

Untersuchung eines Ozonreaktors für die Kläranlage Rodenkirchen

ABSCHLUSSBERICHT

erstellt für die

**Hydro Ingenieure - Planungsgesellschaft für Sied-
lungswasserwirtschaft mbH**

Bericht-Nummer: SSD-0380-00-L03-H0180-OR__008B

hydrograv GmbH
Eisenstückstraße 46
01069 Dresden
fon +49 (0) 351 / 811 355-0
fax +49 (0) 351 / 811 355-99
www.hydrograv.com
m.armbruster@hydrograv.com

März 2013

Versionskontrolle

| Ersteller | Prüfung | Datum |
|-------------------------------|---------|------------|
| Dr.-Ing. Martin Armbruster | | 28.03.2013 |
| Dipl.-Hydrol. Robert Dittmann | | 28.03.2013 |
| Dipl.-Math. Ines Rotzsche | | 28.03.2013 |

Verlauf

| Version Nr. | Datum | Kommentare |
|-------------|------------|------------|
| 01 | 28.03.2013 | Original |

Verteiler

| Name | Firma/Ort | Kopie Nr. |
|--------------------------|---|-----------|
| Dipl.-Ing. Hauke Niehoff | Hydro Ingenieure - Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft | 1 |

Inhalt

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | AUSGANGSSITUATION..... | 5 |
| 2 | GRUNDLAGEN | 6 |
| 2.1 | Numerische Modelle, Software..... | 6 |
| 2.2 | Simulation von Transport- und Abbauvorgängen..... | 7 |
| 2.3 | Auswertung der Simulationsergebnisse..... | 14 |
| 3 | SENSITIVITÄTSANALYSE..... | 18 |
| 3.1 | Verwendete Geometrien | 18 |
| 3.2 | Randbedingungen | 18 |
| 3.3 | Vorgehensweise..... | 19 |
| 3.4 | Simulationsergebnisse | 20 |
| 4 | MODELLAUFBAU DES OZONREAKTORS DER KA RODENKIRCHEN | 26 |
| 4.1 | Grundgeometrie..... | 26 |
| 4.2 | Geometrievarianten..... | 27 |
| 4.3 | Randbedingungen | 29 |
| 4.4 | Stoffkennwerte..... | 30 |
| 4.5 | Reaktionsverhalten der Abwassermatrix..... | 30 |
| 4.6 | Vorgehensweise..... | 33 |
| 5 | SIMULATIONSERGEBNISSE | 34 |
| 5.1 | Hydraulische Analyse..... | 34 |

| | | |
|-----|--|----|
| 5.2 | Ergebnisse der Reaktionskinetik auf Basis der Parameter aus Grünebaum (2011) | 45 |
| 5.3 | Ergebnisse der Reaktionskinetik auf Basis experimenteller Bestimmungen der RWTH Aachen | 47 |
| 6 | ZUSAMMENFASSUNG..... | 62 |
| 7 | REFERENZEN | 65 |
| 8 | ANHANG..... | 66 |
| 8.1 | Abbildungen Reaktionskinetik – Vergleich Geometrievarianten..... | 67 |
| 8.2 | Abbildungen Reaktionskinetik – Zulauf von 4 g _{O3} /m ³ | 74 |

1 Ausgangssituation

Auf der Kläranlage Köln-Rodenkirchen soll im Rahmen eines F&E-Vorhabens ein Biofor-Reaktor in einen Ozonreaktor umgewandelt werden. Dabei soll Ozon gasförmig über Diffusoren in den Reaktor eingetragen werden.

Mit Hilfe von Ozon kann ein breites Spektrum von Mikroverunreinigungen entfernt werden, die in einer Abwasserreinigungsanlage nicht oder nur ungenügend abgebaut werden. Dabei hängt die Oxidation von Ozon von der Reaktivität der mit Ozon zu entfernenden Substanz und der verfügbaren Ozonmenge ab. Die Effektivität der Elimination hängt zudem entscheidend vom hydraulischen Charakter des durchströmten Systems bzw. von der Verteilung der Ozonkonzentration im System ab.

Ein geeignetes Werkzeug, das komplexe dreidimensionale Strömungsverhalten eines realen Systems abzubilden und detailliert zu analysieren, ist die numerische Strömungssimulation (englisch: Computational Fluid Dynamics, CFD).

Die Reaktivität des Ozons lässt sich mathematisch als Quell- bzw. Senkenglied in den nichtlinearen partiellen Differenzialgleichungen des Massentransports beschreiben. Die Strömung selbst wiederum lässt sich durch den Impulstransport und die Kontinuität in nichtlinearen partiellen Differenzialgleichungen höherer Ordnung, den sogenannten Navier-Stokes-Gleichungen beschreiben.

Mit CFD-Simulationen ist es daher möglich, die Reaktionskinetik und den Ozonzerfall in räumlicher und zeitlicher Auflösung zu berücksichtigen. Es können verschiedene Geometrievarianten verglichen werden, ohne aufwendige Messungen an realen Systemen oder physikalischen Modellen durchzuführen. Es werden insbesondere die Geschwindigkeitsverteilung, die Ozon- und Stoffkonzentrationen sowie das Verweilzeitverhalten analysiert. Die Analyse des Verweilzeitverhaltens erfolgt mittels eines virtuellen Tracerstoffes, der mit einer bestimmten Konzentration am Zulauf zugegeben wird. Die Konzentration des Tracers wird am Auslauf aufgezeichnet und ausgewertet.

Die Randbedingungen für die Untersuchung werden mit dem betreuenden Ingenieurbüro Hydro-Ingenieure abgestimmt.

2 Grundlagen

2.1 Numerische Modelle, Software

Die Untersuchungen finden sowohl mittels Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulationen als auch analytischen Methoden statt. Mit Hilfe der CFD-Simulationen ist es möglich, das Strömungsverhalten im Reaktor nachzubilden. Die numerischen Strömungssimulationen basieren hierbei auf den Erhaltungsgleichungen der Masse und des Impulses.

Die grundlegenden Gleichungen zur Beschreibung eines inkompressiblen newtonschen Fluids mit konstanter Viskosität sind die Kontinuitätsgleichung (Gleichung 2.1) und die Navier-Stokes-Gleichungen (Gleichung 2.2), die zusammen ein geschlossenes Gleichungssystem bilden, das vier Gleichungen für vier Unbekannte umfasst.

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad 2.1$$

$$\rho \frac{d\mathbf{U}}{dt} + \rho(\mathbf{U} \cdot \nabla)\mathbf{U} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \eta \nabla^2 \mathbf{U} = 0 \quad 2.2$$

mit \mathbf{U} = Geschwindigkeitsvektor

p = Druck

ρ = Dichte

g = Gravitationskonstante

η = dynamische Viskosität des Fluids

Eine analytische Lösung ist nur für vereinfachte Randbedingungen (Spezialfälle) möglich. Für komplexe technische Probleme kann das Gleichungssystem nur mit Hilfe numerischer Verfahren gelöst werden. Hierzu muss das Strömungsgebiet mit geeigneten Verfahren (z.B. Finite-Volumen-Verfahren) räumlich diskretisiert werden.

Der Stofftransport wird wie folgt beschrieben:

$$\frac{dc_i}{dt} + \nabla \cdot (c_i \mathbf{U}) = D_i \nabla^2 c_i + S_i \quad 2.3$$

mit D_i = molekulare Diffusion

c_i = Konzentration des Stoffes i

S_i = Quell- oder Senkenterm des Stoffes i

Da für turbulente Strömungen mit technisch relevanten Reynolds-Zahlen die Navier-Stokes-Gleichungen nicht mit vertretbarem Aufwand numerisch berechnet werden können (siehe Direkte Numerische Simulation), werden die Größen in einen Mittelwert und einen Schwan-

kungswert aufgeteilt. Daraus ergeben sich die sogenannten Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen (RANS-Gleichungen). Dabei entstehen neue Unbekannte, die mittels eines Turbulenzmodells beschrieben werden müssen.

Für ein Euler-Euler-Modell mit zwei Phasen werden die hier dargestellten Gleichungen mit entsprechenden Phasenanteilen erweitert.

Die Simulationen können je nach Untersuchungsziel stationär oder instationär erfolgen.

2.2 Simulation von Transport- und Abbauvorgängen

Im untersuchten System liegen eine Flüssigphase (Wasser mit Inhaltsstoffen) und eine Gasphase (Ozon-Sauerstoff-Gemisch) vor. Zur Beschreibung der Interaktion der beiden Phasen werden folgende vier Hauptprozesse betrachtet:

- **Ozontransport** im Sauerstoff bzw. im Wasser
- **Stoffübergang** Ozon vom Sauerstoff ins Wasser
- **Zerfall** von Ozon
- **Reaktion** mit verschiedenen Spurenstoffen

2.2.1 Ozontransport im Sauerstoff bzw. im Wasser

Das Ozon-Sauerstoff-Gemisch wird als disperse Phase und das Wasser als kontinuierliche Phase (Fluid) abgebildet. Die für den Stofftransport erforderlichen Diffusionskonstanten zeigt Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1: Diffusionskonstanten.

| | Diffusionskonstante [m ² /s] |
|----------------------|---|
| Sauerstoff in Wasser | $2,09 \cdot 10^{-9}$ |
| Ozon in Wasser | $1,74 \cdot 10^{-9}$ |
| Ozon im Sauerstoff | $1,00 \cdot 10^{-5}$ |

2.2.2 Übergang Ozon vom Sauerstoff ins Wasser

Der Übergang von Ozon aus dem Ozon-Sauerstoff-Gemisch in das Wasser erfolgt hauptsächlich durch Diffusion. Voraussetzung ist ein Konzentrationsgefälle zwischen beiden Phasen. Es bewegen sich solange Ozon-Moleküle in das Wasser, bis sich ein Gleichgewicht zwischen

beiden Phasen eingestellt hat. Dieses Gleichgewicht wird als Sättigungskonzentration des Gases in der Flüssigkeit bezeichnet.

Die häufigsten Modelle zur Beschreibung dieses Stoffübergangs sind die Zweifilmtheorie von Lewis und Whitman (1924), die Penetrationstheorie von Higbie (1935) und die Grenzflächen-erneuerungstheorie von Danckwerts (1951).

Bei der **Zweifilmtheorie** wird davon ausgegangen, dass im Inneren der Flüssigkeitsphase und im Inneren der Gasphase durch Konvektion eine ideale Durchmischung vorliegt. Der Stoffaustausch erfolgt durch Diffusion des Gases durch die beiden Grenzschichten auf der Gas- und auf der Flüssigkeitsseite (Abbildung 2.1). Es wird vereinfacht angenommen, dass die Grenzschichten laminar sind, jeweils eine definierte Dicke δ_g und δ_l aufweisen und dass die Konzentration linear zur Phasengrenze hin abnimmt.

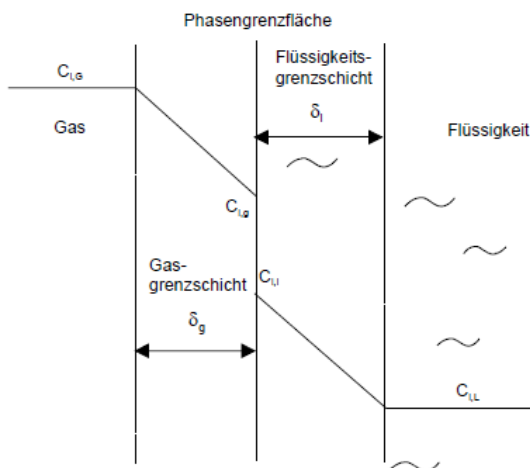


Abbildung 2.1: Zweifilmtheorie nach Lewis und Whitman (1924) aus Fischer (2001).

An der Phasengrenze selbst gibt es keinen Widerstand für den Stofftransport, da an der Phasengrenzfläche ein thermodynamisches Phasengleichgewicht vorherrscht. Das Phasengleichgewicht kann durch das Henry'sche Gesetz beschrieben werden:

$$c^* = k_H \cdot p^* \quad 2.4$$

mit k_H = Henrykonstante [mol / (l*Pa)]

p^* = Partialdruck der übergehenden Komponente an der Phasengrenze der Gasphase [Pa]

c^* = Konzentration der übergehenden Komponente an der Phasengrenze der Flüssigphase [mol/l]

Der Stofftransport von der einen in die andere Phase wird als Stoffdurchgang bezeichnet, der Transport durch eine Grenzschicht als Stoffübergang. Allgemein gilt, dass der Stoffstrom \dot{n} direkt proportional zu der treibenden Kraft, also dem jeweiligen Konzentrationsgradienten, ist. Für den Stoffübergang von der Gasphase an die Phasengrenzfläche gilt:

$$\dot{n}_g = \beta_g^* \cdot \alpha \cdot (p - p^*) \quad \text{mit} \quad \beta_g^* = \frac{\beta_g}{RT} \quad 2.5$$

mit \dot{n}_g = gaseitiger Stoffmengenstrom [mol/s]

R = universelle Gaskonstante [J/(ml K)]

T = Temperatur

β_g = gaseitiger Stoffübergangskoeffizient [m/s]

α = spezifische Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit [m²]

p = Partialdruck der übergehenden Komponente in der Gasphase [Pa]

Die spezifische Phasengrenze α ergibt sich aus dem Verhältnis der Phasengrenzfläche A zum Wasservolumen V. Für den Stoffübergang von der Phasengrenzfläche in die Flüssigkeit gilt:

$$\dot{n}_l = \beta_l \cdot \alpha \cdot (c^* - c) \quad 2.6$$

mit \dot{n}_l = flüssigkeitsseitiger Stoffmengenstrom [mol/s]

β_l = flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient [m/s]

c = Konzentration der übergehenden Komponente im Phasenkernel der Flüssigphase [mol/l]

Die Grenzschicht kann nur durch Diffusion überwunden werden. Analog zur Wärmeübertragung ergibt sich der Stoffübergangskoeffizient β aus dem Verhältnis des Diffusionskoeffizienten D des Gases zur Grenzschichtdicke δ :

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad 2.7$$

Den größten Einfluss auf die Diffusionskoeffizienten haben die Wasserinhaltsstoffe und die Temperatur.

Da viele Gase relativ schlecht in Flüssigkeiten löslich sind (z.B. Sauerstoff), bildet sich ein großer Konzentrationsgradient in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht aus. Daher kann der Widerstand an der gaseitigen Grenzschicht vernachlässigt werden und man erhält folgenden Stoffmengenstrom:

$$\dot{n}_1 = \frac{D_1}{\delta_1} \cdot \alpha \cdot (c^* - c) \quad 2.8$$

Die Grenzschichtdicken δ_g und δ_l sind nicht direkt bestimmbar sondern nur experimentell als Produkt $D_1/\delta_1 \cdot \alpha$ mit α als spezifischer Austauschfläche.

Das **Penetrationsmodell** von Higbie (1935) geht davon aus, dass einzelne Flüssigkeitselemente durch Turbulenz an die Phasengrenze gelangen und dort durch instationäre, molekulare Diffusion innerhalb einer bestimmten Verweilzeit eine bestimmte Menge Gas aufnehmen und diese Phasengrenze wieder ins Innere der Flüssigkeit verlassen. Der Stoffübergangskoeffizient lässt sich wie folgt berechnen:

$$k_L = 2 \cdot \left(\frac{D_m}{\pi \cdot t_A} \right)^{0,5} \quad 2.9$$

mit $D_m =$ molekularer Diffusionskoeffizient [m^2/s]

$t_A =$ Aufenthaltszeit [h]

Für aufsteigende Blasen berechnet sich die Verweilzeit aus dem Verhältnis des mittleren Luftblasendurchmessers $d_{B,e}$ zur Schlupfgeschwindigkeit v_s . Damit ergibt sich

$$k_L = 2 \cdot \left(\frac{D_m \cdot v_s}{\pi \cdot d_{B,e}} \right)^{0,5} \quad 2.10$$

Typische Blasendurchmesser liegen zwischen 1,0 mm und 3,0 mm (Pöpel und Wagner 1991, Zhou und Smith 2000). In dieser Untersuchung wird ein mittlerer Blasendurchmesser von $d_{B,e} = 2,0$ mm gewählt. Damit ergibt sich nach Pöpel und Wagner (1991) eine Schlupfgeschwindigkeit von 0,21 m/s.

Des Weiteren ist beim Stoffübergang die spezifische Phasengrenze α zu berücksichtigen. Das Produkt $k_L \alpha$ wird als Belüftungskoeffizient bezeichnet und führt zu einem experimentell bestimmbar Wert. Dieser Parameter ist bspw. einer der maßgebenden Kennwerte für die in einem Belebungsbecken installierte Belüftungseinrichtung. Damit kann der tatsächliche Stoffübergang mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\dot{n}_g = k_L \alpha (c_g - c_l) \quad 2.11$$

Die **Oberflächenerneuerungstheorie** von Danckwerts (1951) stellt eine Erweiterung der Penetrationstheorie dar. Dabei werden unterschiedliche Verweilzeiten der Fluidelemente an der Phasengrenzfläche berücksichtigt, die statistisch beschrieben werden.

Der Stoffübergangskoeffizient ergibt sich mit einem Grenzflächenerneuerungsfaktor s für den flüssigkeitsseitigen Stoffübertragungskoeffizienten k_L wie folgt:

$$k_L = \sqrt{D_m \cdot s} \quad 2.12$$

Der Faktor s setzt die pro Zeiteinheit erneuerte Fläche zur gesamten Phasengrenzfläche ins Verhältnis und kann auch aus Austauschwahrscheinlichkeit interpretiert werden. Sein Wertebereich liegt zwischen 0 und 1. Aussagen über den Grenzflächenerneuerungsfaktor s können aus Experimenten oder aus diversen Turbulenzmodellen gewonnen werden, z.B. dem Makrowirbelmodell von Pearson und Fortescue (1967), dem Mikrowirbelmodell von Lamont und Scott (1970) oder dem Wirbeldiffusionsmodell von Levich (1962).

Diskussion der Modelle

Die Annahme einer laminaren Grenzschicht bei der Zweifilmtheorie ist nicht immer gerechtfertigt, bspw. können turbulente Strömungen kleinräumige Strömungsballen bis an die Phasengrenzen transportieren und somit die Bildung einer laminaren Grenzschicht verhindern. Ebenso kann Grenzflächenturbulenz die Ausbildung einer laminaren Grenzschicht unterbinden (Brauer 1971). Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass der übergehende Stoffstrom nicht proportional zum Diffusionskoeffizienten ist. Diese Tatsache wird im Penetrationsmodell nach Higbie (1935) berücksichtigt, bei dem der Diffusionskoeffizient proportional zu dessen Wurzel ist.

Die Zweifilmtheorie geht von einer gleichmäßigen Dicke der Grenzschicht aus. Dies ist physikalisch unrealistisch. Das Penetrationsmodell nimmt instationäre Austauschprozesse mit einer konstanten Verweilzeit als gegeben an. Diese Annahme erscheint realitätsnäher.

Nach Mersmann (1985) hat sich häufig das Penetrationsmodell bei der Beschreibung der Stoffübertragung in Rieselfilmen, Blasen und Tropfen bewährt.

Im Gegensatz zur Zweifilmtheorie, die von einer Proportionalität zwischen den Diffusions- und Stoffübergangskoeffizienten ausgeht, ergibt sich sowohl bei dem Penetrationsmodell als auch bei der Oberflächenerneuerungstheorie die experimentell beobachtete Abhängigkeit zwischen k_L und der Quadratwurzel der Diffusionskoeffizienten.

Da für die Anwendung der Zweifilmtheorie experimentelle Bestimmungen einzelner Parameter erforderlich sind und dies nicht Bestandteil dieser Untersuchung ist, wird das Penetrationsmodell nach Higbie (1935) in dieser Untersuchung verwendet, da hierfür alle erforderlichen Größen bestimmbar sind.

2.2.3 Zerfall von Ozon

In einer wässrigen Lösung ist Ozon relativ instabil. Bei einer Temperatur von 20 °C und einem pH-Wert von 7 beträgt die Halbwertszeit ca. 20 min (Nöthe und Fahlenkamp 2005). In bewegtem und erwärmtem Wasser kann sich diese Zeit auf bis zu unter einer Minute reduzieren. In Luft beträgt die Halbwertszeit ca. 12 Stunden. Aufgrund relativ kurzer Verweilzeiten ist daher der Zerfall von Ozon im Gas für diese Untersuchung vernachlässigbar.

2.2.4 Reaktionskinetik

Neben der angestrebten Reaktion von Ozon mit den Spurenstoffen reagieren auch die organischen Wasserinhaltsstoffe im geklärten Abwasser mit Ozon und beeinflussen dessen Zehrung sehr stark. Damit steht diese organische Hintergrundmatrix des Abwassers (Nöthe 2009) in Konkurrenz mit den Spurenstoffen. Der Einfluss der Hintergrundmatrix wird insbesondere dann deutlich, wenn die Konzentrationseinheiten verglichen werden. Denn beträgt die Konzentration von Spurenstoffen wenige Mikrogramm pro Liter, liegt die Konzentration des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs DOC meist zwischen 7 und 12 Milligramm pro Liter.

Nach Nöthe (2009) kann das Ozonzehrungsverhalten der organischen Hintergrundmatrix in einer zeitlichen Abfolge durch drei aufeinanderfolgende Reaktionsraten erster Ordnung angenähert werden. Die Wirkungsweise der Hintergrundmatrix wird daher in Anlehnung an Nöthe (2009) durch ein Gemisch von drei fiktiven Komponenten (Stoff A, Stoff B und Stoff C) mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i und Startkonzentrationen c_i angenähert (Gleichung 2.13), die experimentell bestimmt werden können.

$$c(\text{Matrix}) = \sum_{i=1}^n c_i \quad 2.13$$

Die zeitliche Änderung der Ozonkonzentration c_{O_3} durch die Wasserinhaltsstoffe (organische Stoffe + Spurenstoffe) kann wie folgt beschrieben werden:

$$-\frac{dc_{O_3}}{dt} = \sum_{i=1}^n k_i \cdot c_{O_3} \cdot c_i \quad 2.14$$

Die Zehrung des Ozons ist dabei von der Startkonzentration c_i des Stoffes i und dessen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_i abhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Spurenstoffe basieren dabei auf Literaturwerten (Tabelle 2.2). Die zeitliche Änderung der Konzentration der einzelnen Komponenten (Reaktion zweiter Ordnung) wird wie folgt beschrieben:

$$-\frac{dc_i}{dt} = k_i \cdot c_{O_3,M} \cdot c_i \quad 2.15$$

Nöthe (2009) zeigt hierzu, dass ein nahezu lineares Verhältnis zwischen den Abbauraten der Spurenstoffe und CSB (als Hintergrundmatrix) vorliegt.

In den Simulationen wird für jeden zu untersuchenden Stoff eine separate Transportgleichung gelöst.

Tabelle 2.2: Reaktionsgeschwindigkeiten der Spurenstoffe mit Ozon aus Grünebaum (2011).

| Stoff | k [M ⁻¹ s ⁻¹] | c [mol/l] | c [ng/l] |
|------------|--------------------------------------|-------------------------|----------|
| Diclofenac | 680.000 | 1,34 · 10 ⁻⁸ | 3.960 |
| Metoprolol | 2.000 | 3,78 · 10 ⁻⁹ | 1.010 |

Experimentelle Bestimmung der Reaktionskonstanten

In der Regel stellen Ozonreaktionen eine Reaktion zweiter Ordnung dar, das bedeutet, die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe:

$$-\frac{dc_{O_3}}{dt} = k \cdot c_{O_3} \cdot c_S \quad 2.16$$

Wird davon ausgegangen, dass die Ozonkonzentration c_{O_3} im Überschuss gegenüber der Stoffkonzentration c_S vorliegt, d.h. wenn $c_S \ll c_{O_3}$ ist, kann zur experimentellen Bestimmung der Reaktionskonstanten von einer Reaktion pseudo-erster Ordnung, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des zerfallenden Stoffes abhängig ist, ausgegangen werden. Dabei wird deren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe einer Proportionalitätskonstante k_{obs} mit der Einheit s⁻¹ berücksichtigt.

Der Abbau der Ozonkonzentration kann dann durch einen exponentiellen Verlauf beschrieben werden. Durch Integration der Gleichung 2.16 ergibt sich:

$$c_{O_3}(t) = c_{O_3,0} \cdot e^{-k_{obs} \cdot t} \quad 2.17$$

Der zeitliche Verlauf der experimentell bestimmten Ozonzehrung wird in Anlehnung an Nöthe (2009) in drei Geschwindigkeitskompartimente mit entsprechenden Reaktionskonstanten $k_{obs,i}$ eingeteilt und grafisch ausgewertet.

- schnelle Reaktion (Stoff A): $0 \text{ s} \leq t < 0,2 \text{ s}$ → $k_{\text{obs},1}$
- mittlere Reaktion (Stoff B): $0,2 \text{ s} \leq t < 20 \text{ s}$ → $k_{\text{obs},2}$
- schnelle Reaktion (Stoff C): $20 \text{ s} \leq t \leq 240 \text{ s}$ → $k_{\text{obs},3}$

Die Reaktionskonstanten erster Ordnung k_{obs} können in Reaktionskonstanten zweiter Ordnung k überführt werden.

