den Versuchen mit höheren Ammoniumgehalten, bei denen eine Differenzierung in Mono- und Dichloramin vorgenommen wurde, zeigt sich diese Diskrepanz beim Dichloramin (siehe Bild 6.4 und 9.3), dessen Konzentration nahm nach vier Minuten weiter zu, die Berechnung ergab aber eine Abnahme durch die Zersetzung zu NOH.

Die berechnete Konzentration an Monochloramin war bis etwa zwei Minuten zu hoch, danach stimmen die berechneten und experimentellen Daten überein. Nach vier Minuten bleibt die Konzentration konstant, da sich in Abwesenheit von Chlor kein Dichloramin mehr bilden kann.

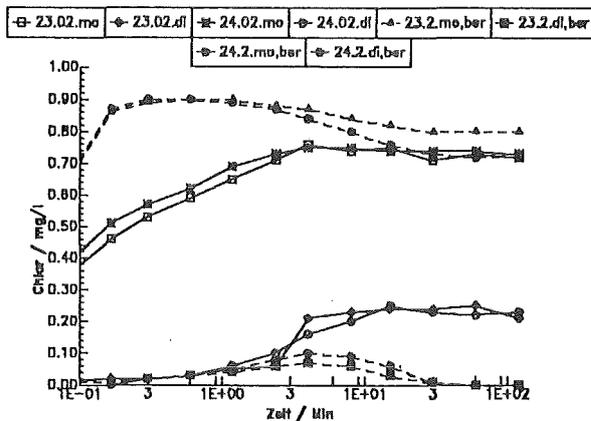


Bild 6.4 Experimentelle und berechnete Konzentrationen an NH_2Cl und $NHCl_2$ ($[NH_4^+]^0 = 0,22 \text{ mg/l}$)

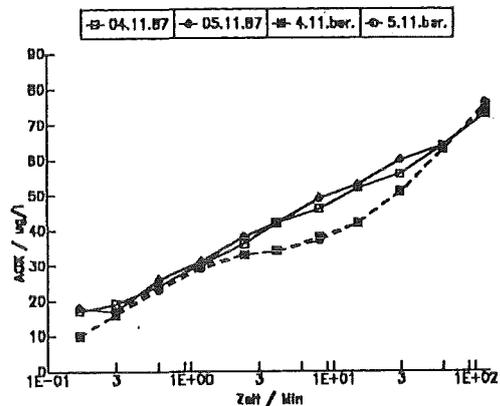


Bild 6.5 Experimenteller und berechneter zeitlicher Verlauf der Konzentration an AOX

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Berechnung der Konzentration an gebundenem Chlor eine erhebliche Ungenauigkeit aufweist. Dies kann zum einen an den benutzten Geschwindigkeitskonstanten liegen, allerdings

sollte bei diesen der Fehler gering sein. Zum anderen kann dies, wie schon in Kapitel 5 vermutet wurde, auf die Bildung organischer Chloramine hinweisen, die nach Palin /48/ ebenfalls bei dieser Bestimmung miterfaßt werden. Dies würde auch teilweise die rechnerisch zu geringe Chlorkonzentration nach 60 bzw. 120 Minuten erklären.

- AOX

Die berechneten AOX-Konzentrationen, dargestellt in Bild 6.5, ergeben für die Reaktionszeiten bis zwei Minuten und ab 60 Minuten eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von $\pm 3 \mu\text{g/l}$; dies entspricht der Meßgenauigkeit. Bei Reaktionszeiten zwischen vier und dreißig Minuten sind die berechneten Werte um 5 - 10 $\mu\text{g/l}$ zu gering, was einer Abweichung von 10 - 20% entspricht.

Bei der Meßserie mit einer Anfangskonzentration an Chlor von 0,3 mg/l war die Übereinstimmung über den gesamten Zeitraum mit $\pm 3 \mu\text{g/l}$ AOX sehr gut, bei 0,6 mg/l Cl_2 waren die berechneten Werte ab 15 Minuten zu gering, bei 2,4 mg/l zu hoch (siehe Bild 9.4 und 9.5).

Bei den Versuchen mit einer Ammoniumkonzentration von 0,22 mg/l NH_4^+ ergaben sich durch die Modellberechnung um ca. 10 $\mu\text{g/l}$ zu hohe AOX-Konzentrationen (siehe Bild 9.6).

Die Berechnung der AOX-Bildung für die Versuche mit Wasserstoffperoxid und Chlor ergab zwar wie auch bei den Experimenten eine konstante AOX-Konzentration nach spätestens zwei Minuten, allerdings beträgt die Differenz zu den gemessenen Konzentrationen etwa 5 - 10 $\mu\text{g/l}$ (siehe Bild 9.7 und 9.8).

6.8 DISKUSSION

Für die AOX-Bildung ergibt die Modellrechnung insgesamt betrachtet bei allen Meßreihen trotz großer Unterschiede in der Chlordosierung, dem Gehalt an Ammonium oder Wasserstoffperoxid eine gute Übereinstimmung von meist $\pm 5 \mu\text{g/l}$ zwischen den experimentellen und den berechneten Daten. Der gewählte Ansatz, die AOX-Bildung mit zwei verschiedenen Zeitgesetzen, die sich in der Precursorkonzentration und der Reaktionsordnung bezüglich der Chlorkonzentration unterscheiden, zu beschreiben, erscheint somit prinzipiell geeignet.

Die beiden Precursor-Konzentrationen entsprechen einem AOX von ca. 91

$\mu\text{g/l}$ bzw. $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Bei einem DOC von im Mittel $2,5 \text{ mg/l}$ entspricht dies einem Verhältnis C_{org} zu Cl_{org} von ca. 100.

Die Modellrechnung zeigt, daß an der sogenannten Spontanzehrung (siehe 5.2) die Bildung von AOX und NH_2Cl und die Oxidation des Bromids beteiligt ist. Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Daten für eine Reaktionszeit bis zu einer Minute ergab jedoch, daß die Bildung des Monochloramins in dem verwendeten Wasser langsamer verlief, die Chlorkonzentration aber schneller abnahm. Da jedoch nach ca. zwei Minuten die berechnete Chlorkonzentration nahezu identisch war mit der gemessenen und außerdem die AOX-Bildung bis zwei Minuten durch das Modell sehr gut beschrieben wurde, kann dies nur damit erklärt werden, daß die Brombildung vermutlich noch schneller verläuft als es in dem Modell angenommen wurde.

Durch Variation der Geschwindigkeitskonstante ließe sich die Übereinstimmung bezüglich des AOX noch weiter verbessern, ebenso die des gebundenen Chlors. Dafür müßten jedoch die Geschwindigkeitskonstanten experimentell überprüft und die Konzentration an organischen Aminen bestimmt werden; dies konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt werden.

Schon aus der Bilanzierung in 6.3 ergab sich, daß die Chlorzehrung nicht alleine durch die Reaktion von Chlor mit Ammonium und Bromid erklärt werden kann. Die Berechnung mit dem Kinetikmodell ergab jedoch auch unter Berücksichtigung der AOX-Bildung eine zu geringe Chlorzehrung nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden. Dies weist darauf hin, daß weitere Reaktionen des Chlors ablaufen. Zu diesen könnten zählen:

- die Reaktion mit im Wasser enthaltenen organischen Aminen und Aminosäuren zu Chloraminen. Ein Hinweis auf diese Reaktionen ergab der Vergleich des gefundenen gebundenen Chlors mit der Anfangskonzentration an Ammonium (siehe Kap. 5) und die Diskrepanz zwischen den berechneten und den experimentellen Daten für die Bildung von gebundenem Chlor und dem Dichloramin.
- die Oxidation funktioneller Gruppen der Huminstoffe, beispielsweise die eines Aldehyds zur Carbonsäure. Diese Reaktion könnte im zweiten

Reaktionsschritt bei der AOX-Bildung von Bedeutung sein, da hier reaktive Gruppen entstehen.

- die Bildung von Chlorat. Diese Reaktion verläuft, wie in 6.2 dargelegt wurde, gemäß den Literaturangaben, die in sehr reinen Lösungen ermittelt wurden, sehr langsam. In einem natürlichen Wasser kann diese jedoch durch katalytische Effekte in Anwesenheit von Schwermetallen schneller und eventuell auch nach einer anderen Kinetik ablaufen.

Das hier vorgestellte Modell wurde primär als Instrument zur Interpolation innerhalb des experimentell untersuchten Bereichs entwickelt. Im ganzen gesehen liefert es eine brauchbare Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Dies könnte den Anlaß geben, ein wirklich quantitatives Modell zu entwickeln, wenn die hier ablaufenden Vorgänge noch weiter aufgeklärt werden können.

Bereits in der vorliegenden Form erscheint das Modell dazu geeignet, sich ein qualitatives Bild zu machen, wie die Bildung von AOX und die Chlorzehrung durch gezielte oder natürliche Veränderung der Rohwasserbeschaffenheit beeinflusst wird. Als Beispiel hierfür wurde die AOX-Bildung für die Standardwerte

Chlordosierung	1,2 mg/l
pH	7,2
Temperatur	12°C
[Br ⁻]	0,40 mg/l

berechnet und in Tabelle 6.3 zusammengefaßt. Dabei wird der Einfluß folgender Parameter deutlich:

- Mit steigendem pH wird die AOX-Bildung langsamer, so daß für pH 8,0 ca. 40% weniger AOX berechnet wird.
- Durch Erhöhung der Bromidkonzentration und der Ammoniumkonzentration wird mehr Chlor gezehrt und weniger AOX gebildet.

- Durch Zugabe von Wasserstoffperoxid im stöchiometrischen Überschuß wird das Chlor schnell verbraucht und erheblich weniger AOX gebildet. Bei nur geringem Überschuß ist jedoch die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Chlor langsamer und daher wird bei Zusatz von 0,6 mg/l H₂O₂ "nur" eine um 52% geringere AOX-Konzentration berechnet.

Tabelle 6.3 Änderung der AOX-Bildung bei veränderten Rohwasserbedingungen für eine Reaktionszeit von 60 Minuten

	[AOX] µg/l	[Cl ₂] mg/l	[geb. Chlor] mg/l
Standardbedingungen*	69	0,60	<0,01
pH 7,0	79	0,58	<0,01
pH 8,0	40	0,68	<0,01
0,8 mg/l Br ⁻	56	0,29	<0,01
0,2 mg/l NH ₄ ⁺	32	<0,01	0,61
0,4 mg/l NH ₄ ⁺	6	<0,01	1,17
6 mg/l H ₂ O ₂	17	<0,01	0,04
0,6 mg/l H ₂ O ₂	33	<0,01	0,02

* siehe Text

7. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE WIRKUNG VON WASSERSTOFFPEROXID BEI DER TRINKWASSERAUFBEREITUNG

7.1 LITERATURÜBERSICHT ZUR DESINFEKTION MIT WASSERSTOFFPEROXID

Die desinfizierende Wirkung von Wasserstoffperoxid wurde in einem weiten Konzentrationsbereich untersucht. Zu unterscheiden sind die Wirkung auf Bakterien, Viren und Sporen, wobei im allgemeinen erstere leichter abzutöten sind. In der Literaturübersicht soll nun vor allem auf Untersuchungen mit Bakterien der Gattung *Escherichia coli* in wässrigem Milieu eingegangen werden. Diese gehören zu der Gruppe der Enterobakterien, d.h. zu der Familie der Darmbewohner und dienen bei der Trinkwasseranalyse als Leitkeim. Wenn nicht gesondert darauf hingewiesen wird, arbeiteten die Autoren nur mit angezüchteten Labor-kulturen.

- Wirkung auf *Escherichia coli*

Colobert et al. /80/ erhielten mit 7 mg/l H_2O_2 in vier Stunden eine vollständige Abtötung von 200 E. coli pro ml, mit 11 mg/l H_2O_2 erreichten dies Skalicky, Nowotna /81/ bei einer Ausgangskoloniezahl von 10^4 /ml erst nach 24 Stunden. Ridgway /82/ stellte im gleichen Zeitraum mit 5 und 0,5 mg/l H_2O_2 eine Abtötung von 50 coliformen Keimen pro ml im Gemisch mit anderen Keimen fest, und Kulskii /83/ bewirkte mit 10 mg/l H_2O_2 eine Reduktion von E. coli um drei Zehnerpotenzen in fünf Stunden. Hässelbarth /84/ hingegen erzielte mit 10 - 20 mg/l H_2O_2 in 30 Sekunden eine Reduktion von E. coli um drei Zehnerpotenzen.

Mit einer Konzentration von 30 mg/l H_2O_2 erhielt das Water Research Centre /85/ eine Abtötung von 10^9 E. coli pro ml erst in 55 Stunden, Yoshpe-Purer und Eylan /86/ mit der gleichen Konzentration bei 10^2 bis 10^6 E. coli/ml nach 24 Stunden. Bei Hahn und Münch /87/ zeigte 35 mg/l H_2O_2 in Bezug auf E. coli innerhalb von zwei Stunden bei einer Gesamtkeimzahl von 10^9 /ml keine Wirkung und auch Yamamoto et al. /88/ stellten mit 30 mg/l H_2O_2 innerhalb von 15 Minuten nur eine vernachlässigbar geringe Wirkung fest. Skalicky und Nowotna /81/ erzielten mit 22 bzw. 44 mg/l H_2O_2 nach fünf Stunden eine vollständige Desinfektion. Overath /89/ erhielt mit 120 mg/l H_2O_2 in fünf Stunden eine nur 99%ige Reduktion der 10^9 bis 10^4 E. coli pro ml, das Water Research Centre

/85/ benötigte mit 10^9 Keimen/ml dafür 3,5 Stunden. Eine Konzentration an Wasserstoffperoxid von 300 mg/l bewirkte bei Yoshpe-Purer, Eylan /86/ eine vollständige Abtötung der 10^9 E. coli/ml in zwei Stunden. Die Peroxid-Chemie /90/ benötigte mit 350 mg/l H_2O_2 eine Abtötungszeit bei E. coli von 60 Minuten. Nambudripad et al. /91/ erzielten eine Abtötung der 10^5 E. coli/ml mit 500 mg/l H_2O_2 in 10 Minuten.

Mit 1,25 g/l H_2O_2 erhielten Dittmar et al. /92/ eine vollständige Desinfektion bezüglich E. coli in 30 Minuten. Bei Bayliss, Waites /93/ ergab 10 g/l H_2O_2 nach 75 Minuten noch 0,01% Überlebende. Boldry und Dickinson /94/ schließlich bewirkten eine vollständige Desinfektion bei 10^5 E. coli/ml mit 35 g/l H_2O_2 in 10 Minuten.

Bei Untersuchungen mit kommunalem Abwasser, das, wie oben erwähnt, coliforme Keime enthält, bewirkten Motoo, Hashimoto /95/ durch Zusatz von 400 mg/l H_2O_2 eine 99%ige Reduktion von E. coli innerhalb von 30 Minuten, Poffé et al. /96/ erzielten mit 0,5 - 5 g/l H_2O_2 in zwei Stunden das gleiche Resultat. Stramer und Cliver /97/ erniedrigten die Anzahl der coliformen Keime in Fäkalienschlamm innerhalb von drei Stunden mit 5 g/l H_2O_2 um drei Zehnerpotenzen.

Bakteriologische Untersuchungen von Oberflächenwasser in Bezug auf die coliformen Keime liegen von Gardiner et al. /43/ vor, die mit 20 mg/l H_2O_2 innerhalb von einer Stunde eine Abtötung der Coliformen um weniger als eine Zehnerpotenz bewirken konnten.

- Erfahrungen beim Einsatz in Saunatauchbecken

Bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid zur Desinfektion von Saunatauchbeckenwasser liegen praktische Erfahrungen vor. So spricht Kroke /98/ von erfolgversprechenden Versuchen mit Wasserstoffperoxid für medizinische Bäder und Jentsch /99/ berichtet über zufriedenstellende Ergebnisse mit 10 mg/l H_2O_2 in einigen Saunatauchbecken. Andererseits erhielten Brodtrück et al. /100/ mit 3 mg/l H_2O_2 bei den coliformen Keimen in 60% der Fälle eine Beanstandung der mikrobiologischen Qualität des Saunatauchbeckenwassers, mit 0,3 bis 0,6 mg/l Chlor nur zu 4%. Jessen /42/ erzielte selbst mit 960 mg/l H_2O_2 keine bakteriologisch zufriedenstellenden Ergebnisse.

- Wirkung auf Sporen

Eine Betrachtung der Untersuchungsergebnisse verschiedener Autoren

(/94/, /101/-/103/) ergibt, daß für eine Abtötung von Sporen eine höhere Konzentration an Wasserstoffperoxid erforderlich ist als bei *E. coli*. So ist für eine vollständige Inaktivierung der Sporen von *Bacillus subtilis* innerhalb einer Stunde eine Konzentration an Wasserstoffperoxid von 10 bis 50 g/l nötig, in 10 Minuten ca. 100 g/l. Einen direkten Vergleich ermöglichen die Untersuchungen von Poffé et al. /96/ in kommunalem Abwasser, die mit 55 g/l H_2O_2 innerhalb von zwei Stunden eine 50%ige Inaktivierung von Sporen erbrachten, mit 0,5 bis 5 g/l H_2O_2 bei *E. coli* eine Reduktion um 99%.

- Resumé

Die oben zitierten Untersuchungen mit *E. coli* zeigen sehr unterschiedliche Ergebnisse, teilweise bedingt durch unterschiedliche Resistenz der Laborkulturen und verschiedene Versuchsbedingungen. So lag die Ausgangskeimzahl zwischen 50 und 10^9 pro ml, die Temperatur bei $20^\circ C$ bis $37^\circ C$ und der pH zwischen 6 und 8. Zudem beschränken sich die Untersuchungen auf die Desinfektion von Laborkulturen oder von Abwasser, Erfahrungen mit Oberflächenwasser, das zur Trinkwasseraufbereitung benutzt werden kann, liegen nur von Gardiner und Overath /104/ vor; letzterer stellte bei der Untersuchung der bakteriziden Wirkung des Wasserstoffperoxids auf die thermophilen Keime des Rheins fest, daß mit 112 mg/l H_2O_2 die Keimzahl um ca. 95% innerhalb von zwei Stunden reduziert werden kann.

Eine Desinfektion von Oberflächenwasser mit Wasserstoffperoxid sollte zum einen ein besseres Ergebnis erzielen, da die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids durch im Wasser enthaltene Schwermetallionen zur Bildung von OH-Radikalen führt, die nach Sonntag /106/ eine Abtötung von Mikroorganismen bewirken. Zum anderen ist es auch denkbar, daß natürlich vorkommenden Mikroorganismen aufgrund ihrer größeren Resistenz eine höhere Konzentration erforderlich machen.

Eine Beantwortung dieser Frage ist mit der vorliegenden Literatur nicht möglich. Daher sollten die im folgenden beschriebenen Untersuchungen zeigen, welchen Einfluß die Konzentration und die Einwirkzeit des Wasserstoffperoxids einerseits, die Anwesenheit von Schwermetallionen andererseits auf die desinfizierende Wirkung von Wasserstoffperoxid in Oberflächenwasser haben.

7.2 DESINFEKTIONSVERSUCHE MIT WASSERSTOFFPEROXID

7.2.1 Methodik

Aufgrund den derzeitigen gesetzlichen Bestimmungen zur bakteriologischen Kontrolle des Trinkwassers durch die Trinkwasserverordnung / 2/ wird die Untersuchung auf *Escherichia coli*, die coliformen Keime und die Koloniezahl bei 20°C und 37°C festgelegt. Für die Untersuchungen zur desinfizierenden Wirkung von Wasserstoffperoxid wurden die Parameter Coliforme und Koloniezahl bei 20°C herausgegriffen. Das Vorhandensein von Coliformen gilt als ein Anzeichen für eine fäkale Verunreinigung, die Koloniezahl als ein Maß für die Gesamtkeimzahl.

Die Untersuchungen wurden an der in Kapitel 2 beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt, was ein Arbeiten mit natürlichen Keimen ermöglichte. Die Einwirkzeit wurde, orientiert an Bedingungen bei der Trinkwasseraufbereitung, auf zwei Stunden limitiert. Bei jeder Meßreihe wurden bis zu drei Parallelbestimmungen des Rohwassers vorgenommen und weitere elf nach 10, 18, 36, 71, 143 Sekunden bzw. 4, 8, 15, 30, 60 und 120 Minuten.

Da die bakteriologischen Befunde des Rohwassers unterschiedlich waren, wurden alle Ergebnisse auf den Rohwasserwert bezogen und als prozentuale Restkeimzahl angegeben. Die Keimzahl des Rohwassers differierte in den meisten Fällen innerhalb einer Versuchsreihe um höchstens eine Zehnerpotenz, so daß der Einfluß der Anfangskeimzahl auf die Desinfektionsgeschwindigkeit vernachlässigbar sein sollte.

Für die Durchführung der bakteriologischen Untersuchungen sei an dieser Stelle Frau Dr. Pätsch und ihren Mitarbeiterinnen gedankt.

7.2.2 Ergebnisse

Die Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid lag zwischen 12 und 230 mg/l. Bei der geringsten Konzentration zeigte Wasserstoffperoxid bis zu Einwirkzeiten von 30 Minuten, sowohl bei der Koloniezahl als auch bei den Coliformen nahezu keine Wirkung (siehe Bild 7.1 und 7.2). Bei Einwirkzeiten von einer bzw. zwei Stunden ist ein geringer Effekt sichtbar (siehe Anhang). Durch die Erhöhung der Konzentration nimmt die desinfizierende Wirkung zu. Auffällig ist eine starke Abnahme der

Koloniezahl und der coliformen Keime zu Beginn der Messung und eine geringe Abnahme bei ein bis zwei Stunden Verweilzeit.

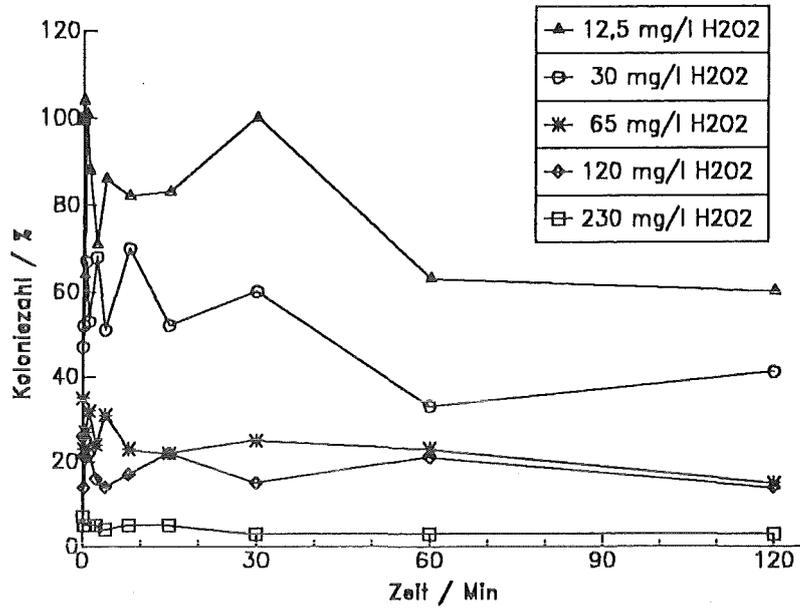


Bild 7.1 Desinfizierende Wirkung von Wasserstoffperoxid auf die Koloniezahl/ml

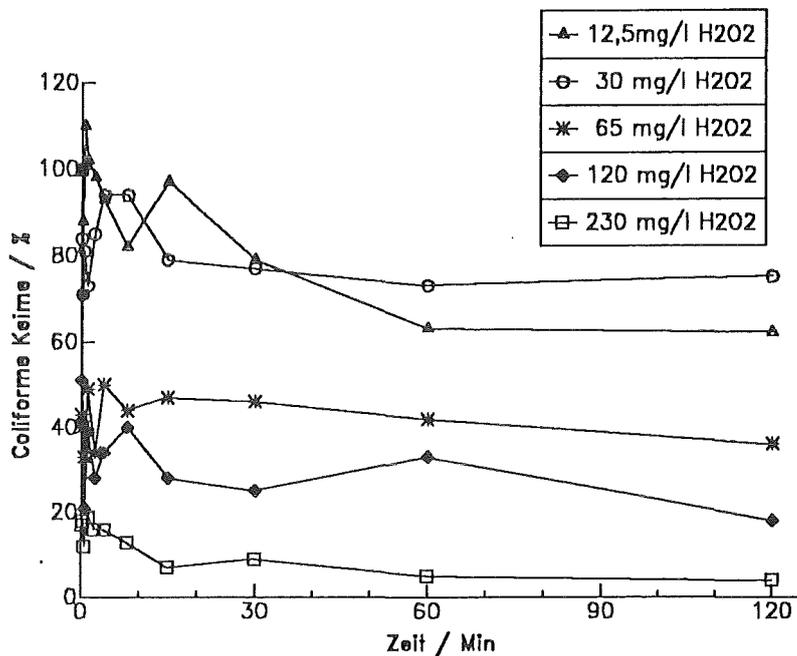


Bild 7.2 Desinfizierende Wirkung von Wasserstoffperoxid auf die coliformen Keime /100 ml

Als Kontrolle der in Bild 7.1 und 7.2 gezeigten Ergebnisse wurden unter den gleichen Bedingungen bakteriologische Proben ohne Dosierung eines Desinfektionsmittels genommen. Im Mittel ergab sich eine 100%ige Reproduktion der Rohwasserkeimzahl (siehe Anhang). Dies zeigt, daß durch die Versuchsanlage die Keimzahl nicht verändert wird, beispielsweise durch Adsorption von Keimen an der Oberfläche oder durch Nachverkeimung. Allerdings streuen die bakteriologischen Ergebnisse sehr stark; die mittlere Standardabweichung beträgt für die Koloniezahl 25%, für die coliformen Keime sogar 34%.