Eine erste Möglichkeit ist, die Reaktionskonstanten k_{obs} durch die molare Konzentration des Reaktanten (Ozon) zu teilen und man erhält die Reaktionskonstanten k_{i,O_3} . Jede dieser Reaktionskonstanten beschreibt einen fiktiven Stoff i (hier als Stoffe A, B, C bezeichnet). Mit Hilfe eines Gleichungslösers (z. B. Excel-Solver) wird für jeden Stoff i die zugehörige Startkonzentration c_{i,O_3} ermittelt, so dass die als Abwassermatrix bezeichnete Mischung der Inhaltsstoffe die mit den Reaktionskonstanten k_{obs} angenäherte Ozonzehrungskurve nachbildet.

Eine zweite Möglichkeit, Reaktionskonstanten zweiter Ordnung zu erhalten, ist die Reaktionskonstanten erster Ordnung k_{obs} durch die molare Konzentration des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs DOC zu teilen und man erhält die Reaktionskonstanten $k_{i,\text{DOC}}$. Die Startkonzentrationen $c_{i,\text{DOC}}$ der Abwassermatrix werden wiederum wie oben auf Basis derselben Ozonzehrungskurve bestimmt, so dass letztendlich dieselbe Zehrungskurve nur mit anderen Parametern abgebildet wird.

In dieser Untersuchung werden die Reaktionskonstanten k_{i,O_3} als Grundlage für die Beschreibung der Abwassermatrix verwendet. Im Simulationsmodell wird jeder der Stoffe A, B und C als eigene Phase implementiert, die parallel in Interaktion mit Ozon treten.

In der Untersuchung von Grünebaum (2011) werden die Reaktionskonstanten auf den DOC bezogen ermittelt. Tabelle 2.3 zeigt beispielhaft experimentell ermittelte Parameter aus Grünebaum (2011).

Tabelle 2.3: Reaktionskinetische Parameter für die organischen Hintergrundmatrix aus Grünebaum (2011). *Korrigierter Wert.

| Stoff | $k_{i,\text{DOC}} [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$ | $c_{i,\text{DOC}} [\text{mol/l}]$ |
|-------|---|-----------------------------------|
| A | 67.156 | $7,6216 \cdot 10^{-6}$ |
| B | 1.371 | $3,0110 \cdot 10^{-6}$ |
| C* | 849 | $8,7505 \cdot 10^{-5}$ |

2.3 Auswertung der Simulationsergebnisse

Zur Analyse der Simulationsergebnisse dienen sowohl deterministische Methoden als auch visuelle Darstellungen der Simulationsergebnisse, z. B. durch Strömungsbahnen und Konturplots.

Die Untersuchung des Verweilzeitverhaltens erfolgt mittels eines virtuellen Tracerstoffes, der mit einer bestimmten Konzentration als Rechteckimpuls am Zulauf zugegeben wird.

Die Konzentration des Tracers wird am Ablauf aufgezeichnet und die Dichtefunktion $f(t)$ und die kumulative Verteilungsfunktion $F(t)$ ausgewertet. Damit können Aussagen über die Charakteristik der Hydraulik und der Durchmischung getroffen und verschiedene Varianten deterministisch verglichen werden. Mit einer Verteilungsfunktion kann sozusagen das räumliche Verhalten des Behälters zusammengefasst werden, welches dann weitergehend gedeutet werden kann. Nachteil dieser Funktion ist die vereinfachte Darstellung des hydraulischen Verhaltens. Daher sollten diese Kurven immer zusammen mit anderen Analysen wie bspw. Geschwindigkeitsverteilungen interpretiert werden.

Zur Auswertung räumlichen Verhaltens werden die folgenden Parameter verwendet:

- Die **theoretische Aufenthaltszeit T** beschreibt die Zeit, die die Strömung vom Zulauf bis zum Ablauf als ideale Pfropfenströmung benötigt. Sie wird berechnet, in dem das Behältervolumen V durch die Zulaufmenge Q geteilt wird:

$$T = \frac{V}{Q} \quad 2.18$$

In den Simulationen wird die tatsächliche bzw. simulierte Aufenthaltszeit berechnet. Dabei wird die tatsächliche Zeit t , die einem bestimmten Perzentil der Masse des Tracers am Ablauf zugeordnet werden kann, mit der theoretischen Aufenthaltszeit T normiert:

$$T_p = \frac{t(M_p)}{T} \quad 2.19$$

Folgende Parameter werden betrachtet:

- Das **10 %-Perzentil T_{10}** beschreibt die Zeit, in der 10 % der Masse des Tracers M_{10} den Ablauf erreicht haben. Ein niedriges T_{10} weist auf Kurzschlussströmungen hin. Bei Werten über 0,5 treten keine nennenswerten Kurzschlussströmungen auf. Als kritisch werden Werte kleiner 0,2 gesehen.
- Das **90 %-Perzentil T_{90}** beschreibt die Zeit, in der 90 % der Masse des Tracers M_{90} den Ablauf erreicht haben. Stagnationszonen sind häufig mit hohen Werten dieses Parameters assoziiert. Werte kleiner 1,5 werden als gut angesehen und Werte $> 2,3$ deuten auf deutliche Stagnationszonen hin.
- Der sogenannte **Morrill-Dispersion-Index (MDI)** ergibt sich aus dem Verhältnis von T_{90}/T_{10} und gibt die Streuung der Verteilungsfunktion $F(t)$ zwischen T_{10} und T_{90} an. Dieser Parameter kann als Grad der Vermischung interpretiert werden. Je größer

der MDI ist, desto besser ist die Durchmischung. Ist das Ziel eine Pfropfenströmung, sollte der MDI kleiner 2 sein. Werte über 5 werden als gut bezüglich einer Durchmischung angesehen. Für diese Untersuchung wird eine Pfropfenströmung angestrebt.

$$MDI = \frac{T_{90}}{T_{10}} \quad 2.20$$

In Tabelle 2.4 ist ein Bewertungsvorschlag für die einzelnen Parameter gegeben.

Tabelle 2.4: Kennzahlen und Wertebereiche nach Van der Walt (2002).

| Bewertung | T ₁₀ | T ₉₀ | MDI |
|-------------|-----------------|-----------------|------------|
| ungenügend | < 0,2 | > 2,3 | > 10 |
| ausreichend | 0,2 bis 0,5 | 1,5 bis 2,3 | 2,5 bis 10 |
| gut | > 0,5 | < 1,5 | < 2,5 |

Es wird außerdem die **theoretische Verweilzeitverteilungsfunktion** für das zu untersuchende Becken ermittelt. Hierzu wird die Formel nach Kumar et al. (2008) verwendet:

$$E(\theta) = \frac{b \cdot [b \cdot (\theta - p)]^{n-1}}{(n-1)!} e^{-b \cdot (\theta - p)} \quad 2.21$$

$$\text{mit } b = \frac{n}{(1-p)(1-d)}, \quad 2.22$$

$$p = \frac{t_{\min}}{T} \quad 2.23$$

$$\theta = \frac{t}{T} \quad 2.24$$

- mit
- $E(\theta)$ = normierte dimensionslose Konzentration
 - θ = dimensionslose Zeit
 - n = Kesselzahl
 - d = Anteil des Totvolumens
 - p = Anteil des Plug-Flows (Pfropfenströmung)
 - t_{\min} = Zeit, wenn Tracerkurve ansteigt

Mit der Verweilzeitverteilungsfunktion wird der Strömungscharakter durch die Aneinanderreihung von n volldurchmischten Rührkesseln mit Anteil des Totvolumens als ein Formparameter (Rührkesselkaskade, Abbildung 2.2) beschrieben. Je nach Anzahl der in Reihe geschalteten Rührkessel ergibt sich die Verweilzeitverteilungsfunktion (das Strömungsverhalten) eines volldurchmischten Reaktors (ein einzelner Rührkessel, n = 1) oder einer Pfropfenströmung

(unendlich viele Rührkessel, $n = \infty$) bzw. Zwischenstufen der beiden Extrema (Abbildung 2.3).

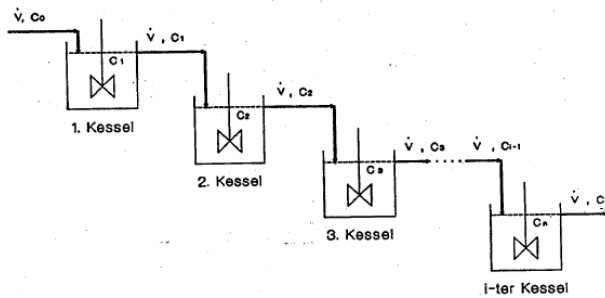


Abbildung 2.2: Rührkesselkaskade.

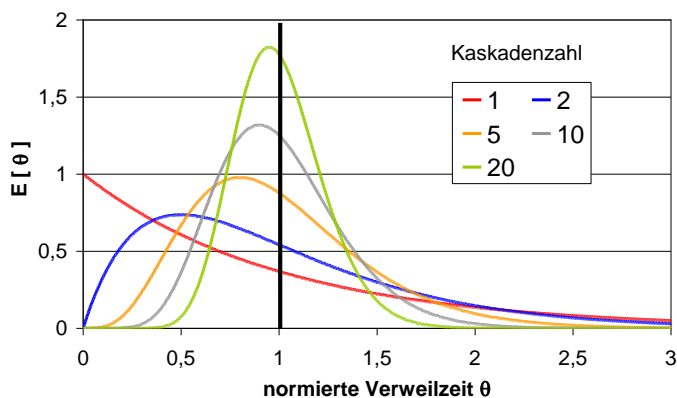


Abbildung 2.3: Verweilzeitverteilungsfunktion einer Rührkesselkaskade. Rot $n = 1$: idealer volldurchmischer Reaktor (Rührkessel); schwarz $n = \infty$: idealer Plug-Flow-Reaktor (Pfpfenströmung).

Mit Hilfe von Simulationen werden Verweilzeitkurven ermittelt und anschließend die Parameter der theoretischen Verweilzeitfunktion angepasst mit dem Ziel einer möglichst hohen Korrelation (siehe Abbildung 2.3). Insbesondere wird dabei die Lage des Maximums der berechneten mit der theoretischen Kurve verglichen.

Für den Ozonreaktor wird als Ziel eine Pfpfenströmung festgelegt. Diese Annahme wird in der Untersuchung mit Hilfe der Reaktionskinetik verifiziert. Eine gute Pfpfenströmung liegt vor, wenn $n > 3$. Eine ungenügende Pfpfenströmung liegt vor, wenn $n < 1,5$.

Tabelle 2.5: Wertebereiche für die Kesselzahl n .

| Bewertung | n |
|-------------|-------------|
| Schlecht | $< 1,5$ |
| Ausreichend | 1,5 bis 3,0 |
| Gut | > 3 |

3 Sensitivitätsanalyse

Vor der Simulation der Reaktionskinetik für den Ozonreaktor der KA Rodenkirchen werden zunächst Testsimulationen und umfangreiche Sensitivitätstests durchgeführt, um zum einen ein besseres Verständnis für das System zu erlangen und zum anderen die verwendeten Modellansätze und deren Parametrierung zu validieren.

3.1 Verwendete Geometrien

Abbildung 3.1 zeigt die in den Testsimulationen verwendeten Geometrien. Für den Ozonreaktor der KA Bad Sassendorf liegen keine detaillierten Pläne vor. Die Geometrie basiert daher im Wesentlichen auf Grünebaum (2011). Fehlende Maße wurden sinnvoll abgeschätzt.

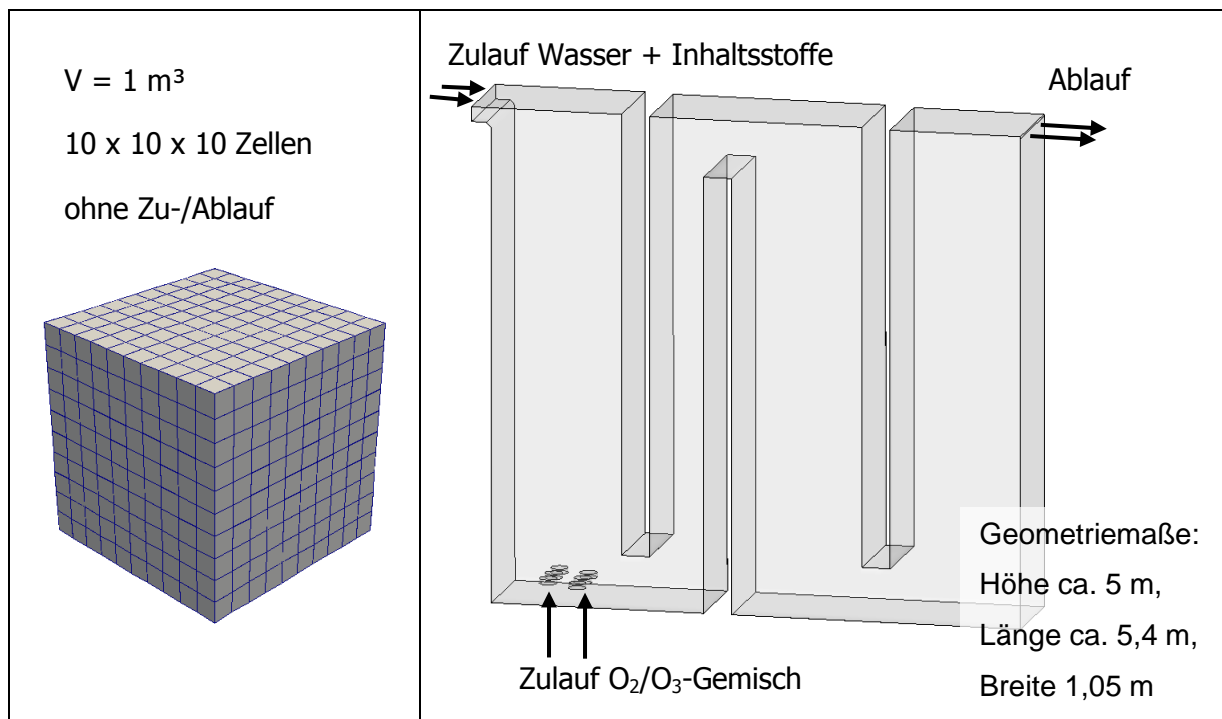


Abbildung 3.1: Links: Würfelgeometrie. Rechts: Geometrie Ozonreaktor Bad Sassendorf aus Grünebaum (2011), teilweise abgeschätzt.

3.2 Randbedingungen

Da zum Zeitpunkt des Beginns der Untersuchung noch keine experimentell bestimmten Reaktionsparameter der organischen Hintergrundmatrix für den Ablauf der KA Rodenkirchen vorlagen, werden im Rahmen der Sensitivitätsanalyse die Werte der KA Bad Sassendorf aus Grünebaum (2011) verwendet (Tabelle 2.3).

Die reaktionskinetischen Parameter der Spurenstoffe sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Tabelle 3.1 und Tabelle 4.1 geben eine Übersicht über weitere Parameter.

Tabelle 3.1: Randbedingungen für die Simulationen.

| Parameter | Einheit | Wert |
|-------------------|-------------------|--------|
| Zulauf Wasser | m ³ /h | 76,925 |
| Zulauf Gas | m ³ /h | 2,7 |
| Ozonkonzentration | g/m ³ | 46,3 |

3.3 Vorgehensweise

- (1) Es wird ein einfaches Modell auf Basis einer Würfelgeometrie aufgebaut. Die Simulationen erfolgen zunächst einphasig (Wasser) und werden mit 1 g_{O3}/m³ und mit Wasserinhaltsstoffen entsprechend Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3 initialisiert.
- (2) Die Simulationen werden zweiphasig (90 % Wasser, 10 % Luft) fortgeführt und mit 46,3 g_{O3}/m³, jedoch diesmal ohne Wasserinhaltsstoffe initialisiert. Der Stoffübergang von Ozon wird mit Hilfe des Modells nach Higbie (1935) und der Zweifilmtheorie modelliert.
- (3) Es wird der Ozonreaktor der KA Bad Sassendorf aus Grünebaum (2011) nachgebildet, um die Ergebnisse zu reproduzieren.

Interpretation der Ergebnisse:

Aufgrund langer Simulationsdauern handelt es sich teilweise um Zwischenergebnisse. Die Simulationen werden abgebrochen, wenn bereits eine deutliche Tendenz erkennbar ist. Die Vergleiche im betreffenden Abschnitt sind daher eher als Trend zu verstehen.

In Tabelle 3.2 wird eine Übersicht über die im Rahmen der Sensitivitätsanalyse durchgeführten Simulationen gegeben.

Tabelle 3.2: Übersicht über die Varianten der Sensitivitätsanalyse.

| Simulation | Geometrie | Kurzbeschreibung |
|------------|----------------|---|
| 1 | Würfel | Modell nach Higbie (1935), Vergleich Reaktionskinetik mit analytischen Werten |
| 2 | Würfel | Modell nach Higbie (1935), Test Stoffübergang Ozon |
| 3 | Würfel | Zweifilmtheorie, Test Stoffübergang Ozon |
| 4 | Bad Sassendorf | Modell nach Higbie (1935) |
| 5 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie |
| 6 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Variation Ozonzerfall |
| 7 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Variation Ozonzerfall |
| 8 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Variation Ozonzerfall |
| 9 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Variation Übergang |
| 10 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Variation Übergang |
| 11 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Variation Diffusionskonstante |
| 12 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Variation Abwassermatrix |
| 13 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Variation Abwassermatrix |
| 14 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Variation Abwassermatrix |
| 15 | Bad Sassendorf | Modell nach Higbie (1935), Stoffkonzentration $C \times 10$ |
| 16 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Stoffkonzentration $C \times 10$ Übergangskoeffizient nach Nöthe (2009) |
| 17 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Stoffkonzentration $C \times 10$ Variation Übergangskoeffizient nach Nöthe (2009) (80 %) |
| 18 | Bad Sassendorf | Zweifilmtheorie, Stoffkonzentration $C \times 10$ Variation Übergangskoeffizient nach Nöthe (2009) (120 %) |

3.4 Simulationsergebnisse

3.4.1 Sensitivitätsanalyse anhand Würfelgeometrie

Einphasig, mit Reaktionskinetik – Vergleich mit analytischer Berechnung

Für diesen Vergleich wird die Würfelgeometrie wie oben beschrieben simuliert. Der Abbau der Stoffe kann mit den Simulationen nahezu exakt wiedergegeben werden (Abbildung 3.2, Diagramme a) bis c)). Die Abweichungen betragen weniger als ca. 2 %.

Vergleich der Stoffübergangsmodele

Es wird das Higbie-Modell mit dem Zweifilm-Modell verglichen. Bei beiden Modellen stellt sich spätestens nach ca. 6 s ein Gleichgewicht zwischen den Phasen ein, dabei gehen mit dem Higbie-Modell etwa 8 % mehr Ozon in die Flüssigphase über.

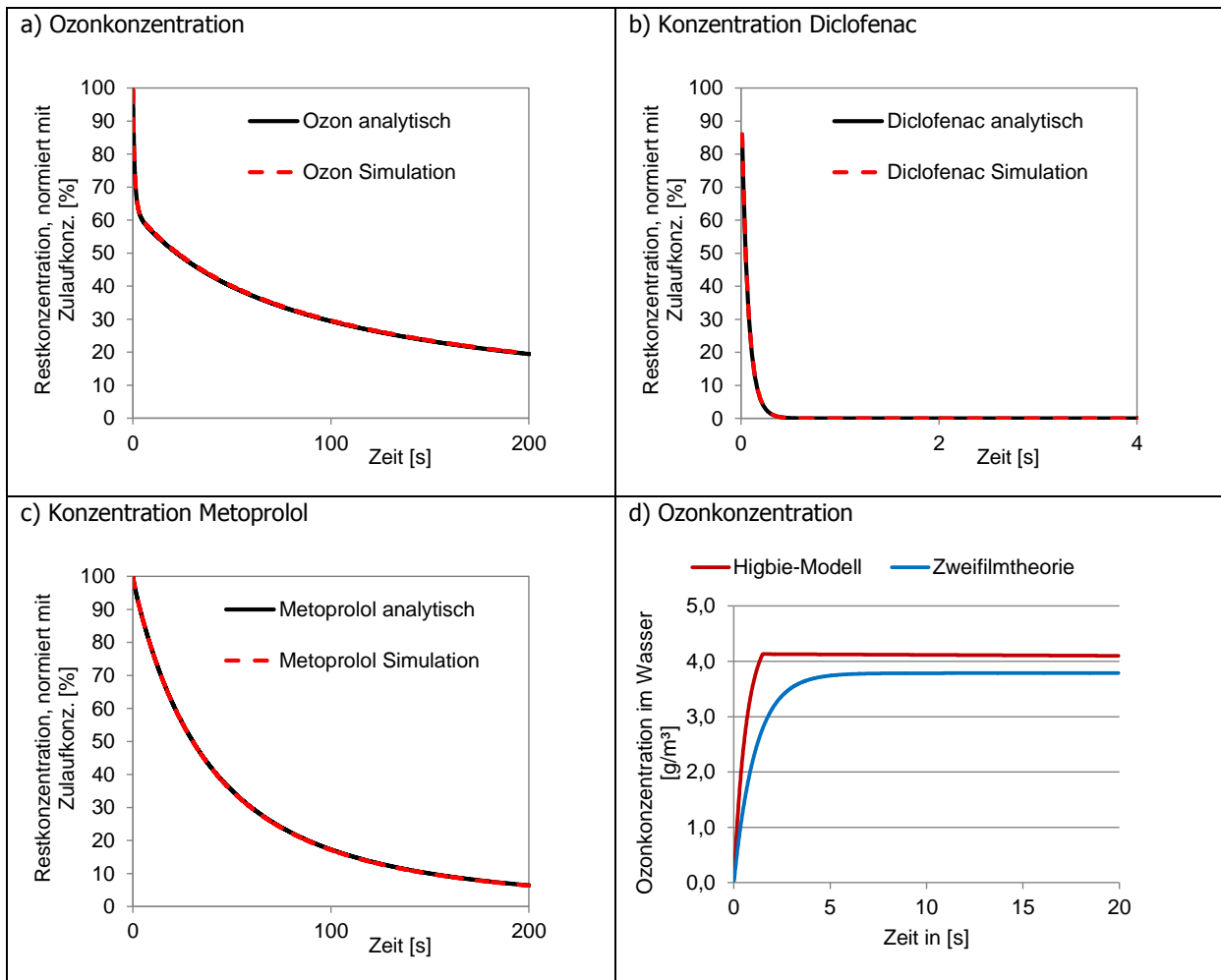


Abbildung 3.2: Würfelgeometrie. a) bis c) Vergleich Simulationsergebnis mit analytischer Berechnung. a) Ozonkonzentration. b) Konzentration Diclofenac. c) Konzentration Metoprolol. d) Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration.

3.4.2 Sensitivitätsanalyse anhand Geometrie Bad Sassendorf

Erhöhung der Ozon-Zerfallskonstante k_{O_3} (Abbildung 3.3 a))

- Ausgangsparameter: Reaktionskonstante $k_{O_3} = 1,5 \text{ h}^{-1}$

Die Verzehnfachung der Zerfallskonstante bewirkt eine deutliche Reduzierung der Ozonmenge im Wasser und (in abgeschwächter Form) durch Nachzehrung im Gas.

Variation Stoffübergang mittels Faktor (Abbildung 3.3 b))

Die Viertelung des Stoffübergangskoeffizienten bewirkt nur eine Reduzierung der Ozonmenge im Wasser auf etwa 30 % und eine gleichzeitige Anreicherung von Ozon im Gas. Dies

bewirkt einen höheren Konzentrationsgradienten, der wiederum zu einem erhöhten Stoffübergang führt.

Reduzierung der Diffusionskonstante Ozon im Gas (Abbildung 3.3 c))

Die Diffusionskonstante von Ozon in der Gasphase wird auf 10 % des Startwertes reduziert, um die Ausbreitung in der Gasphase zu testen. Die Reduzierung der Diffusionskonstante hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Ozonmenge im Wasser.

Veränderung der Abwassermatrix (Abbildung 3.3 d))

Die Erhöhung der Zulaufkonzentrationen der Stoffe A, B und C der Abwassermatrix bewirkt eine deutliche Reduzierung der Ozonmenge im Wasser und durch Nachzehrung auch im Gas.