Da zum einen die zeitliche Änderung der Restkeimzahl sehr gering ist, zum anderen die statistische Schwankung sehr groß, wurden bei jeder Meßreihe die prozentualen Restkeimzahlen für Verweilzeiten zwischen einer und 15 Minuten gemittelt, um so eine höhere Genauigkeit in der Aussage zu erzielen. Die Gegenüberstellung der mit einer gewählten Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid nach 15 bzw. 60 Minuten erzielten durchschnittlichen Restkeimzahl zeigt Tabelle 7.1.

Tabelle 7.1 Wirkung von Wasserstoffperoxid auf die Koloniezahl und die coliformen Keime

[H ₂ O ₂] mg/l	Restkoloniezahl in % (σ)				Rest-Coliforme in % (σ)			
	nach 15 Min.		1 Std.		15 Min.		1 Std.	
12,5	83	(12,1)	63	(35,5)	94	(15,1)	63	(12,0)
30	59	(13,5)	33	(2,1)	85	(12,3)	73	(26,6)
65	26	(10,6)	23	(16,4)	46	(9,4)	42	(17,9)
120	19	(5,9)	21	(5,6)	34	(10,2)	33	(14,1)
230	5	(2,3)	3	(1,7)	14	(6,5)	5	(2,2)

Hierin zeigt sich, daß eine Konzentration an Wasserstoffperoxid von 12 mg/l nur eine geringe desinfizierende Wirkung unter den gewählten experimentellen Bedingungen hat. Selbst 230 mg/l H₂O₂ bewirkten bei den coliformen Keimen nur eine Reduktion um weniger als eine Zehnerpo-

tenz innerhalb von 15 Minuten.

Vor allem bei den höheren Konzentrationen wird die geringe zeitliche Korrelation mit der Desinfektionswirkung deutlich. So bewirkt eine Erhöhung der Konzentration an Wasserstoffperoxid von 30 mg/l auf 120 mg/l, also um den Faktor 4, eine Erniedrigung der Restkoloniezahl von 59% auf 19% und bei den Coliformen von 85% auf 34%; eine Erhöhung der Einwirkzeit um das vierfache von 15 auf 60 Minuten bewirkt eine Erniedrigung auf 33% bzw. 73%. Somit ist die Restkeimzahl noch etwa doppelt so hoch wie die, die durch eine entsprechende Konzentrationserhöhung erzielt wurde.

Da die Schwankung bei den Messwerten sehr groß ist, ist es sinnvoll, die Dosis-Wirkungsbeziehung statistisch zu prüfen. Dies ist möglich mit der sogenannten Probit-Analyse /105/.

- Probit-Analyse

Der mathematische Hintergrund für die Probit-Analyse ist folgender: Die Gauß'sche Summenkurve, bei der die Häufigkeit von 0 bis 1 in Abhängigkeit von dem entsprechenden Meßwert x_1 aufgetragen ist, wird meist standardisiert dargestellt, indem die Skala der x-Achse transformiert wird mit

$$x' = (x - \mu) / \sigma \quad (7.1)$$

mit μ = Mittelwert

σ = Standardabweichung

Diese Auftragung kann als Transformation der Häufigkeiten benutzt werden, d.h. eine beliebige Häufigkeit y_1 bekommt den Wert $x'(y_1)$ zugewiesen.

Bei der Probit-Transformation wird nach einem Vorschlag von Bliss zu x' noch der Betrag 5 dazuaddiert. Damit entspricht der Häufigkeit von 50% der Probit $P = 5$, negative Probits werden vermieden.

Bei der Probit-Analyse wird nun mit obiger Transformation eine Regressionsgerade erstellt. Auf der x-Achse wird die Dosis aufgetragen, auf der y-Achse der Probit, beispielsweise der Prozentsatz der getöteten Organismen. Liegt eine Normalverteilung vor, so ergibt sich eine Geradengleichung, die zur mathematischen Beschreibung des Dosis-Wirkungszusammenhangs benutzt werden kann.

Bei den hier vorliegenden Meßdaten wurde die prozentuale Restkeimzahl,

transformiert in Probits, aufgetragen gegen den Logarithmus der Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid. Wie Bild 7.3 zeigt, ergibt diese Vorgehensweise für eine Einwirkzeit von 15 Minuten bei den coliformen Keimen und der Koloniezahl eine Gerade mit Korrelationskoeffizienten größer als 0,98.

Die Korrelation zwischen der Konzentration und der damit erzielten desinfizierenden Wirkung ist somit gegeben und kann mathematisch mit folgenden Geradengleichungen beschrieben werden:

Mit $x = \lg \{ [H_2O_2] / \text{mg/l} \}$

$y = \text{Probit der Restkeimzahl}$

gilt bei einer Einwirkzeit von 15 Minuten

- für die Koloniezahl/ml

$$y = 8,21 - 2,05 \cdot x \quad (7.2)$$

Korrelationskoeffizient = -0,994

- für die coliformen Keime/100ml

$$y = 8,99 - 2,15 \cdot x \quad (7.3)$$

Korrelationskoeffizient = -0,989

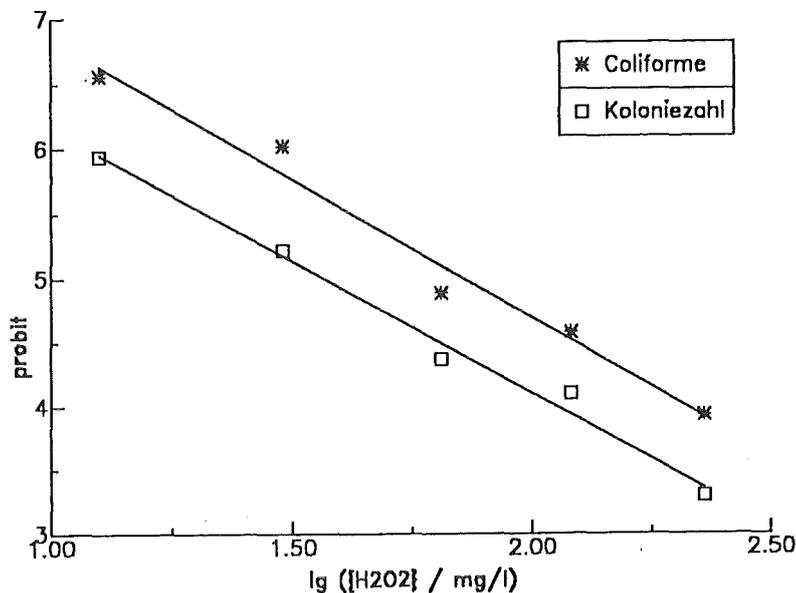


Bild 7.3 Probit-Regressionsgerade für die Koloniezahl und die coliformen Keime

Wie Bild 7.3 ebenfalls zeigt, liegt die resultierende Gerade für die Koloniezahl tiefer als für die coliformen Keime, d.h. die Koloniezahl wird durch das Wasserstoffperoxid stärker reduziert als die coliformen Keime.

- Einfluß von pH und Temperatur

Im allgemeinen führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Verbesserung der Desinfektionswirkung (siehe dazu /90/, /94/, /101/). Bei den hier vorliegenden Versuchen liegen bei einigen Meßreihen durch die natürliche Schwankung der Gewässerparameter auch Unterschiede in der Temperatur und dem pH vor (siehe Kapitel 2.2). Die statistischen Schwankungen sind jedoch zu groß, um zwischen der Desinfektionswirkung und dem entsprechenden pH bzw. der Temperatur eine eindeutige Korrelation feststellen zu können.

7.3 DESINFEKTIONSVERSUCHE MIT AKTIVIERTEM WASSERSTOFFPEROXID

Im Entwurf zur Novellierung der Trinkwasseraufbereitungsverordnung /18/ war die maximale Zugabemenge von H_2O_2 auf 17 mg/l festgelegt worden. Die Desinfektionsversuche zeigten aber unter den gewählten Versuchsbedingungen bei einer Konzentration von 12 mg/l H_2O_2 nur eine geringe Wirkung. Eine Verbesserung könnte dadurch erreicht werden, daß die Zersetzung des Wasserstoffperoxids zu Hydroxylradikalen beschleunigt wird, denen nach /106/ eine desinfizierende Wirkung zugeschrieben wird. Dies könnte durch Zusatz von beispielsweise Eisen(II) oder Silber erreicht werden.

7.3.1 Aktivierung mit zweiwertigem Eisen

Bei den Desinfektionsversuchen betrug die Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid ca. 15 mg/l, die an Eisen 1,9 mg/l. Dies entspricht einem Molverhältnis von $H_2O_2:Fe(II)$ von ca. 13:1; Feuerstein et al. /107/ geben an, daß die Reaktionsbedingungen bei einem pH von 3 und einem molaren Verhältnis von 10:1 optimal sind. Bei den hier vorliegenden Untersuchungen lag der pH bei 7,1.

Unter diesen Versuchsbedingungen ließ sich nur eine geringe Verbesse-

rung der desinfizierenden Wirkung erreichen (siehe Bild 7.4 und 7.5). Auch hier wird wie bei den Versuchen mit ausschließlich Wasserstoffperoxid die Keimzahl in den ersten Sekunden reduziert, danach bleibt sie nahezu konstant.

Durch Mittelwertbildung der Einwirkzeiten von 1-15 Minuten berechnet sich die Restkeimzahl für die Coliformen zu 70%, für die Koloniezahl zu 64% statt 94% bzw. 83% ohne Zusatz von Eisen(II) (siehe Tabelle 7.2). Dies bedeutet eine vergleichsweise geringe, aber nach dem F-Test statistisch signifikante weitere Erniedrigung der Keimzahl in Gegenwart von Eisen(II).

Tabelle 7.2 Desinfizierende Wirkung von Wasserstoffperoxid mit Eisen(II) bzw. Silber nach 15 Minuten

[H ₂ O ₂] mg/l	[Fe ²⁺] mg/l	[Ag ⁺] mg/l	Restkoloniezahl(σ) %		Restcoliforme(σ) %	
12,5	-	-	82,7	(12,1)	94,1	(15,1)
14,9	1,9	-	63,9	(24,5)	69,7	(12,8)
15,2	-	0,02	16,7	(10,5)	33,7	(13,0)

Diese Ergebnisse decken sich mit Erfahrungen aus der Literatur. So konnten Peloux et al. /108/ keine Verbesserung der viruziden Wirkung mit 20 mg/l H₂O₂ innerhalb von vier Stunden durch Zusatz von 34 mg/l Eisen(II) feststellen; auch das Eisen allein hatte keine abtötende Wirkung. Colobert et al. /80/ stellten mit E. coli ebenfalls keinen synergistischen Effekt durch Zusatz von Eisen(II) fest, allerdings konnten sie mit Eisenkonzentrationen über 5·10⁻⁷ mol/l ohne weitere Zusätze eine Abtötung der Bakterien erreichen.

Poffé et al. /96/ konnten bei den Desinfektionsversuchen mit kommunalem Abwasser bei 1 g/l H₂O₂ und 5 mg/l Eisen(II) keine Verbesserung feststellen; der Zusatz von 25 mg/l Eisen(II) bewirkte zwar eine größere Abtötungsrate, aber dies ist teilweise auf Flockungseffekte zurückzuführen.

7.3.2 Aktivierung mit Silber

Für die Untersuchungen zur Aktivierung mit Silber wurde das Präparat der Firma Sanosil DEWA T 1-50 eingesetzt. Es enthält laut Firmenangaben 47% H_2O_2 und 0,85 g/l Silber. Die Konzentration an Wasserstoffperoxid lag bei den Versuchen wiederum bei ca. 15 mg/l, die an Silber entsprechend bei 0,02 mg/l.

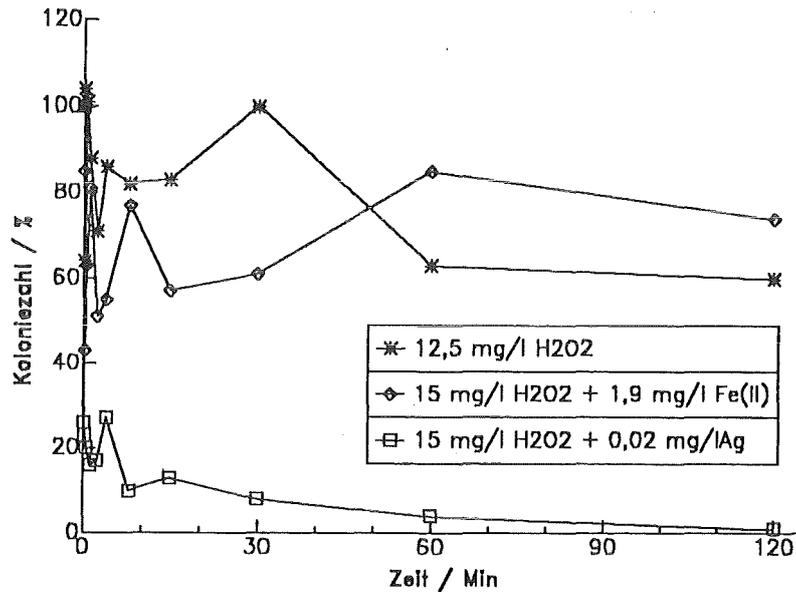


Bild 7.4 Desinfizierende Wirkung von Wasserstoffperoxid und Eisen(II) bzw. Silber auf die Koloniezahl/ml

Wie die Bilder 7.4 und 7.5 zeigen, bewirkt der Zusatz von Silber eine deutliche Steigerung der desinfizierenden Wirkung gegenüber den Versuchen mit Wasserstoffperoxid alleine. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Wasserstoffperoxid mit und ohne Eisen(II) zeigt sich hier eine ausgeprägte zeitliche Abnahme der Keimzahl.

Bei Einwirkzeiten bis 15 Minuten liegt die Restkeimzahl für die coliformen Keime bei 34%, für die Koloniezahl bei 17% (siehe Tabelle 7.2), wobei sich bei längeren Einwirkzeiten der Vorteil gegenüber Wasserstoffperoxid noch vergrößert. Nach zwei Stunden liegt die Restkeimzahl für die Koloniezahl bei 1%, für die Coliformen bei 3% (siehe Anhang), d.h. bei der Koloniezahl wird innerhalb von zwei Stunden eine Reduktion der Keimzahl um zwei Zehnerpotenzen erreicht.

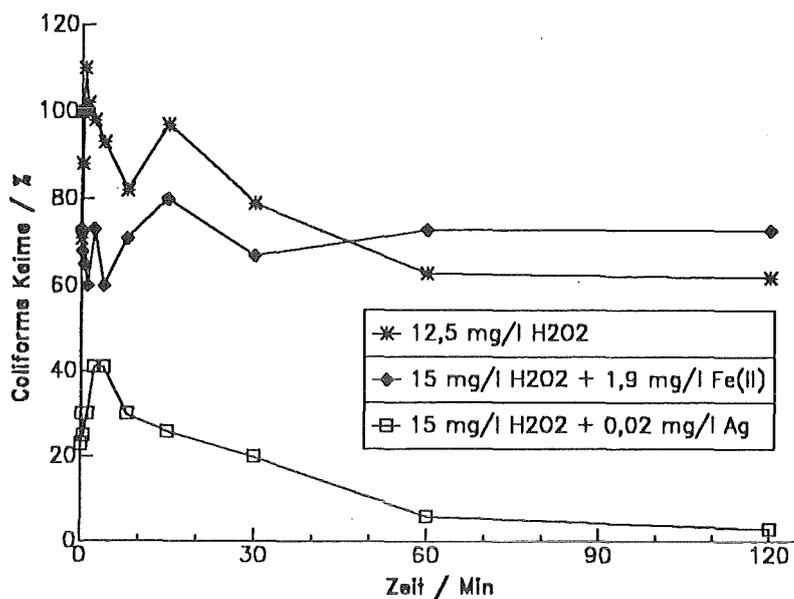


Bild 7.5 Desinfizierende Wirkung von Wasserstoffperoxid und Eisen(II) bzw. Silber auf die coliformen Keime in 100 ml

Ähnliche Resultate liegen von Skalicky und Novotna /81/ vor, die zur Abtötung von ca. 10^4 E. coli/ml mit 11 mg/l H_2O_2 24 Stunden, nach Zusatz von 0,01 mg/l Ag nur fünf Stunden benötigten. Mit 3 mg/l H_2O_2 und 0,05 mg/l Ag erhielt Kulskii /83/ eine vollständige Abtötung von E. coli in 30 Minuten, alleine mit Silber oder Wasserstoffperoxid in 5 bzw. 24 Stunden; Savluk /109/ erzielte mit den gleichen Konzentrationen in Oberflächenwasser eine vollständige Desinfektion in zwei Stunden, mit den einzelnen Komponenten benötigte er zwei bzw. mehr als zwei Monate. Mahnel und Schmidt /110/ stellten im Vergleich eines Kombinationspräparats aus Wasserstoffperoxid und Silber mit einem reinen Silberpräparat fest, daß die gemeinsame Anwendung von Wasserstoffperoxid und Silber eine bessere Wirkung auf verschiedene Viren entfaltet als Silber alleine.

Alle Arbeiten deuten daraufhin, daß hier ein synergistischer Effekt vorliegt; es ist somit anzunehmen, daß die mit Wasserstoffperoxid und Silber erzielten Ergebnisse nicht nur auf die oligodynamische Wirkung des Silbers zurückzuführen sind.

7.4 CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

Eine wichtige Frage bei der Untersuchung eines Desinfektionsmittels ist die, wie es sich chemisch verhält. Zum einen muß hier untersucht werden, wie stabil das Desinfektionsmittel in dem verwendeten Medium ist und inwieweit chemische Reaktionen mit anderen Stoffen auftreten. Zur Untersuchung der Stabilität wurde über einen bestimmten Zeitraum hinweg die Konzentration an Wasserstoffperoxid verfolgt.

Die Frage nach den chemischen Reaktionen mit Wasserinhaltsstoffen ist schwieriger zu beantworten. Die möglichen Reaktionspartner, d.h. anorganische Ionen wie Nitrit, Ammonium, zweiwertiges Eisen oder Mangan und die organischen Wasserinhaltsstoffe, liegen in natürlichen Wässern in sehr geringer Konzentration (ppm-Bereich) vor. Bei den anorganischen Spezies bereitet hier die Einzelsubstanzeanalytik kaum Probleme. Die organischen Substanzen, deren chemische Beschaffenheit nach Wasserherkunft und Jahreszeit wechselt, sind jedoch durch Einzelsubstanzeanalytik kaum erfaßbar. In der Wasserchemie wurden daher Summenparameter eingeführt, die ein Maß für die im Wasser enthaltenen halogenorganischen Verbindungen (im Falle des AOX) oder der organischen Substanzen (im Falle des DOC und SAK) darstellt und aufgrund ihrer einheitlichen Analytik einen Vergleich mit anderen Wässern ermöglicht.

7.4.1 Untersuchungen zur Stabilität

7.4.1.1 Wasserstoffperoxid ohne Zusätze

Ein Vergleich der an der Versuchsanlage gemessenen Konzentrationen bei Einwirkzeiten von 4 und 120 Minuten zeigt bei Ausgangskonzentrationen von 12 bis 230 mg/l H_2O_2 jeweils eine Abnahme von durchschnittlich weniger als 1,5%. Um feststellen zu können, ob in den ersten Minuten eine Zehrung erfolgt, müßte die Konzentration an Wasserstoffperoxid zu Anfang auf mindestens $\pm 2\%$ genau bestimmbar sein. Diese berechnet sich an der Versuchsanlage aus dem Durchsatz, der Leistung der Dosierpumpe und der Konzentration der Dosierlösung, was insgesamt mit einer Genauigkeit von höchstens 8-10% zu ermitteln war.

Um dennoch darüber eine Aussage machen zu können, wurden gesonderte Versuche durchgeführt. Hierbei wurde ein definiertes Volumen des an

der Versuchsanlage benutzten Rohwassers in Glasflaschen mit Schliffstopfen gegeben, mit Wasserstoffperoxid versetzt und gerührt. Als Nullwert zur Bestimmung der Anfangskonzentration wurde das gleiche Volumen destilliertes Wasser benutzt. Die Konzentration an Wasserstoffperoxid betrug 15 bzw. 30 mg/l. Für diese Versuche wurde nach ½, 1, 2 und 60 Minuten die Konzentration bestimmt. Auch unter diesen Bedingungen zeigte sich keine signifikante Abnahme der Konzentration an Wasserstoffperoxid.

Insgesamt zeigen diese zwei Meßreihen, daß sich die Konzentration an Wasserstoffperoxid innerhalb von zwei Stunden um höchstens 2,5%, d.h. nicht signifikant ändert.

- Langzeitversuche

Bei weiteren Versuchen wurde - wiederum im Flaschenversuch - die Konzentration an Wasserstoffperoxid über einen Zeitraum von zwei Wochen beobachtet. Hierbei wurde ebenfalls das an der Versuchsanlage verwendete Rohwasser benutzt und als Vergleich dazu deionisiertes Wasser. Beide Wässer wurden jeweils in weißen und braunen Glasflaschen bei Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 150 U/min geschüttelt.