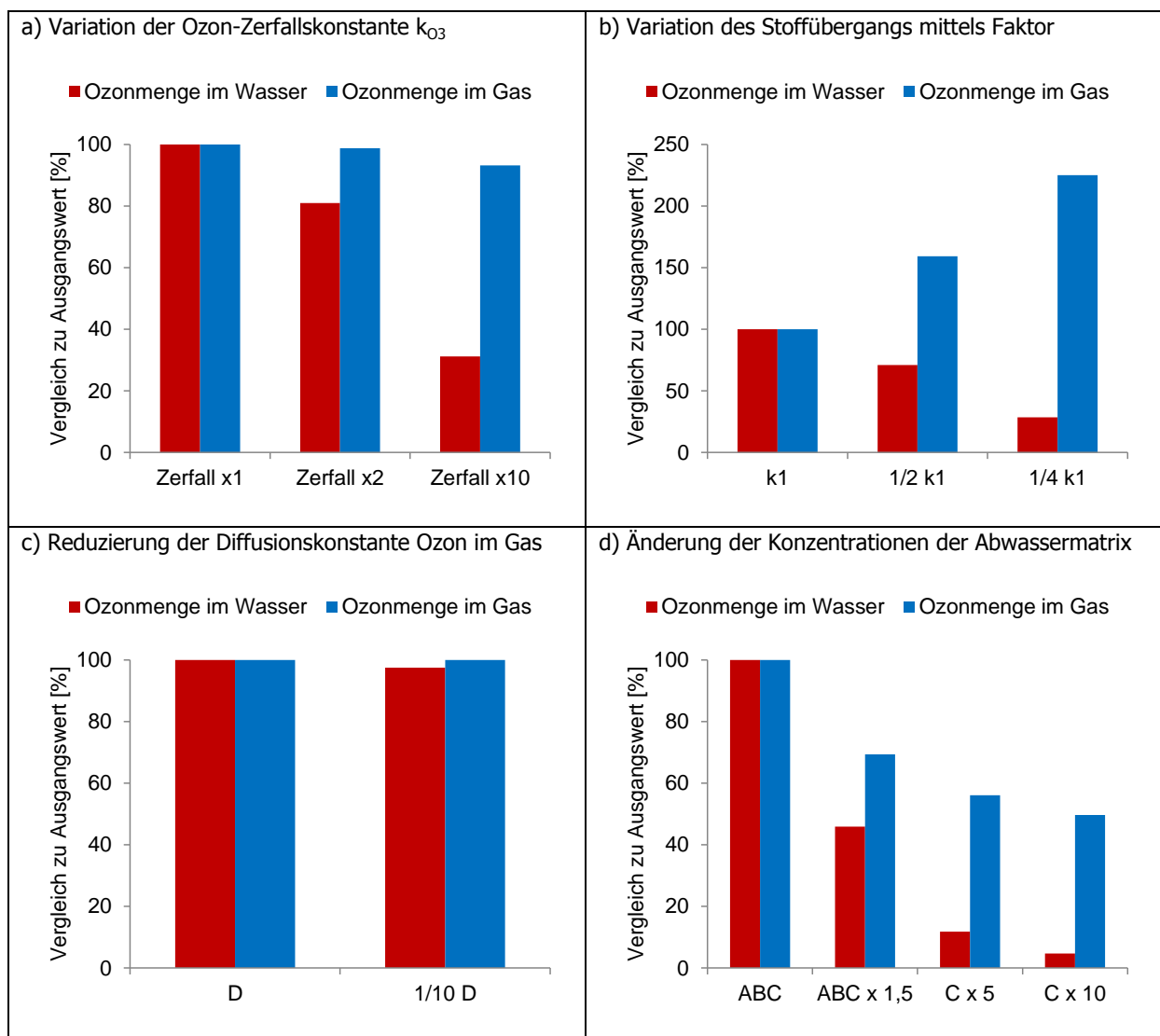


Abbildung 3.3: Sensitivitätsanalyse. Variation von verschiedenen Parametern bzw. Randbedingungen.

3.4.3 Ozonreaktor Bad Sassendorf – Vergleich mit Grünebaum (2011)

Das erarbeitete Simulationsmodell wird anhand realer (Mess-)Ergebnisse validiert. Als Grundlage dient dabei der Bericht von Grünebaum (2011). Dort sind zum einen Messergebnisse (Ozon und Spurenstoffe) und zum anderen Simulationsergebnisse dargestellt (siehe Abbildung 3.6 rechts).

Probleme

Zu Beginn der Untersuchung konnten die Ergebnisse nicht reproduziert werden; im Reaktor war deutlich zu viel Ozon in der Flüssigphase. Daher wurden verschiedene Tests (Anwendung des Zweifilmmodells, Variation von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten etc.) durchgeführt.

Nach umfangreicher Fehlersuche und Modelltest ergab eine analytische Nachrechnung der Ozonzehrungskurve aus Grünebaum (2011), dass der dort angegebene Kurvenverlauf nicht mit den dort angegebenen Startkonzentrationen der organischen Hintergrundmatrix übereinstimmt (vgl. Abbildung 3.4). Der Kurvenverlauf kann dann nachgebildet werden, wenn die zehnfache Startkonzentration des Stoffes C angenommen wird (vgl. Abbildung 3.5).

Simulationsergebnisse

Mit den korrigierten Werten der Abwassermatrix stimmen die Simulationsergebnisse in etwa mit denen aus Grünebaum (2011) überein (vgl. Abbildung 3.6). Abweichungen (z.B. im Strömungsbild) ergeben sich insbesondere aus der instationären Strömung im Reaktor. Weitere mögliche Abweichungen können sich aus unterschiedlicher räumlicher oder zeitlicher Diskretisierung ergeben.

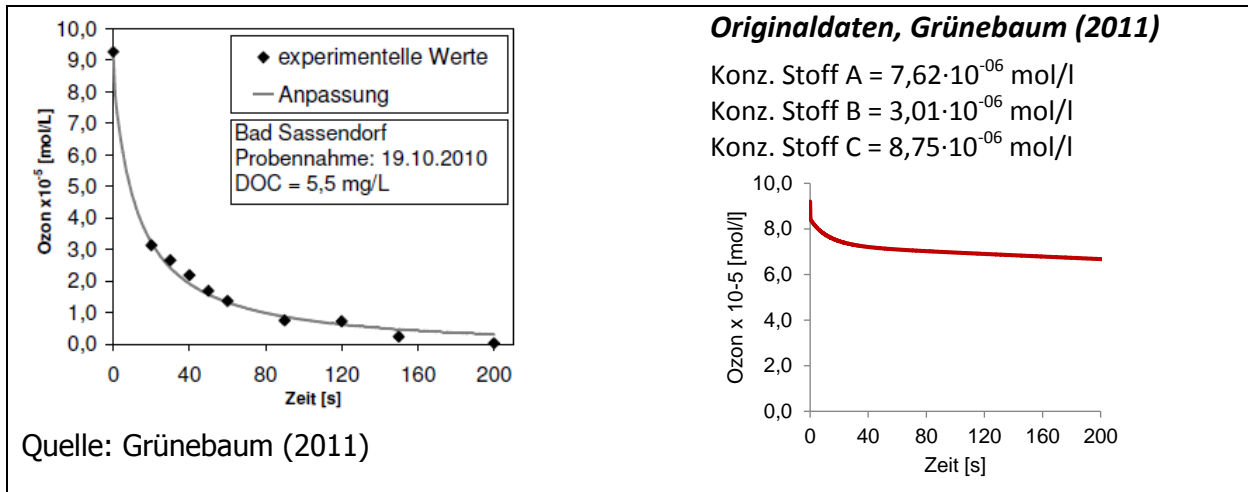


Abbildung 3.4: Abwassermatrix. Links: Abbaukurve Ozon im Experiment als Grundlage für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Stoffkonzentrationen der Abwassermatrix. Rechts: Die Ergebniskurve aus den Originaldaten.

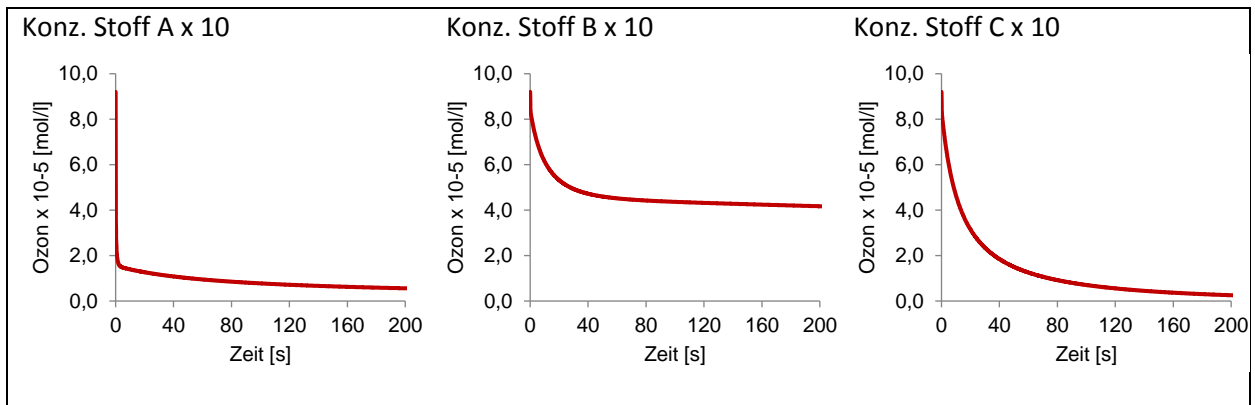


Abbildung 3.5: Ergebniskurven bei Veränderung der Stoffkonzentrationen der Stoffe A, B, und C der Abwassermatrix.

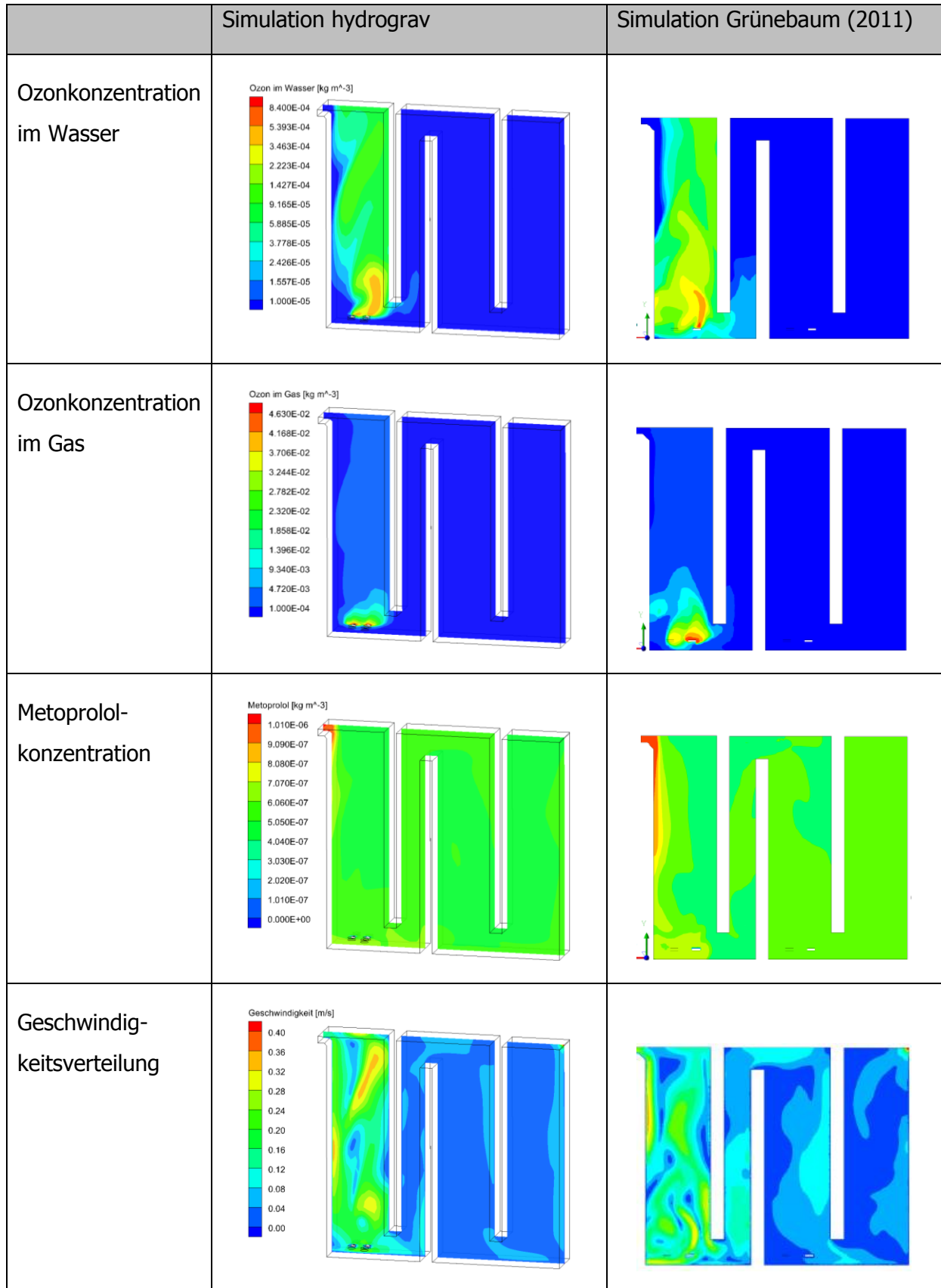


Abbildung 3.6: Vergleich der Simulationsergebnisse von hydrograv (links) und Grünebaum (2011) (Lastfall vom 04.11.2010).

4 Modellaufbau des Ozonreaktors der KA Rodenkirchen

4.1 Grundgeometrie

Es werden zwei Varianten der Grundgeometrie betrachtet, die sich wie folgt unterscheiden:

- GV1: Überfallkante 7,4 m über der Sohle (Abbildung 4.1)
- GV2: Überfallkante 5,4 m über der Sohle, zusätzlich Absenkung Zulaufrohr (Abbildung 4.2)

Es wird nur die Begasungskammer modelliert. Der Wasserspiegel bildet die obere Systemgrenze. Um den Absturz des Wassers aus der Rinne zu berücksichtigen, wird unter der Annahme eines vollkommenen Überfalls der Zulauf vereinfacht als schmaler Streifen auf dem Wasserspiegel abgebildet. Es wird außerdem das Zulaufrohr detailliert abgebildet, um mögliche Beeinflussungen auf die Strömung zu berücksichtigen.

Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen an die Auflösung des Rechengitters wird das Gesamtmodell durch drei Teilmodelle aufgebaut (Zulaufbereich inkl. Zulaufrohr, Hauptmodell, Gaseintragsbereich). Daher sind in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 scheinbare Trennwände zu sehen.

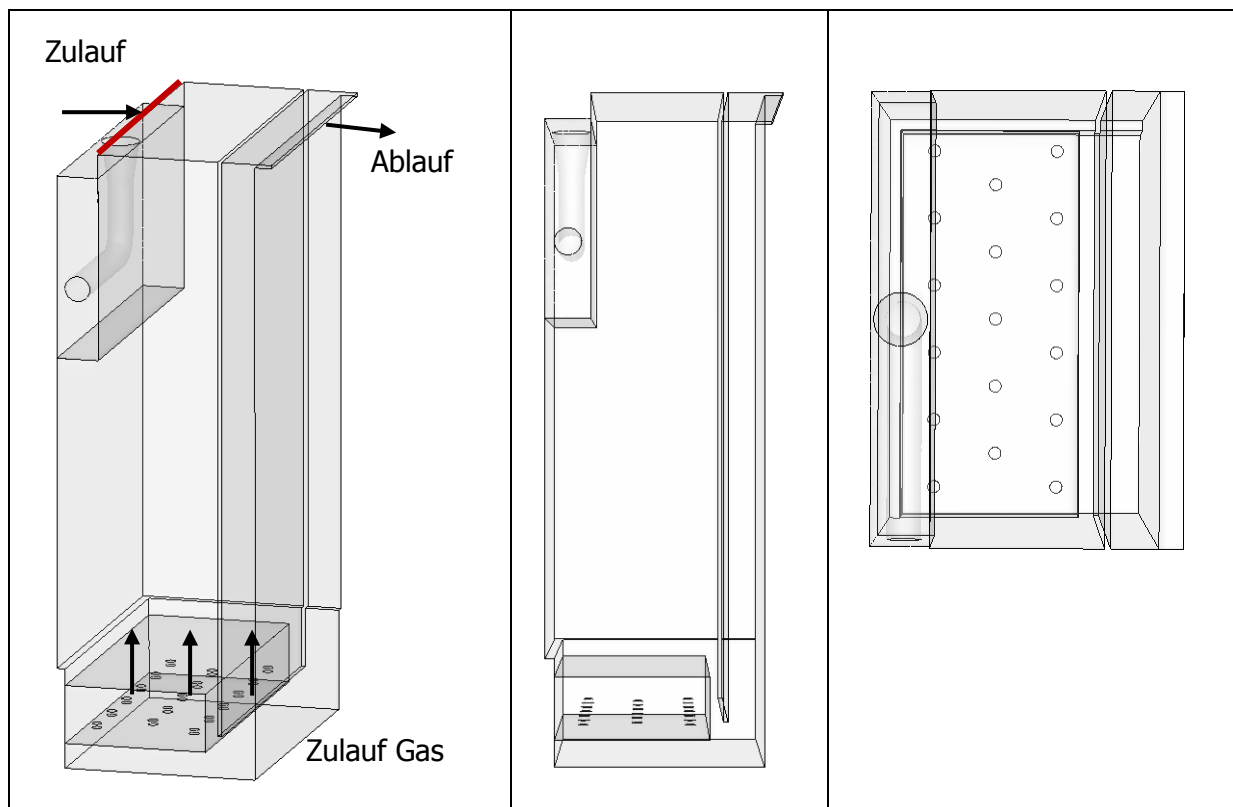


Abbildung 4.1: Geometrie Grundvariante GV1. Links: 3D-Ansicht mit Zu- und Abläufen. Mitte: Seitenansicht. Rechts: Draufsicht.

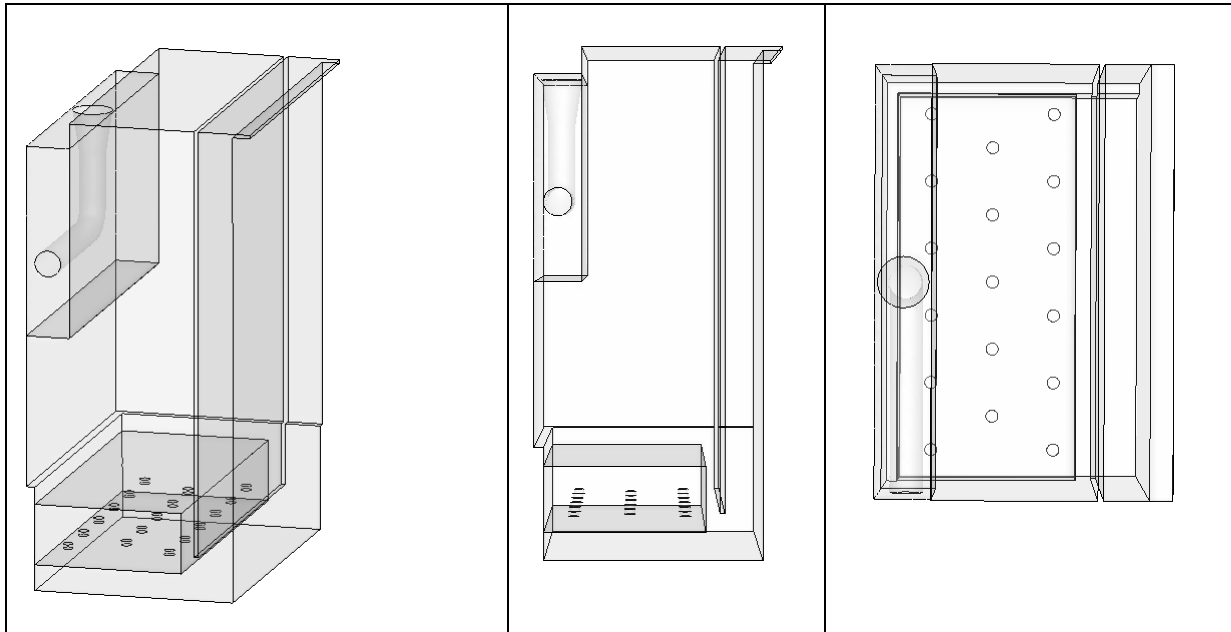


Abbildung 4.2: Geometrie Grundvariante GV2. Links: 3D-Ansicht. Mitte: Seitenansicht. Rechts: Draufsicht.

4.2 Geometrievarianten

Abbildung 4.4 gibt eine Übersicht über verschiedene Varianten zur Untersuchung des Einflusses der Geometrie auf die Leistungsfähigkeit des Reaktors. Als Basis dient die Grundvariante GV1.

In Variante V1 werden horizontale Bleche angeordnet, mit dem Ziel, die Strömung einzuzengen und den Strömungsweg zu verlängern.

Die horizontalen Lamellen in Variante V2 zwingen die Strömung, sich aufzuteilen und möglichst gleichmäßig verteilt nach oben und nach unten zu strömen. Gleiches gilt auch für das Gas. Es wird angenommen, dass sich dadurch die Kontaktzeit zwischen Gas und Wasser erhöht.

Die an den Wänden angeordneten Leitbleche in Variante V3 sollen ein Anlegen der Strömung an die Wand und somit Kurzschlussströmungen verhindern. Die Tauchwand zwingt die Strömung dabei nach unten.

Variante V4 ist eine Weiterentwicklung von Variante V2 mit Tauchwand. Dabei beginnen die horizontalen Lamellen direkt an den Wänden.

Die vertikalen Leitwände in Variante V5 sollen die Kontaktzeit zwischen Aufwärts- und Abwärtsströmung erhöhen. Dabei werden die Diffusorreihen separiert, so dass drei Ozonkammern entstehen.

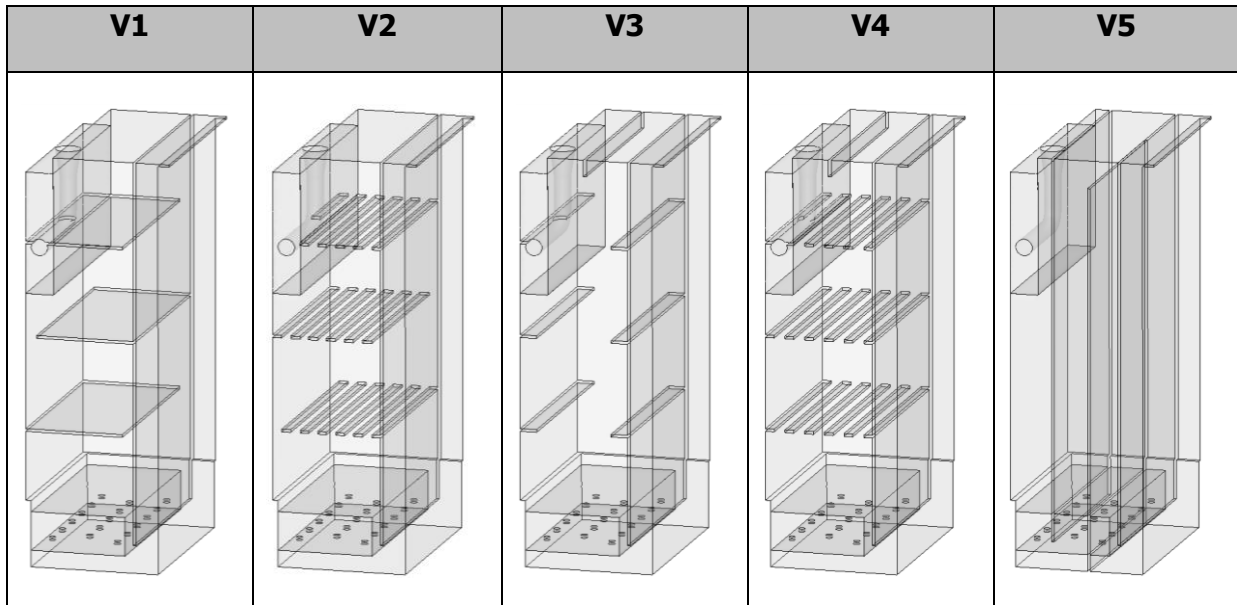


Abbildung 4.3: Geometrie Optimierungsvarianten. 3D-Ansicht.

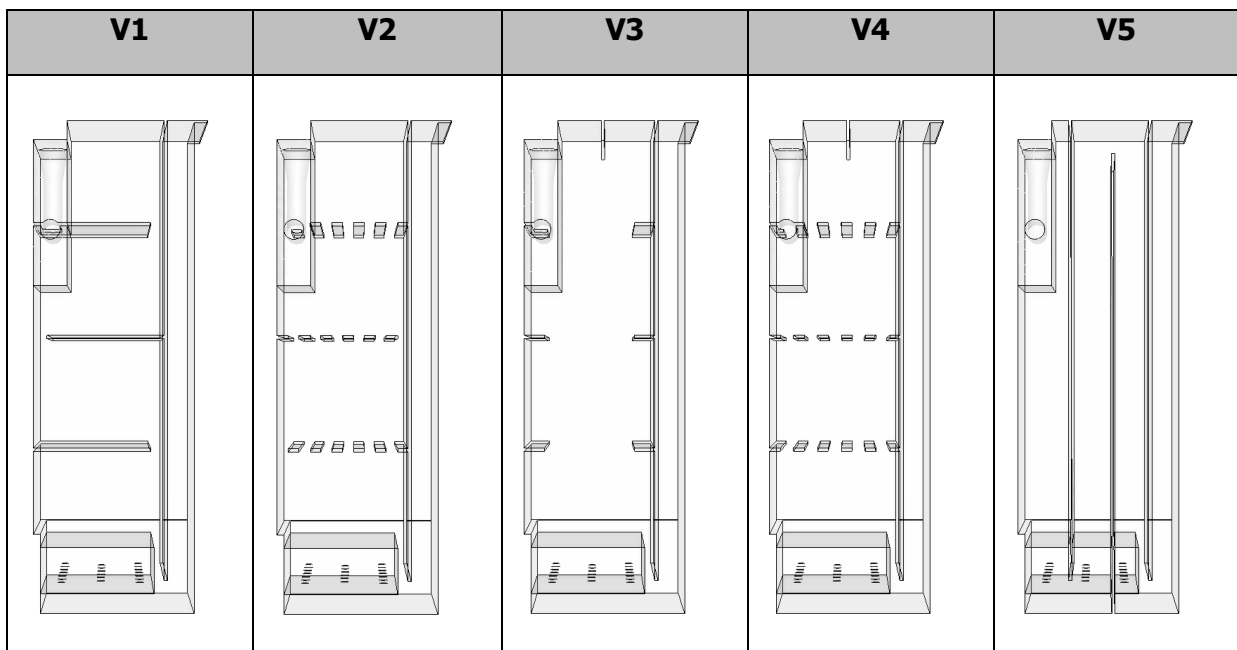


Abbildung 4.4: Geometrie Optimierungsvarianten. Seitenansicht.

4.3 Randbedingungen

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die in den Simulationen verwendeten Randbedingungen. Bezüglich der Wahl der applizierten Ozonmenge wurde zunächst irrtümlich die angegebene Ozonkonzentration auf die Gasmenge statt auf die Wassermenge bezogen (siehe rot markierte Zeilen in Tabelle 4.1). Dadurch ergeben sich zu geringe Ozonmengen im Wasser. Dieser Fehler wurde jedoch identifiziert und relevante Simulationen noch einmal wiederholt. Beim Vergleich zeigte sich jedoch, dass eine niedrige Ozonkonzentration, wie sie in den erst falschen Daten vorlag, besser als zu hohe Konzentrationen geeignet ist, Auswirkungen der Geometrievariationen zu bewerten.

Die Untersuchung der Grundvarianten erfolgt bei hydraulischer Niedriglast (NL) und hydraulischer Hochlast (HL). Da eine höhere hydraulische Belastung kritischer bzgl. der Funktion des Ozonreaktors gesehen wird, erfolgen die anschließenden Optimierungssimulationen bei hydraulischer Hochlast. Nach erfolgter Optimierung werden die Vorzugsvarianten außerdem bei hydraulischer Niedriglast nachgewiesen.

Tabelle 4.1: Randbedingungen für die Simulationen.*geschätzter Mittelwert aus Temperaturganglinie.

| Parameter | Einheit | Design | NL | HL |
|----------------------------|-------------------------|--------|------|-------|
| Zulauf Wasser | m ³ /h | 130 | 50,4 | 209 |
| Zulauf Gas | Nm ³ /h | 6,59 | 1,70 | 23,86 |
| Ozonkonzentration, richtig | g/m ³ Wasser | 7,5 | 5 | 10 |
| Ozonzugabe | g/m ³ Gas | 137 | 81 | 137 |
| Ozonkonzentration, falsch | g/m ³ Gas | 7,5 | 5 | 10 |
| Ozonzugabe | g/m ³ Wasser | 0,4 | 0,2 | 1,2 |
| Temperatur Abwasser* | °C | 17 | 17 | 17 |
| Temperatur Gas | °C | 22 | 22 | 22 |

4.4 Stoffkennwerte

Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht über die verwendeten Stoffkennwerte.

Tabelle 4.2: Stoffkennwerte für die Simulationen.

| Parameter | Einheit | Wert |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Ozon | | |
| Halbwertszeit in Wasser | min | 20 |
| Molare Masse | g/mol | 48,0 |
| Diffusionskonstante in Gas | m ² /s | 1,00 · 10 ⁻⁵ |
| Diffusionskonstante in Wasser | m ² /s | 1,74 · 10 ⁻⁹ |
| Löslichkeit in Wasser (bei 20 °C) | mg/l | 570 |
| Henry-Konstante k_H | mol/(l·atm) | 0,012 |
| Sauerstoff (17 °C) | | |
| Dichte | kg/m ³ | 1,3455 |
| dynamische Viskosität | Pa·s | 20,2 · 10 ⁻⁶ |
| Wasser (17 °C) | | |
| Dichte | kg/m ³ | 998,7765 |
| dynamische Viskosität | Pa·s | 0,0010798 |
| Spurenstoffe | | |
| Molare Masse Diclofenac | g/mol | 296,15 |
| Molare Masse Metoprolol | g/mol | 267,36 |

4.5 Reaktionsverhalten der Abwassermatrix

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die organische Hintergrundmatrix der KA Rodenkirchen werden vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen bestimmt.

In einem ersten Schritt werden Reaktionskonstanten erster Ordnung k_{obs} für drei fiktive Stoffe der organischen Hintergrundmatrix bestimmt (vgl. Abschnitt 2.2.4). Es werden zwei Ozondosen in wässriger Phase bei $DOC_0 = 16,1$ mg/l und pH = 7,8 bis 8,0 von 5 mg_{O3}/l und 10 mg_{O3}/l appliziert. Den jeweiligen Verlauf der Ozonzehrung zeigt Abbildung 4.5. Die dazu ermittelten Reaktionskonstanten sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

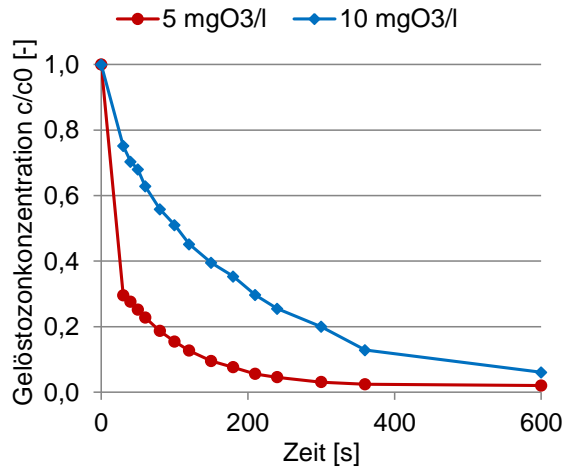


Abbildung 4.5: Verlauf der Ozonkonzentration in wässriger Phase für die KA Rodenkirchen.

Tabelle 4.3: Experimentell bestimmte Reaktionskonstanten erster Ordnung k_{obs} für die KA Rodenkirchen für zwei applizierte Ozondosen.

| Stoff | k_{obs} [s^{-1}] für 5 mg _{O3} /l | k_{obs} [s^{-1}] für 10 mg _{O3} /l |
|-------|---|--|
| A | 0,3312 | 0,1836 |
| B | 0,0552 | 0,0306 |
| C | 0,0092 | 0,0051 |

In einem zweiten Schritt werden die Reaktionskonstanten erster Ordnung in Reaktionskonstanten zweiter Ordnung überführt. Bei einer molaren Masse von Ozon von $M_{O_3} = 48$ g/mol ergibt sich bei einer Ozonkonzentration $c_{O_3} = 5$ mg/l eine molare Ozonkonzentration von $c_{O_3} = 1,04 \cdot 10^{-4}$ mol/l bzw. bei einer Konzentration von $c_{O_3} = 10$ mg/l eine molare Ozonkonzentration von $c_{O_3} = 2,08 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Tabelle 4.4: Experimentell bestimmte Reaktionskonstanten zweiter Ordnung k für die KA Rodenkirchen für zwei verschiedene applizierte Ozondosen.

| Stoff | k_{i,O_3} [$M^{-1}s^{-1}$] für 5 mg _{O3} /l | k_{i,O_3} [$M^{-1}s^{-1}$] für 10 mg _{O3} /l | $k_{i,DOC}$ [$M^{-1}s^{-1}$] Grünebaum (2011) |
|-------|---|--|--|
| A | 3.180 | 881 | 6.156 |
| B | 530 | 147 | 1.371 |
| C | 88 | 24 | 849 |

Im nächsten Schritt wird für jeden fiktiven Stoff i eine Konzentration c_i bestimmt (vgl. Abschnitt 2.2.4). Für dieses Optimierungsproblem wird als Zielfunktion die Minimierung des mittleren Quadratischen Fehlers der simulierten zur gemessenen Ozonzehrungskurve verwendet. Als Lösungsalgorithmus wird der in Excel 2010 implementierte GRG-Solver für nicht-

lineare Probleme verwendet. Tabelle 4.5 zeigt die ermittelten Startkonzentrationen c_i . Die Anpassungsgüte ist in Abbildung 2.1 grafisch dargestellt.

Tabelle 4.5: Konzentrationen c_i der fiktiven Stoffe i der organischen Hintergrundmatrix für die KA Rodenkirchen für zwei verschiedene applizierte Ozondosen.

| Stoff i | c_i [mol/l] für 5 mg _{O3} /l | c_i [mol/l] für 10 mg _{O3} /l | c_i [mol/l] Grünebaum (2011) |
|-----------|--|---|-----------------------------------|
| A | $3,22 \cdot 10^{-5}$ | $7,50 \cdot 10^{-5}$ | $7,62 \cdot 10^{-6}$ |
| B | $6,54 \cdot 10^{-5}$ | $6,82 \cdot 10^{-6}$ | $3,01 \cdot 10^{-6}$ |
| C | $1,90 \cdot 10^{-5}$ | $2,41 \cdot 10^{-4}$ | $8,75 \cdot 10^{-5}$ |

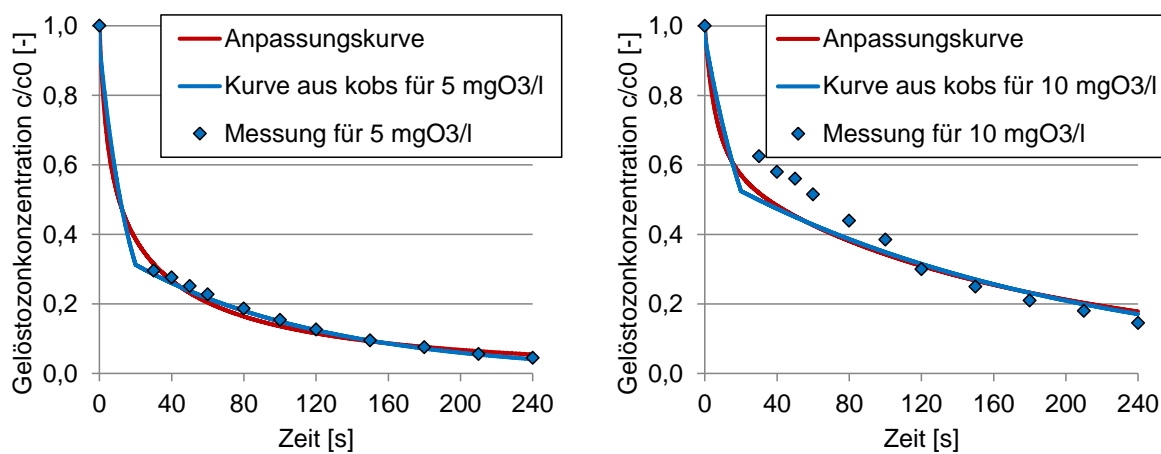


Abbildung 4.6: Vergleich der gemessenen und simulierten Ozonzehrungskurve für zwei Ozondosen. Links: $c_{O_3} = 5$ mg/l. Rechts: $c_{O_3} = 10$ mg/l.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der hier betrachteten Spurenstoffe basieren auf Literaturwerten und sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

4.6 Vorgehensweise

Tabelle 4.6 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Varianten. Für eine praktikable Durchführung werden die Simulationen zur Reaktionskinetik und zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens mittels Tracer getrennt durchgeführt.

Für einen konservativen Nachweis werden zunächst die Reaktionsparameter der organischen Hintergrundmatrix auf Basis der applizierten Ozonmenge von 5 mg/l verwendet.

Tabelle 4.6: Übersicht über die Varianten zur Untersuchung des Ozonreaktors Rodenkirchen.

| Simulation | Variante | Kurzbeschreibung |
|------------|----------|--|
| 1 | GV1 | Grundvariante GV1, Hochlast, Hydraulik + Tracer |
| 2 | GV1 | Grundvariante GV1, Niedriglast, Hydraulik + Tracer |
| 3 | GV1 | Grundvariante GV1, Hochlast, Reaktionskinetik |
| 4 | GV1 | Grundvariante GV1, Niedriglast, Reaktionskinetik |
| 5 | GV2 | Grundvariante GV2, Hochlast, Hydraulik + Tracer |
| 6 | GV2 | Grundvariante GV2, Niedriglast, Hydraulik + Tracer |
| 7 | GV2 | Grundvariante GV2, Hochlast, Reaktionskinetik |
| 8 | GV2 | Grundvariante GV2, Niedriglast, Reaktionskinetik |
| 9 | V1 | Variante V1, Hochlast, Hydraulik + Tracer |
| 10 | V1 | Variante V1, Hochlast, Reaktionskinetik |
| 11 | V2 | Variante V2, Hochlast, Hydraulik + Tracer |
| 12 | V2 | Variante V2, Hochlast, Reaktionskinetik |
| 13 | V3 | Variante V3, Hochlast, Hydraulik + Tracer |
| 14 | V3 | Variante V3, Hochlast, Reaktionskinetik |
| 15 | V4 | Variante V4, Hochlast, Hydraulik + Tracer |
| 16 | V4 | Variante V4, Hochlast, Reaktionskinetik |
| 17 | V4 | Variante V4, Niedriglast, Hydraulik + Tracer |
| 18 | V4 | Variante V4, Niedriglast, Reaktionskinetik |
| 19 | V5 | Variante V5, Hochlast, Hydraulik + Tracer |
| 20 | V5 | Variante V5, Hochlast, Reaktionskinetik |

5 Simulationsergebnisse

5.1 Hydraulische Analyse

Grundvarianten

Die **allgemeine Strömungssituation** für beide Varianten ist in Abbildung 5.1 bis Abbildung 5.5 dargestellt.

Abbildung 5.3 bis Abbildung 5.5 zeigen die Vertikalgeschwindigkeit mit Geschwindigkeitsvektoren auf einer vertikalen Ebene und verdeutlichen insbesondere die Bereiche mit Auf- und Abwärtsströmungen.

Durch die Begasung entstehen zusätzliche Aufwärtsströmungen. Aus Gründen der Kontinuität muss ausgleichend eine entsprechende Menge Fluid (zusätzlich zum eigentlichen Hauptvolumenstrom) wieder nach unten strömen. Aufgrund der flächenhaften Begasung bildet sich jedoch kein stabiles Strömungsfeld aus. Das Strömungsbild ändert sich stark über die Zeit und kann daher auch als instationär bezeichnet werden (siehe Abbildung 5.3).

Der Aufwärtsvolumenstrom strömt insbesondere für die hydraulische Hochlast teilweise in Zulaufnähe (unterhalb des Zulaufrohres) und teilweise direkt an der Leitwand nach oben. Dabei scheint der Abwärts- und der Aufwärtsvolumenstrom „gebündelt“ teilweise aneinander vorbei zu strömen. Dies verdeutlicht auch die Verteilung des Gases (vgl. Abbildung 5.13). Dieser Strömungscharakter könnte die Effizienz des Reaktors durch ungenügende Kontaktflächen und Kontaktzeiten zwischen ozonreichem Aufwärtsvolumenstrom und schadstoffreichem Abwärtsvolumenstrom beeinträchtigen. Auffällig direkt an der Leitwand ist in beiden Varianten ein durchgängiger Bereich mit Abwärtsgeschwindigkeiten von mehr als 10 cm/s. Dies deutet auf Kurzschlussströmungen vom Zulauf an dieser Leitwand entlang zum Ablauf. Dieser Effekt ist sowohl bei Hoch- als auch bei Niedriglast, jedoch hier mit geringeren Geschwindigkeiten, zu beobachten.

Bei Niedriglast ist die Verteilung der Strömung zeitlich relativ stabil und weist geringe Geschwindigkeiten auf (weniger als 5 cm/s in 90 % des Reaktors, siehe Abbildung 5.6). Eine gute Durchmischung des Reaktors, insbesondere die Vermischung der Aufwärts- und Abwärtsvolumenströme, ist hier nicht gegeben (siehe Abbildung 5.5).

Die Ergebnisse der **Analyse des Verweilzeitverhaltens** sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Sowohl bei hydraulischer Hoch- als auch bei Niedriglast unterscheiden sich die beiden Grundvarianten kaum voneinander.

Die theoretische Verweilzeit beträgt bei Variante GV1 19 min und bei Variante GV2 aufgrund des geringeren Volumens 13 min.

Die ausgewerteten Kennzahlen der Tracersimulationen in Tabelle 5.1 zeigen, dass bei hydraulischer Hochlast bei Variante GV1 nach 43 % (nach 8,1 min) und bei Variante GV2 nach 47 % (nach 6,3 min) der theoretischen Verweilzeit 10 % der Masse des Tracers den Ablauf erreichen. Bei hydraulischer Niedriglast erreicht bei Variante GV1 nach 34 % (nach 6,5 min) und bei Variante GV2 nach 35 % (nach 4,6 min) der theoretischen Verweilzeit 10 % der Masse des Tracers den Ablauf.

Die ähnlich hohen normierten Werte beider Varianten zeigen, dass sich ähnliche Durchströmungscharaktere ergeben. Die Werte der hydraulischen Niedriglast deuten auf Kurzschlussströmungen hin. Dies wird insbesondere durch die relativ stabile Abwärtsströmung an der Leitwand verursacht (vgl. Abbildung 5.3 bis Abbildung 5.5). Diese ist bei hydraulischer Niedriglast stabiler ausgeprägt. Als zufriedenstellend wird eine theoretische Verweilzeit von mindestens 30 % angesehen, besser sind 50 %.

Das 90 %-Perzentil der Tracermasse T_{90} liegt in einem noch akzeptablen Bereich bzgl. einer Pfropfenströmung. Das bedeutet, dass sich kaum Stagnationszonen mit hohen Verweilzeiten ausbilden. Denn die theoretische Verweildauer, bis zu der 90 % der Tracermasse den Ablauf erreichen, liegt für beide Varianten zwischen 2,08 und 2,21. Werte kleiner 1,5 werden allgemein als gut angesehen.

Aufgrund der geringen Werte von T_{10} und hohen Werte von T_{90} ergibt sich eine relativ große Streuung des Tracers, zu erkennen an den hohen MDI-Werten. Der Charakter der Strömung entspricht daher eher einer Volldurchmischung als einer Pfropfenströmung, vor allem bei hydraulischer Niedriglast. Dies bestätigen auch die geringen Kaskadenzahlen von 1,8 bei hydraulischer Niedriglast und 1,5 für Variante GV1 bzw. nur 1,2 für Variante GV2 bei hydraulischer Niedriglast.

Geometrievarianten

Im Folgenden werden die fünf Geometrievarianten (siehe Abbildung 4.4) nach hydraulischen Gesichtspunkten bewertet. Das Ziel ist zunächst, das Verweilzeitverhalten im Reaktor hinsichtlich einer Pfropfenströmung zu verbessern, mit der Annahme, damit einen effizienteren Stoffabbau zu ermöglichen. Als Hauptlastfall wird die hydraulische Hochlast betrachtet.

Die Auswertung der hydraulischen Kennzahlen auf Basis der Tracersimulationen in Tabelle 5.1 zeigt, dass sich in allen Varianten eine Verbesserung hinsichtlich einer Pfropfenströmung ergibt.

Am besten schneiden dabei die Variante V1 und V5 ab. Diese sind beide durch eine starke „Kammerung“ gekennzeichnet.

Bei Variante V1 entstehen zwischen den horizontalen Trennwänden deutliche Strömungswalzen (Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12). Im untersten Abschnitt weist diese Variante jedoch eine nach unten gerichtete Kurzschlussströmung entlang der vertikalen Trennwand auf. Dadurch gelangt der Hauptteil des Zulaufvolumenstromes nicht in den Diffusorbereich, wodurch der Stoffabbau beeinträchtigt werden könnte. Des Weiteren zeigt sich eine ungünstig Gasverteilung, da das Gas ausschließlich an den Wänden entlang strömt (Abbildung 5.13).

Die Variante V5 mit vertikalen Trennwänden lässt zunächst keine für den Stoffabbau nachteiligen Effekte erkennen.

Die anderen Varianten V2 bis V4 mit horizontalen Lamellen erhöhen die Turbulenz im Reaktor ohne den Effekt der „Kammerung“ aufzuweisen. Die Volumenströme werden durch die Lamellen stärker aufgeteilt, was insbesondere an der Gasverteilung zu erkennen ist (Abbildung 5.13). Der Einbau der Tauchwand verteilt die Strömung mittig im oberen Bereich und fördert gleichzeitig eine Gleichverteilung des Gases. Diese Varianten weisen ein leicht verbessertes Verweilzeitverhalten auf als die Grundvariante, unterscheiden sich jedoch untereinander nur gering.

Die Variante V4 wird zusätzlich anhand der hydraulischen Niedriglast überprüft. Im Vergleich zur Grundvariante V1 verbessert sich die hydraulische Situation hinsichtlich einer Pfropfenströmung nur geringfügig.

Tabelle 5.1: Verweilzeitbetrachtung. Bewertung verschiedener Kennzahlen. Grün = gut. Gelb = akzeptabel. Rot = unzureichend.

| Lastfall | t_{\min} [s] | T_{10} [-] | T_{90} [-] | MDI [-] | n [-] |
|-----------------------------|----------------|--------------|--------------|---------|-------|
| GV1 HL | 260 | 0,43 | 2,17 | 5,02 | 1,8 |
| GV2 HL | 200 | 0,47 | 2,21 | 4,74 | 1,8 |
| GV1 NL | 720 | 0,34 | 2,08 | 6,14 | 1,5 |
| GV2 NL | 700 | 0,35 | 2,10 | 6,08 | 1,2 |
| V1 HL | 120 | 0,60 | 1,73 | 2,89 | 6,5 |
| V2 HL | 270 | 0,52 | 1,96 | 3,80 | 2,4 |
| V3 HL | 308 | 0,51 | 1,97 | 3,87 | 2,1 |
| V4 HL | 295 | 0,50 | 1,99 | 3,95 | 2,0 |
| V5 HL | 241 | 0,62 | 1,71 | 2,75 | 5,0 |
| V4 NL | 1.000 | 0,40 | 1,93 | 4,82 | 1,7 |
| Ziel einer Pfropfenströmung | | > 0,5 | < 1,5 | < 2,00 | > 3,0 |

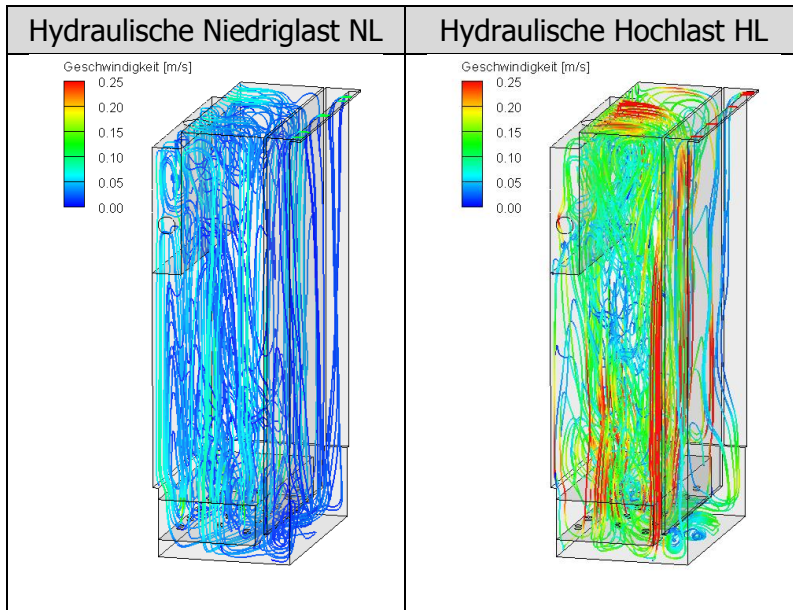


Abbildung 5.1: Grundvariante GV1. Strömungsbahnen mit aufgeprägten Geschwindigkeiten. Links: hydraulische Niedriglast. Rechts: hydraulische Hochlast.