Tabelle 7.3 Einfluß der Wasserqualität und des Sonnenlichts auf die Konzentrationsabnahme von Wasserstoffperoxid innerhalb von zwei Wochen

[H ₂ O ₂] ^o mg/l	Wasser	Flasche	Abnahme der Konzentration nach	
			7 Tagen	14 Tagen
15 ± 1	Deionat	hell	3,0%	6,0%
		dunkel	3,9%	16,4%
	Rohwasser	hell	32,7%	71,6%
		dunkel	14,0%	26,2%
35 ± 5	Deionat	hell	3,1%	5,2%
		dunkel	2,5%	3,8%
	Rohwasser	hell	7,1%	15,5%
		dunkel	5,2%	9,6%

Die in Tabelle 7.3 gezeigten Ergebnisse stellen Mittelwerte aus 3-4 Meßreihen dar, die nicht gleichzeitig und daher mit Rohwasser von verschiedener Beschaffenheit durchgeführt wurden. Dennoch wird aus diesen Versuchen einiges deutlich:

- Nach 7 bzw. 14 Tagen ist die Abnahme der Konzentration an Wasserstoffperoxid signifikant, auch in deionisiertem Wasser. Allerdings ist die Zersetzung so langsam, daß sie selbst nach zwei Wochen in dem verwendeten Wasser noch nicht vollständig abgeschlossen ist.
- Im Deionat liegt die prozentuale Abnahme der Konzentration an Wasserstoffperoxid bei beiden Dosierungen (bis auf eine Ausnahme) in etwa gleich, d.h. die Zersetzungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Anfangskonzentration.
- Das Sonnenlicht bewirkt eine Beschleunigung der Zersetzung von Wasserstoffperoxid; außerdem ist im Rohwasser der Abbau jeweils größer, was auf die Katalyse durch Metallionen und Trübstoffe und auf die Reaktion mit organischen Wasserinhaltsstoffen zurückzuführen sein sollte.

7.4.1.2 Wasserstoffperoxid und Eisen (II) bzw. Silber

- Eisen

Die Konzentrationsabnahme an Wasserstoffperoxid wurde an der Versuchsanlage bestimmt. Die Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid bzw. Eisen(II) betrug 15 mg/l bzw. 1,9 mg/l.

Zum einen wurde im Reaktionsrohr das Ergebnis der Messung nach 71 Sekunden mit der Ausgangskonzentration (Bestimmung ohne Dosierung von Fe(II)) verglichen, zum anderen im Reaktionsbehälter die Konzentration nach vier Minuten mit der nach 120 Minuten.

Die so ermittelten Ergebnisse, zusammengefaßt in Tabelle 7.4, zeigen, daß in den ersten Sekunden, d.h. zu Beginn der Reaktion die Konzentration um durchschnittlich 0,7 mg/l bzw. 4,6% abnimmt, danach bis zu zwei Stunden nur noch um weitere 0,5%. In molaren Größen gerechnet, entspricht dies einer Abnahme an Wasserstoffperoxid um 0,022 mmol/l bei einer Anfangskonzentration an Eisen(II) von 0,034 mmol/l, d.h. der Verbrauch an Wasserstoffperoxid ist geringer, als es dem stöchiometrisch vollständigen Umsatz entsprechen würde.

Tabelle 7.4 Konzentrationsabnahme an Wasserstoffperoxid durch Zusatz von Eisen(II) bzw. Silber

	Konzentrationsabnahme zwischen	
	0 - 71 sec.	4 - 120 Min.
H ₂ O ₂ + Fe(II) 15 + 1,9 mg/l	4,6%	0,5%
H ₂ O ₂ + Ag 15 + 0,02 mg/l	0,2%	3,4%

- Silber

Die Konzentrationsabnahme an Wasserstoffperoxid wurde wie bei den Versuchen mit Eisen(II) bestimmt. Die Anfangskonzentration lag bei 15 mg/l H₂O₂ und 0,02 mg/l Silber.

Die Ergebnisse (siehe Tabelle 7.4) zeigen, daß die Konzentration an Wasserstoffperoxid durch Zusatz von Silber in den ersten zwei Minuten kaum meßbar abnimmt; nach zwei Stunden liegt eine Zehrung von durchschnittlich 3,4% vor. Damit verläuft die Zersetzung des Wasserstoffperoxids in Anwesenheit von Silber unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen viel langsamer als die durch zweiwertiges Eisen.

7.4.2 Reaktionen mit Wasserinhaltsstoffen

- Versuchsbeschreibung

Aufgrund der oben beschriebenen Schwierigkeiten beschränken sich die Untersuchungen in diesem Abschnitt auf die Summenparameter DOC, AOX und SAK bei verschiedenen Wellenlängen für die organischen Verbindungen und die Untersuchung von Nitrit.

Ein Teil der Versuche wurde an der Versuchsanlage durchgeführt. Nach einer Verweilzeit von einer Stunde im Reaktionsbehälter wurde eine Probe genommen und das noch vorhandene Wasserstoffperoxid mit Natriumsulfit zerstört.

Einige Versuche wurden folgendermaßen angesetzt: 200 ml des an der Versuchsanlage verwendeten Rohwassers wurden in eine Glasflasche ge-

füllt und mit Wasserstoffperoxid versetzt, so daß jeweils Konzentrationen von 12, 30, 60, 120 und 240 mg/l vorlagen. Die Lösung wurde mit 150 U/Min bei Raumtemperatur geschüttelt und nach 60 Minuten mit Natriumsulfit oder bei den Parametern SAK 254 nm, DOC, AOX und Nitrit mit Katalase versetzt.

7.4.2.1 Wasserstoffperoxid ohne Zusätze

- DOC

Wird eine Meßgenauigkeit für den gelösten organischen Kohlenstoff von $\pm 0,1$ mg/l zugrunde gelegt, so konnte durch Zusatz von Wasserstoffperoxid bei Konzentrationen von 12 - 240 mg/l keine Veränderung festgestellt werden. Der DOC des Rohwassers lag während dieser Versuche bei 1,3 bis 1,4 mg/l.

- AOX

Eine im Vergleich zum DOC empfindlichere Meßgröße stellen die an Aktivkohle adsorbierbaren Halogenverbindungen (AOX) dar. Bei den Versuchen lag im Rohwasser ein AOX von 9-13 $\mu\text{g/l}$ vor.

Durch Zusatz von Wasserstoffperoxid änderte sich auch hier der Wert des Rohwassers nicht um durchschnittlich mehr als ± 2 $\mu\text{g/l}$, d.h. nicht signifikant. Dies gilt für alle Konzentrationen.

- SAK

Der spektrale Absorptionkoeffizient (SAK) wurde bei drei Wellenlängen bestimmt, und zwar bei 254, 280 und 436 nm. Als Genauigkeit kann bei 254 nm $\pm 0,1$ m^{-1} , für die anderen $\pm 0,02$ m^{-1} angegeben werden.

Der SAK des Rohwassers lag bei 254 nm zwischen 3,3 und 3,8 m^{-1} , bei 280 und 436 nm jeweils zwischen 2,64 und 2,89 m^{-1} bzw. 0,08 und 0,15 m^{-1} .

Bei den Wellenlängen 254 und 436 nm änderte sich der SAK des Rohwassers durch Wasserstoffperoxid nicht signifikant. Bei 280 nm liegt eine geringfügige Abnahme des SAK vor, und zwar bei 12 und 30 mg/l H_2O_2 um 0,05 m^{-1} und bei 60 - 240 mg/l H_2O_2 um 0,08 m^{-1} .

- Nitrit

Da die Nitritkonzentration im Rohwasser sehr gering war, oft unter

0,01 mg/l lag, wurde diesem Natriumnitrit zugesetzt, so daß sich Nitritkonzentrationen von 0,10 bzw. 0,20 mg/l ergaben. Der pH des Wassers lag bei diesen Untersuchungen zwischen 7,2 und 7,3.

Die Versuche ergaben, daß sich bei Zusatz von Wasserstoffperoxid mit Anfangskonzentrationen zwischen 12 und 240 mg/l die Konzentration an Nitrit nicht um mehr als 0,01 mg/l, d.h. nicht signifikant ändert.

7.4.2.2 Wasserstoffperoxid mit Eisen(II) bzw. Silber

Für die Untersuchung, ob sich Wasserinhaltsstoffe durch die Kombination von Wasserstoffperoxid mit Eisen(II) oder Silber stärker verändern als durch Wasserstoffperoxid alleine, wurden nur die Parameter SAK bei 280 und 436 nm und der DOC verfolgt.

Die Ergebnisse (siehe Tabelle 7.5) zeigen, daß sich der SAK bei den Wellenlängen 280 und 436 nm durch Zusatz von Silber deutlich verändert, durch Eisen(II) im Vergleich dazu noch stärker. Hierin zeigt sich wiederum die starke oxidative Wirkung des Wasserstoffperoxids mit Eisen(II), die schon Fenton /111/ 1876 entdeckte.

Der DOC nahm im Mittel um 0,1 mg/l ab; diese Änderung ist jedoch nicht signifikant.

Tabelle 7.5 Änderung der organischen Summenparameter durch die Kombination von Wasserstoffperoxid mit Eisen bzw. Silber nach 60 Minuten

	Abnahme des		
	SAK, 280 m ⁻¹	SAK, 436 m ⁻¹	DOC mg/l
H ₂ O ₂ 12 mg/l	0,05	0,02	<0,1
H ₂ O ₂ + Ag 15 + 0,02 mg/l	0,17	0,03	0,1
H ₂ O ₂ + Fe(II) 15 + 1,9 mg/l	0,48	0,10	0,1

7.4.3 Das Redoxpotential

Das Redoxpotential wurde an der Versuchsanlage gemessen, und zwar jeweils das des Rohwassers und das des mit Desinfektionsmittel versetzten Wassers an der Probenahmestelle R1. Die mittlere Verweilzeit in dem für die Messungen benutzten Durchflußbehälter lag bei ca. drei Minuten.

Das Redoxpotential des Rohwassers schwankte zwischen 340 und 540 mV. Durch Zusatz von Wasserstoffperoxid änderte sich das Redoxpotential, wobei sich der gemessene Wert immer auf 470 bis 510 mV, im Mittel bei 490 mV einstellte. Dieser Wert war unabhängig von der Konzentration im Bereich von 12 bis 230 mg/l H_2O_2 . Messungen bei einer Konzentration von 1,7 mg/l H_2O_2 ergaben ebenfalls kein geringeres Redoxpotential (siehe Tabelle 7.6).

Der Zusatz von Silber oder Eisen(II) bewirkte eine geringe Erhöhung des Redoxpotentials auf 530 bzw. 520 mV.

Tabelle 7.6 Redoxpotential von Wasserstoffperoxid

[H_2O_2] mg/l	[Fe^{2+}] mg/l	[Ag^+] mg/l	Redoxpotential U_H mV
230	-	-	490
120	-	-	490
65	-	-	480
30	-	-	490
12,5	-	-	500
1,7	-	-	490
15	1,9	-	520
15	-	0,02	530

Eine Überprüfung der Meßanordnung bei den Versuchen mit Chlor (siehe Kapitel 7.5) ergab für Chlor ein konzentrationsabhängiges Redoxpotential. Dies belegt, daß das konstante Redoxpotential des Wasserstoffperoxids nicht auf einen Meßfehler zurückzuführen ist, sondern einer anderen Erklärung bedarf.

7.4.4 Resumé

Die chemischen Untersuchungen zum Wasserstoffperoxid haben gezeigt, daß es bei Konzentrationen zwischen 12 und 230 mg/l unter den Bedingungen, die der Trinkwasseraufbereitung nachempfunden sind, nur langsam reagiert. So bleibt die Konzentration des Wasserstoffperoxids über zwei Stunden nahezu konstant, erst nach mehreren Tagen zeigt sich eine deutliche, über 2,5% hinausgehende Abnahme, die selbst nach zwei Wochen noch nicht abgeschlossen ist. Einen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit, so belegen die Ergebnisse, haben organische Wasserinhaltsstoffe, zweiwertiges Eisen, Silber und Sonnenlicht.

Die Untersuchung der organischen Summenparameter zeigte keine Änderung des DOC, des SAK bei 254 und 436 nm und beim AOX. Der SAK bei 280 nm nahm geringfügig durch Wasserstoffperoxid ab.

Auch die Oxidation des Nitrit lief bei dem vorliegenden pH von 7,2 bis 7,3 innerhalb einer Stunde in nicht meßbarer Geschwindigkeit ab; auch Glen und Hubold /112/ stellten fest, daß die Reaktion im neutralen nicht abläuft.

Durch Zusatz von 0,02 mg/l Silber nahm innerhalb einer Stunde der SAK bei 280 nm deutlich ab. Der Zusatz von 1,9 mg/l Eisen(II) bewirkte zwar wie auch das Silber keine signifikante Änderung des DOC, aber eine Abnahme des SAK bei 280 nm um ca. $0,5 \text{ m}^{-1}$, d.h. ums zehnfache, verglichen mit dem Ergebnis ohne Eisen. Der SAK bei 436 nm wird nur durch Zugabe von Eisen(II) deutlich reduziert.

- Überlegungen zu den chemischen Reaktionen des Wasserstoffperoxids

Die Untersuchungen erbrachten lediglich eine geringe Abnahme des SAK bei 280 nm durch die Einwirkung von Wasserstoffperoxid, was bei dieser Wellenlänge auf eine Reaktion mit Huminstoffen zurückzuführen sein sollte.

Unter den organischen Verbindungen, die bei 280 nm eine Absorption zeigen, sind aktivierte Aromaten, N-Heteroaromaten, Thiocarbonyle und Carbonyle mit konjugierter Doppelbindung. Bei der Betrachtung der für Huminstoffe typischen funktionellen Gruppen kommen daher folgende, in Bild 7.6 dargestellte Reaktionen in Frage.

Arbeiten hierzu liegen nur wenige vor. Overath /89/ stellte bei seinen Untersuchungen in Rheinwasser eine geringfügige Änderung des Fingerprints bei GC/ECD fest, was er auf eine Siedepunktserhöhung durch Hydroxylierung zurückführte. Stachel et al. /113/ konnten bei der Behandlung mit maximal 240 mg/l H₂O₂ keinen Abbau von Aldrin nachweisen und Sundstrom et al. /114/ keinen Abbau von Dichlormethan und Trichlorethen innerhalb von 1-4 Stunden mit 70 mg/l H₂O₂.

Damit belegen sowohl die hier zitierten Untersuchungen wie auch die eigenen Ergebnisse, daß nur in geringem Umfang chemische Veränderungen von Wasserinhaltsstoffen durch das Wasserstoffperoxid vorliegen.

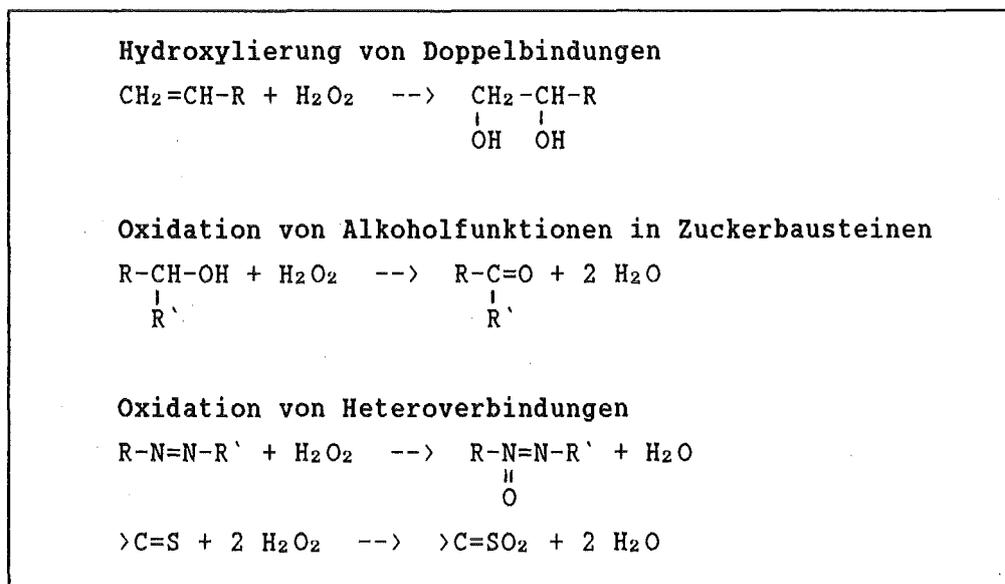


Bild 7.6 Reaktionswege des Wasserstoffperoxids mit Huminstoffen

7.5 VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN MIT CHLOR

Mit dem Ziel, die in Kapitel 7.2 bis 7.4 beschriebenen Untersuchungen

zum Wasserstoffperoxid mit einem gebräuchlichen Desinfektionsmittel bezüglich seiner mikrobiologischen und chemischen Wirkung zu vergleichen, wurden unter den gleichen experimentellen Bedingungen Versuche mit Chlor durchgeführt.

7.5.1 Desinfektion mit Chlor

Die Dosierung an Chlor wurde so gewählt, daß die Anfangskonzentration bei 0,3 bis 2,4 mg/l lag. Die mikrobiologischen Ergebnisse bei diesen Konzentrationen und einer Einwirkzeit von 15 (± 1) Minuten zeigt Tabelle 7.7.

Tabelle 7.8 Desinfizierende Wirkung von Chlor bei einer Einwirkzeit von 15 Minuten

[Cl ₂] ^o mg/l	Koloniezahl		Coliforme Keime		U _H mV
	(ml) ⁻¹	%	(100 ml) ⁻¹	%	
0,3	10	17	2	2	780
0,6	14	12	0	0	870
1,2	4	6	0	0	900
2,4	1	1	0	0	960

Eine Anfangskonzentration von 0,6 mg/l Chlor reicht nicht aus, um innerhalb von zwei Stunden die Koloniezahl auf < 20/ml und die coliformen Keime in 100 ml vollständig zu reduzieren. Mit einer Konzentration an Chlor von 1,2 und 2,4 mg/l gelang dies bei der Koloniezahl schon nach 10 Sekunden, bei den coliformen Keimen nach zwei Minuten. Nach 15 Minuten bewirkt 0,3 mg/l Chlor bei dem verwendeten Rohwasser eine Reduktion der Koloniezahl um 83%, der coliformen Keime sogar um 98%. Damit wird bezüglich der Koloniezahl das gleiche Resultat erzielt wie mit 120 mg/l H₂O₂, bei den coliformen Keimen ist die Wirkung besser als mit 230 mg/l H₂O₂. Der Vergleich zwischen Wasserstoffper-

oxid und Chlor ist bei den beiden mikrobiologischen Parametern unterschiedlich, da Chlor bei den coliformen Keimen, das Wasserstoffperoxid bei der Koloniezahl eine stärkere prozentuale Abtötung bewirkt.

7.5.2 Chemische Untersuchungen

In mikrobiologischer Hinsicht sind die Ergebnisse mit einer Anfangskonzentration an Chlor von 0,3 mg/l am besten mit denen von 120 bzw. 230 mg/l H₂O₂ zu vergleichen. Aus diesem Grund wurden in fünf Meßreihen an der Versuchsanlage die gleichen Parameter wie in Kapitel 7.4 nach einer Einwirkzeit von 60 Minuten untersucht. Im Mittel wurde dabei eine im Vergleich zum Wasserstoffperoxid stärkere Abnahme des SAK bei 280 und 436 nm festgestellt, jedoch ebenfalls keine Änderung des DOC (siehe Tabelle 7.8).

Tabelle 7.8 Chemische Wirkung des Chlors im Vergleich mit Wasserstoffperoxid

		Änderung des			
		SAK, 280	SAK, 436	DOC	AOX
		m ⁻¹	m ⁻¹	mg/l	µg/l
Chlor	0,3 mg/l	-0,18	-0,04	<0,1	34
H ₂ O ₂	230 mg/l	-0,08	<0,02	<0,1	0
H ₂ O ₂ + Ag	15 + 0,02 mg/l	-0,17	-0,03	-0,1	-
H ₂ O ₂ + Fe(II)	15 + 1,9 mg/l	-0,48	-0,10	-0,1	-

Einwirkzeit: 60 Minuten

Interessant ist, daß die mit 0,3 mg/l Chlor bezüglich des DOC und SAK erzielten Resultate mit denen vergleichbar sind, die mit der Kombination aus 15 mg/l H₂O₂ und 0,02 mg/l Silber erreicht wurden. Durch Zusatz von 1,9 mg/l Fe(II) kann eine im Vergleich zu 0,3 mg/l Chlor stärkere Abnahme des SAK festgestellt werden. Die Zunahme des AOX und der Konzentration an Chloroform um 34 bzw. 2,2 µg/l ist nur beim Chlor zu finden, da diese durch Reaktionen des Chlors mit organischen Wasserinhaltsstoffen entstehen.

Die Messung des Redoxpotentials (siehe Tabelle 7.7) bei einer Einwirkzeit des Chlors zwischen 10 Sekunden und drei Minuten zeigt erwartungsgemäß eine deutliche Zunahme mit steigender Chlorkonzentration. Schon bei einer Anfangskonzentration an Chlor von 0,3 mg/l liegt das Redoxpotential mit 780 mV deutlich höher als mit Wasserstoffperoxid.

7.6 DISKUSSION

7.6.1 Wasserstoffperoxid

Die mikrobiologischen Untersuchungen zum Wasserstoffperoxid haben gezeigt, daß bei dem durch Schnellfiltration aufbereitetem Ruhrwasser eine Konzentration von 230 mg/l H₂O₂ und eine Einwirkzeit von zwei Stunden ausreicht, um die Koloniezahl auf ≤ 20 /ml zu senken, jedoch nicht, um die coliformen Keime auf 0/100 ml zu reduzieren. Beide Anforderungen müßten erfüllt sein, damit dieses Wasser der Trinkwasserverordnung entspräche.

Zur Abschätzung, inwieweit diese Ergebnisse, die an einer speziell hierfür konzipierten Versuchsanlage durchgeführt wurden, auf andere Wässer übertragen werden können, sei folgendes angemerkt:

- Kontrollmessungen an der Versuchsanlage haben gezeigt, daß es weder zur Nachverkeimung noch zur Adsorption von Keimen an der Wand kam; damit sollte das Ergebnis nicht durch die Versuchsanlage verfälscht worden sein.
- Die einzelnen Meßergebnisse bei den bakteriologischen Untersuchungen sind mit einem hohen statistischen Fehler behaftet. Durch Vergleich der fünf Meßreihen mit der Probit-Analyse kann jedoch der Zusammen-

hang zwischen der Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid und der damit erzielten Keimabtötung als statistisch gesichert angesehen werden.

- Eine Extrapolation der Probit-Regressionsgerade (siehe 7.2) ergibt, daß für eine Reduktion der Coliformen und der Koloniezahl um jeweils zwei Zehnerpotenzen innerhalb von 15 Minuten eine Konzentration an Wasserstoffperoxid von etwa 830 bzw. 490 mg/l benötigt würden. Bei Chlor gelang dies mit 2,4 mg/l. Somit beträgt die berechnete (molare) Konzentration an Wasserstoffperoxid mindestens das 400fache der für die gleiche Desinfektionswirkung benötigten Chlorkonzentration.
- Die Vergleichsmessungen mit Chlor zeigten, daß bei dem verwendeten Rohwasser eine Dosierung von 0,6 mg/l Cl_2 und eine Einwirkzeit von zwei Stunden nicht ausreicht, um ein nach den oben genannten Anforderungen mikrobiologisch einwandfreies Wasser zu erhalten; mit 1,2 mg/l Chlor konnte dies nach zwei Minuten erreicht werden. Dies ist zwar die höchste, nach der Trinkwasseraufbereitungsverordnung /18/ erlaubte Zugabemenge an Chlor, aber es muß beachtet werden, daß die Koloniezahl in dem Rohwasser oft über 1000/ml und die Anzahl der coliformen Keime über 100 in 100 ml betrug.

Diese Überlegungen zeigen, daß die bakteriologischen Ergebnisse als statistisch gesichert angesehen werden können. Das hier verwendete Rohwasser erfordert zwar höhere Desinfektionsmittelzugaben, als es bei der Trinkwasseraufbereitung üblich ist, die Rohwasserbeschaffenheit ist aber in mikrobiologischer Hinsicht kaum mit einem Wasser zu vergleichen, das nach der Desinfektionsmittelzugabe als letztem Aufbereitungsschritt ins Rohrnetz als Trinkwasser abgegeben wird. Der Vergleich mit Chlor gibt jedoch einen guten Anhaltspunkt, um bei anderen Wässern die für die Desinfektion nötigen Konzentration an Wasserstoffperoxid abschätzen zu können.

Ein Vergleich mit der Literatur soll mit Hilfe von Bild 7.7 angestellt werden. Für den Zusammenhang zwischen der Konzentration an Desinfektionsmittel c und der für eine bestimmte Wirkung benötigte Zeit t wird folgender empirischer Zusammenhang verwendet:

$$c^n \cdot t = \text{const.} \quad (7.4)$$

Bei einer entsprechenden Auftragung für eine Reduktion der coliformen

Keime um zwei Zehnerpotenzen nach den in 7.1 genannten Autorinnen und Autoren ergibt sich eine Gerade, die folgender Gleichung entspricht:

$$c \cdot t^{0,74} = 4365 \quad (7.5)$$

Damit zeigt sich zum einen, daß die Erhöhung der Konzentration einen größeren Effekt erzielt als eine entsprechende Verlängerung der Einwirkzeit. Dieser Zusammenhang wurde bei den eigenen Untersuchungen ebenfalls festgestellt. Zum anderen läßt sich mit obiger Gleichung abschätzen, daß für eine Abtötung der coliformen Keime um mindestens 99% in 60 Minuten 220 mg/l H₂O₂ benötigt würden, in 120 Minuten 130 mg/l H₂O₂. Die eigenen Messungen ergaben bei 230 mg/l H₂O₂ nach einer Stunde und bei 120 mg/l H₂O₂ nach zwei Stunden nur eine Reduktion um 95% bzw. 82%. Damit zeigen die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse für Wasserstoffperoxid eine geringere desinfizierende Wirkung als die mit Laborkulturen durchgeführten Untersuchungen.

Der größeren Resistenz der Keime in Oberflächenwasser durch die Ausbildung einer Schutzschicht aus extrazellulären polymeren Substanzen (siehe u.a. /115/ - /117/) kommt daher ein größeres Gewicht zu als der Beschleunigung der Zersetzung des Wasserstoffperoxids durch die im Wasser enthaltenen Schwermetalle, zumal selbst der Zusatz von 1,9 mg/l Eisen(II) nur eine geringe Zunahme der desinfizierenden Wirkung und der Zersetzung des Wasserstoffperoxids bewirkte.

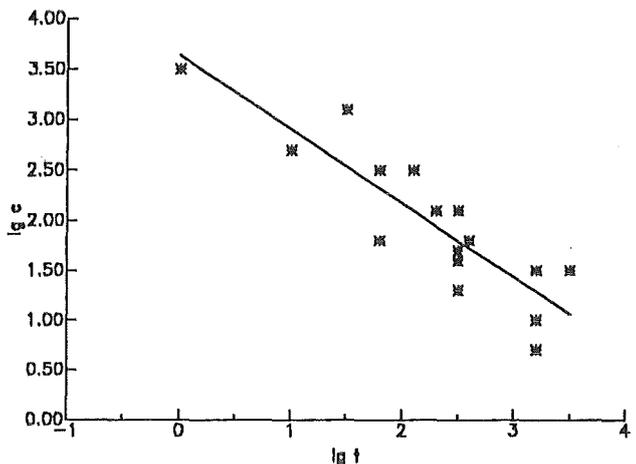


Bild 7.7 Auswertung der Literatur: Zusammenhang zwischen der für eine Reduktion von E. coli um mindestens zwei Zehnerpotenzen benötigten Konzentration an H₂O₂ c in mg/l nach t Minuten.

Die chemischen Untersuchungen ergänzen die mikrobiologischen Resultate. Auffällig ist die langsame Abnahme der Konzentration an Wasserstoffperoxid, die selbst nach zwei Wochen noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Ein Vergleich mit deionisiertem Wasser ergab, daß die Zersetzung des Wasserstoffperoxids durch Sonnenlicht und die Anwesenheit von Wasserinhaltsstoffen beschleunigt wird.

Allerdings zeigt die niedrige Abtötungsrate bei den coliformen Keimen und bei der Koloniezahl, daß diese Einflüsse sich nur in geringem Maße auf die Desinfektion auswirken.

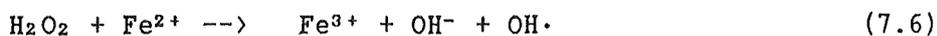
Eine Auswirkung auf die organischen Summenparameter zeigt sich nur beim SAK bei 280 nm, was auf eine geringe Neigung zur Reaktion mit Huminstoffen zurückzuführen ist, die in diesem Bereich eine Absorption zeigen. Welche Reaktionswege hierbei möglich sind, wurde in Bild 6 vorgestellt. Die experimentellen Ergebnisse und die Untersuchungen anderer Autoren legen jedoch nahe, daß Wasserstoffperoxid in nur geringem Umfang mit organischen Wasserinhaltsstoffen reagiert.

7.6.2 Aktivierung von Wasserstoffperoxid

Als Aktivierung von Wasserstoffperoxid wird im allgemeinen eine Beschleunigung der Zersetzung bezeichnet, möglichst unter Bildung von Hydroxylradikalen. Unter den vielen Möglichkeiten, die in der Literatur erwähnt sind, wie z.B. der Zusatz von Kupfer, Kobalt, Nickel und Ascorbinsäure oder die Kombination mit UV-Strahlen wurde der Zusatz von Eisen und Silber ausgewählt.

- Aktivierung mit Eisen(II)

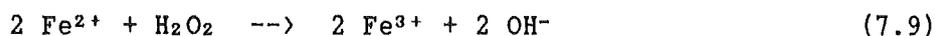
Die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Eisen(II) verläuft nach einem Radikalmechanismus. Die Startreaktion wird angegeben mit



Die dabei entstehenden OH-Radikale reagieren entweder mit Fe^{2+} oder H_2O_2 weiter:

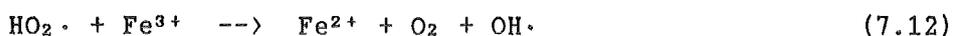
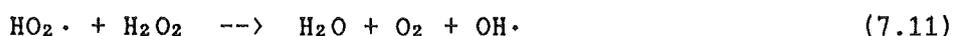


Die Reaktionen gemäß Gl. (7.7) und (7.8) laufen in Konkurrenz ab, bestimmend ist das Konzentrationsverhältnis von $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe(II)}$. So stellte Moffett et al /118/ fest, daß die Reaktion bei einem Verhältnis von 1:2 eine Stöchiometrie gemäß



aufweist, d.h. es läuft bevorzugt Reaktion (7.7) ab. Bei hohen Konzentrationsverhältnissen läuft nach Barb et al. /119/ auch Reaktion (7.8) ab.

Es können noch weitere Kettenreaktionen auftreten:



Nach Feuerstein /107/ verläuft die Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch Eisen(II) am schnellsten bei pH 3, bei einem pH von 7 - 8 verläuft sie jedoch sehr langsam. Damit verbunden ist eine Änderung des Reaktionsverlaufs. Feuerstein /120/ berechnete, daß bei pH > 5 die Reduktion des Eisen (III) durch H_2O_2 nicht mehr möglich ist, außerdem fällt bei pH > 3 Fe(OH)_3 aus. Moffett /118/ bestätigte experimentell, daß die Reaktion zwischen H_2O_2 und Fe(III) bei pH 6 - 8 nicht zu beobachten ist.

Damit können die Reaktionen (7.12) und (7.13) für die hier vorliegenden Untersuchungen unberücksichtigt bleiben.

Anhand der kinetischen Daten von Moffett und Zika /118/ und Feuerstein /107/ läßt sich berechnen, daß bei pH 8 innerhalb von einer Minute nahezu keine Reaktion zwischen H_2O_2 und Fe(II) stattfindet; die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch eine deutliche Abnahme in den ersten 70 Sekunden. Der Grund dafür ist vermutlich, daß die organischen Substanzen einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben, die, so Feuerstein "das System noch komplizierter und unvorhersehbar" gestalten /107/. In dem hier vorliegenden Fall laufen somit nicht nur die Reaktionen gemäß Gl. (7.6) - (7.11) ab, die OH^- bzw. OH_2^- -Radikale reagieren auch mit anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffen. Letztere Reaktion zeigt sich in der beobachteten Abnahme des DOC und des SAK bei 280 nm und 436 nm, die sich deutlich von der durch Wasser-

stoffperoxid ohne Zusätze verursachten unterscheidet.

Die desinfizierende Wirkung von Fenton's Reagenz läßt sich ebenfalls auf die Bildung von OH-Radikalen zurückführen, da diese nach Sonntag /106/ die Zellmembran zerstören und damit eine Abtötung der Mikroorganismen bewirken. Die in 7.3 beschriebenen Ergebnisse, die eine geringe, jedoch signifikante Verbesserung der Desinfektionswirkung zeigen, können somit, wie auch die Erniedrigung des SAK auf die Anwesenheit von Radikalen zurückgeführt werden.

Ein interessanter Zusammenhang zeigt sich auch darin, daß sowohl die Zehrung des Wasserstoffperoxids als auch die Abnahme der Keimzahl eine schnelle, innerhalb der ersten Minute zu beobachtende Reaktion ist. Dies deutet daraufhin, daß nur zu Beginn der Reaktion reaktive Zwischenprodukte entstehen, die zu einem Abbau von Wasserstoffperoxid, zu einer Abtötung von Keimen und zur Reaktion mit Huminstoffen führen.

- Aktivierung mit Silber

Die Kombination von Wasserstoffperoxid mit Silber erbrachte für den Zeitraum von ein bis zwei Stunden bezüglich der Desinfektion das interessanteste Ergebnis. So waren nach einer Stunde Einwirkzeit die Koloniezahl um 96%, die coliformen Keime um 94% reduziert, ein Resultat, das mit Eisen(II) nicht erreicht wurde und bei Wasserstoffperoxid ohne Zusätze eine Konzentration von 230 mg/l erforderte.

Die chemischen Untersuchungen ergaben eine langsame Abnahme der Konzentration an Wasserstoffperoxid. Die desinfizierende Wirkung, die nach Weis /121/ auch in diesem Fall auf der Bildung von OH-Radikalen beruht, zeigt sich ebenfalls in einer langsamen, aber innerhalb von zwei Stunden kontinuierlichen Abnahme der Keimzahl. Somit liegt auch hier eine gute Korrelation zwischen chemischer Reaktion und mikrobiologischer Aktivität vor.

Die Reaktion von intermediär entstehenden Radikalen mit Huminstoffen zeigt sich in der Abnahme des SAK, die zwar geringer ist als die durch Eisen(II) bewirkte, aber deutlich die durch Wasserstoffperoxid ohne Zusätze übertrifft.

7.6.3 Die Bedeutung des Redoxpotentials

Ein interessantes Ergebnis brachte die Messung des Redoxpotentials, das in der Trinkwasserdesinfektion oft mit der desinfizierenden Wirkung korreliert wird. Für Chlor stellte Carlson /122/ fest, daß für die Abtötungsgeschwindigkeit die Höhe des Redoxpotentials maßgeblich ist. Hässelbarth /84/ forderte für eine ausreichende Keimtötung im Trinkwasser durch Chlor ein Redoxpotential von mindestens 700 mV. Für Chlordioxid forderte Bernhardt /9/ ebenfalls ein Redoxpotential von möglichst 700 mV, mindestens aber 600 mV.

Für Wasserstoffperoxid erbrachten die Messungen, daß das Redoxpotential nicht konzentrationsabhängig ist, sondern einen konstanten Wert von 490 ± 10 mV ergibt. In Anwesenheit von 15 mg/l H_2O_2 und 0,02 mg/l Silber oder 1,9 mg/l Eisen lag das Redoxpotential bei 530 bzw. 520 mV. Dies könnte zum einen dadurch erklärt werden, daß die an der Elektrode ablaufenden Redoxreaktionen des Wasserstoffperoxids nicht reversibel sind, zum anderen dadurch, daß die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids an Metalloberflächen die Messung des Redoxpotentials überdeckt und somit einen konzentrationsunabhängigen Meßwert liefert.

7.6.4 Bewertung

Für den Einsatz bei der Desinfektion von Trinkwasser hat sich Wasserstoffperoxid im Konzentrationsbereich von 12 bis 230 mg/l und Einwirkzeiten bis zu zwei Stunden als unzureichend erwiesen, auch wenn die Reaktivität mit im Wasser enthaltenen Huminstoffen als gering einzustufen ist. Der Zusatz von Eisen(II) ergibt bei dem pH der natürlichen Gewässer eine nur geringe Verbesserung. Erfolgversprechender ist der Zusatz von Silber, der bei 15 mg/l H_2O_2 und 0,02 mg/l Silber nach einer Stunde ein mikrobiologisches Ergebnis lieferte, das dem mit nur 230 mg/l H_2O_2 erreichten entspricht.

8. UNTERSUCHUNGEN ZUM EINSATZ VON WASSERSTOFFPEROXID BEI DER ROHRNETZDESINFEKTION

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß Wasserstoffperoxid ein Desinfektionsmittel ist, das im Vergleich zum Chlor eine höhere Konzentration erfordert und sehr langsam wirkt. Es gibt jedoch Bereiche, wo sehr hohe Konzentrationen eingesetzt werden können, z.B. in der Verpackungsindustrie, wo mit 3 - 30%igem Wasserstoffperoxid desinfiziert wird. Es gibt auch Bereiche, wo längere Einwirkzeiten in Kauf genommen werden können, z.B. bei der Wasserversorgung, speziell bei der Desinfektion von Rohrleitungen. Hierbei wird häufig Chlor eingesetzt, was bei Konzentrationen von 50 mg/l nach den Ergebnissen von Kap. 5 voraussichtlich zu einer erheblichen Belastung des dabei entstehenden Abwassers mit halogenorganischen Verbindungen führt. Daher wurde der Frage nachgegangen, ob bei der Rohrnetzdesinfektion Chlor durch Wasserstoffperoxid ersetzt werden kann.

Nach den Untersuchungen zur Stabilität des Wasserstoffperoxids (siehe 7.3) nimmt die Konzentration nur langsam ab, selbst nach zwei Wochen kann, je nach Ausgangskonzentration, noch Wasserstoffperoxid vorhanden sein. Damit ist eine Bedingung für die Verwendung zur Langzeitdesinfektion erfüllt. Ob jedoch auch die desinfizierende Wirkung ausreichend ist, sollten die nachfolgenden Untersuchungen zeigen.

8.1 VERSUCHE ZUR LANGZEITDESINFEKTION

- Versuchsbeschreibung

Zur Durchführung dieser Versuche wurde das gleiche Rohwasser, wie es auch für die Meßreihen an der Versuchsanlage verwendet wurde, in einzelne Probeflaschen aus Braunglas gefüllt, mit Wasserstoffperoxid versetzt und mit einem Schüttelapparat bei 150 U/Min. bewegt. Nach 24 bzw. 48 Stunden wurde das Wasserstoffperoxid mit Natriumsulfit entfernt und die Proben zur Bebrütung angesetzt. Die Konzentration an Wasserstoffperoxid lag bei 12 bzw. 30 mg/l.

- Ergebnisse

Bei einer Einwirkzeit von 24 Stunden ergibt sich mit einer Konzentration an Wasserstoffperoxid von 12 mg/l eine Reduktion der Koloniezahl auf 8%, der Coliformen um zwei Zehnerpotenzen (siehe Tabelle 8.1). Nach 48 Stunden liegt eine noch niedrigere Restkeimzahl vor. Durch die Erhöhung der Anfangskonzentration auf 30 mg/l wurden nach 24 Stunden sogar bakteriologische Befunde erzielt, die der derzeitigen Trinkwasserverordnung /2/ für ein desinfiziertes Wasser genügen; so lag bei allen Versuchen die Koloniezahl unter 20/ml und in 100 ml Probe waren keine coliformen Keime nachweisbar. Dieses Resultat wurde bei einer Einwirkzeit von 60 Minuten selbst mit 230 mg/l H₂O₂ nicht erzielt.

Tabelle 8.1 Desinfizierende Wirkung von Wasserstoffperoxid bei Einwirkzeiten von 1-2 Tagen

[H ₂ O ₂] mg/l	Koloniezahl / %		Coliforme / %	
	24 Std.	48 Std.	24 Std.	48 Std.
12	8	5	1	0
30	2	3	0	1
0	102	162	113	83

- Überprüfung der Ergebnisse

Bei der einfachen Versuchsanordnung, wie sie hier gewählt wurde, besteht die Gefahr, daß die bakteriologischen Ergebnisse verfälscht werden; zum einen können die Keime an der Wand adsorbiert werden oder absterben, zum anderen kann es aber auch nach Untersuchungen von Soiné, Sacré /123/ und Werner /124/ bei längeren Standzeiten zu einer Verkeimung kommen.

Aus diesem Grund wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen Kontrollmessungen ohne Wasserstoffperoxid durchgeführt (siehe Tab. 8.1). Hierbei zeigte sich für die coliformen Keime keine statistisch signi-

fikante Änderung. Bei der Koloniezahl wurde nach 48 Stunden eine Zunahme um ca. 60% festgestellt. Ein Vergleich mit den Messungen in Kapitel 7.3 zeigt, daß nach 24 und 48 Stunden die Koloniezahl prozentual weniger erniedrigt wird als die coliformen Keime, nach 15 Minuten war das Gegenteil der Fall. Dies deutet an, daß bei dem vorliegenden Wasser die Abtötung der Keime durch das Wasserstoffperoxid und die Nachverkeimung bei längeren Standzeiten als zwei gegenläufige Prozesse zu betrachten sind.

8.2 MESSUNGEN IM ROHRNETZ

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Ergebnisse ermutigten dazu, Versuche zur Rohrnetzdesinfektion mit Wasserstoffperoxid durchzuführen. Hierbei wurde in einem Großversuch in zwei Betriebsdirektionen der Gelsenwasser AG die anfallende Reinigung von neu verlegten Rohren mit Wasserstoffperoxid statt mit Chlor ausgeführt.

8.2.1 Vorgehensweise

In zwei getrennten Versuchsphasen wurden bei der Gelsenwasser AG in den Betriebsdirektionen Unna und Gelsenkirchen alle neuverlegten Rohrleitungen mit Wasserstoffperoxid desinfiziert, und zwar nach /125/ im sogenannten Standverfahren. Hierbei wird die Rohrteilstrecke mit Trinkwasser, dem ein Desinfektionsmittel zugesetzt wurde, gefüllt ("Einspülen") und nach frühestens 12, meistens nach ca. 24 Stunden mit Trinkwasser ohne Zusätze gespült ("Freispülen"), bis kein Desinfektionsmittel mehr nachweisbar ist. Anschließend wird eine Wasserprobe genommen und diese auf ihre mikrobiologische Unbedenklichkeit überprüft; diese ist dann gegeben, wenn das Ergebnis den Anforderungen der Trinkwasserverordnung /2/ entspricht.

Bei den Versuchen mit Wasserstoffperoxid wurde in gleicher Weise vorgegangen. Das handelsübliche Produkt wurde auf 1,5% H₂O₂ verdünnt und mit einem Injektor (Fa. Minimax) durchflußproportional zudosiert. Die bakteriologische Überprüfung geschah durch die Untersuchung der Wasserprobe nach dem Freispülen auf die Koloniezahl/ml bei 20°C und 36°C und auf die coliformen Keime/100 ml.

Zusätzlich zu den Routineuntersuchungen gemäß TrinkwV /2/ wurde die Wassertemperatur und die Konzentration an Wasserstoffperoxid bestimmt.

8.2.2 Ergebnisse

In dem Zeitraum zwischen März und August 1987 wurden 46, zwischen November 1987 und Mai 1988 nochmals 21 neuverlegte Rohrleitungen mit Wasserstoffperoxid desinfiziert. Die wichtigsten technischen Daten für diese Versuche sind in Tabelle 8.2 zusammengefaßt.

Tabelle 8.2 Technische Daten zur Rohrnetzdesinfektion

Zeitraum	18.3.-3.8.87	12.11.87-5.5.88
Rohrdurchmesser	DN 50-600	DN 100-600
Leitungsinhalt	0,5-27 m ³	0,4-106 m ³
Wassertemperatur	6-17°C	
[H ₂ O ₂]	100-300 mg/l	250-450 mg/l
Einwirkzeit	17-75 Std.	
Rohrmaterial	Duktiler Guß mit Zementmörtelauskleidung	

- Bakteriologische Befunde

Bei den 46 in der ersten Versuchsphase desinfizierten Rohrleitungen ließen die bakteriologischen Befunde bei 10 Teilstrecken keine Inbetriebnahme zu, da die Koloniezahl bei 20°C und/oder bei 37°C zu hoch lag; in zwei Fällen war die Leitung nur 15 bzw. 30 Minuten lang gespült worden. Somit bleiben nur acht Fälle übrig, deren bakteriologische Ergebnisse nicht durch äußere Umstände beeinflusst wurden. Die Quote der beim ersten Versuch mit einer mittleren Wasserstoffperoxidkonzentration von 180 mg/l nicht einwandfrei desinfizierten Leitungen liegt somit bei ca. 17%.

In der zweiten Versuchsphase war von den insgesamt 21 desinfizierten Leitungen nur eine mit einem Coliform-Verdacht zu beanstanden. Dies entspricht einer Ausfallquote von 5%. Im Unterschied zur ersten Meßreihe wurde hier allerdings eine Konzentration an Wasserstoffperoxid von im Durchschnitt 330 mg/l eingesetzt.

Nach dem Einspülen und Freispülen konnte bei den Wasserproben keine Geruchsbeeinträchtigung festgestellt werden.

- Abnahme der Konzentration an Wasserstoffperoxid

In der ersten Versuchsphase wurde mit wenigen Ausnahmen die Konzentration an Wasserstoffperoxid nach dem Einspülen und vor dem Freispülen bestimmt, um abschätzen zu können, ob und wieviel Desinfektionsmittel nach der Standzeit von 24, teilweise auch bis zu 72 Stunden noch vorhanden ist. Zwar ist die Probenahme am Hydranten mit einem gewissen Fehler behaftet, aber im Mittel zeigen die Ergebnisse, dargestellt in Tabelle 8.3, daß die Konzentration an Wasserstoffperoxid selbst bei der längsten Standzeit von ca. 71 Stunden nur zur Hälfte abgenommen hatte.

Eine Abhängigkeit zwischen der Zehrung und der Temperatur konnte bei dem vorliegenden Zahlenmaterial nicht festgestellt werden.

Tabelle 8.3 Abnahme der Konzentration an Wasserstoffperoxid bei der Rohrnetzdesinfektion

Einwirkzeit / Std.	23 ± 2	46 ± 3	71 ± 4
Mittelwert	33%	41%	47%
Minimum	10%	16%	31%
Maximum	66%	71%	59%
Anzahl der Meßwerte	21	7	7

8.3 RESUME

Die Versuche zur Langzeitdesinfektion haben bei Einwirkzeiten von 24 und 48 Stunden mit 12 mg/l H_2O_2 eine Verringerung der Koloniezahl um mehr als eine, der coliformen Keime um zwei Zehnerpotenzen bewirkt. Mit 30 mg/l H_2O_2 wurden nach 24 Stunden mikrobiologische Befunde erzielt, die den Anforderungen der Trinkwasserverordnung entsprechen. Dies zeigt wiederum, daß Wasserstoffperoxid ein langsam wirkendes Desinfektionsmittel ist. Dieses Resultat steht in Einklang mit den Untersuchungen von Yoshpe-Purer und Eylan /86/, die zur Abtötung von 10^2 bis 10^6 E. Coli/ml (Laborkulturen) mit 30 mg/l H_2O_2 ebenfalls 24 Stunden benötigten.

Diese Ergebnisse eröffneten ein neues Anwendungsgebiet, die Desinfektion von Rohrleitungen, wo Standzeiten von 24 Stunden üblich sind. In zwei Versuchsphasen wurden neuverlegte Rohre mit Wasserstoffperoxid desinfiziert. Die Ausfallquote lag mit durchschnittlich 180 mg/l H_2O_2 bei ca. 17%, mit 330 mg/l bei ca. 5%. Bei der Desinfektion von neuverlegten Rohren in der Betriebsdirektion Unna der Gelsenwasser AG mit 50 mg/l Chlor lag nach /126/ die Wiederholungsrate bei ca. 16%. Damit ist die durch Wasserstoffperoxid bewirkte Ausfallquote bei der Leitungsdesinfektion geringer als die mit Chlor.