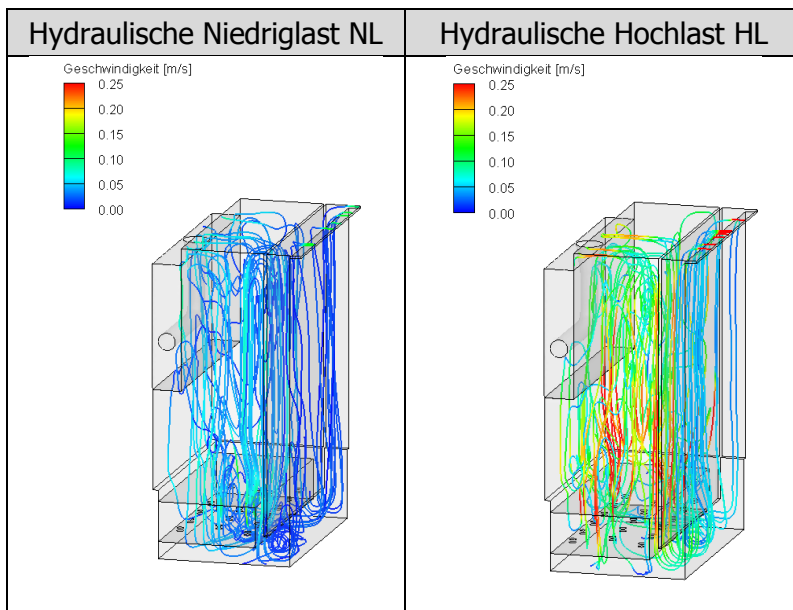


Abbildung 5.2: Grundvariante GV2. Strömungsbahnen mit aufgeprägten Geschwindigkeiten. Links: hydraulische Niedriglast. Rechts: hydraulische Hochlast.

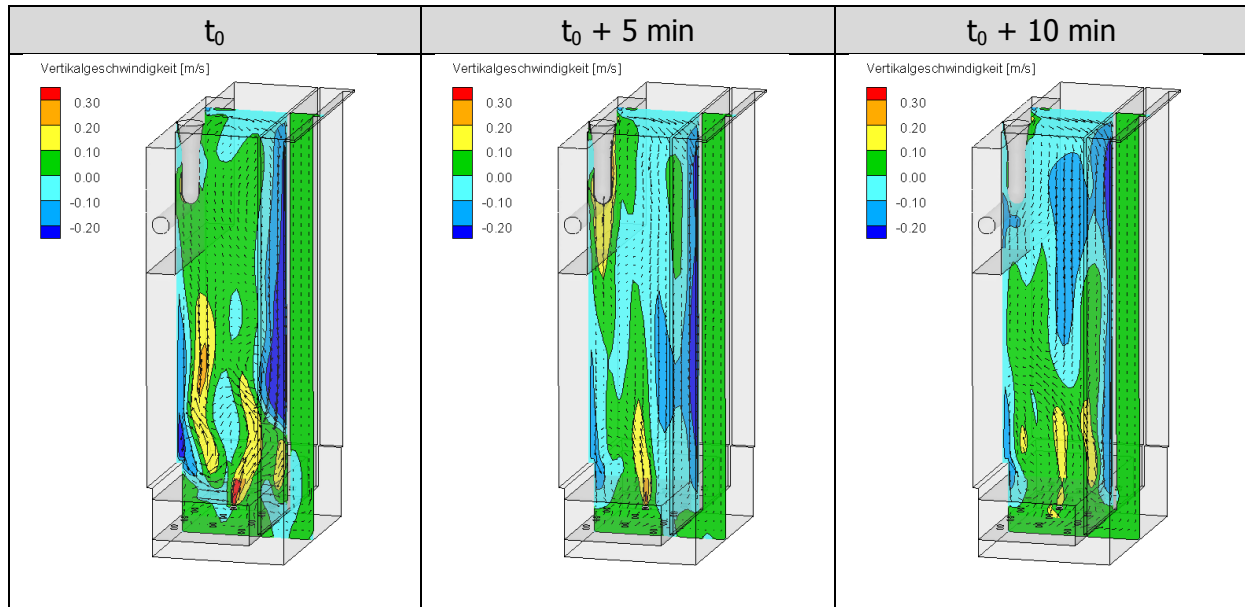


Abbildung 5.3: Grundvariante GV1 bei hydraulischer Hochlast HL. Verteilung der Vertikalgeschwindigkeit mit Geschwindigkeitsvektoren auf einer vertikalen Ebene in Reaktormitte. Darstellung von drei verschiedenen Zeitpunkten.

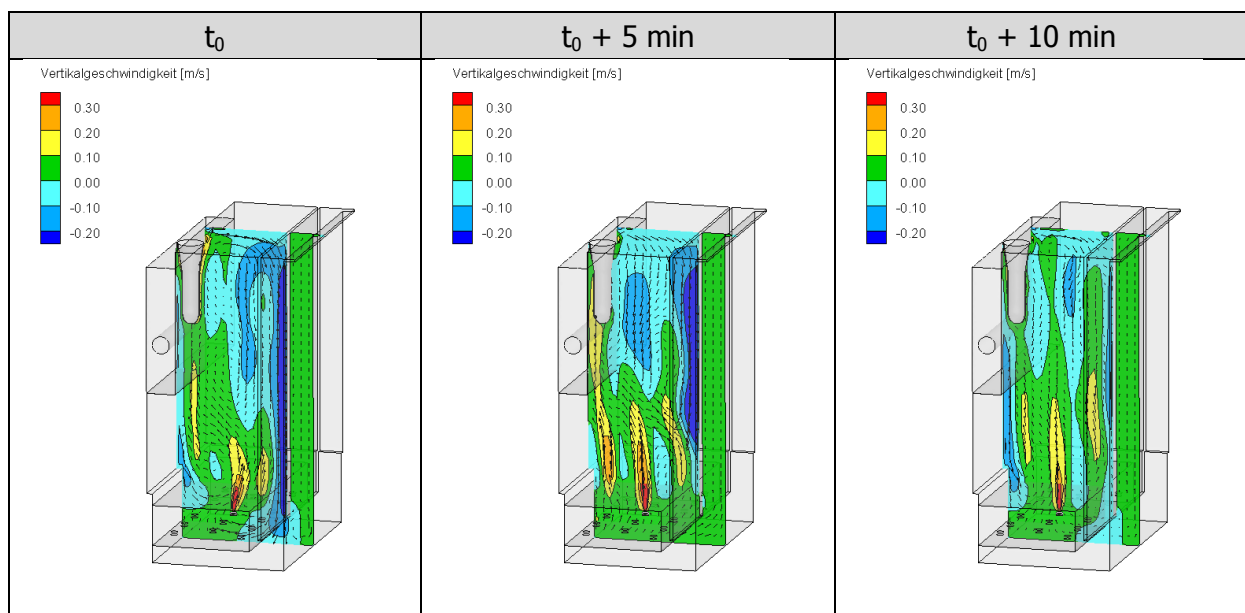


Abbildung 5.4: Grundvariante GV2 bei hydraulischer Hochlast HL. Verteilung der Vertikalgeschwindigkeit mit Geschwindigkeitsvektoren auf einer vertikalen Ebene in Reaktormitte. Darstellung von drei verschiedenen Zeitpunkten.

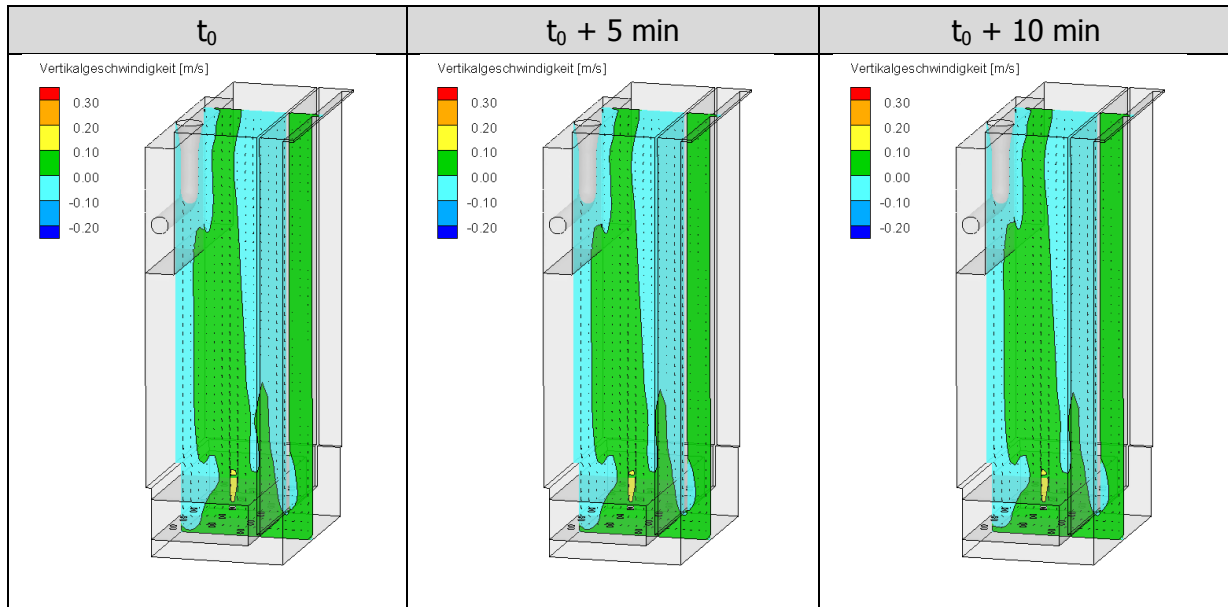


Abbildung 5.5: Grundvariante GV1 bei hydraulischer Niedriglast NL. Verteilung der Vertikalgeschwindigkeit mit Geschwindigkeitsvektoren auf einer vertikalen Ebene in Reaktormitte. Darstellung von drei verschiedenen Zeitpunkten.

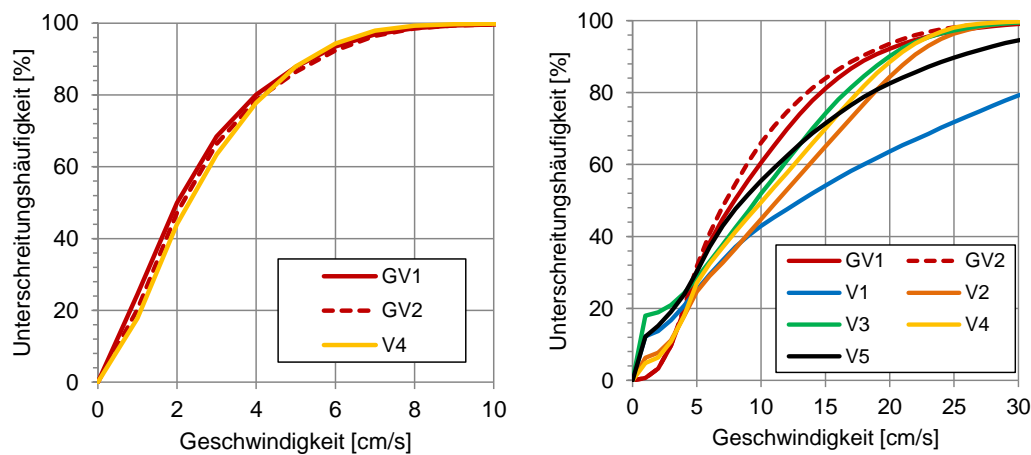


Abbildung 5.6: Unterschreitungshäufigkeit der Geschwindigkeiten. Variantenvergleich bei Niedriglast (links) und bei Hochlast (rechts).

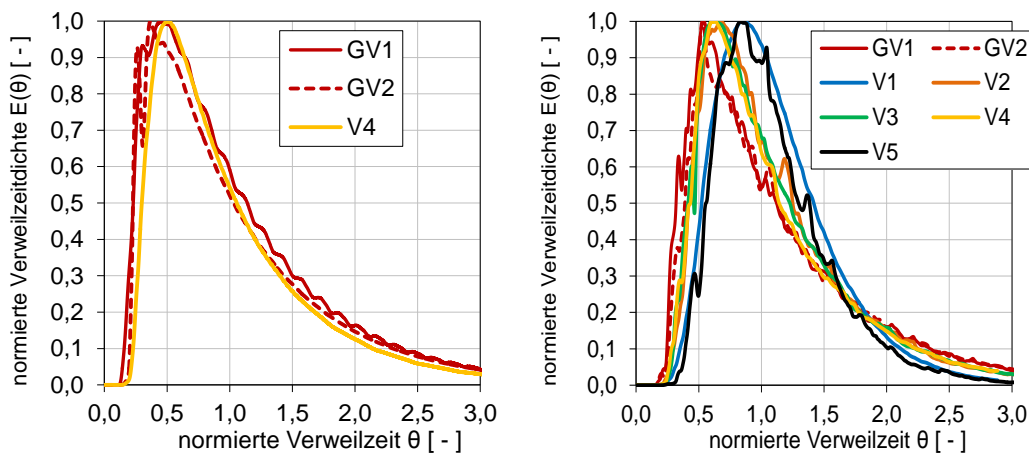


Abbildung 5.7: Verweilzeitverhalten, Dichtefunktion. Variantenvergleich bei Niedriglast (links) und bei Hochlast (rechts).

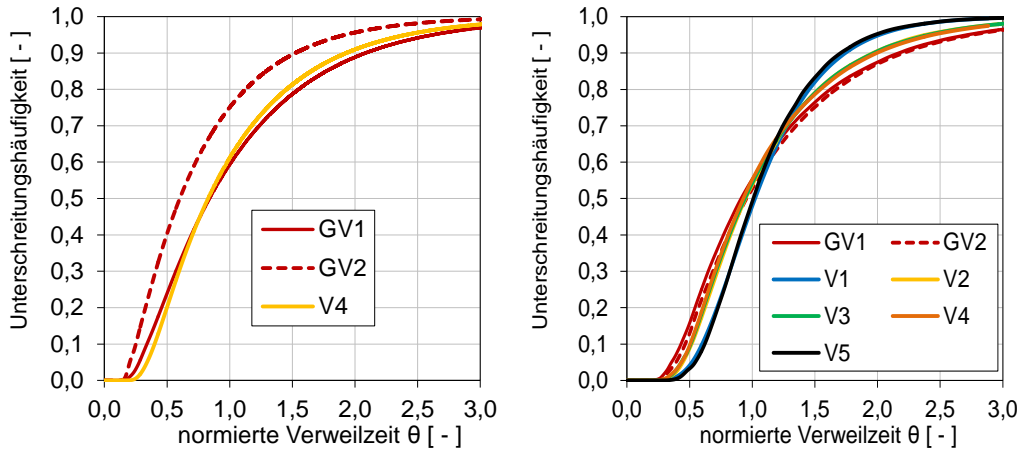


Abbildung 5.8: Verweilzeitverhalten, Unterschreitungshäufigkeit. Variantenvergleich bei Niedriglast (links) und bei Hochlast (rechts).

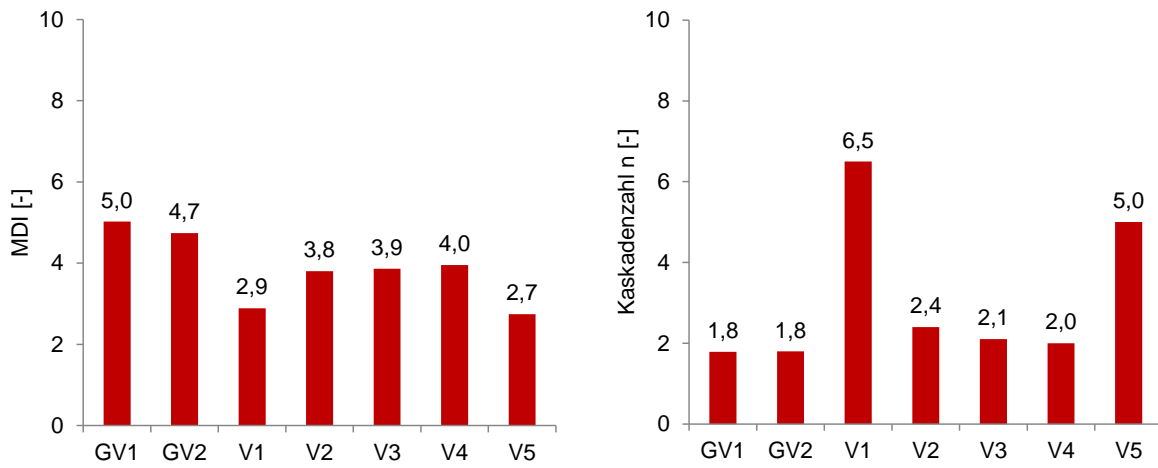


Abbildung 5.9: Variantenvergleich bei hydraulischer Hochlast. Verweilzeitverhalten. Links: MDI. Rechts: Kaskadenzahl n.

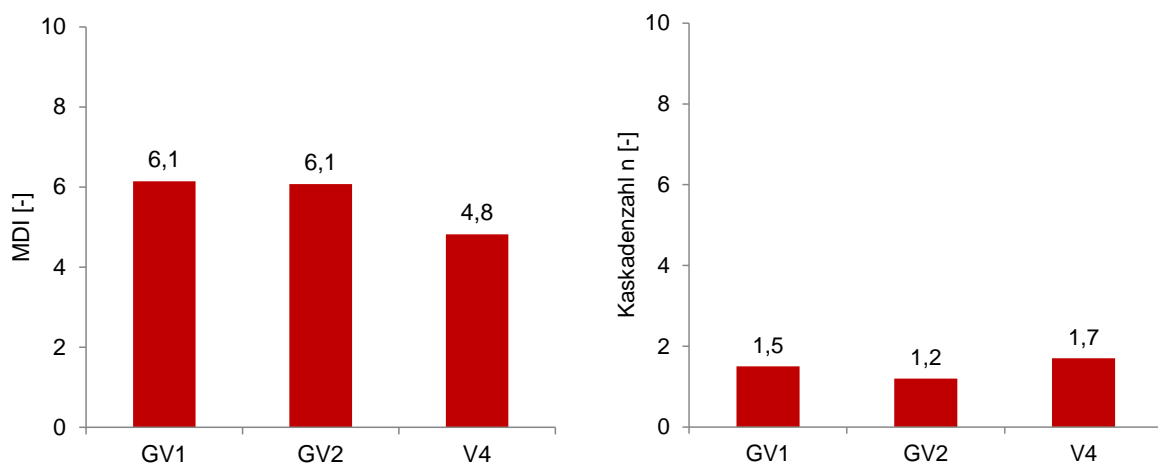


Abbildung 5.10: Variantenvergleich bei hydraulischer Niedriglast. Verweilzeitverhalten. Links: MDI. Rechts: Kaskadenzahl n.

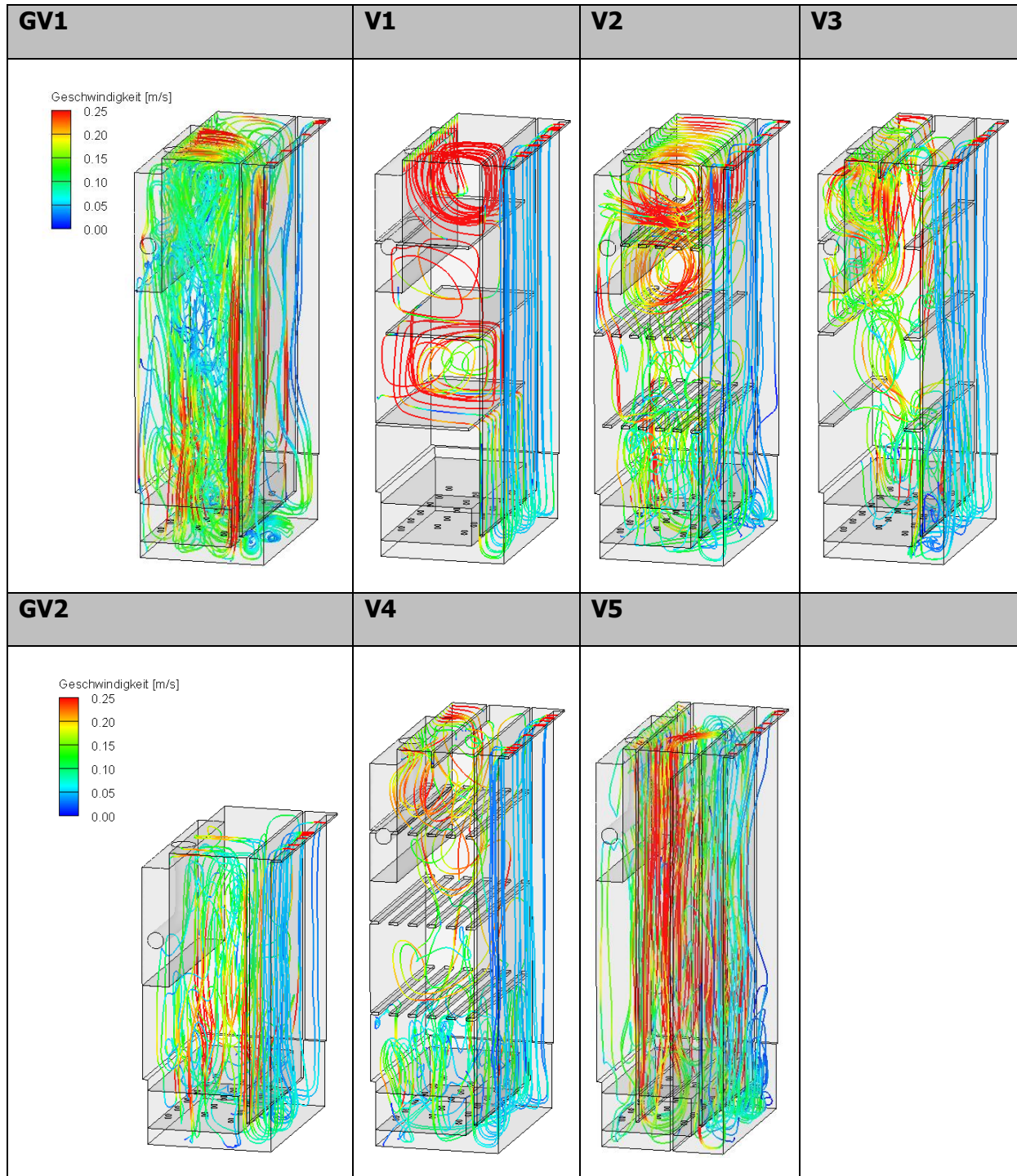


Abbildung 5.11: Variantenvergleich. Strömungsbahnen mit aufgeprägten Geschwindigkeiten. Hochlast.

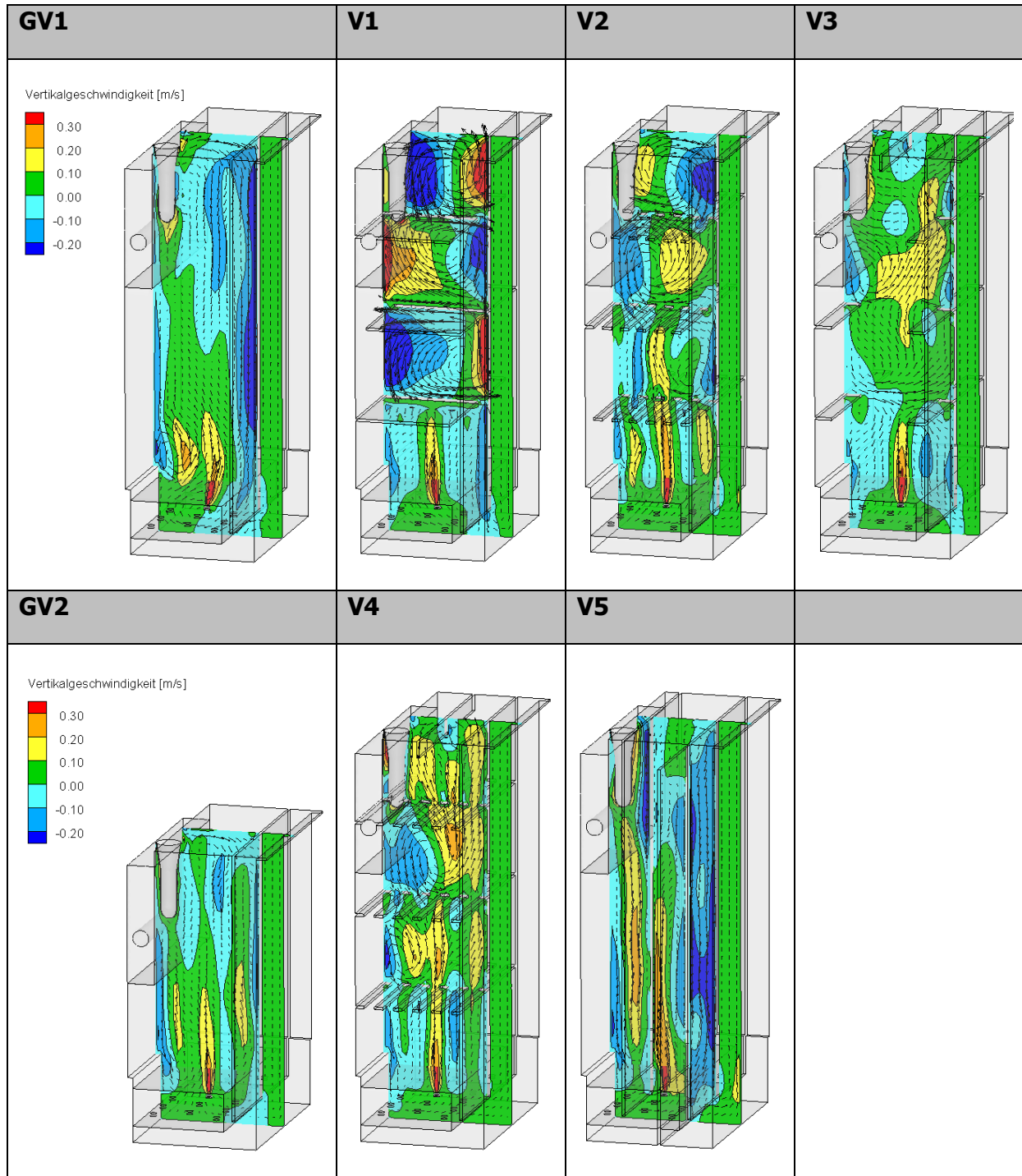


Abbildung 5.12: Variantenvergleich. Verteilung der Vertikalgeschwindigkeit mit Geschwindigkeitsvektoren auf einer vertikalen Ebene in Reaktormitte. Momentaufnahme. Hochlast.