Die Untersuchung der Konzentration an Wasserstoffperoxid vor und nach der Standzeit ergab, daß nach drei Tagen noch ca. 50% des zudosierten Wasserstoffperoxids vorhanden ist. Unter diesen Bedingungen ist zwar die Zehrung größer als bei den Versuchen in Flaschen (siehe Kapitel 7.4), wo definierte Bedingungen vorlagen, aber es zeigt sich auch hier wieder die lange Beständigkeit von Wasserstoffperoxid.

Diese Versuche zeigen, daß Chlor zumindest bei der Rohrnetzdesinfektion durch Wasserstoffperoxid ersetzt werden kann, was angesichts der Bildung halogenorganischer Verbindungen durch Chlor zu einer geringeren Umweltbelastung führen sollte. Bei der Gelsenwasser AG werden daher alle neuverlegten Rohre mit Wasserstoffperoxid desinfiziert.

9. ANHANG

9.1 ZUSAMMENSETZUNG DES ROHWASSERS

In diesem Abschnitt soll die Beschaffenheit des für die Experimente verwendeten zweifach schnellfiltrierten Rohwassers durch die Parameter Temperatur, pH, Trübung, Eisen, Mangan, Sauerstoff, Ammonium, Nitrit, Bromid, coliforme Keime, Koloniezahl, spektraler Absorptionskoeffizient bei 254, 280 und 436 nm, DOC und AOX in zeitlicher Folge beschrieben werden.

Tabelle 9.1 Rohwasserdaten I

Datum	T °C	pH	Trübg. TE/F	Fe mg/l	Mn mg/l	O ₂ mg/l	NH ₄ mg/l	NO ₂ mg/l
17.04.86	9.0	7.21	0.25	0.03	0.01	8.1	-	0.05
18.04.86	11.0	7.16	0.19	0.04	0.02	7.0	-	0.02
21.04.86	9.5	7.23	0.26	0.02	0.01	5.6	-	0.01
23.04.86	10.0	7.20	0.47	0.03	0.01	7.6	-	0.04
25.04.86	11.0	7.29	0.39	0.02	0.01	7.6	-	0.04
29.04.86	11.0	7.24	0.25	0.02	0.01	5.3	-	0.03
06.05.86	15.5	7.46	0.56	0.03	0.02	7.5	-	0.05
07.05.86	15.0	7.59	0.44	0.03	0.02	3.6	-	0.03
13.05.86	15.5	7.48	0.29	0.04	0.02	7.9	-	0.02
14.05.86	15.0	7.48	0.29	0.04	0.02	4.3	-	0.02
20.05.86	17.5	7.58	0.17	0.02	0.02	5.5	-	0.02
21.05.86	17.0	7.64	0.31	0.02	0.02	2.7	-	0.03
23.05.86	18.0	7.48	0.30	0.10	0.03	-	0.10	0.63
27.05.86	18.5	7.39	0.35	0.05	0.02	1.1	-	0.08
28.05.86	19.0	7.39	0.10	-	0.02	1.9	0.16	1.60
04.06.86	16.0	7.35	0.28	0.06	0.02	1.4	-	0.18
11.06.86	15.0	7.18	0.15	0.02	0.01	2.3	0.04	0.04
12.06.86	15.0	7.12	0.13	0.02	0.01	3.7	0.02	0.02
25.06.86	20.0	7.23	0.20	0.05	0.02	1.2	0.03	0.22
26.06.86	21.0	7.18	0.08	0.01	0.02	2.3	0.02	0.04
02.07.86	24.0	7.63	0.22	0.01	0.02	1.7	0.04	0.06
03.07.86	24.5	7.61	0.23	0.02	0.02	1.3	0.03	0.14
08.07.86	-	7.38	-	0.09	0.08	1.3	0.35	1.05
10.07.86	20.5	7.25	0.36	0.08	0.08	1.1	0.15	0.72
17.07.86	20.0	7.38	0.18	0.01	0.01	3.9	0.03	0.04
22.07.86	21.0	7.32	0.18	0.01	0.02	2.2	0.02	0.32
23.07.86	19.5	7.34	0.24	0.01	0.02	1.3	0.05	0.05
24.07.86	19.0	7.35	0.20	0.05	0.03	0.9	0.11	0.25
28.08.86	16.0	7.27	0.15	0.03	0.01	3.3	0.01	0.02
17.09.86	13.0	7.33	0.15	0.01	0.01	1.7	0.01	0.02
18.09.86	12.0	7.23	0.10	0.02	0.01	2.3	0.01	0.01
23.09.86	14.5	7.29	0.17	0.02	0.02	6.5	0.04	0.02
24.09.86	15.5	7.45	0.47	0.02	0.02	8.4	0.04	0.05
25.09.86	14.5	7.56	0.38	0.02	0.03	7.6	0.04	0.06
30.09.86	15.0	7.76	0.70	0.04	0.02	7.7	0.05	0.04

Datum	T °C	pH	Trübg. TE/F	Fe mg/l	Mn mg/l	O ₂ mg/l	NH ₄ mg/l	NO ₂ mg/l
02.10.86	16.0	7.67	0.61	0.03	0.04	6.7	0.05	0.03
08.10.86	15.5	7.62	0.36	0.02	0.02	4.2	0.04	0.01
14.10.86	15.5	7.46	0.27	0.01	0.01	4.6	0.02	0.01
16.10.86	16.5	7.33	0.36	0.01	0.02	2.0	0.04	0.03
17.10.86	16.0	7.28	0.09	0.04	0.02	0.9	0.08	0.09
29.10.86	10.0	7.13	0.19	0.02	0.01	5.2	0.04	0.01
05.11.86	9.5	7.20	0.20	0.02	0.01	4.2	0.03	0.01
11.11.86	8.5	7.20	0.20	0.03	0.01	5.6	0.01	0.01
12.11.86	9.0	7.19	0.20	0.03	0.01	5.5	0.01	<0.01
13.11.86	9.5	7.19	0.05	0.03	0.01	4.5	-	0.01
18.11.86	10.0	7.14	0.11	0.02	0.01	2.6	-	<0.01
20.11.86	10.0	7.14	0.03	0.02	0.02	3.1	-	<0.01
25.11.86	9.0	7.12	0.14	0.02	0.01	5.5	-	<0.01
26.11.86	9.0	7.13	0.21	0.02	0.01	6.0	-	<0.01
03.12.86	6.5	7.20	0.13	0.02	0.01	6.9	0.01	<0.01
04.12.86	6.5	7.20	0.12	0.02	0.01	6.8	0.01	<0.01
09.12.86	7.0	7.14	0.18	0.02	0.01	5.3	0.01	0.01
10.12.86	7.0	7.14	0.22	0.02	0.01	5.2	0.01	<0.01
11.12.86	7.0	7.12	0.16	0.02	0.02	4.9	0.01	<0.01
16.12.86	6.0	7.11	0.13	0.06	0.02	4.7	-	<0.01
17.12.86	5.5	7.14	-	0.03	0.02	5.2	-	0.02
18.12.86	6.0	7.11	0.34	0.04	0.01	5.2	-	0.01
20.01.87	0.5	7.26	0.45	0.05	0.01	-	-	0.04
22.01.87	1.0	7.29	0.32	0.04	0.01	9.9	-	0.02
27.01.87	2.5	7.15	0.40	0.05	0.02	6.0	-	0.06
28.01.87	3.5	7.10	0.41	0.05	0.03	5.0	-	0.04
29.01.87	3.5	7.05	0.28	0.05	0.02	4.7	-	0.06
03.02.87	2.0	7.11	0.30	0.03	0.01	4.9	-	0.10
04.02.87	2.0	7.16	0.38	0.05	0.01	7.2	-	0.13
05.02.87	2.5	7.22	0.35	0.04	0.01	7.6	-	0.15
24.02.87	2.0	7.13	0.15	0.02	0.01	6.1	-	0.01
25.02.87	2.5	7.08	0.25	0.02	0.01	6.2	-	0.03
26.02.87	3.5	7.10	0.28	0.03	0.01	6.8	-	0.05
04.03.87	3.5	7.10	-	0.02	0.02	6.8	-	0.01
17.03.87	-	-	-	-	-	-	-	-
30.03.87	6.5	7.13	0.30	0.03	0.02	8.0	-	<0.01
01.04.87	6.0	7.19	0.48	0.02	0.01	8.7	-	0.02
02.04.87	7.0	7.18	0.18	0.02	0.01	8.3	-	0.01
07.04.87	10.0	7.33	0.30	0.05	0.02	9.4	-	0.02
22.04.87	11.5	7.55	0.12	0.03	0.03	8.2	-	<0.02
23.04.87	12.0	7.64	0.30	0.03	0.02	7.3	-	<0.02
28.04.87	16.0	8.15	-	0.04	0.03	8.4	-	<0.02
08.07.87	21.5	7.49	0.17	0.03	0.02	0.9	0.05	0.23
26.08.87	19.5	7.29	-	0.03	0.01	0.9	0.03	0.16
02.09.87	18.0	7.22	-	0.01	<0.01	1.2	0.01	0.06
03.09.87	19.0	7.19	-	0.01	<0.01	1.5	0.01	0.02
09.09.87	18.5	7.28	-	0.01	<0.01	1.2	0.01	0.01
10.09.87	18.0	7.23	-	<0.01	<0.01	1.2	0.02	<0.01

Datum	T °C	pH	Trübg. TE/F	Fe mg/l	Mn mg/l	O ₂ mg/l	NH ₄ mg/l	NO ₂ mg/l
15.09.87	18.0	7.51	-	-	-	-	0.02	-
16.09.87	17.5	7.30	-	<0.01	<0.01	1.8	<0.01	0.01
17.09.87	18.0	7.27	-	0.05	<0.01	2.4	<0.01	<0.01
24.09.87	18.5	7.27	-	<0.01	<0.01	2.7	0.01	<0.01
29.09.87	13.5	7.37	-	-	-	-	0.02	-
30.09.87	13.0	7.42	-	0.01	<0.01	8.1	0.01	<0.01
01.10.87	12.0	7.53	-	0.01	<0.01	7.8	0.03	<0.01
06.10.87	-	7.61	-	-	-	-	0.02	-
07.10.87	12.5	7.54	-	0.01	<0.01	6.8	0.01	<0.01
08.10.87	13.0	7.51	-	0.01	<0.01	6.4	0.01	<0.01
13.10.87	11.5	7.39	-	-	-	-	0.01	-
14.10.87	11.5	7.34	-	0.02	0.02	5.5	0.04	<0.01
15.10.87	12.0	7.31	-	0.01	<0.01	5.2	0.01	<0.01
20.10.87	12.0	7.29	-	-	-	-	0.02	-
21.10.87	12.0	7.33	-	0.01	<0.01	6.1	0.01	0.01
03.11.87	11.5	7.23	-	-	-	-	0.01	-
04.11.87	11.0	7.25	-	0.02	<0.01	5.9	0.01	<0.01
05.11.87	10.5	7.28	-	0.01	<0.01	5.8	0.01	<0.01
10.11.87	11.0	7.23	-	-	-	-	0.06	-
24.11.87	8.0	7.23	-	-	-	-	0.02	-
25.11.87	7.0	7.29	-	0.02	<0.01	8.3	0.01	<0.01
01.12.87	6.0	7.27	-	0.02	<0.01	8.2	0.01	<0.01
02.12.87	6.0	7.29	-	0.02	<0.01	8.8	0.01	<0.01
09.12.87	3.5	7.23	-	0.02	<0.01	7.4	0.06	<0.01
19.01.88	5.5	7.21	-	0.01	<0.01	7.4	0.01	<0.01
20.01.88	5.5	7.33	0.12	0.01	<0.01	7.6	0.01	<0.01
26.01.88	5.5	7.21	0.10	0.01	<0.01	6.1	0.01	<0.01
27.01.88	5.5	7.20	0.14	0.01	<0.01	6.1	0.01	<0.01
03.02.88	5.0	7.39	0.15	0.03	<0.01	8.6	0.01	<0.01
04.02.88	5.5	7.36	0.23	0.04	<0.01	8.6	0.02	<0.01
09.02.88	4.5	7.33	0.10	0.01	<0.01	8.5	0.01	<0.01
10.02.88	4.5	7.30	0.12	0.02	<0.01	8.9	0.01	<0.01
11.02.88	4.5	7.29	-	0.02	<0.01	9.3	0.01	<0.01
17.02.88	4.5	7.32	0.21	0.03	<0.01	9.8	0.01	<0.01
18.02.88	4.5	7.39	-	0.03	<0.01	8.7	0.02	<0.01
23.02.88	5.5	7.27	-	0.02	<0.01	8.5	0.01	<0.01
24.02.88	5.5	7.27	-	0.01	<0.01	8.5	<0.01	<0.01
29.02.88	3.5	7.28	-	0.02	<0.01	9.3	0.03	<0.01
01.03.88	3.0	7.30	0.17	0.02	<0.01	9.5	0.02	<0.01
02.03.88	3.5	7.28	0.16	0.02	<0.01	8.5	0.01	<0.01
08.03.88	4.0	7.23	0.43	0.04	<0.01	8.0	0.03	<0.01
09.03.88	4.0	7.25	0.42	0.04	<0.01	8.0	0.02	0.02
10.03.88	4.5	7.16	-	0.09	<0.01	10.2	0.02	<0.01
06.04.88	8.0	7.34	0.34	0.06	0.01	10.2	0.02	<0.01
07.04.88	8.5	7.41	0.33	0.05	<0.01	10.3	0.02	<0.01
12.04.88	8.5	7.24	-	0.02	<0.01	7.2	0.02	<0.01
13.04.88	9.0	7.25	-	-	-	7.4	0.02	<0.01
14.04.88	9.5	7.22	-	0.02	0.02	7.4	0.01	<0.01

Tabelle 9.2 Rohwasserwerte II

Datum	colif. Keime/ 100ml	Kolonie- zahl/ ml	SAK, 254 m ⁻¹	SAK, 280 m ⁻¹	SAK, 436 m ⁻¹	DOC mg/l	AOX µg/l	Br ⁻ mg/l
17.04.86	40	200	3.6	2.75	0.17	1.5	-	-
18.04.86	10	210	3.6	2.75	0.18	1.6	-	-
21.04.86	14	260	3.9	2.96	0.21	1.6	-	-
23.04.86	17	550	3.2	3.06	0.19	2.0	-	-
25.04.86	20	340	3.3	3.16	0.17	1.9	-	-
29.04.86	38	300	4.2	3.18	0.31	1.8	-	-
06.05.86	10	722	4.2	3.17	0.25	2.3	-	-
07.05.86	40	96	4.3	3.30	0.26	1.8	-	-
13.05.86	30	55	5.0	3.69	0.26	2.2	-	-
14.05.86	40	730	5.4	4.10	0.32	2.0	-	-
20.05.86	4	310	5.3	4.04	0.31	2.1	-	-
21.05.86	8	340	5.3	4.03	0.35	2.0	-	-
23.05.86	20	324	5.0	3.84	0.18	2.1	-	-
27.05.86	120	1660	5.8	4.40	0.25	2.1	-	-
28.05.86	240	2480	6.2	4.73	0.27	2.3	-	-
04.06.86	70	925	5.8	4.38	0.21	2.1	-	-
11.06.86	58	120	4.9	3.67	0.13	1.9	-	-
12.06.86	31	70	4.9	3.60	0.07	2.0	-	-
25.06.86	450	1060	6.2	4.70	0.28	2.4	-	-
26.06.86	210	200	5.8	4.33	0.27	2.5	-	-
02.07.86	58	350	6.6	5.01	0.41	2.6	-	-
03.07.86	30	340	6.5	4.94	0.38	2.6	-	-
08.07.86	39	570	7.4	5.59	0.45	2.9	-	-
10.07.86	340	695	7.1	5.24	0.25	2.6	-	-
17.07.86	220	85	7.3	4.93	0.32	2.3	-	-
22.07.86	1200	505	6.6	5.05	0.47	2.4	-	-
23.07.86	700	155	6.7	5.05	0.45	2.4	-	-
24.07.86	245	1472	6.7	5.05	0.41	2.3	-	-
28.08.86	130	320	6.4	4.80	0.37	2.4	-	-
17.09.86	240	83	6.2	4.65	0.37	2.0	25	-
18.09.86	85	30	6.4	4.78	0.33	2.5	25	-
23.09.86	180	42	6.7	5.02	0.38	2.6	24	-
24.09.86	630	190	7.1	5.35	0.40	3.3	20	-
25.09.86	520	225	7.0	5.24	0.40	2.6	16	-
30.09.86	95	52	6.4	4.90	0.40	2.6	22	-
02.10.86	125	50	6.5	4.93	0.42	2.6	21	-
08.10.86	90	115	7.0	5.29	0.44	3.0	-	-
14.10.86	135	185	6.2	4.74	0.39	2.5	17	-
16.10.86	55	165	6.5	5.00	0.42	2.6	20	-
17.10.86	80	300	6.6	5.04	0.43	2.6	-	-
29.10.86	210	240	6.0	4.44	0.30	1.9	15	-
05.11.86	145	415	5.2	3.89	0.28	2.0	18	-
11.11.86	100	450	5.0	3.82	0.30	1.9	17	-
12.11.86	520	270	5.0	3.82	0.29	2.0	17	-
13.11.86	265	195	5.0	3.80	0.30	1.9	26	-
18.11.86	185	130	5.1	3.93	0.28	1.9	23	-

Datum	colif. Keime/ 100ml	Kolonie- zahl/ ml	SAK, 254 m ⁻¹	SAK, 280 m ⁻¹	SAK, 436 m ⁻¹	DOC mg/l	AOX µg/l	Br ⁻ mg/l
20.11.86	270	259	5.2	3.99	0.28	2.3	23	-
25.11.86	190	215	5.3	3.98	0.29	1.9	16	-
26.11.86	100	110	5.1	3.84	0.29	1.7	21	-
03.12.86	93	110	4.5	3.33	0.22	1.7	17	-
04.12.86	68	56	4.4	3.29	0.22	2.0	12	-
09.12.86	475	200	4.6	3.45	0.27	1.9	13	-
10.12.86	160	142	4.7	3.57	0.27	2.0	20	-
11.12.86	300	75	4.7	3.61	0.28	2.0	17	-
16.12.86	124	86	5.2	3.99	0.33	2.5	20	-
17.12.86	1200	1150	5.3	4.05	0.35	2.1	-	-
18.12.86	1180	900	5.3	4.10	0.36	2.2	23	-
20.01.87	1960	1605	4.3	3.22	0.20	2.3	21	-
22.01.87	2050	1665	4.3	3.24	0.21	2.3	17	-
27.01.87	600	180	4.8	3.83	0.24	2.5	-	-
28.01.87	500	91	5.1	-	-	2.6	26	-
29.01.87	450	2000	4.9	3.74	0.26	2.5	25	-
03.02.87	440	155	4.9	3.73	0.24	3.3	-	-
04.02.87	1600	270	5.0	3.81	0.25	2.6	26	-
05.02.87	2900	460	4.9	3.72	0.25	2.5	21	-
24.02.87	140	113	4.0	3.03	0.20	1.8	-	-
25.02.87	370	460	4.2	3.12	0.20	1.7	-	-
26.02.87	285	175	4.2	3.15	0.22	1.9	-	-
04.03.87	340	186	5.1	3.80	0.17	1.9	-	-
17.03.87	280	240	-	-	-	-	-	-
30.03.87	35	300	3.9	2.91	0.24	1.5	-	-
01.04.87	140	150	4.0	3.05	0.27	1.7	-	-
02.04.87	10	450	3.6	2.70	0.22	2.0	-	-
07.04.87	41	540	3.7	2.79	0.23	1.7	-	-
22.04.87	59	1110	4.0	3.04	0.11	2.0	-	-
23.04.87	85	1320	4.3	3.21	0.13	2.0	-	-
28.04.87	27	492	5.3	4.17	0.49	2.7	-	-
08.07.87	-	-	4.8	3.65	0.26	2.0	-	-
26.08.87	-	-	5.7	4.25	0.38	2.1	13	0.39
02.09.87	-	-	5.7	4.24	0.31	2.1	22	0.42
03.09.87	-	-	5.9	4.25	0.32	2.3	21	0.45
09.09.87	-	-	6.1	4.38	0.33	2.0	23	0.39
10.09.87	-	-	6.1	4.38	0.34	1.9	25	0.45
15.09.87	-	-	-	-	-	-	-	-
16.09.87	-	-	6.0	4.46	0.33	1.9	15	0.48
17.09.87	-	-	6.1	4.16	0.30	1.8	23	0.40
24.09.87	-	-	6.1	4.35	0.34	2.0	20	0.48
29.09.87	-	-	-	-	-	-	-	-
30.09.87	-	-	5.7	4.26	0.28	2.9	17	0.32
01.10.87	-	-	5.2	3.85	0.27	2.1	11	0.34
06.10.87	-	-	-	-	-	-	-	0.50
07.10.87	-	-	4.5	3.39	0.23	1.8	18	0.44
08.10.87	-	-	4.6	3.39	0.23	1.7	16	0.50

Datum	colif. Keime/ 100ml	Kolonie- zahl/ ml	SAK, 254 m ⁻¹	SAK, 280 m ⁻¹	SAK, 436 m ⁻¹	DOC mg/l	AOX µg/l	Br ⁻ mg/l
13.10.87	-	-	-	-	-	-	-	0.60
14.10.87	-	-	5.1	3.79	0.25	-	15	0.65
15.10.87	-	-	5.7	4.08	0.26	2.1	19	0.53
20.10.87	-	-	-	-	-	-	-	0.22
21.10.87	-	-	4.3	3.38	0.19	2.0	15	0.28
03.11.87	-	-	-	-	-	-	-	0.52
04.11.87	-	-	4.4	3.62	0.24	2.1	19	0.40
05.11.87	-	-	4.8	3.69	0.26	1.9	18	0.36
10.11.87	-	-	-	-	-	-	-	-
24.11.87	-	-	-	-	-	-	-	0.46
25.11.87	-	-	4.8	3.62	0.25	2.3	12	0.26
01.12.87	-	-	3.9	2.89	0.18	1.5	10	0.36
02.12.87	-	-	3.9	2.92	0.19	1.5	14	-
09.12.87	-	-	4.7	2.98	0.16	1.7	22	0.46
19.01.88	100	10	3.6	2.89	0.14	1.4	-	0.53
20.01.88	140	23	3.5	2.63	0.16	1.4	-	-
26.01.88	140	25	3.9	2.95	0.21	1.6	20	0.55
27.01.88	140	24	3.9	2.95	0.20	1.5	17	0.45
03.02.88	770	270	4.3	2.50	0.10	1.4	14	0.15
04.02.88	740	250	3.7	2.78	0.18	1.4	14	0.35
09.02.88	220	81	3.4	2.50	0.15	1.3	-	0.40
10.02.88	187	85	3.3	2.43	0.16	1.3	-	0.45
11.02.88	-	-	3.5	2.57	0.16	1.4	-	0.50
17.02.88	627	128	3.5	2.67	0.14	1.5	-	0.90
18.02.88	-	-	3.4	2.55	0.15	1.5	-	0.70
23.02.88	-	-	3.4	2.54	0.16	1.4	10	0.50
24.02.88	-	-	3.5	2.65	0.15	1.4	9	0.42
29.02.88	-	-	3.6	2.62	0.14	1.4	13	-
01.03.88	457	138	3.5	2.59	0.08	1.5	20	0.45
02.03.88	420	88	3.5	2.70	0.19	1.3	22	0.45
08.03.88	780	400	4.1	3.06	0.17	2.0	20	0.50
09.03.88	640	407	4.1	3.11	0.19	1.4	20	0.50
10.03.88	875	855	3.8	2.46	0.14	1.3	10	-
06.04.88	390	219	3.6	2.62	0.17	2.0	-	0.22
07.04.88	550	117	3.3	2.63	0.14	2.1	-	0.30
12.04.88	-	-	3.3	2.42	0.16	1.3	-	0.33
13.04.88	-	-	3.3	2.42	0.16	1.3	-	0.33
14.04.88	-	-	3.3	2.44	0.17	1.3	-	0.33

9.2 PROBEHAHMEDATEN DER DESINFEKTIONSVERSUCHE

In diesem Abschnitt soll das Datum der Probenahme für die einzelnen Desinfektionsversuche angegeben werden, so daß sich aus den Daten in 9.1 für jede Meßreihe die Rohwasserbeschaffenheit ermitteln läßt.