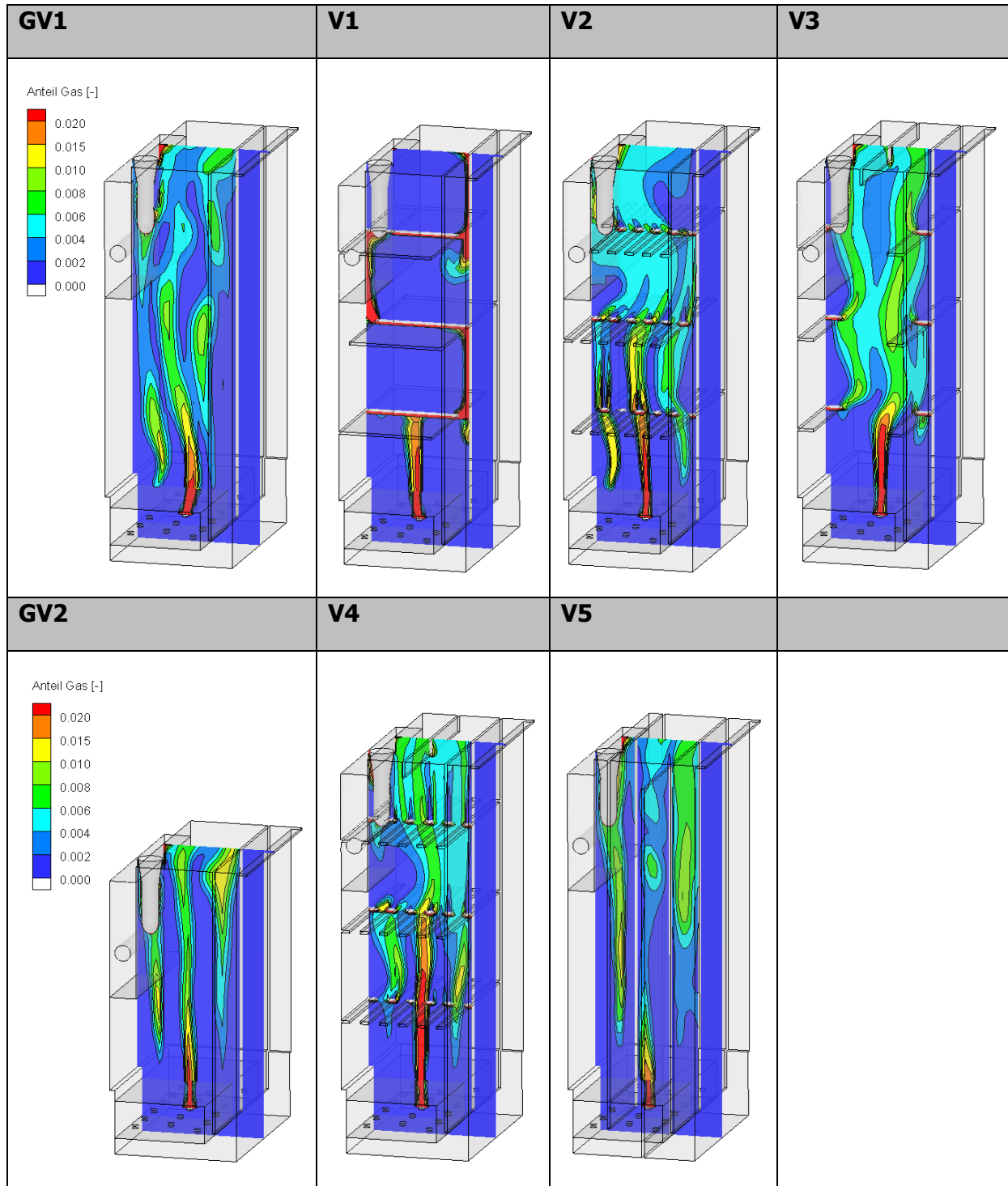


Abbildung 5.13: Variantenvergleich. Verteilung der Gasphase auf einer vertikalen Ebene in Reaktormitte. Momentaufnahme. Hochlast. Hinweis: Skaleneinteilung nicht gleichabständig.

5.2 Ergebnisse der Reaktionskinetik auf Basis der Parameter aus Grünebaum (2011)

Hinweis: Für den in diesem Abschnitt dargestellten Teil der Untersuchung werden die Stoffeigenschaften der Abwassermatrix mit den Daten aus Grünebaum (2011) für den Ozonreaktor Bad Sassendorf implementiert (Tabelle 2.3). Die zugeführte Ozonmenge ist geringer, als für die Anlage vorgesehen ist (vgl. Abschnitt 4.3).

Die zugehörigen Konturplots sind in Abschnitt 8 zu finden.

Abbildung 5.14 zeigt die Abbauraten von den Stoffen Metoprolol und Diclofenac. Letzteres wird in allen Varianten nahezu vollständig abgebaut. Daher ist für Vergleichszwecke Metoprolol besser geeignet.

Die Abbaurate wird durch die geometrischen Varianten nur gering beeinflusst. Die höchste Abbaurate ergibt sich mit der Variante V5, die eine um 4,5 % höhere Abbaurate als die der Grundvariante GV1 aufweist. Ein weiterer Vorteil dieser Variante ist eine geringere Schwankungsbreite. Die Variante V5 weist jedoch die höchsten Konzentrationen von Ozon im Abgas und im Ablauf auf (Abbildung 5.15). Allerdings ist hier zu bemerken, dass die Werte aller Varianten als sehr gering zu bewerten sind.

Variante V1 führt zu einer geringeren Abbaurate. Als Hauptursache ist dabei die räumliche Trennung zwischen ozonreichem Wasser und verschmutztem Wasser durch die horizontalen Trennbleche zu trennen.

Die Varianten V2 bis V4 weisen ähnliche Ergebnisse auf.

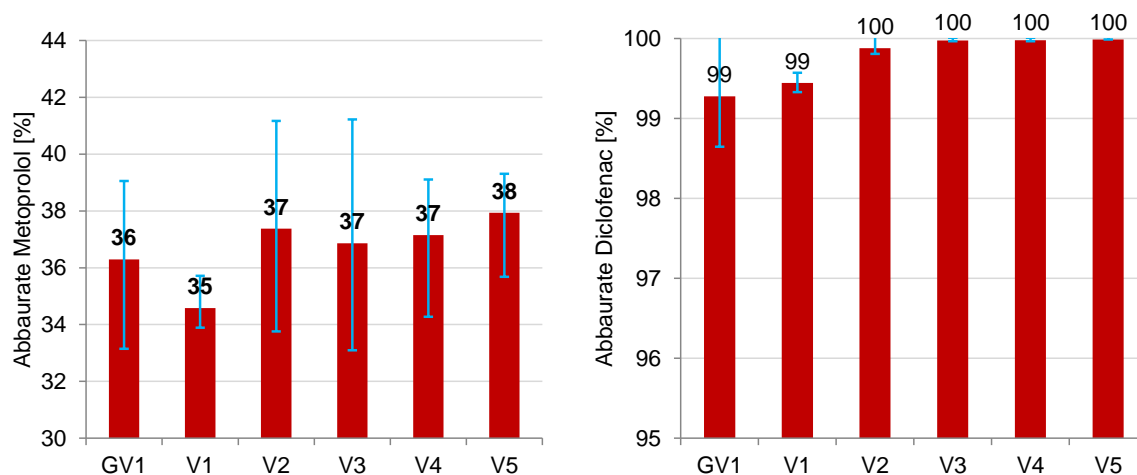


Abbildung 5.14: Zeitlich gemittelte Abbaurate mit Schwankungsbreite zwischen Minimum und Maximum von Metoprolol (links) und Diclofenac (rechts). Hochlast.

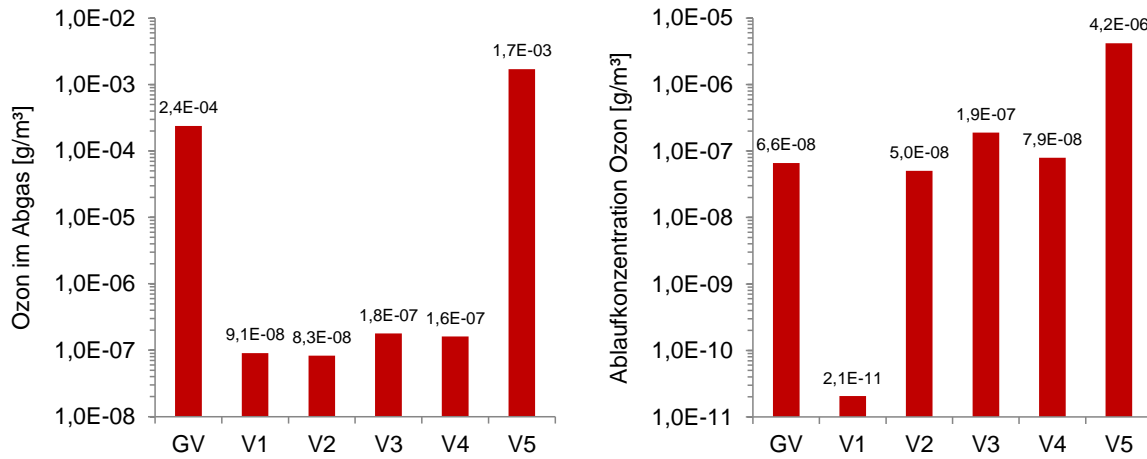


Abbildung 5.15: Vergleich Ozonkonzentration bei hydraulischer Hochlast. Links: Ozon im Abgas. Rechts: Ozon im Ablauf.

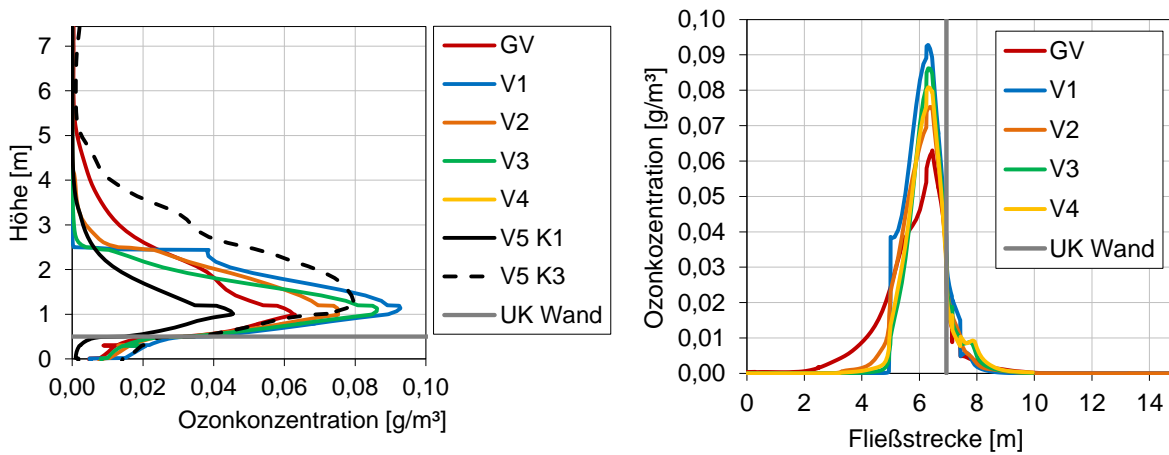


Abbildung 5.16: Variantenvergleich. Links: Ozonkonzentration über der Behälterhöhe. Rechts: Ozonkonzentration entlang der Fließstrecke. Hochlast.

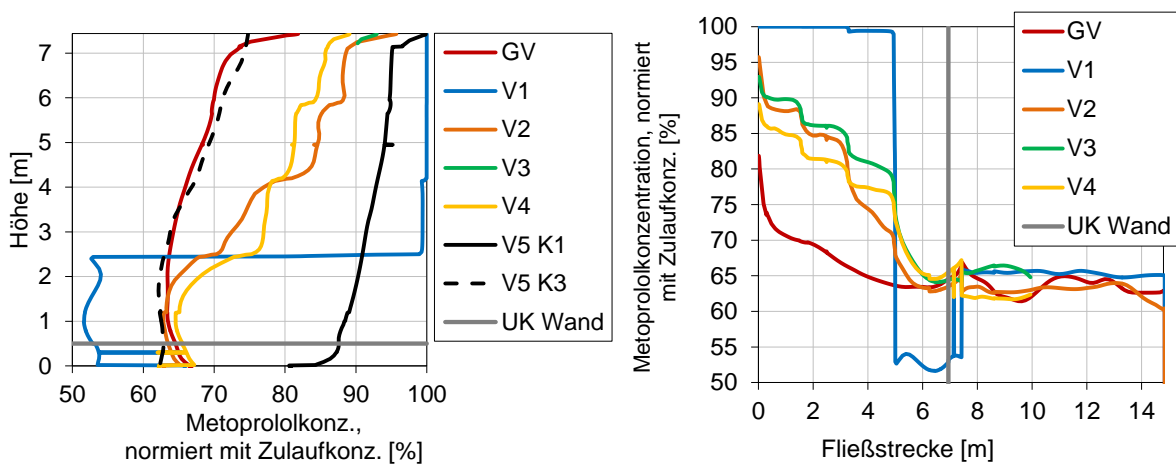


Abbildung 5.17: Variantenvergleich. Links: Metropolkonzentration über der Behälterhöhe (mit Zulaufkonzentration normiert). Rechts: Metropolkonzentration entlang der Fließstrecke. Hochlast.

5.3 Ergebnisse der Reaktionskinetik auf Basis experimenteller Bestimmungen der RWTH Aachen

5.3.1 Vergleich verschiedener Bestimmungsmethoden der Reaktionskonstanten k_{i,O_3} und $k_{i,DOC}$

Wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, können die Reaktionskonstanten zweiter Ordnung für die Abwassermatrix auf das Ozon (k_{i,O_3}) oder auf den gelösten organisch gebundenen Kohlenstoff DOC ($k_{i,DOC}$) bezogen werden. Um mit beiden Methoden dieselbe Ozonzehrungskurve nachbilden zu können, werden entsprechend auch die Startkonzentrationen c_i der Abwassermatrix angepasst. Tabelle 5.2 zeigt die ermittelten Werte der einzelnen Parameter.

Tabelle 5.2: Experimentell bestimmte Reaktionskonstanten zweiter Ordnung k_{i,O_3} und $k_{i,DOC}$ für die KA Rodenkirchen für applizierte Ozondosen von 5 g/m^3 .

| Stoff | $k_{i,O_3} [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$ für $5 \text{ g}_{O_3}/\text{m}^3$ | $c_{i,O_3} [\text{mol/l}]$ | $k_{i,DOC} [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$ für $5 \text{ g}_{O_3}/\text{m}^3$ | $c_{i,DOC} [\text{mol/l}]$ |
|-------|--|----------------------------|--|----------------------------|
| A | 3.180 | $3,22 \cdot 10^{-5}$ | 6.210 | $7,84 \cdot 10^{-6}$ |
| B | 530 | $6,54 \cdot 10^{-5}$ | 1.035 | $6,59 \cdot 10^{-5}$ |
| C | 88 | $1,90 \cdot 10^{-5}$ | 173 | $4,48 \cdot 10^{-5}$ |

Im Folgenden werden beide Methoden anhand von Simulationen bei hydraulischer Hochlast mit einer applizierten Ozondosis von 6 g/m^3 überprüft.

Simulationsergebnisse:

Die Abbaurate von Metoprolol (Abbildung 5.18 links) und die Ablaufkonzentration von Ozon (Abbildung 5.18 rechts) sind nahezu identisch.

Der deutlichste Unterschied zeigt sich in der maximalen Konzentration von Metoprolol. Diese ist für die Methode mit den Reaktionsparametern bezogen auf Ozon etwa doppelt so groß wie für die Methode mit den Reaktionsparametern bezogen auf die Abwassermatrix (Abbildung 5.19 links).

Die Abweichungen bewegen sich im Rahmen der Modellgenauigkeit bzw. kommen durch zeitliche Schwankungen der Strömung zustande. Daher sind beide Bestimmungsmethoden als gleichwertig zu betrachten.

Im Simulationsmodell wird jeder der Stoffe A, B und C als eigene Phase implementiert, die parallel in Interaktion mit Ozon treten.

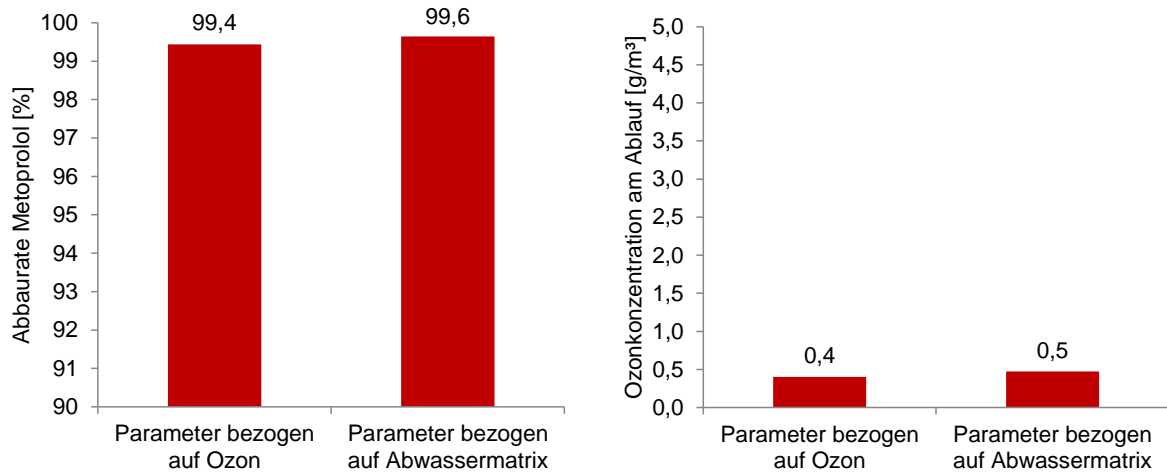


Abbildung 5.18: Vergleich von Methoden zur Ermittlung der Reaktionsparameter. Zeitlich gemittelte Abbaurrate von Metoprolol (links) und Ozonkonzentration am Ablauf (rechts).

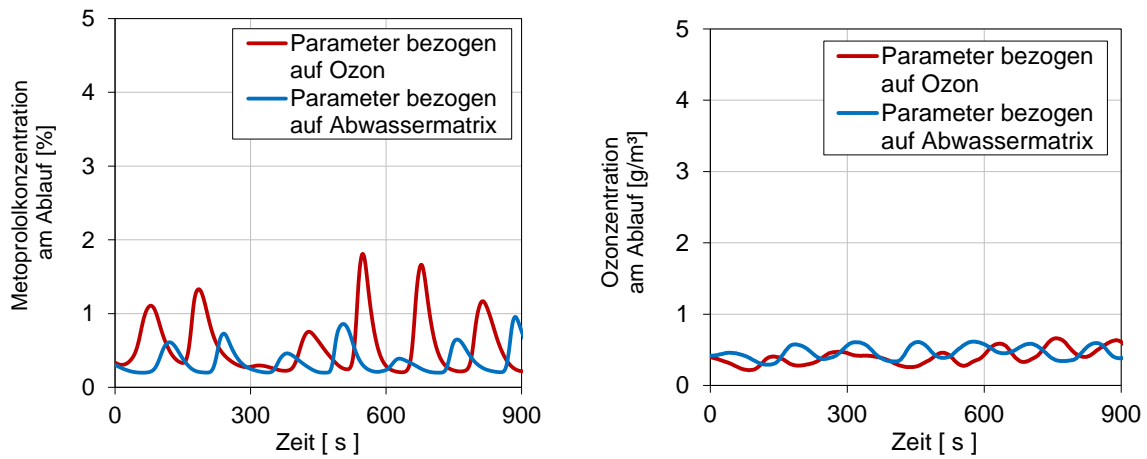


Abbildung 5.19: Vergleich von Methoden zur Ermittlung der Reaktionsparameter. Zeitlicher Verlauf der Metoprololkonzentration (links) und der Ozonkonzentration (rechts) am Ablauf.

5.3.2 Variation der Reaktionsparameter der Abwassermatrix

Die experimentelle Bestimmung der Ozonzehrungskurven von der RWTH Aachen fand für applizierte Ozonkonzentrationen von 5 g/m³ und 10 g/m³ statt. Beide Ausgangskonzentrationen führen zu unterschiedlichen Reaktionsparametern der Abwassermatrix.

Grundsätzlich gilt, dass sich mit steigender Ozondosis geringer werdende Reaktionsraten (c/c_0) ergeben (Nöthe 2009). Daher ergeben sich für eine Ozondosis von 10 g/m³ geringere Werte der Reaktionskonstanten k_{i,O_3} und gleichzeitig höhere Werte der Startkonzentrationen c_{i,O_3} (Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Experimentell bestimmte Reaktionskonstanten zweiter Ordnung k_{i,O_3} und Startkonzentrationen c_{i,O_3} für jeweils zwei unterschiedliche Ozondosen von 5 g_{O₃}/m³ und 10 g_{O₃}/m³.

| | 5 g _{O₃} /m ³ | | 10 g _{O₃} /m ³ | |
|-------|--|----------------------|--|----------------------|
| Stoff | k_{i,O_3} [M ⁻¹ s ⁻¹] | c_{i,O_3} [mol/l] | k_{i,O_3} [M ⁻¹ s ⁻¹] | c_{i,O_3} [mol/l] |
| A | 3.180 | $3,22 \cdot 10^{-5}$ | 881 | $7,50 \cdot 10^{-5}$ |
| B | 530 | $6,54 \cdot 10^{-5}$ | 147 | $6,82 \cdot 10^{-5}$ |
| C | 88 | $1,90 \cdot 10^{-5}$ | 24 | $2,41 \cdot 10^{-4}$ |

Im Folgenden werden die Auswirkungen dieser unterschiedlichen Parameter zur Beschreibung des Stoffabbaus der Abwassermatrix auf die Metoprolol- und Ozonkonzentration untersucht. Zusätzlich zu den Werten aus Tabelle 5.3 werden die Werte aus Grünebaum (2011) für Bad Sassendorf angewendet. Die Zulaufkonzentration von Ozon beträgt 10 g/m³.

Ergebnisse

Die Ergebnisse mit dem Parametersatz für 5 g/m³ und für Bad Sassendorf (Grünebaum 2011) unterscheiden sich nur gering (Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21). Die Ursache ist, dass beide Parametersätze in etwa dieselbe Ozonzehrungskurve abbilden.

Mit dem Parametersatz auf Basis einer applizierten Ozondosis von 10 g/m³ wird deutlich weniger Ozon gezehrt, dafür jedoch 13 % mehr Metoprolol als bei 5 g/m³ abgebaut. Daher ist der Parametersatz auf Basis einer Ozondosis von 5 g/m³ als konservativer bzgl. des Abbaus zu bewerten und wird aus diesem Grund für den weiteren Verlauf dieser Untersuchung verwendet.

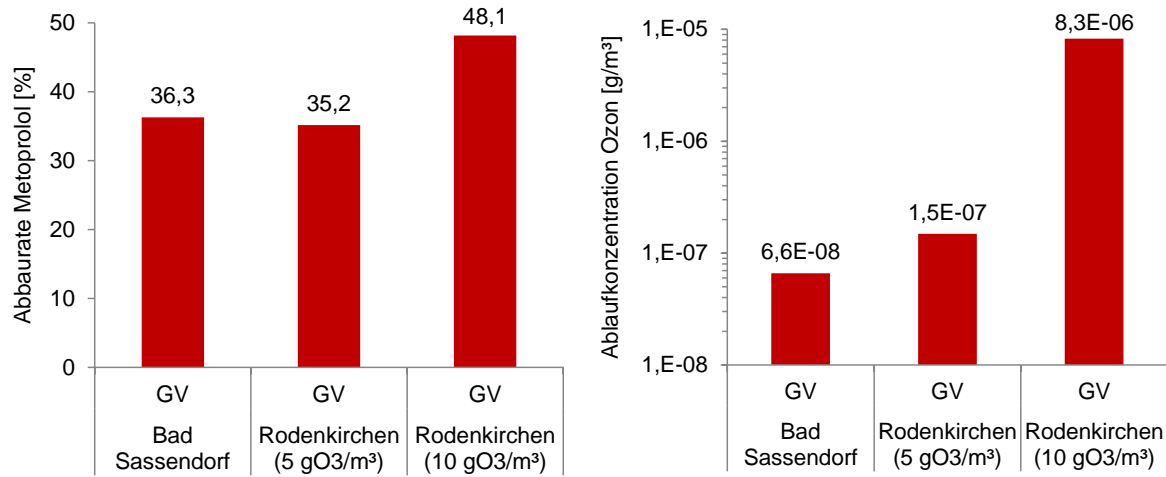


Abbildung 5.20: Variation Reaktionsparameter Abwassermatrix. Zeitlicher Verlauf der Konzentration von Metoprolol (links) und von Ozon am Ablauf (rechts).

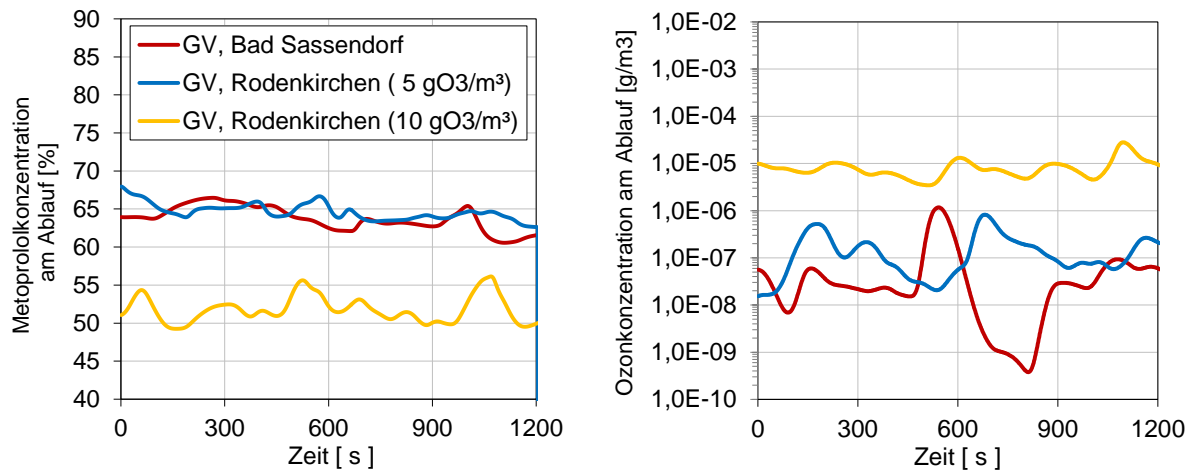


Abbildung 5.21: Variation Reaktionsparameter Abwassermatrix. Zeitlicher Verlauf der Konzentration von Metoprolol (links) und von Ozon am Ablauf (rechts).

5.3.3 Variation der Ozonzulaufkonzentration

Beschreibung

In den nachfolgenden Simulationen werden die vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die organische Hintergrundmatrix der KA Rodenkirchen verwendet (vgl. Abschnitt 4.3).

Es werden unterschiedliche auf den Zulaufstrom des Abwassers bezogene Ozonzulaufkonzentrationen untersucht. Zielgrößen sind

- der maximale Spurenstoffabbau und
- möglichst geringe Restkonzentrationen von Ozon im Ablauf.

Als Grenzwert für die Ozonkonzentration wird in Abstimmung mit dem zuständigen Ingenieurbüro ein Wert von $0,1 \text{ g/m}^3$ festgelegt. Untersucht werden Ozonkonzentrationen von 2, 4, 6 und 10 g/m^3 .

Ergebnisse

Mit einer Ozonkonzentration von 10 g/m^3 wird Metoprolol vollständig und mit einer Ozonkonzentration von 6 g/m^3 mit 99 % fast vollständig abgebaut. Bei Reduzierung der applizierten Ozonmenge auf 4 g/m^3 reduziert sich die Abbaurate auf ca. 89 %.

Die Ozonablaufkonzentrationen für Ozonzulaufkonzentrationen von 6 g/m^3 und 10 g/m^3 liegen (insbesondere für 10 g/m^3) deutlich über dem festgelegten Grenzwert von $0,1 \text{ g/m}^3$. Mit einer applizierten Ozonkonzentration von 4 g/m^3 wird der Grenzwert unterschritten. Die Restozonkonzentrationen liegen dann kontinuierlich unter dem festgelegten Grenzwert von $0,1 \text{ g/m}^3$ (im Maximum $0,013 \text{ g/m}^3$, siehe Abbildung 5.23), im Mittel sogar $0,009 \text{ g/m}^3$. Für 2 g/m^3 sind die Ozonkonzentrationen im Ablauf mit $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^3$ sehr gering.

Einen guten Kompromiss zwischen der Abbaurate von Metoprolol und der Ablaufkonzentration von Ozon stellt nach aktuellem Stand der Untersuchung somit eine applizierte Ozonkonzentration von 4 g/m^3 dar.

Hinweis: Es werden bei den durchgeführten Simulationen wesentliche Parameter, von denen die Ozonzehrung abhängig ist, wie bspw. die Temperatur und Zusammensetzung der Abwassermatrix, konstant gehalten. Die Angabe der Ozondosis kann daher streng genommen nur einen Richtwert darstellen. Inwieweit in der Praxis ein Sicherheitszuschlag notwendig ist, um beständig unter diesem Grenzwert zu bleiben, oder aber die Ozondosis dauerhaft verringert

werden kann, um die Restozondosis zu minimieren, sollte daher mit den praktischen Versuchen im Detail ermittelt werden.

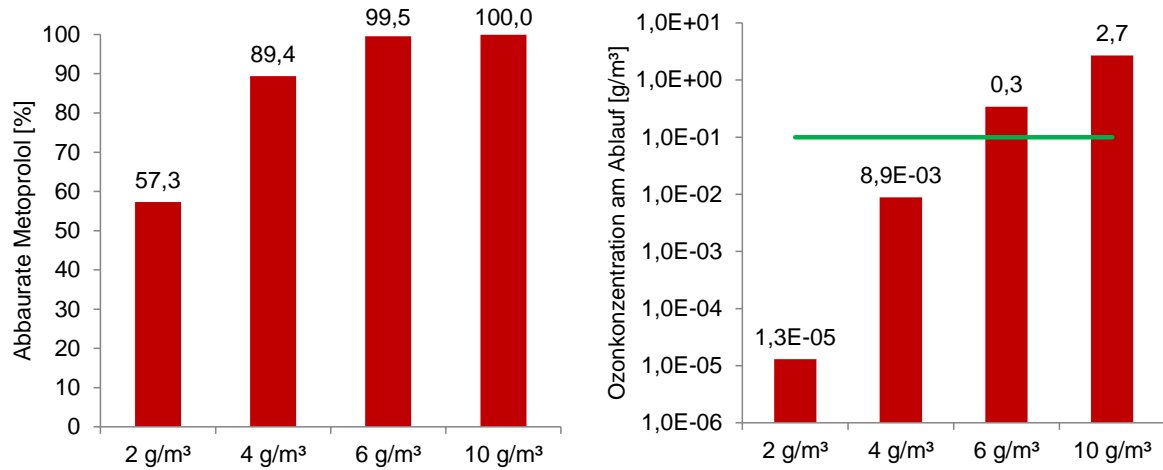


Abbildung 5.22: Vergleich Zulaufkonzentration Ozon. Zeitlich gemittelte Abbauraten von Metoprolol (links) und Ozonkonzentration am Ablauf (rechts). Die grüne Linie markiert den festgelegten Grenzwert für eine Ozonkonzentration am Ablauf von 0,1 g/m³.

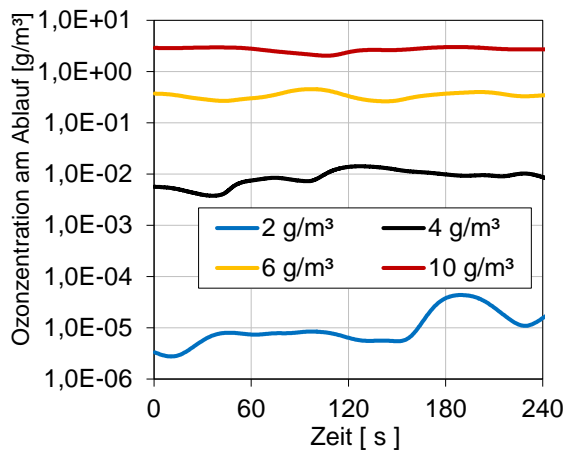


Abbildung 5.23: Vergleich Zulaufkonzentration Ozon. Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration am Ablauf.

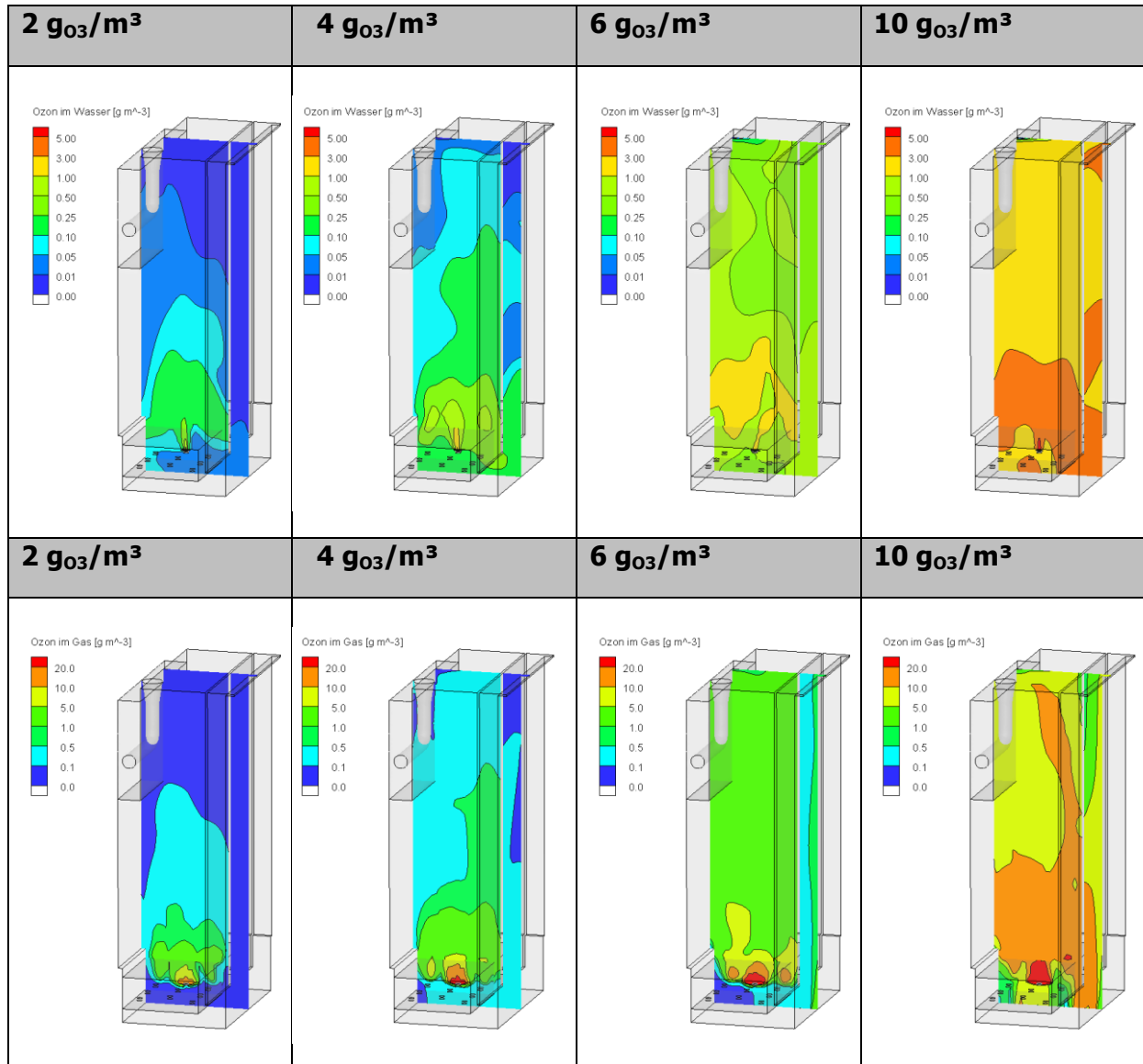


Abbildung 5.24: Ozonverteilung im Wasser (jeweils oben) und im Gas (jeweils unten). Hinweis: Skalen nicht gleichabständig.

5.3.4 Variantenvergleich mit Ozonzulaufkonzentration $4 \text{ g}_{\text{O}_3}/\text{m}^3$

In diesem Teil der Untersuchung werden drei Geometrievarianten

- die Grundvariante GV1
- die Grundvariante GV2 mit abgesenktem Wasserspiegel auf 5,5 m und
- die Geometrievarianten V4 und V5

mit einer Zulaufkonzentration von Ozon von $4 \text{ g}/\text{m}^3$ sowohl bei hydraulischer Niedrig- als auch bei Hochlast untersucht.

Die Simulationen werden mit den Reaktionskonstanten der RWTH Aachen basierend auf einer applizierten Ozondosis von $5 \text{ mg}/\text{l}$ durchgeführt (vgl. Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5, jeweils linke Spalte).

Die Vergleichsgrößen der Auswertung sind insbesondere

- der maximale Spurenstoffabbau und
- möglichst geringe Restkonzentrationen von Ozon im Ablauf.

Ergebnisse

Mit der Grundvariante GV2 mit abgesenktem Wasserspiegel erhöht sich die **Abbaurate** von Metoprolol leicht, bei hydraulischer Niedriglast von 88 % auf 89 % und bei hydraulischer Hochlast von 90 % auf 93 %. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, denn ist die theoretische Aufenthaltsdauer der Grundvariante GV2 geringer als bei Grundvariante GV1 (vgl. Abschnitt 5.1).

Die Analyse des Verweilzeitverhaltens in Abschnitt 5.1 zeigt, dass beide Varianten grundsätzlich einen ähnlichen Durchströmungscharakter aufweisen. Aufgrund des längeren Fließweges in Variante GV1 kann sich dort eine stabilere Strömung ausbilden, die allerdings zu einem ungleichmäßigen Abwärtsströmen führt. Das erste Bild in Abbildung 5.29 zeigt hierzu, dass die Konzentration von Metoprolol auf der rechten Hälfte meist höher als auf der linken Hälfte ist (in Blickrichtung vom Zu- zum Ablauf). In diesem Bereich findet eine stärkere Abwärtsströmung statt. Dort kommen die Wasserinhaltsstoffe weniger intensiv in Kontakt mit Ozon. Dies verringert die Effizienz des Reaktors. In Variante GV2 ist die Strömung instabiler wodurch ein effizienterer Austausch über das gesamte Reaktorvolumen gewährleistet ist. Dieses Verhalten zeigt sich auch in den Kennzahlen bei der Auswertung der Verweilzeit. Bei Variante GV1 erreichen 10 % des Tracers bereits nach 43 % der theoretischen Verweilzeit

den Ablauf und bei Variante GV2 etwas später nach 47 % der theoretischen Verweilzeit (Tabelle 5.1).

Bei hydraulischer Niedriglast liegt bei gleicher applizierter Ozonkonzentration pro Kubikmeter Wasser die Abbaurrate in einem ähnlichen Bereich wie bei hydraulischer Hochlast, fällt aber etwas geringer aus (GV1: -2 %, GV2: -5 %). Der Unterschied zwischen den beiden Grundvarianten GV1 und GV2 beträgt 1 %.

Im Vergleich zur Grundvariante GV1 kann mit Variante V4 (NL: +5 %, HL: +4 %) und Variante V5 (NL: +6 %, HL: +6 %) die Abbaurrate von Metoprolol erhöht werden. Die Abbauraten dieser Varianten liegen über denen der Grundvariante GV2. Dies zeigt, dass sich die Einbauten grundsätzlich günstig auf die Effizienz auswirken.

Als Ursache wird eine insbesondere bei Variante V4 durch die Einbauten hervorgerufene instabilere Strömungsstruktur gesehen, die zu einem besseren Kontakt zwischen Wasserinhaltsstoff und Ozon führt. Dadurch kann insbesondere auch der Anteil der Kurzschlussströmungen reduziert werden. Bei der Grundvariante GV2 könnte der Effizienzgewinn dieser Einbauten geringer ausfallen, da, wie bereits oben erläutert, bereits eine relativ instabile Strömung vorliegt.

Die nur geringen Unterschiede zwischen den beiden Grundvarianten GV1 und GV2 zeigen auch die vertikalen Verläufe Konzentrationen in Abbildung 5.32 und Abbildung 5.33. Variante V4 weist hier einen geringeren vertikalen Konzentrationsgradienten auf, da eine gleichmäßigere Durchmischung durch die Einbauten vorliegt. Auf die Darstellung von Variante V5 wird hier verzichtet, da durch die starke vertikale Kammerung keine direkte Vergleichbarkeit gegeben ist.

Der Stoffabbau von Diclofenac erfolgt in allen Varianten nahezu vollständig, wodurch keine wesentlichen Unterschiede erkennbar sind. Daher wird dieser hier auch nicht dargestellt.

Die **Ablaufkonzentration von Ozon** liegt für Hochlast mit im Mittel $0,01 \text{ g/m}^3$ bis $0,03 \text{ g/m}^3$ (Abbildung 5.25) und im Maximum weniger als $0,05 \text{ g/m}^3$ (Abbildung 5.31) deutlich unterhalb des festgelegten Grenzwertes von $0,1 \text{ g/m}^3$. Für Niedriglast sind die Ozonkonzentrationen nochmal geringer ($\ll 0,01 \text{ g/m}^3$).

In Variante GV2 sind die Schwankungen der Konzentrationen von Metoprolol am Ablauf bei Hochlast weniger stark als in Variante GV1 ausgeprägt (Abbildung 5.30 rechts). Dies liegt vor allem daran, dass in Variante GV2 die Schwankungen zwar zeitlich häufiger auftreten, jedoch weniger stark. In Variante GV1 treten insbesondere dann größere Veränderungen der Ab-

laufkonzentrationen auf, wenn sich das im Vergleich zu Variante GV 1 relativ stabilere Strömungsmuster ändert und wieder für eine Zeitlang stabil bleibt.

Dieses Verhalten spiegelt sich jedoch nicht in den Schwankungen der Ozonkonzentrationen am Ablauf wider. Bei der Variante GV2 schwanken diese etwas stärker als bei Variante GV1. Auffällig hohe Schwankungen zeigen sich bei Variante V5 (vgl. Abbildung 5.31).

Hinweise: Die Unterschiede zwischen den diskutierten Varianten fallen hier relativ gering aus und liegen teilweise im Rahmen der Modellgenauigkeit. Die Unterschiede zeigen jedoch generell Tendenzen im Verhalten der Strömung und des Stoffabbaus auf, die unter realen Betriebsbedingungen größer oder kleiner ausfallen können.

Weitere Konturplots sind im Anhang in Abschnitt 8.2 dargestellt.

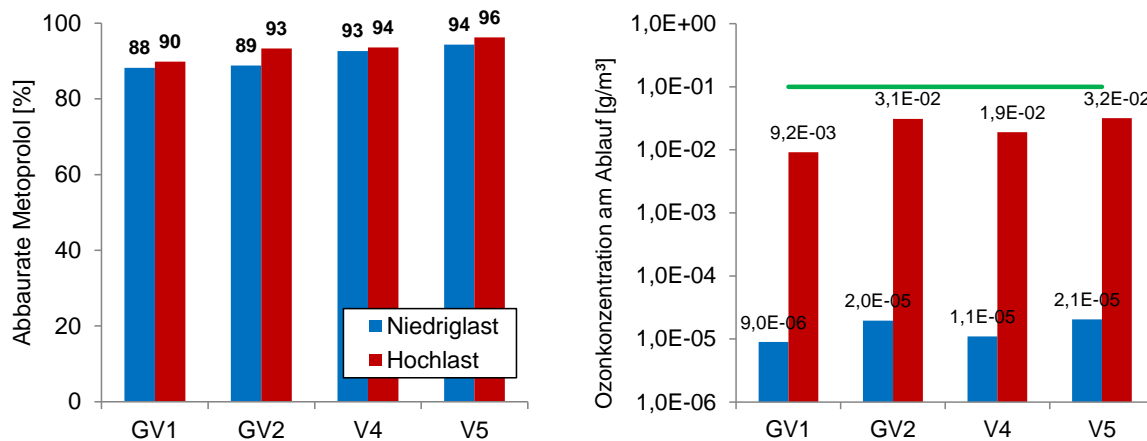


Abbildung 5.25: Variantenvergleich bei Ozonzulaufkonzentration von 4 g/m³. Zeitlich gemittelte Abbauraten von Metoprolol (links) und Ozonkonzentration am Ablauf (rechts). Die grüne Linie markiert den festgelegten Grenzwert für die Ozonkonzentration im Ablauf von 0,1 g/m³.

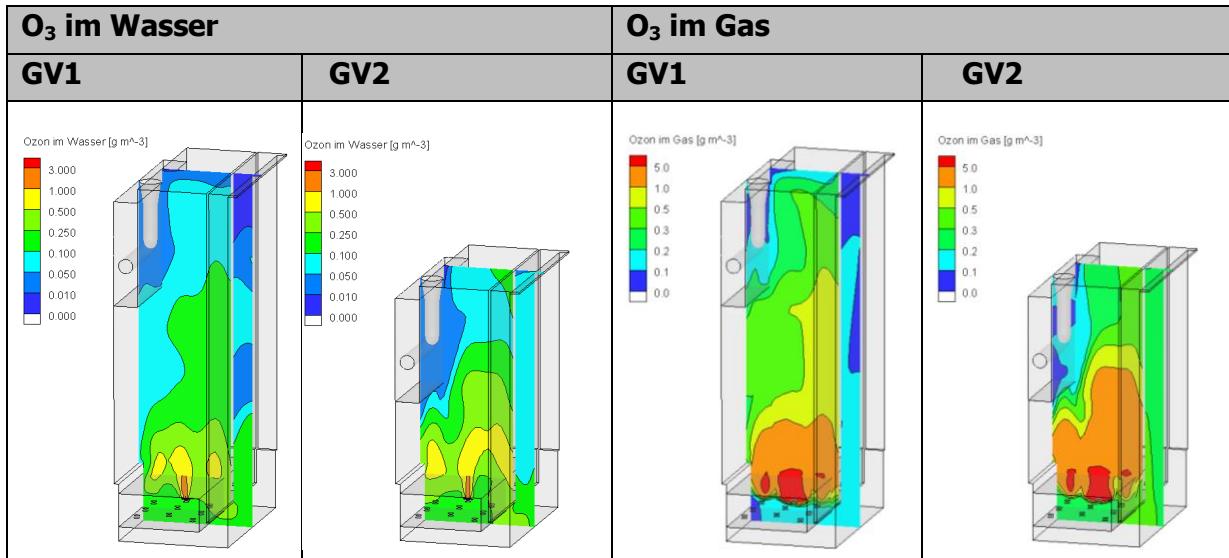


Abbildung 5.26: Hydraulische Hochlast. Ozonverteilung im Wasser (linke Hälfte) und im Gas (rechte Hälfte).
 Hinweis: Skalen nicht gleichabständig.