9.2.1 Desinfektion mit Wasserstoffperoxid

[H ₂ O ₂] mg/l	Datum						
230	25.06.86	02.07.86	17.07.86	26.06.86	03.07.86	23.07.86	
120	06.05.86	13.05.86	12.06.86	07.05.86	11.06.86		
65	14.05.86	21.05.86	22.01.87	20.05.86	20.01.87	27.01.87	
30	11.11.86	12.11.86	03.02.87				
12	13.11.86	18.11.86	20.11.86	16.12.86			

9.2.1.1 Koloniezahl/ml

t/s	25.6.86	2.7.86	3.7.86	23.7.86	6.5.86	11.6.86	12.6.86	20.5.86	21.5.86
0	1060	350	340	155	722	120	70	310	340
10	150	6	19	7	246	25	16	156	46
18	103	6	10	7	118	12	12	82	14
36	75	15	7	7	87	30	19	110	64
71	76	10	17	5	155	28	16	138	128
143	96	8	7	9	-	21	10	42	119
240	31	7	11	10	68	26	8	101	82
480	28	10	8	18	73	27	13	48	55
900	30	14	10	12	206	27	10	56	37
1800	15	8	7	13	41	16	18	27	44
3600	12	13	9	8	159	18	18	27	28
7200	11	9	9	8	-	-	10	12	-

t/s	20.1.87	22.1.87	11.11.86	12.11.86	3.2.87	13.11.86	18.11.86	20.11.86
0	1605	1665	450	270	155	195	130	259
10	533	740	193	148	67	257	112	244
18	478	500	128	202	84	65	96	222
36	414	445	248	225	97	202	127	-
71	377	370	174	154	99	177	104	241
143	389	352	257	162	137	-	116	134
240	340	778	193	156	79	165	122	204
480	481	518	229	170	148	155	123	185
900	349	611	220	166	70	147	144	167
1800	496	759	-	121	114	181	138	-
3600	533	667	138	93	-	82	135	111
7200	-	426	135	107	81	99	103	130

9.2.1.2 Coliforme Keime/100 ml

t/s	26.6.86	2.7.86	17.7.86	23.7.86	7.5.86	13.5.86	11.6.86	12.6.86	14.5.86
0	210	58	220	700	40	30	58	31	40
10	40	12	52	24	23	15	32	12	12
18	37	20	37	20	26	15	5	-	18
36	36	11	21	22	13	12	2	2	15
71	44	20	36	21	17	18	10	11	16
143	42	16	25	43	16	12	10	4	14
240	60	14	21	17	13	9	24	10	21
480	50	8	17	42	18	15	20	9	16
900	20	6	9	38	11	11	11	-	18
1800	20	12	4	21	9	9	21	3	22
3600	10	4	14	16	16	10	26	4	13
7200	20	1	3	7	-	6	-	5	14

t/s	22.1.87	27.1.87	12.11.86	11.11.86	3.2.87	13.11.86	20.11.86	16.12.86
0	2050	600	520	100	440	265	270	124
10	590	420	480	90	310	210	200	74
18	840	210	280	88	-	230	270	96
36	620	190	410	97	300	290	-	138
71	1210	280	320	76	350	310	280	104
143	650	-	-	85	370	240	240	140
240	770	360	480	90	440	200	300	117
480	1120	220	560	93	350	220	260	83
900	980	290	410	80	340	240	-	126
1800	560	340	340	81	380	-	-	98
3600	630	380	220	87	390	200	170	63
7200	1330	40	380	79	320	170	160	78

9.2.2 Desinfektion mit Wasserstoffperoxid und Eisen bzw. Silber

H ₂ O ₂ + Fe(II)	18.12.86	04.02.87	24.02.87	25.02.87
H ₂ O ₂ + Ag	01.04.87	02.04.87	22.04.87	23.04.87

9.2.2.1 Koloniezahl/ml

t/s	2.4.87	22.4.87	23.4.87	4.2.87	24.2.87	25.2.87
0	450	1110	1320	270	113	460
10	53	496	285	239	84	420
18	148	193	239	188	-	74
36	-	303	156	207	76	204
71	-	230	147	312	112	131
143	130	156	110	86	68	276
240	222	211	159	-	82	172
480	28	184	110	-	96	312
900	47	190	165	156	64	259
1800	56	101	54	202	-	212
3600	21	54	18	202	138	260
7200	3	16	15	230	124	130

9.2.2.2 Coliforme Keime/100 ml

t/s	1.4.87	22.4.87	23.4.87	18.12.86	4.2.87	24.2.87	25.2.87
0	140	59	85	1180	1600	140	370
10	24	11	28	-	1280	110	220
18	46	18	23	710	1160	-	260
36	31	-	24	830	960	80	270
71	28	23	-	960	840	90	150
143	45	31	32	1170	1080	80	250
240	53	23	38	970	-	-	140
480	58	19	14	1220	960	70	-
900	67	10	12	1120	1120	110	280
1800	36	17	4	1360	1050	50	180
3600	17	1	4	860	1040	110	280
7200	5	0	5	790	1080	120	260

9.2.3 Desinfektion mit Chlor

[Cl ₂] mg/l	Datum		
0,3	30.09.86	02.10.86	08.10.86
0,6	23.09.86	24.09.86	25.09.86
1,2	28.08.86	17.09.86	18.09.86
2,4	14.10.86	16.10.86	05.11.86

9.2.3.1 Koloniezahl/ml

t/s	30.9.86	2.10.86	8.10.86	23.9.86	24.9.86	25.9.86
0	52	50	115	42	190	225
10	29	20	35	9	14	26
18	16	15	18	11	18	24
36	10	7	12	13	26	24
71	12	8	16	-	24	12
143	14	6	-	8	23	16
240	14	6	8	11	17	16
480	14	9	20	7	18	21
900	11	11	9	9	21	11
1800	8	4	5	14	14	22
3600	14	3	9	12	19	17
7200	8	9	11	4	16	23

t/s	28.8.86	17.9.86	18.9.86	14.10.86	16.10.86	5.11.86
0	320	83	30	185	165	415
10	4	13	6	8	-	5
18	2	5	7	3	2	4
36	8	8	7	8	7	6
71	1	18	10	5	8	14
143	8	14	9	7	4	12
240	3	2	11	4	-	7
480	6	6	6	2	-	10
900	3	4	4	0	2	8
1800	0	9	8	1	1	8
3600	4	7	3	1	1	4
7200	-	10	1	0	1	0

9.2.3.2 Coliforme Keime/100 ml

t/s	30.9.86	2.10.86	8.10.86	23.9.86	24.9.86	25.9.86
0	95	125	90	180	630	520
10	7	14	6	1	2	1
18	1	7	0	0	1	3
36	4	1	6	0	3	1
71	2	3	1	0	0	4
143	3	2	-	0	1	0
240	1	4	4	1	1	3
480	0	2	3	0	1	1
900	1	3	2	0	0	0
1800	0	3	2	0	0	0
3600	3	5	2	1	0	0
7200	8	1	0	0	1	1

t/s	28.8.86	17.9.86	18.9.86	14.10.86	16.10.86	5.11.86
0	130	240	85	135	55	145
10	0	2	1	2	-	1
18	0	1	0	1	0	0
36	0	1	1	3	0	0
71	0	1	0	3	0	0
143	0	-	0	0	0	0
240	0	0	0	0	-	0
480	0	0	0	0	-	0
900	0	0	0	0	0	0
1800	0	0	0	0	0	0
3600	0	0	0	0	0	0
7200	-	0	0	0	0	0

9.2.4 Desinfektion mit Wasserstoffperoxid und Chlor

[Cl ₂] mg/l	[H ₂ O ₂] mg/l	Datum		
0,3	12	03.12.86	04.12.86	09.12.86
0,6	12	10.12.86	11.12.86	
1,2	12	19.01.88	20.01.88	17.02.88
1,2	6	26.01.88	27.01.88	10.02.88
1,2	3	03.02.88	04.02.88	09.02.88
1,2	1,5	01.03.88	08.03.88	06.04.88
2,4	1,5	02.03.88	09.03.88	07.04.88

9.2.4.1 Koloniezahl/ml

t/s	3.12.86	4.12.86	9.12.86	10.12.86	11.12.86	19.1.88	20.1.88	17.2.88
0	110	56	200	142	75	10	23	128
10	52	-	70	74	27	5	2	4
18	-	-	59	24	21	2	4	3
36	18	-	61	19	6	3	5	6
71	20	-	85	15	15	0	3	2
143	22	-	86	18	17	-	3	4
240	10	18	67	22	8	3	2	1
480	13	9	78	23	14	2	1	3
900	29	12	61	41	5	3	1	1
1800	32	9	83	14	7	4	1	3
3600	30	20	59	38	14	4	3	7
7200	31	10	30	26	13	4	2	5

t/s	26.1.88	27.1.88	10.2.88	3.2.88	4.2.88	9.2.88	1.3.88	8.3.88
0	25	24	85	270	250	81	138	400
10	5	10	2	5	10	4	1	6
18	2	6	1	9	4	0	6	8
36	3	7	3	2	4	3	3	13
71	1	-	1	5	4	4	2	7
143	1	3	5	3	5	3	9	16
240	3	1	2	2	13	1	5	11
480	3	1	1	7	8	5	2	10
900	3	0	1	10	5	3	2	4
1800	2	3	0	5	6	5	3	3
3600	0	3	2	5	16	0	0	15
7200	-	4	1	2	0	4	5	8

t/s	6.4.88	2.3.88	9.3.88	7.4.88
0	219	88	407	117
10	18	4	0	3
18	15	1	5	4
36	21	7	12	9
71	24	4	9	9
143	14	5	8	3
240	18	3	5	8
480	32	1	6	15
900	12	6	7	10
1800	23	3	9	0
3600	21	2	7	3
7200	22	1	6	14

9.2.4.2 Coliforme/100 ml

t/s	3.12.86	4.12.86	9.12.86	10.12.86	11.12.86	19.1.88	20.1.88	17.2.88
0	93	68	475	160	300	100	140	627
10	30	-	57	10	8	0	0	2
18	20	-	42	7	1	0	1	0
36	15	-	22	3	6	0	0	1
71	16	-	32	3	0	0	0	1
143	19	-	29	2	0	1	2	4
240	19	8	37	6	3	0	0	1
480	16	7	44	2	1	0	0	1
900	12	6	40	4	0	0	0	5
1800	19	3	31	2	0	1	0	2
3600	12	6	27	3	0	0	2	0
7200	16	3	20	3	1	0	0	0

t/s	26.1.88	27.1.88	10.2.88	3.2.88	4.2.88	9.2.88	1.3.88	8.3.88
0	140	140	187	770	740	220	457	780
10	0	5	1	4	2	2	1	0
18	1	0	0	4	1	0	2	0
36	0	0	1	3	1	0	2	3
71	0	0	0	2	2	0	0	0
143	1	0	1	1	4	2	0	3
240	1	1	0	1	4	1	0	2
480	0	1	0	1	1	2	1	1
900	0	0	0	2	1	0	0	0
1800	0	1	0	2	2	1	1	0
3600	1	2	0	3	3	0	0	0
7200	1	0	0	0	2	0	0	0

t/s	6.4.88	2.3.88	9.3.88	7.4.88
0	390	420	640	550
10	0	0	2	0
18	0	0	0	1
36	1	3	1	0
71	0	0	0	0
143	0	1	0	0
240	1	0	0	0
480	0	1	0	0
900	0	1	0	0
1800	0	0	0	0
3600	0	0	0	0
7200	0	0	0	0

9.3 MESSDATEN DER KINETIKVERSUCHE

In diesem Teil sind alle Ergebnisse der Kinetikversuche, die in Kapitel 5 beschrieben sind, aufgeführt.

Legende: -1 bedeutet: nicht gemessen

Datum: 24.9.87

Meßserie 1

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCl ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	0.3	0	0	0	0	0	0
10	0.16	0.04	14	0.3	0	0	0
18	0.14	0.05	18	0.5	0.1	0	0
36	0.12	0.06	20	0.8	0.1	0	0
71	0.09	0.06	23	1.2	0.2	0	0
143	0.06	0.07	27	1.4	0.3	0.1	0
240	0.03	0.07	26	1.6	0.5	0.1	0
480	0.01	0.07	31	1.7	0.6	0.2	0
900	0	0.08	34	1.7	0.6	0.2	0
1800	0	0.07	31	1.9	1	0.3	0.1
3600	0	0.07	31	1.9	1.1	0.3	0.1
7200	0	0.05	34	1.9	1.1	0.3	0.1

Datum: 15.10.87

Meßserie 1

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCl ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	0.3	0	0	0	0	0	0
10	0.17	0.02	11	0.3	0	0	0
18	0.14	0.03	12	0.3	0	0	0
36	0.12	0.04	16	0.5	0.1	0	0
71	0.1	0.04	20	0.7	0.1	0	0
143	0.07	0.05	24	0.9	0.2	0	0
240	-1	0.05	30	1.6	0.3	0.1	0
480	0.03	0.08	33	1.7	0.5	0.2	0
900	0.02	0.07	32	1.8	0.8	0.2	0
1800	0	0.08	32	1.9	0.8	0.2	0
3600	0	0.07	33	1.8	0.8	0.2	0
7200	0	0.07	36	1.8	1	0.3	0

Datum: 2.9.87
 Meßserie 2

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCL ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	0.7	0	0	0	0	0	0
10	0.33	0.05	13	0.7	0.1	0	0
18	0.3	0.04	15	0.8	0.2	0	0
36	0.28	0.05	17	1.4	0.3	0.1	0
71	0.23	0.05	19	1.4	0.4	0.1	0
143	0.21	0.07	24	1.5	0.6	0.2	0
240	0.18	0.1	31	2.4	1.2	0.6	0.1
480	0.12	0.1	39	3	1.8	1	0.1
900	0.1	0.09	34	2.6	1.8	1.1	0.2
1800	0.05	0.1	41	4.1	3	1.8	0.3
3600	0.02	0.11	46	3.9	3.2	1.9	0.3
7200	0	0.11	44	3.6	3.9	2.2	0.3

Datum: 9.9.87
 Meßserie 2

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCL ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	0.60	0	0	0	0	0	0
10	0.4	0.04	18	0.8	0.1	0	0
18	0.39	0.05	20	1.1	0.2	0	0
36	0.34	0.06	22	1.3	0.3	0.1	0
71	0.31	0.07	28	1.7	0.4	0.1	0
143	0.26	0.07	32	1.8	0.7	0.3	0
240	0.18	0.09	42	2.6	0.9	0.5	0.1
480	0.14	0.11	47	3.1	1.6	0.7	0.1
900	0.1	0.11	50	3	1.9	1.1	0.2
1800	0.05	0.11	52	3.5	3.2	1.4	0.2
3600	0.03	0.11	56	4	3	1.7	0.3
7200	0	0.11	57	4	3.2	1.9	0.3

Datum: 10.9.87
 Meßserie 2

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCL ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	0.60	0	0	0	0	0	0
10	0.41	0.03	16	0.5	0.1	0	0
18	0.38	0.04	24	1.2	0.2	0	0
36	0.35	0.05	24	1.5	0.3	0.1	0
71	0.3	0.06	28	1.7	0.4	0.2	0
143	0.25	0.08	36	2.2	0.8	0.3	0
240	0.2	0.09	37	2.4	0.9	0.5	0.1
480	0.15	0.1	47	2.5	1.6	0.9	0.1
900	0.11	0.11	48	2.7	1.9	1.1	0.2
1800	0.05	0.13	54	3.1	2.3	1.6	0.3
3600	0.02	0.12	53	3.8	3.1	2	0.3
7200	0.01	0.11	58	4	3.4	2.1	0.4

Datum:21.10.87
 Meßserie 3

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCL ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	1.01	0	0	0	0	0	0
10	0.79	0.03	18	0.4	0.1	0	0
18	0.77	0.03	18	0.6	0.1	0	0
36	0.74	0.03	23	0.7	0.2	0	0
71	0.7	0.04	26	1.4	0.3	0.1	0
143	0.65	0.06	31	1.5	0.5	0.2	0
240	0.61	0.06	35	1.5	0.8	0.4	0
480	0.58	0.07	40	2.5	1	0.5	0.1
900	0.53	0.08	44	2.9	1.6	0.8	0.1
1800	0.46	0.09	53	3.1	1.9	0.9	0.1
3600	0.39	0.11	60	5.2	3.3	1.5	0.2
7200	0.33	0.11	67	5.8	3.7	1.7	0.2

Datum:4.11.87
 Meßserie 3

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCL ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	1.08	0	0	0	0	0	0
10	0.85	0.03	17	0.5	0.1	0	0
18	0.82	0.03	19	0.9	0.2	0.1	0
36	0.79	0.04	24	1	0.1	0	0
71	0.75	0.04	30	1.4	0.3	0.1	0
143	0.7	0.07	36	1.5	0.5	0.2	0
240	0.65	0.08	42	1.7	0.8	0.4	0.1
480	0.63	0.08	46	2.9	1.5	0.7	0.2
900	0.57	0.09	52	2.8	1.6	1.1	0.2
1800	0.5	0.12	56	3	2.9	1.3	0.3
3600	0.41	0.14	64	5	3.2	2.2	0.3
7200	0.33	-1	73	5.8	4.3	2.2	0.4

Datum:5.11.87
 Meßserie 3

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCL ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	1.08	0	0	0	0	0	0
10	0.83	0.03	18	0.5	0.1	0	0
18	0.81	0.04	17	0.8	0.1	0	0
36	0.77	0.05	26	0.9	0.2	0.1	0
71	0.73	0.05	31	1.2	0.3	0.1	0
143	0.68	0.07	38	1.3	0.4	0.2	0
240	0.66	0.08	42	1.7	0.8	0.4	0.1
480	0.63	0.09	49	2.1	1.2	0.6	0.1
900	0.58	0.1	53	2.6	1.5	0.9	0.2
1800	0.5	0.12	60	3.4	2.1	1.1	0.2
3600	0.43	0.14	64	4	2.7	1.8	0.2
7200	0.34	0.15	73	4.5	4.4	2.3	0.2

Datum:3.9.87
 Meßserie 4

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCL ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	2.28	0	0	0	0	0	0
10	1.82	0.05	27	1.1	0.2	0.1	0
18	-1	-1	23	1.3	0.3	0.1	0
36	1.82	0.06	27	1.7	0.5	0.2	0
71	-1	-1	29	2.6	0.8	0.4	0.1
143	1.7	0.08	38	3.6	1.7	0.7	0.1
240	1.48	0.09	43	3.6	1.8	1	0.1
480	1.4	-1	50	4.6	2.5	1.4	0.2
900	1.39	0.13	50	5.3	3.5	1.9	0.2
1800	1.27	0.15	62	7.1	4.5	2.6	0.2
3600	1.05	0.19	77	7	4.5	2.6	0.3
7200	0.84	0.2	85	10.7	8.8	4.1	0.3

Datum:16.9.87
 Meßserie 4

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCL ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	2.45	0	0	0	0	0	0
10	1.99	0.01	18	1.4	0.2	0.1	0
18	1.92	0.01	25	1.5	0.3	0.1	0
36	1.95	0.04	31	1.9	0.6	0.3	0.1
71	1.81	0.04	34	2.4	0.9	0.5	0.1
143	1.82	0.08	39	2.8	1.5	0.9	0.2
240	1.7	0.09	43	3.5	1.8	1.3	0.3
480	1.6	0.1	47	4.9	2.8	2	0.4
900	1.54	0.13	49	5.2	3.3	2.4	0.4
1800	1.42	0.14	60	6.3	4.5	3.1	0.5
3600	1.3	-1	66	7.6	6.5	4.7	0.6
7200	1.07	0.21	79	9.5	7.5	5.5	0.7

Datum:16.10.87
 Meßserie 4

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCL ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	2.62	0	0	0	0	0	0
10	2.13	0.05	8	1.1	0.2	0	0
18	2.11	0.03	10	1.2	0.3	0.1	0
36	2.08	0.03	15	1.7	0.4	0.1	0
71	2	0.04	19	2.4	0.6	0.2	0
143	1.94	0.09	-1	3	0.9	0.4	0.1
240	1.93	0.08	59	3.3	1.5	0.7	0.1
480	1.93	0.12	62	3.6	1.8	1.1	0.2
900	1.91	0.13	68	3.7	2	1.3	0.2
1800	1.8	0.14	72	6.1	3.5	1.7	0.3
3600	1.69	0.15	79	8.3	5	2.5	0.3
7200	1.54	0.13	88	9.4	5.9	3.9	0.4

Datum: 9.12.87
 Meßserie H1/1; [H₂O₂]^o = 11.1 mg/l

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCl ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	0.22	-1	0	0	0	0	0
10	0.04	-1	7	0.1	0	0	0
18	0.02	-1	9	0.1	0	0	0
36	0	-1	9	0.1	0	0	0
71	0	-1	8	0.2	0	0	0
143	0	-1	7	0.1	0	0	0
240	0	-1	9	0.2	0	0	0
480	0	-1	9	0.2	0	0	0
900	0	-1	9	0.2	0	0	0
1800	0	-1	10	0.2	0	0	0
3600	0	-1	10	0.2	0	0	0
7200	0	-1	10	0.2	0	0	0

Datum: 30.9.87
 Meßserie H1/2; [H₂O₂]^o = 14.2 mg/l

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCl ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	0.58	-1	0	0	0	0	0
10	0.04	-1	7	0.3	0	0	0
18	0.02	-1	9	0.2	0	0	0
36	0	-1	9	0.4	0	0	0
71	0	-1	8	0.3	0	0	0
143	0	-1	9	0.3	0	0	0
240	0	-1	10	0.4	0.1	0	0
480	0	-1	7	0.3	0.1	0	0
900	0	-1	9	0.2	0.1	0	0
1800	0	-1	11	0.3	0.1	0	0
3600	0	-1	12	0.3	0.1	0	0
7200	0	-1	11	0.3	0.1	0	0

Datum: 7.10.87
 Meßserie H1/3; [H₂O₂]^o = 12.8 mg/l

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCl ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	1.05	-1	0	0	0	0	0
10	0.04	-1	9	0.5	0	0	0
18	0.01	-1	10	0.5	0	0	0
36	0	-1	10	0.5	0	0	0
71	0	-1	10	0.4	0	0	0
143	0	-1	10	0.5	0.1	0	0
240	0	-1	9	0.6	0.1	0	0
480	0	-1	10	0.6	0.1	0	0
900	0	-1	10	0.5	0.1	0	0
1800	0	-1	10	0.5	0.1	0	0
3600	0	-1	11	0.5	0.1	0	0
7200	0	-1	11	0.5	0.1	0	0

Datum: 26.1.88

Meßserie H2/1; [H₂O₂]^o = 5.9 mg/l

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCl ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	0.88	-1	0	0	0	0	0
10	0.34	-1	11	0.2	0	0	0
18	0.24	-1	11	0.4	0	0	0
36	0.11	-1	11	0.5	0	0	0
71	0	-1	14	0.5	0.1	0	0
143	0	-1	19	0.3	0.1	0	0
240	0	-1	15	0.6	0.1	0	0
480	0	-1	17	0.6	0.1	0	0
900	0	-1	16	0.6	0.1	0	0
1800	0	-1	17	0.8	0.1	0	0
3600	0	-1	17	0.7	0.2	0	0
7200	0	-1	16	0.5	0.2	0	0

Datum: 4.2.88

Meßserie H2/2; [H₂O₂]^o = 3.1 mg/l

Zeit s	Cl ₂ mg/l	geb.Cl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCl ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	1.25	-1	0	0	0	0	0
10	0.63	-1	7	0.2	0	0	0
18	0.49	-1	10	0.3	0	0	0
36	0.31	-1	13	0.4	0	0	0
71	0.14	-1	14	0.6	0.1	0	0
143	0.03	-1	14	0.7	0.1	0	0
240	0	-1	14	0.7	0.1	0	0
480	0	-1	15	0.7	0.2	0	0
900	0	-1	14	0.7	0.2	0	0
1800	0	-1	15	0.7	0.2	0	0
3600	0	-1	16	0.7	0.2	0	0
7200	0	-1	17	0.7	0.3	0	0

Datum: 25.11.87

Meßserie 5; [NH₄⁺]^o = 0.11 mg/l

Zeit s	Cl ₂ mg/l	NH ₂ Cl mg/l	NHCl ₂ mg/l	AOX µg/l	CHCl ₃ µg/l	CHBrCl ₂ µg/l	CHBr ₂ Cl µg/l	CHBr ₃ µg/l
0	1.21	0	0	0	0	0	0	0
10	0.64	0.23	0	11	0.3	0	0	0
18	0.58	0.29	0.01	14	0.4	0	0	0
36	0.51	0.34	0.01	18	0.5	0.1	0	0
71	0.44	0.36	0.03	21	0.7	0.1	0	0
143	0.39	0.35	0.07	24	1.2	0.3	0.1	0
240	0.41	0.25	0.27	32	1.6	0.6	0.2	0
480	0.33	0.22	0.31	36	2.4	0.7	0.3	0
900	0.26	0.17	0.38	41	2.6	1.1	0.4	0
1800	0.21	0.12	0.31	46	3.2	1.4	0.5	0
3600	0.16	0.09	0.17	53	3.4	1.6	0.6	0
7200	0.14	0.07	0.09	59	5.2	2.8	1	0.1

Datum: 1.12.87

Meßserie 5; $[\text{NH}_4^+]^\circ = 0.11 \text{ mg/l}$

Zeit s	Cl_2 mg/l	NH_2Cl mg/l	NHCl_2 mg/l	AOX $\mu\text{g/l}$	CHCl_3 $\mu\text{g/l}$	CHBrCl_2 $\mu\text{g/l}$	CHBr_2Cl $\mu\text{g/l}$	CHBr_3 $\mu\text{g/l}$
0	1.21	0	0	0	0	0	0	0
10	0.64	0.23	0	11	0.3	0	0	0
18	0.58	0.29	0.01	14	0.4	0	0	0
36	0.51	0.34	0.01	18	0.5	0.1	0	0
71	0.44	0.36	0.03	21	0.7	0.1	0	0
143	0.39	0.35	0.07	24	1.2	0.3	0.1	0
240	0.41	0.25	0.27	32	1.6	0.6	0.2	0
480	0.33	0.22	0.31	36	2.4	0.7	0.3	0
900	0.26	0.17	0.38	41	2.6	1.1	0.4	0
1800	0.21	0.12	0.31	46	3.2	1.4	0.5	0
3600	0.16	0.09	0.17	53	3.4	1.6	0.6	0
7200	0.14	0.07	0.09	59	5.2	2.8	1	0.1

Datum: 2.12.87

Meßserie 5; $[\text{NH}_4^+]^\circ = 0.11 \text{ mg/l}$

Zeit s	Cl_2 mg/l	NH_2Cl mg/l	NHCl_2 mg/l	AOX $\mu\text{g/l}$	CHCl_3 $\mu\text{g/l}$	CHBrCl_2 $\mu\text{g/l}$	CHBr_2Cl $\mu\text{g/l}$	CHBr_3 $\mu\text{g/l}$
0	1.17	0	0	0	0	0	0	0
10	0.68	0.23	0	11	0.2	0	0	0
18	0.62	0.29	0	12	0.3	0	0	0
36	0.52	0.32	0.02	14	0.8	0.1	0	0
71	0.45	0.36	0.05	18	0.9	0.2	0	0
143	0.4	0.35	0.09	22	1.1	0.2	0.1	0
240	0.4	0.24	0.21	29	1.9	0.7	0.2	0
480	0.32	0.21	0.27	31	2.3	0.7	0.3	0
900	0.26	0.19	0.33	35	2.3	0.8	0.3	0
1800	0.2	0.14	0.34	36	2.8	1	0.4	0
3600	0.15	0.1	0.25	43	3.4	1.8	0.6	0
7200	0.12	0.07	0.16	48	3.8	2.2	0.8	0.1

Datum: 23.2.88

Meßserie 6; $[\text{NH}_4^+]^\circ = 0.22 \text{ mg/l}$

Zeit s	Cl_2 mg/l	NH_2Cl mg/l	NHCl_2 mg/l	AOX $\mu\text{g/l}$	CHCl_3 $\mu\text{g/l}$	CHBrCl_2 $\mu\text{g/l}$	CHBr_2Cl $\mu\text{g/l}$	CHBr_3 $\mu\text{g/l}$
0	1.13	0	0	0	0	0	0	0
10	0.47	0.46	0.02	9	0.1	0	0	0
18	0.4	0.53	0.02	11	0.2	0	0	0
36	0.31	0.59	0.03	13	0.4	0.1	0	0
71	0.21	0.65	0.05	16	0.5	0.1	0	0
143	0.12	0.71	0.06	18	0.7	0.2	0.1	0
240	0.07	0.76	0.21	22	0.9	0.4	0.1	0
480	0.04	0.74	0.23	22	1	0.4	0.2	0
900	0	0.75	0.24	26	1.1	0.6	0.2	0
1800	0	0.71	0.24	25	1.2	0.7	0.2	0
3600	0	0.73	0.25	26	1.1	0.7	0.2	0
7200	0	0.72	0.21	29	1.2	0.8	0.3	0

Datum: 24.2.88

Meßserie 6; $[\text{NH}_4^+]^0 = 0.22 \text{ mg/l}$

Zeit s	Cl_2 mg/l	NH_2Cl mg/l	NHCl_2 mg/l	AOX $\mu\text{g/l}$	CHCl_3 $\mu\text{g/l}$	CHBrCl_2 $\mu\text{g/l}$	CHBr_2Cl $\mu\text{g/l}$	CHBr_3 $\mu\text{g/l}$
0	1.2	0	0	0	0	0	0	0
10	0.53	0.51	0	9	0.3	0	0	0
18	0.45	0.57	0.02	10	0.3	0	0	0
36	0.38	0.62	0.03	-1	0.4	0.1	0	0
71	0.26	0.69	0.06	17	0.5	0.1	0	0
143	0.17	0.73	0.1	18	0.5	0.2	0	0
240	0.07	0.75	0.16	18	0.7	0.3	0.1	0
480	0.03	0.75	0.2	21	0.9	0.4	0.1	0
900	0	0.74	0.25	21	1	0.4	0.1	0
1800	0	0.74	0.23	23	1.1	0.5	0.2	0
3600	0	0.74	0.22	24	1.2	0.6	0.2	0
7200	0	0.73	0.23	25	1.2	0.7	0.2	0

9.4 PROGRAMME

9.4.1 Programm Held

```
10 READ K!, T, X#
20 DATA 1146, 8, 0
30 INPUT "Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid (12 mg/l = 350E-6)", A!
40 INPUT "Anfangskonzentration an Chlor (1,2 mg/l = 16.8E-6)", B!
50 PRINT "Dieses Programm berechnet den Verlauf der Reaktion zwischen H2O2 und
```

Chlor bei Anfangskonzentrationen von";A;"mol/l und ";B;"mol/l jeweils."

```
60 X=LOG(A/B)+(A-B)*K*T
70 X=EXP(X)
80 X=(X*B-A)/(X-1)
90 PRINT "Der Umsatz nach ";T;"Sekunden beträgt ";X;" mol/l.k=";K;"."
100 IF X<B-.0000001 THEN T=T+1:GOTO 60 ELSE END
```

9.4.2 Programm Modell

```
10 INPUT "Versuchsdatum ", V$
20 INPUT "Anfangskonzentration an Chlor in mg/l Cl2 ", CLa
30 INPUT "Anfangskonzentration an Ammonium in mg/l NH4 ", NA
40 INPUT "Anfangskonzentration an Bromid in mg/l Br- ", BRA
50 INPUT "Anfangskonzentration an H2O2 in mg/l ", OH
60 INPUT "pH ", PH
70 INPUT "Temperatur in °C ", TC
80 LPRINT "Versuchsdatum "; V$
90 LPRINT
100 LPRINT "Cl(0) = ";CLa; "mg/l ; NH4(0) = ";NA; "mg/l ; Br-(0) = ";BRA;"mg/l"
```

```

110 LPRINT "H2O2(0) = "; OH; "mg/l"
120 LPRINT "T = "; TC; "°C ; pH = "; PH :STOP
130 LPRINT
140 REM Umrechnung der Eingabedaten
150 CLA=CLA*.001/71
160 NA=NA*.001/17
170 BRA=BRA*.001/80
180 OH=OH*.001/34
190 H=10^-PH
200 TC=TC+273
210 LPRINT "Ergebnis der Berechnung; Angabe der Konzentration in g/l"
220 REM Hier beginnt die Eingabe der Geschwindigkeitskonstanten
230 K1=1.9*10^8*EXP(-1562/TC)
240 K1=K1*(NA)^-.2
250 K2=3*10^5*EXP(-2010/TC)
260 K3=6.7*10^-7*EXP(-1512/TC)
270 K7=4*10^14*EXP(-7560/TC)
280 K9=200000!*EXP(-3420/TC)
290 K15=1.65E+14*EXP(-4510/TC)
300 READ K4, K5, K6, K8, K11, K12
310 DATA 29000, 57000, 1571, 0.245, 16, 5E8
320 REM Eingabe des Zeitinkrements
330 READ DT
340 DATA 0.01
350 REM Eingabe der Dissoziationskonstanten
360 READ KS1, KS2, KB, KW
370 DATA 2.9E-8, 2.1E-9, 1.65E-5, 1E-14
380 REM Eingabe der Hydrolysekonstanten
390 KH1=.2*EXP(-7290/TC)
400 REM Hier beginnt der pH-Ausgleich
410 FCL=1/(1+KS1/H)
420 FBR=1/(1+KS2/H)
430 KNT=1/(1+KB*H/KW)
440 K1=K1*FCL*KNT
450 K2=K2*FCL
460 K3=K3*H^-.8
470 K6=K6*FCL
480 K7=K7*FCL
490 K8=K8*FCL*FBR
500 K9=K9*FCL
510 K11=K11*FCL
520 K12=K12*H
530 K15=K15*FCL/(1+H/2.4E-12)
540 K1R=KH1*K1
550 K2R=2.2E-09*K2
560 LPRINT "K1 bis K15 = "; K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, K8, K9, K11, K12, K15,
K1R, K2R
570 STOP
580 READ MO, DI, TRI, HOBR, NOH, T, RH, AOX, PREC
590 DATA 0,0,0,0,0,0, 8.5E-7, 0, 17E-7
600 CLT=CLA: BRT=BRA: NT=NA
610 REM Hier beginnt die Schleife
620 T=T+DT
630 X1=K1*CLT*NT*DT
640 X2=K2*CLT*MO*DT
650 X3=K3*DI*DT

```

```

660 X4=K4*NOH*MO*DT
670 X5=K5*NOH*DI*DT
680 X6=K6*NOH*CLT*DT
690 X7=K7*CLT*BRT*DT
700 X8=K8*CLT*HOBR*DT
710 X9=K9*CLT*DI*DT
720 X1R=K1R*MO*DT
730 X2R=K2R*DI*DT
740 X11=K11*CLT*.5*RH*DT
750 X12=K12*CLT*PREC*DT
760 X15=K15*OH*CLT*DT
770 NT=NT-X1+X1R
780 IF NT<=0 THEN NT=0
790 MO=MO+X1-X1R-X2+X2R-X4
800 IF MO<=0 THEN MO=0
810 DI=DI+X2-X2R-X3-X5-X9
820 IF DI<=0 THEN DI=0
830 TRI=TRI+X9
840 CLT=CLT-X1+X1R-X2-2*X6+X5-X7-X8-X9-X11-X12-X15
850 IF CLT<=0 THEN CLT=0
860 NOH=NOH+X3-X4-X5-X6
870 IF NOH<=0 THEN NOH=0
880 NO3 = NO3+X6
890 BRT=BRT-X7
900 IF BRT<=0 THEN BRT=0
910 HOBR=HOBR+X7
920 OH=OH-X15
930 IF OH<=0 THEN PER=0
940 AOX=AOX+X11+X12
950 RH=RH-X11
960 IF RH<=0 THEN RH=0
970 PREC=PREC-X12
980 IF PREC<=0 THEN PREC=0
990 IF T>1 THEN DT=.1: IF T>60 THEN DT=1 : IF T>480 THEN DT=2
1000 IF (T>=10)AND (T<10.1) THEN GOTO 1120 ELSE GOTO 1010
1010 IF (T>=18)AND(T<18.1) THEN GOTO 1120 ELSE GOTO 1020
1020 IF (T>=36) AND (T<36.1) THEN GOTO 1120 ELSE GOTO 1030
1030 IF (T>=71) AND (T<72) THEN GOTO 1120 ELSE GOTO 1040
1040 IF (T>=143) AND (T<144) THEN GOTO 1120 ELSE GOTO 1050
1050 IF (T>=240) AND (T<241) THEN GOTO 1120 ELSE GOTO 1070
1060 IF T>241 THEN STOP ELSE GOTO 620
1070 IF (T>=480) AND (T<482) THEN GOTO 1120 ELSE GOTO 1080
1080 IF (T>=900) AND (T<902) THEN GOTO 1120 ELSE GOTO 1090
1090 IF (T>=1800) AND (T<1802) THEN GOTO 1120 ELSE GOTO 1100
1100 IF (T>=3600) AND (T<3602) THEN GOTO 1120 ELSE GOTO 1110
1110 IF T>=7200 THEN GOTO 1160 ELSE GOTO 620
1120 LPRINT "t=";T; "C=";CLT*71; "Mo=";MO*71; "Di=";DI*142; "Tri="; TRI*213
1130 LPRINT "AOX="; AOX*35.5
1140 LPRINT "H2O2=";OH*34; "Br-=";BRT*80; "HOBr=";HOBR*97
1150 IF T<7200 THEN GOTO 620 ELSE GOTO 1170
1160 LPRINT "Ergebnis der Berechnung; Angabe der Konzentration in mol/l"
1170 LPRINT "t=";T; "C=";CLT; "MO=";MO; "DI=";DI; "Tri=";TRI; "NOH=";NOH; "NO3="
;NO3
1180 LPRINT "H2O2="; OH; "br-=";BRT; "hobr=";HOBR ;"AOX=";AOX
1190 BEEP
1200 END

```

9.4.3 Im Modell benutzte Geschwindigkeitskonstanten

Tabelle 9.3 Kinetische Daten zur Reaktion von Chlor mit verschiedenen Reaktanden

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	T-Abh.	pH-Abh.	Lit.
$\text{HOCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	k1	$1.9 \cdot 10^8 \cdot \exp(-1562/T) \cdot [\text{tN}]^{-0.2}$	$k1 \cdot \text{FC1} \cdot \text{KNT}$	64
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_3$	k1r	$k1 \cdot 0.2 \cdot \exp(-7290/T)$	-	72
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{HOCl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	k2	$3 \cdot 10^9 \cdot \exp(-2010/T)$	$k2 \cdot \text{FC1}$	72
$\text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{HOCl}$	k2r	$k2 \cdot 2.2 \cdot 10^{-9}$	-	72
$\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NOH} + 2 \text{HCl}$	k3	$6.7 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-1512/T)$	$k3 \cdot [\text{H}^+]^{-0.8}$	73
$\text{NOH} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	k4	29000	-	69
$\text{NOH} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{HOCl} + \text{HCl}$	k5	57000	-	69
$\text{NOH} + 2 \text{HOCl} \rightarrow \text{HNO}_3 + 2 \text{HCl}$	k6	1571	-	69
$\text{NHCl}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	k9	$2.0 \cdot 10^5 \cdot \exp(-3420/T)$	$k9 \cdot \text{FC1}$	72
$\text{HOCl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{HOBr}$	k7	$4 \cdot 10^{14} \cdot \exp(7560/T)$	$k7 \cdot \text{FC1}$	63,64
$3 \text{HOCl} \rightarrow \text{HClO}_3 + 2 \text{HCl}$	-	-	-	-
$2\text{HOCl} + \text{HOBr} \rightarrow \text{HBrO}_3 + 2\text{HCl}$	k8	0.245	$k8 \cdot \text{FC1} \cdot \text{FBr}$	66
$\text{HOCl} + \text{PREC1} \rightarrow \text{"AOX"}$	k11	16	$k11 \cdot \text{FC1}$	-
$\text{HOCl} + \text{PREC2} \rightarrow \text{"AOX"}$	k12	$4 \cdot 10^8$	$k12 \cdot [\text{H}^+]$	-
$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	k15	$1.65 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-4510/T)$	$k15 \cdot \text{FC1} \cdot \text{KH}$	33

$$\text{FC1} = (1 + K_{S, \text{HOCl}} / [\text{H}^+])^{-1}$$

$$\text{FBr} = (1 + K_{S, \text{HOBr}} / [\text{H}^+])^{-1}$$

$$\text{KNT} = (1 + K_{B, \text{NH}_3} \cdot [\text{H}^+] / \text{KW})^{-1}$$

$$\text{KH} = (1 + [\text{H}^+ / K_{S, \text{H}_2\text{O}_2}])^{-1}$$

9.5 Ergebnisse der Modellberechnung

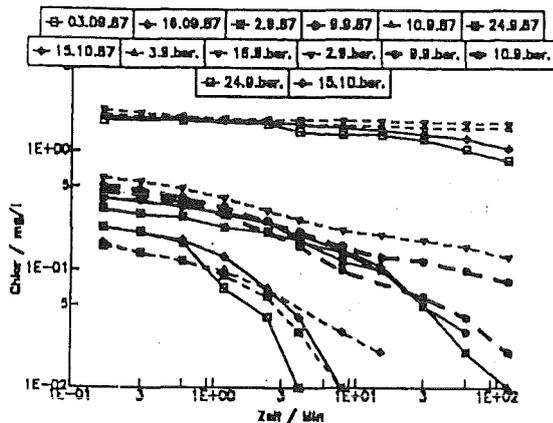


Bild 9.1 Experimentelle und berechnete Chlorzehrungskurven für die Meßserien 1, 2 und 4

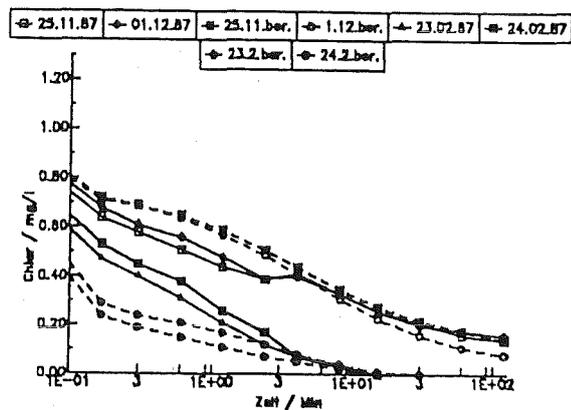


Bild 9.2 Experimentelle und berechnete Chlorzehrungskurven für die Meßserien 5 + 6

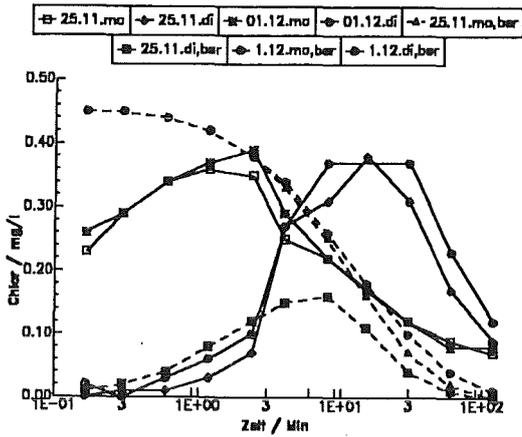


Bild 9.3 Experimentelle und berechnete Konzentrationen an NH_2Cl und NHCl_2 ($[\text{NH}_4^+]^\circ = 0,11 \text{ mg/l}$)

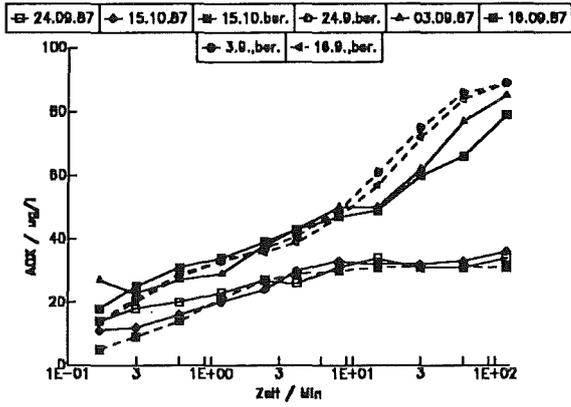


Bild 9.4 Experimenteller und berechneter zeitlicher Verlauf der Konzentration an AOX für die Meßserie 1 + 4

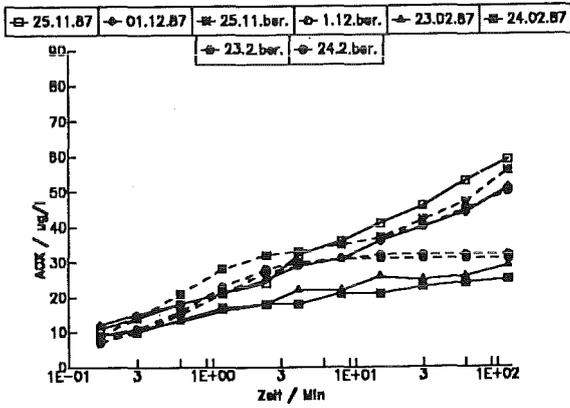


Bild 9.6 Experimentelle und berechnete Konzentrationen an AOX ($[\text{NH}_4^+]^\circ = 0,11$ bzw. $0,22 \text{ mg/l}$)

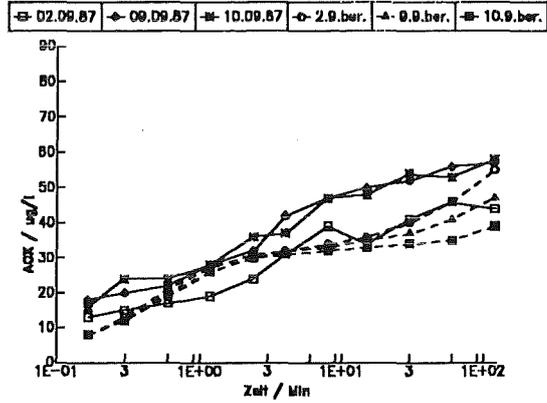


Bild 9.5 Experimenteller und berechneter zeitlicher Verlauf der Konzentration an AOX für die Meßserie 2

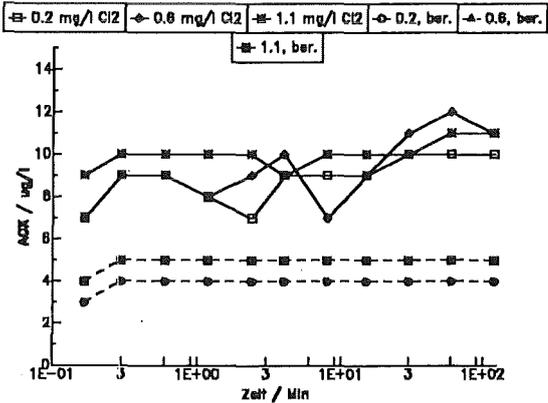


Bild 9.7 Experimentelle und berechnete Konzentrationen an AOX ($[\text{H}_2\text{O}_2]^\circ = 12 \text{ mg/l}$)

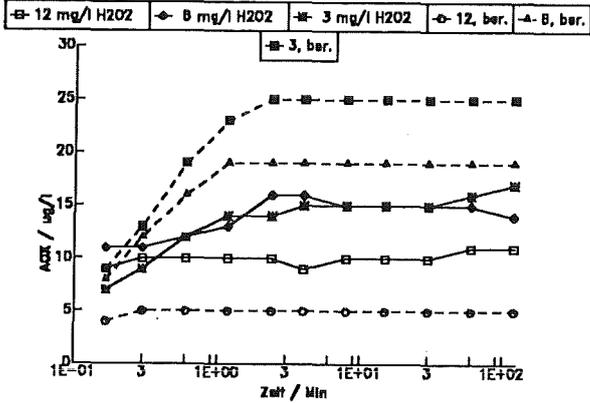


Bild 9.8 Experimentelle und berechnete Konzentrationen an AOX ($[\text{Cl}_2]^\circ = 1,2 \text{ mg/l}$)

10. LITERATUR

- / 1/ DIN 2000 - Zentrale Trinkwasserversorgung
Fachnormenausschuß Wasser im Deutschen Institut für Normung e.V.,
Beuth Vertrieb, Berlin (1973)
- / 2/ N.N.: Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebens-
mittelbetriebe (Trinkwasserverordnung) vom 22. Mai 1986
BGBI. I, 760-773
- / 3/ J.J. Rook: Formation of haloforms during chlorination of natural
waters
Water Treatm. Exam. 23, 234-243 (1974)
- / 4/ T.A. Bellar, J.J. Lichtenberg: The occurrence of organohalides in
chlorinated drinking waters
J. Am. Water Works Assoc. 66, 703-706 (1974)
- / 5/ W. Kühn, R. Sander: Bildung und Verhalten von polaren organischen
Chlorverbindungen
in: Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung, Hrsg. W.
Kühn, Wasserchemie Karlsruhe (Eigenverlag), S. 171-185 (1978)
- / 6/ R. Sander, W. Kühn, H. Sontheimer: Untersuchungen zur Umsetzung
von Chlor mit Huminsubstanzen
Z. Wasser Abwasser Forsch. 10, 155-160 (1977)
- / 7/ H. Sontheimer et al.: The Mülheim Process
J. Am. Water Works Assoc. 70, 393-396 (1978)
- / 8/ B. Stachel, B. Gabel, U. Lahl, B. Zeschmar: Die Desinfektion von
Trinkwasser: ein kritischer Überblick
Acta Hydrochim. Hydrobiol. 12, 499-519 (1984)
- / 9/ H. Bernhardt, A. Wilhelms, E. Klein: Erfahrungen mit der Desin-
fektion von Trinkwasser durch Chlordioxid
Vortrag anlässlich der 38. CEBEDEAU-Konferenz, Brüssel (1985)
- /10/ B.G. Oliver, J. Lawrence: Haloforms in drinking water: a study of
precursors and precursor removal
J. Am. Water Works Assoc. 71, 509-524 (1979)
- /11/ J.S Young, P.C. Singer: Chloroform formation in public water
supplies: a case study
J. Am Water Works Assoc. 71, 87-95 (1979)

- /12/ W. Kühn: Aufgaben und Probleme der Oxidationsverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Ozonwirksamkeit
DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 102, DVGW-Verlag, Eschborn, S. 191-201 (1981)
- /13/ E. Greenberg: Reducing the formation of trihalomethanes in drinking water
Eur. Pat. Appl. EP 46 459 vom 3.3.1982
- /14/ K. Voss, T. Votapka, C. Bricker: Prechlorination treatment of water to reduce chloroform levels
Wat. Res. 14, 921-926 (1980)
- /15/ A.A. Stevens, C.J. Slocum, D.R. Seeger, G.G. Robeck: Chlorination of organics in drinking water
J. Am. Water Works Assoc. 68, 615-620 (1976)
- /16/ T.S. Norman, L.L. Harms, R.W. Looyenga: The use of chloramines to prevent trihalomethane formation
J. Am. Water Works Assoc. 72, 176-180 (1980)
- /17/ J.C. Thompson, J.J. Ameno: Preventing the formation of trihalomethanes in Florida groundwater
J. Am. Water Works Assoc. 79, 38-42 (1987)
- /18/ N.N.: Entwurf für eine Neufassung der Verordnung über die Verwendung von Zusatzstoffen bei der Aufbereitung von Trinkwasser (Trinkwasser-Aufbereitungs-Verordnung)
Stand: Januar 1985
- /19/ N.N.: Desinfektion und Kühlwasserbehandlung mit Wasserstoffperoxid
Broschüre der Degussa, Hanau
- /20/ H. Krüger, P. Kuzel, H. Schwab: Einsatz von Wasserstoffperoxid und seinen Derivaten in Bleichprozessen, zur Desinfektion und im Umweltschutz
Chemiker-Ztg. 99, 132-138 (1975)
- /21/ N.N.: Umwelt und Degussa
Broschüre der Degussa, Hanau
- /22/ N.N.: Wasserstoffperoxid als Desinfektionsmittel in der Brauerei
Informationsschrift der Peroxid-Chemie, Höllriegelskreuth
- /23/ J. Just: Bactericidal action of hydrogen peroxide in water
nach C.A. 45, 6778 (1951)

- /24/ W.R. Haag, J. Hoigné, H. Bader: Ozonung bromidhaltiger Trinkwässer: Kinetik der Bildung sekundärer Bromverbindungen
Vom Wasser 57, 237-251 (1982)
- /25/ G. Eisenberg: Colorimetric determination of hydrogen peroxide
Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 15, 327-329 (1943)
- /26/ DEV: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Verlag Chemie, Weinheim
- /27/ A.T. Palin: Methoden zur Bestimmung des im Wasser vorhandenen freien und gebundenen wirksamen Chlors
Vom Wasser 40, 151-163 (1973)
- /28/ E. Blum: Untersuchungen über die Chlorzehrung in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid in drei verschiedenen Modellwässern
Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 1985
- /29/ E. Schöne: Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffperoxid
Liebigs Ann. 196, 239-258 (1879)
- /30/ R. Connick: The interaction of hydrogen peroxide and HOCl in acidic solutions containing chloride
J. Am. Chem. Soc. 69, 1509-1514 (1947)
- /31/ R. Livingston, W. Bray: The catalytic decomposition of hydrogen peroxide in an acidic chlorine-chloride-solution
J. Am. Chem. Soc. 47, 2070-2082 (1925)
- /32/ B. Makower, W. Bray: The rate of oxidation of hydrogen peroxide by chlorine in the presence of HCl
J. Am. Chem. Soc. 55, 4765-4776 (1933)
- /33/ A.M. Held, D.J. Halko, J.K. Hurst: Mechanisms of chlorine oxidation of hydrogen peroxide
J. Am. Chem. Soc. 100, 5732-5740 (1978)
- /34/ M. Eigen, K. Kustin: The kinetics of halogen hydrolysis
J. Am. Chem. Soc. 84, 1355-1361 (1962)
- /35/ J.C. Morris: The acid ionization constant of HOCl
J. Phys. Chem. 70, 3798-3805 (1966)
- /36/ Handbook of chemistry and physics
CRC Press, Boca Raton, 59. Aufl. (1978)
- /37/ R.C. Hoehn: Comparative disinfection methods
J. Am. Wat. Works Ass. 68, 302-308 (1976)

- /38/ O. Sletten: Halogens and their role in disinfection
J. Am. Wat. Works Ass. 66, 690-692 (1974)
- /39/ J. Pilon: Desintoxication of potable water with hydrogen peroxide
Eau. Ind., Congr. Conjoint AQTE-FACE, Paper No. 28 (1978)
- /40/ E. Greenberg: Reducing the formation of trihalomethanes in drinking water
Eur. Pat. Appl. EP 46 459 vom 3.3.1982
- /41/ K. Voss, T. Votapka, C. Bricker: Prechlorination treatment of water to reduce chloroform levels
Wat. Res. 14, 921-926 (1980)
- /42/ H.-J. Jessen: Über die Anwendbarkeit von Wasserstoffperoxid zur Desinfektion von Saunatauchbeckenwasser
Z. Ges. Hyg. Ihre Grenzgeb. 30, 111-114 (1984)
- /43/ E.R. Gardiner, N.J. Hobbs, J. Jeffery: Hydrogen peroxide - a real alternative to chlorine in water treatment?
Water Chlorination: Env. Imp. Health Eff., Vol. 4 (Book 1), 405-419 (1983)
- /44/ D.C. Green, P.K. Stumpf: The mode of action of chlorine
J. Am. Wat. Works Ass. 38, 1301-1305 (1946)
- /45/ W. Adam: Singlet molecular oxygen and its role in organic chemistry
in: W. Weigert (Hrsg.), Wasserstoffperoxid und seine Derivate, Hüthig-Verlag, Heidelberg (1978)
- /46/ A.E. Cahill, H. Taube: The use of heavy oxygen in the study of reactions of hydrogen peroxide
J. Am. Chem. Soc. 74, 2312-2318 (1952)
- /47/ H. Bernhardt, O. Hoyer, H. Schell: Chlorzehrung als Parameter zur Beurteilung der Qualität eines Talsperrenwassers
Hydrochem. Hydrogeol. Mitt. 3, 31-56 (1978)
- /48/ A.T. Palin: A study of the chloro derivatives of ammonia and related compounds
Water Water Eng. 54, 248-256 (1950)
- /49/ A.T. Palin: A study of the chloro derivatives of ammonia and related compounds
Water Water Eng. 54, 151-159, 189-200 (1950)

- /50/ J.J. Rook: Chlorination reactions of Fulvic Acids in natural waters
Env. Sci. Technol. 11, 478-482 (1977)
- /51/ C.J. Peters, R.J. Young, R. Perry: Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of Humic materials
Env. Sci. Technol. 14, 1391-1395 (1980)
- /52/ R. Trussel, M.D. Umphres: The formation of trihalomethanes
J. Am. Water Works Assoc. 70, 604-612 (1978)
- /53/ S. Bilozor: Studies on haloform formation in certain ground and surface waters in Poland
Env. Prot. Engin. 6, 5-12 (1980)
- /54/ B.G. Oliver, S.A. Visser: Chloroform production from the chlorination of aquatic humic material
Water Res. 14, 1137-1141 (1980)
- /55/ B. Batchelor, D. Fusilier, E. Murray: Developing haloform formation potential tests
J. Am. Water Works Assoc. 79, 50-55 (1987)
- /56/ D. Maier, H. Mäcke: Wirkung von Chlor auf natürliche und ozonte organische Wasserinhaltsstoffe
Vom Wasser 47, 379-397 (1976)
- /57/ A.A. Stevens: Bildung von unpolaren organischen Chlorverbindungen als Nebenprodukte der Chlorung
in: Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung, Hrsg. W. Kühn, Wasserchemie Karlsruhe (Eigenverlag), S. 154-170 (1978)
- /58/ J.J. Rook: Bromierung organischer Wasserinhaltsstoffe als Nebenreaktion der Chlorung
Vom Wasser 44, 57-67 (1975)
- /59/ M. Grandet, L. Weil, K.-E. Quentin: Bildung bromhaltiger Trihalogenmethane im Wasser, ihre Verhinderung und Möglichkeiten der Elimination
Z. Wasser Abwasser Forsch. 19, 66-71 (1986)
- /60/ J.W. Eaton, C.F. Kolpin, H.S. Swofford: Chlorinated urban water: a cause of Dialysis-induced hemolytic anemia
Science 181, 463-464 (1973)
- /61/ L.M. Kjellstrand et al. :Hemolysis in dialyzed patients caused by chloramines
Nephron 13, 427-433 (1974)

- /62/ B.A. Neilan, S.M. Ehlers, C.F. Kolpin, J.W. Eaton: Prevention of chloramin-induced hemolysis in dialyzed patients
Clin. Nephrol. 10, 105-108 (1978)
- /63/ L. Farkas, M. Lewin, R. Bloch: The reaction between hypochlorite and bromides
J. Am. Chem. Soc. 71, 1988-1991 (1949)
- /64/ J.D. Johnson, G. Inman: Cooling-water chlorination: the kinetics of chlorine, bromine and ammonia in seawater
NUREG/ CR 1522 DE 839 00722 (1982)
- /65/ L. Farkas, M. Lewin: Estimation of bromide in presence of chloride
Anal. Chem. 19, 665-666 (1947)
- /66/ M. Lewin, M. Avrahami: The decomposition of hypochlorite-hypobromite mixtures in the pH range 7-10
J. Am. Chem. Soc. 77, 4491-4498 (1955)
- /67/ J.W. Wei, J.C. Morris: Dynamics of breakpoint chlorination
Chem. water supply, Hrsg. A. Rubin, Ann Arbor Sci., Ann Arbor, 297-333 (1974)
- /68/ B.M. Saunier, R.E. Selleck: The kinetics of breakpoint chlorination in continuous flow systems
J. Am. Water Works Assoc. 71, 164-172 (1979)
- /69/ J.C. Morris, J.W. Wei: Chlorine-ammonia breakpoint reactions: model mechanisms and computer simulations
Am. Chem. Soc. Div. Water Air Waste Chem., Washington, 102-107 (1969)
- /70/ I. Weil, J.C. Morris: Kinetic studies on the chloramines
J. Am. Chem. Soc. 71, 1664-1671 (1949)
- /71/ D.W. Margerum, E.T. Gray, R.P. Huffman: Chlorination and the formation of N-Chloro-compounds in water treatment
Organometals and organometalloids, Hrsg. F. Brinkman, ACS Symp. series I, Washington, 278-291 (1978)
- /72/ J.C. Morris, R.A. Isaac: A critical review of kinetic and thermodynamic constants for the aqueous chlorine-ammonia system
Conf. env. imp. water chlorin. 4(1), 49-62 (1983)
- /73/ K. Terashima, K. Ikawa: Reaction of chlorine with ammonia nitrogen
nach: CA 103, 11122 (1984)

- /74/ R.M. Chapin: The effect of hydrogen-ion concentration on the decomposition of hypohalites
J. Am. Chem. Soc. 56, 2211-2215 (1934)
- /75/ J. D'Ans, H.E. Freund: Kinetische Untersuchungen über die Chloratbildung aus Hypochlorit
Z. Elektrochemie 61, 10-18 (1957)
- /76/ J.M. Gallart: Constante de dissociacion del acido hipocloro-so
Anales soc. espan. fis. quim. 31, 422-426 (1933)
- /75/ H.R. Christen: Grundlagen der organischen Chemie
Verlag Sauerländer, Salle, 3. Auflage (1975), S. 627
- /78/ M.C. Kavanaugh, A.R. Trussel, J. Croner, R.R. Trussel: An empirical model of THM-formation
J. Am. Water Works Assoc. 72, 578-582 (1980)
- /79/ B.A. Engerholm, G.L. Amy: A predictive model for chloroform formation from humic acid
J. Am. Water Works Assoc. 75, 418-423 (1983)
- /80/ L. Colobert, B. Montagnon, C. Nofre, A. Cier: Effet microbicide sur E. coli de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle
Ann. Inst. Pasteur 102, 278-291 (1962)
- /81/ J. Skalicky, H. Nowotná: Dezinfekce vody peroxidy
Cs. Hyg. 10, 100-106 (1965)
- /82/ J.W. Ridgway: Verfahren und Mittel zum Desinfizieren von Wasser
GER Offen. 2 822 818 vom 30.11.1978
- /83/ D.A. Kulskii, O.S. Savluk, G.K. Kayumova: Improvement of the antimicrobial effect of heavy metals by hydrogen peroxide
Intensif. Protsesov Obezrazhivaniya Vody, Hrsg. L.A. Kulskii, Izd. Naukova Dumka, Kiev, S. 5-9, 87-93 (1978)
- /84/ U. Hässelbarth: Badewasser und Schwimmbadhygiene
Öff. Gesundh.-Wesen 42, 427-434 (1980)
- /85/ N.N.: An investigation of hydrogen peroxide as a disinfectant of potable waters
Water Research Centre, Medmenham, Dezember 1974, Teil I
- /86/ Y. Yoshpe-Purer, E. Eylan: Disinfection of water by hydrogen peroxide
Health Lab. Sci. 5, 233-238 (1968)

- /87/ F. Hahn, W. Münch: Verfahren zum Entkeimen und Entalgen von Wässern und Wassersystemen
Ger. Offen. 2 235 539 vom 7.2.1974
- /88/ N. Yamamoto: Damage, repair and recombination II, effect of hydrogen peroxide on the bacteriophage genome
Virology 38, 457-463 (1969)
- /89/ H. Overath: Der Einsatz von Wasserstoffperoxid in der Wassergewinnung
Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung, Engler-Bunte-Institut der Univ. Karlsruhe (Selbstverlag), S. 580-592 (1978)
- /90/ N.N.: Verwendung von Wasserstoffperoxid als Desinfektionsmittel in der Brauerei
Technische Information der Peroxid-Chemie GmbH, Höllriegelskreuth
- /91/ V. Nambudripad, K. Laxminarayana, K. Iya: Bacterial efficiency of hydrogen peroxide
Indian J. of Dairy Sci. 2, 65-69 (1949)
- /92/ H.R. Dittmar, J.L. Baldwin, S.B. Miller: The influence of certain inorganic salts on the germicidal activity of hydrogen peroxide
J. Bact. 19, 203-211 (1930)
- /93/ C.E. Bayliss, W.M. Waites: The effect of hydrogen peroxide and UV irradiation on non sporing bacteria
J. Appl. Bact. 48, 417-422 (1980)
- /94/ M. Boldry, K. Dickinson: I prodotti perossidati come disinfettanti per uso industriale e domestico
Chemica Oggi 1-2, 45-48 (1985)
- /95/ T. Motoo, R. Hashimoto: Sterilization of biologically treated water
nach C.A. 87, 11393 (1977)
- /96/ R. Poffé, R. Vanbrabant, J. Houtmeyers, H. Verachtert: Disinfection of effluents from municipal sewage treatment plants with hydrogen peroxide
Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B 166, 390-398 (1978)

- /97/ S.L. Stramer, D.O. Cliver: Septage treatment to reduce the numbers of bacteria and polioviruses
Appl. Env. Microbiol. 48, 566-572 (1984)
- /98/ K. Kroke: Aufbereitung und Entkeimung des Schwimmbeckenwassers
Arch. Badewes. 28, 44-47 (1975)
- /99/ F. Jentsch: Brom, Jod und Wasserstoffperoxid als Desinfektionsmittel
Arch. Badewes. 32, 254-257 (1979)
- /100/ I. Brodtrück, H.-J. Jessen, N. Gottschaldt: Hygienische Verhältnisse im Saunatauchbecken
Z. Ges. Hyg. Ihre Grenzgeb. 28, 741-746 (1982)
- /101/ V. Grapmanis, S. Kraukle: Use of hydrogen peroxide in disinfection
nach C.A. 81, 21 599 (1974)
- /102/ S.E. Wallen: Sporicidal action of hydrogen peroxide
PhD Iowa State Univ. 1976, Diss. Abstr. Order No. 77-10, 347
- /103/ S. Leaper: Comparison of the resistance to hydrogen peroxide of wet and dry spores of B. subtilis
J. Food Technol. 19, 695-702 (1984)
- /104/ H. Overath: Versuche mit Wasserstoffperoxid
ESWE-Bericht Wasser Nr. 7807, Wiesbaden, 20.3.1978
- /105/ E. Weber: Grundriß der biologischen Statistik
G. Fischer Verlag, Stuttgart, 7. Auflage (1972)
- /106/ L. Sonntag: Disinfection by free radicals and UV radiation
Proc. IWSA-Konferenz, Mulhouse (1986)
- /107/ W. Feuerstein, E. Gilbert, S.H. Eberle: Modellversuche zur Oxidation aromatischer Verbindungen mittels Wasserstoffperoxid in der Abwasserbehandlung
Vom Wasser 56, 35-54 (1981)
- /108/ Y. Peloux, C. Nofre, A. Cier, L. Colobert: Inactivation du virus poliomyelitique par des systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle
Ann. Inst. Pasteur 101, 6-23 (1962)
- /109/ O.S. Savluk: Effects of physicochemical characteristics of drinking water on its disinfection by silver and hydrogen peroxide
Intensif. Protsessov Obezzarazhivaniya Vody, Hrsg. L.A. Kulskii, Izd. Naukova Dumka, Kiev, S. 9-12, 87-93 (1978)

- /110/ H. Mahnel, M. Schmidt: Wirkung von Silberverbindungen auf Viren in Wasser
Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B 182, 381-392 (1986)
- /111/ H.J.H. Fenton: On a new reaction of tartaric acid
Chem. News 33, 190 (1876)
- /112/ K. Glen, R. Hubold: Die Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf salpetrige Säure
Z. anorg. Chemie 223, 305 (1935)
- /113/ B. Stachel et al.: Abbau von Organochlorverbindungen durch UV-Bestrahlung bei gleichzeitiger Wasserstoffperoxid-Zugabe unter Wasserwerksbedingungen
gwf wasser/abwasser 123, 190-194 (1982)
- /114/ D.W. Sundstrom et al.: Destruction of halogenated aliphatics by UV catalyzed oxidation with hydrogen peroxide
Haz. Waste Haz. Mat. 3, 101-110 (1986)
- /115/ M. Exner, G.J. Tuschewitzki: Vorkommen und Bedeutung extrazellulärer polymerer Substanzen (EPS) von Bakterien
Goldschmidt inf. 3, 16-26 (1984)
- /116/ E. Thofern, D. Schoenen, G.J. Tuschewitzki: Mikrobielle Wandbesiedlung und Desinfektionsprobleme
Öff. Ges.wes. 49, 14-20 (1987)
- /117/ S. Carlson, U. Hässelbarth, R. Langer: Abtötung aggregierter Keime bei der Wasserdesinfektion durch Chlor
Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B 161, 233-247 (1975)
- /118/ J.W. Moffett, R.G. Zika: Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater
Env. Sci. Technol. 21, 804-810 (1987)
- /119/ W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave: Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide
Trans. Farad. Soc. 47, 462-500, 591-616 (1951)
- /120/ W. Feuerstein: Untersuchungen über die Anwendung von Fentons Reagenz zur chemisch-oxidativen Abwasserbehandlung
KfK-Bericht Nr. 3247 (1982)
- /121/ J. Weis: The catalytic decomposition of hydrogen peroxide on different metals
Trans. Farad. Soc. 31, 1547-1557 (1935)

- /122/ S. Carlson, U. Hässelbarth, P. Mecke: Die Erfassung der desinfizierenden Wirkung gechlorter Schwimmbadwässer durch Bestimmung des Redoxpotentials
Arch. Hyg. 152, 306-320 (1968)
- /123/ K.J. Soiné, C. Sacré: Untersuchungen zur Aufkeimung von Trinkwässern bei Standzeiten in Rohrleitungen
Stuttg. Ber. Siedlungswasserwirtsch., R. Oldenburg Verlag, München (1985)
- /124/ P. Werner: Eine Methode zur Bestimmung der Verkeimungsneigung von Trinkwasser
Vom Wasser 65, 257-270 (1985)
- /125/ DVGW-Arbeitsblatt W 291: Desinfektion von Wasserversorgungsanlagen
ZfGW-Verlag, Frankfurt (1986)
- /126/ H. Schlicht
persönliche Mitteilung