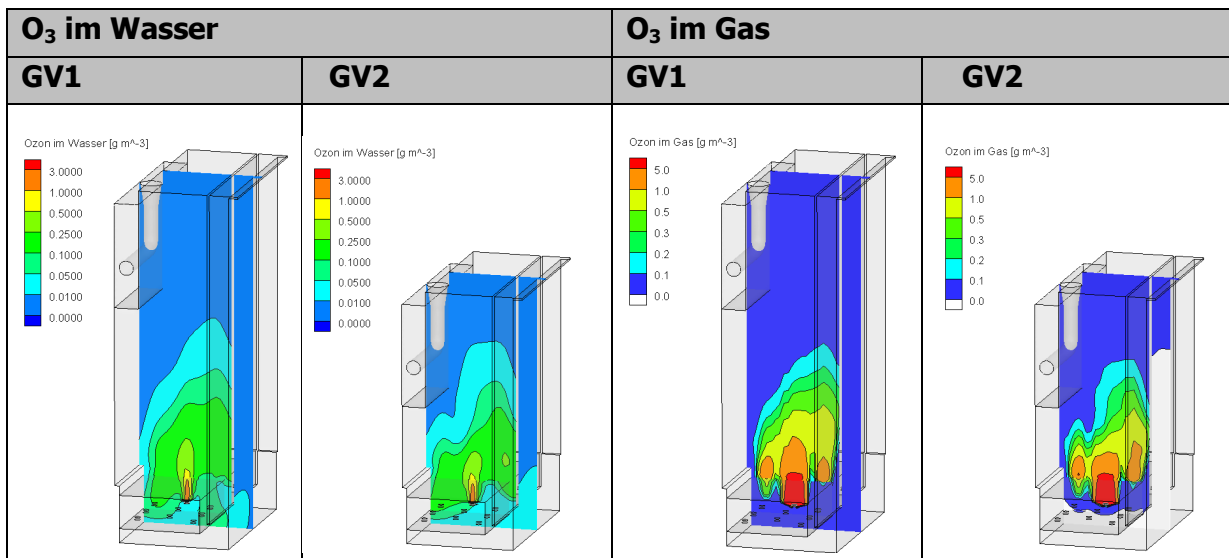


Abbildung 5.27: Hydraulische Niedriglast. Ozonverteilung im Wasser (linke Hälfte) und im Gas (rechte Hälfte).
 Hinweis: Skalen nicht gleichabständig.

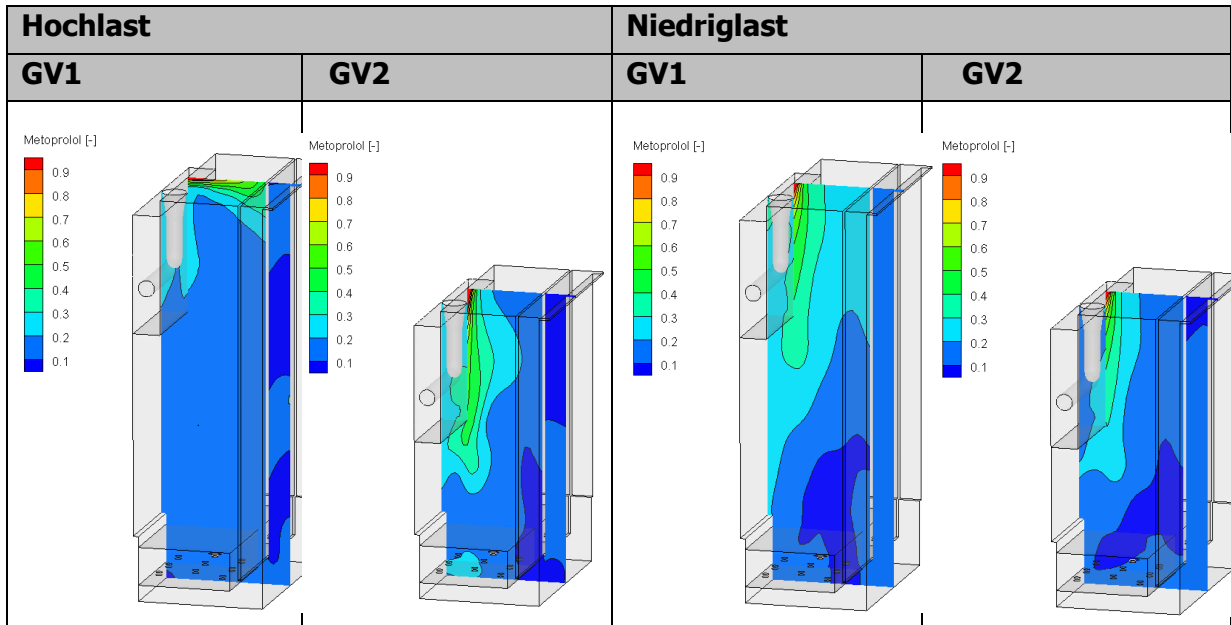


Abbildung 5.28: Konzentrationsverteilung von Metoprolol normiert mit der Zulaufkonzentration. Linke Hälfte: Hydraulische Hochlast. Rechte Hälfte: Hydraulische Niedriglast.

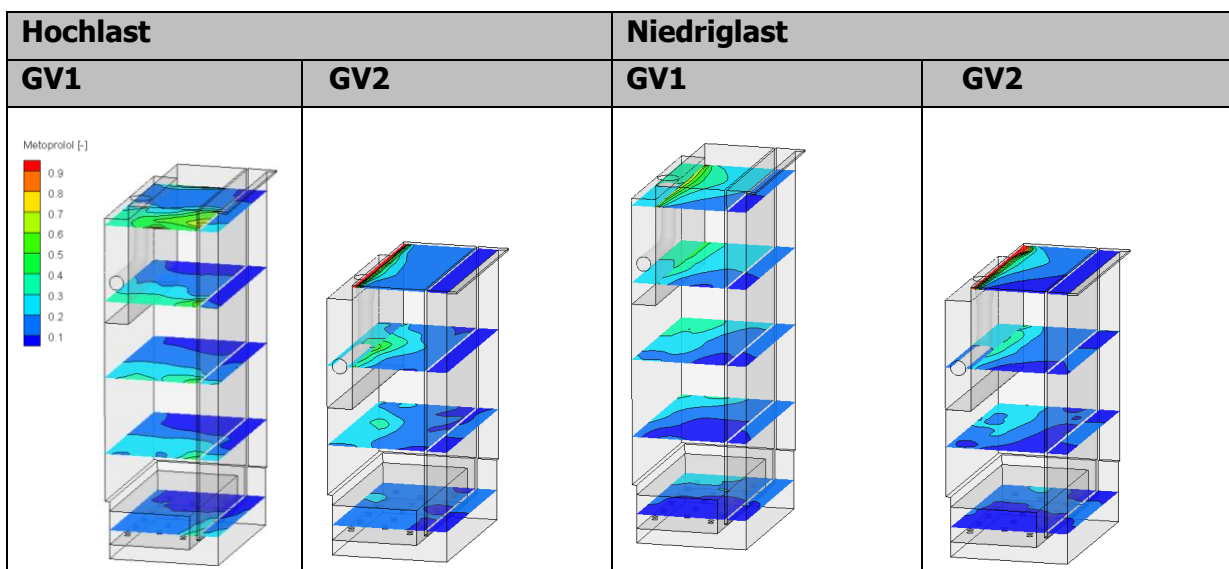


Abbildung 5.29: Konzentrationsverteilung auf horizontalen Ebenen von Metoprolol normiert mit der Zulaufkonzentration. Linke Hälfte: Hydraulische Hochlast. Rechte Hälfte: Hydraulische Niedriglast.

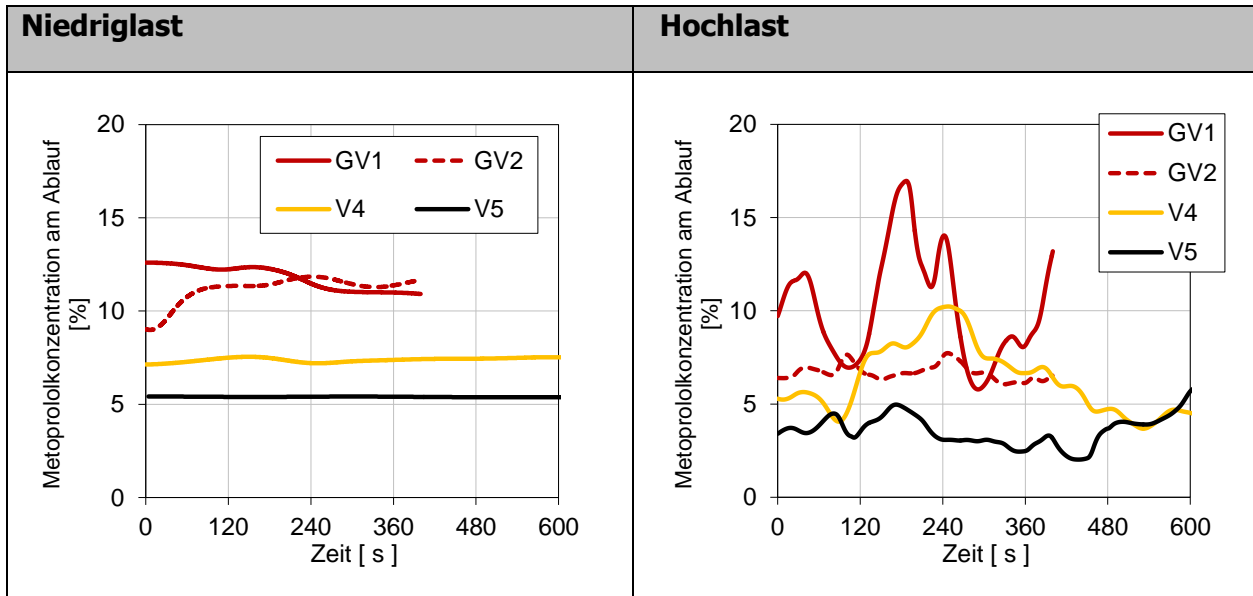


Abbildung 5.30: Variantenvergleich bei Ozonzulaufkonzentration von 4 g/m³. Zeitlicher Verlauf der Metoprololkonzentration am Ablauf.

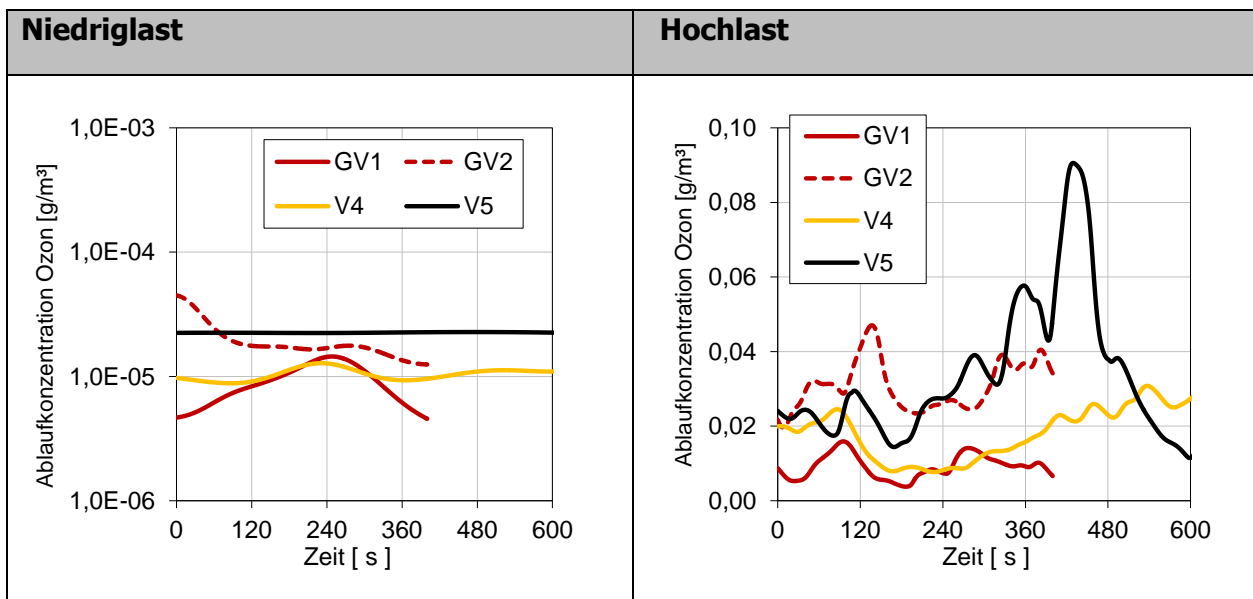


Abbildung 5.31: Variantenvergleich bei Ozonzulaufkonzentration von 4 g/m³. Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration am Ablauf.

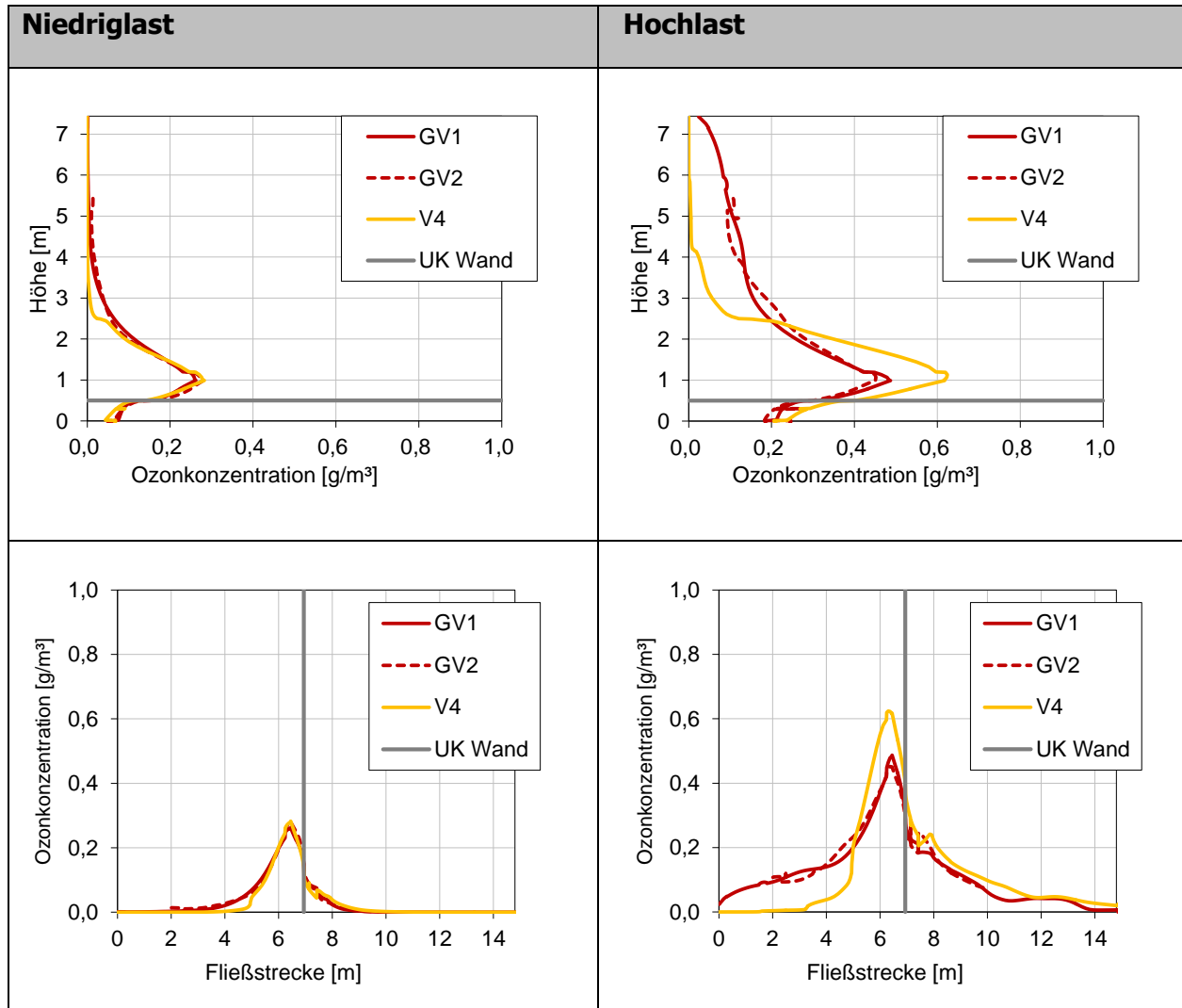


Abbildung 5.32: Variantenvergleich. Oben: Jeweils horizontal gemittelte Ozonkonzentration über der Behälterhöhe. Unten: Jeweils horizontal gemittelte Ozonkonzentration entlang der Fließstrecke.

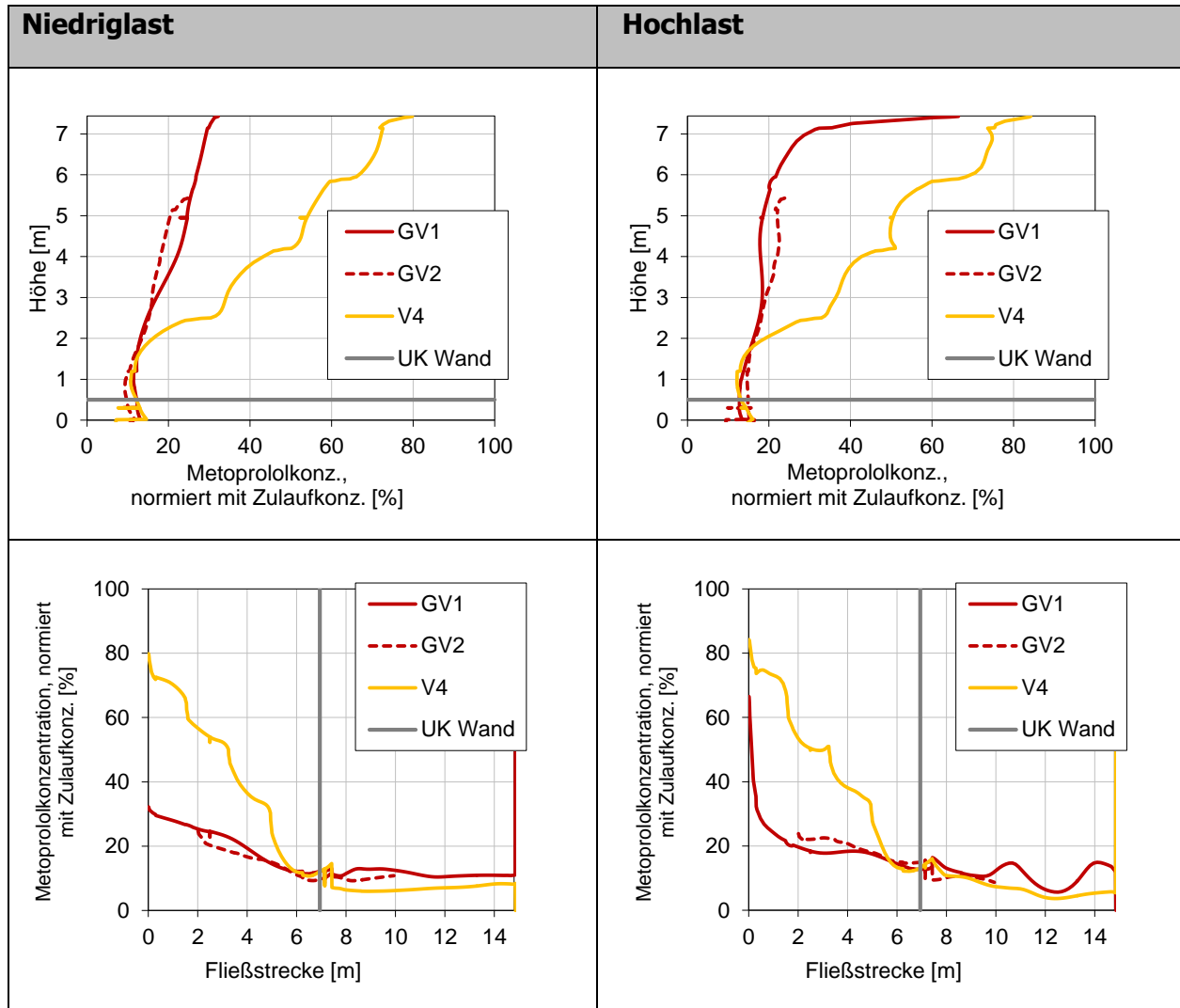


Abbildung 5.33: Variantenvergleich. Oben: Jeweils horizontal gemittelte Metoprololkonzentration über der Behälterhöhe (mit Zulaufkonzentration normiert). Unten: Jeweils horizontal gemittelte Metoprololkonzentration entlang der Fließstrecke.

6 Zusammenfassung

Auf der Kläranlage Köln-Rodenkirchen soll im Rahmen eines F&E-Vorhabens ein Biofor-Reaktor in einen Ozonreaktor umgewandelt werden. Der Eintrag von gasförmigem Ozon in den Behälter soll dabei bodennah über Diffusoren erfolgen.

Mit Hilfe von numerischen Strömungssimulationen werden verschiedene Betriebs- und Geometrievarianten untersucht. Die Randbedingungen für die Untersuchung werden mit dem betreuenden Ingenieurbüro Hydro-Ingenieure abgestimmt.

Es wird ein Simulationsmodell aufgebaut, das die vier für die Untersuchung relevanten Hauptprozesse mit geeigneten Ansätzen abbildet:

- Ozontransport im Sauerstoff bzw. im Wasser
- Stoffübergang Ozon ins Wasser
- Zerfall von Ozon
- Reaktion mit verschiedenen Spurenstoffen

Für die Abbildung des Stoffübergangs von Ozon aus der gasförmigen in die wässrige Phase wird das Penetrationsmodell nach Higbie (1935) verwendet. Die verschiedenen Modellansätze werden basierend auf einer ausführlichen Literaturrecherche parametrisiert.

Die Parametrierung der reaktionskinetischen Ansätze basiert im Wesentlichen auf die Arbeiten von Nöthe (2009). Die Eingangsparameter für die organische Hintergrundmatrix speziell für die Kläranlage Köln-Rodenkirchen werden experimentell vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen bestimmt.

Zur Analyse der Strömungssimulationen wird unter anderem auch das Verweilzeitverhalten mit Hilfe eines virtuellen Tracerstoffes ausgewertet. Dabei wird angenommen, dass sich eine Pfropfenströmung günstig auf den Stoffabbau auswirkt.

Im Rahmen der Modellerstellung werden in einem ersten Schritt Testsimulationen und umfangreiche Sensitivitätstests durchgeführt, um zum einen ein besseres Verständnis für das System zu erlangen und zum anderen die verwendeten Modellansätze und deren Parametrierung zu validieren. Grundlagen bilden hierzu unter anderem die Ergebnisse einer Untersuchung eines Ozonreaktors der Kläranlage Bad Sassendorf (Grünebaum 2011).

Die in Grünebaum (2011) dargestellten Simulationsergebnisse können reproduziert werden.

Es werden zwei Varianten der Grundgeometrie des Ozonreaktors der Kläranlage Rodenkirchen betrachtet, die sich im Wesentlichen in der Höhe des Wasserspiegels unterscheiden. In Grundvariante GV1 befindet sich die Überfallkante des Ablaufes 7,4 m über der Sohle und in der Grundvariante GV2 befindet sich diese 5,4 m über der Sohle.

Auf Basis der Grundvariante GV1 werden fünf verschiedene Geometrievarianten mit dem Einbau von unterschiedlichen Leitblechen hinsichtlich der Leistungsfähigkeit des Reaktors untersucht.

Die Untersuchungen erfolgen bei hydraulischer Niedrig- und Hochlast. Als Referenz zur Bewertung des Stoffabbaus wird Metoprolol gewählt.

Durch die Begasung des Behälters ergibt sich bei hydraulischer Hochlast ein relativ turbulentes und zeitlich variierendes Strömungsbild, das sich grundsätzlich günstig auf den Kontakt zwischen Wasserinhaltsstoffen und Ozon auswirkt. Bei hydraulischer Niedriglast ist das Strömungsbild deutlich weniger turbulent.

Es werden keine grundlegenden hydraulischen Defizite festgestellt.

Aufgrund des längeren Fließweges in Variante GV1 stellt sich dort eine stabilere Strömung als in Variante GV2 ein. Dies führt jedoch über längere Zeitabschnitte zu einem ungleich verteilten Abwärtsströmen, wodurch Kurzschlussströmungen begünstigt werden. Unter anderem ergibt sich dadurch trotz eines um 38 % größeren Behältervolumens eine geringere Abbaurate von Metoprolol (z. B. bei hydraulischer Hochlast und einer applizierten Ozonkonzentration von 4 g/m^3 , GV1: 90 %, GV2: 93 %). Durch den Einbau von Leitblechen können die Abwärtsströme gleichmäßiger verteilt und das bevorzugte Anlegen der Strömung an die Behälterwand minimiert werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese Maßnahmen bei der flacheren Variante GV2 geringere Auswirkungen zeigen. Als einzige Maßnahme bei flachem Behälter (GV2) wird jedoch empfohlen, eine 20 cm tiefe Tauchwand parallel zur Einlaufrinne mittig zwischen Überfallkante und Ablauftauchwand anzubringen. Diese verhindert ein frühzeitiges Anlegen der Strömung an die Ablauftauchwand.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es auf Basis der Simulationsergebnisse möglich ist, bei einer Wassertiefe von ca. 5,5 m eine ähnliche Effizienz bei dem Abbau von Spurenstoffen wie bei einer Wassertiefe von 7,5 m zu erreichen.

Zu einem guten Kompromiss zwischen der Abbaurate von Metoprolol und der Ablaufkonzentration von Ozon ($< 0,1 \text{ g/m}^3$) führt eine applizierte Ozonkonzentration von 4 g/m^3 (bezogen

auf den zulaufenden Abwasserstrom). Die damit ermittelten Abbauraten sind mindestens so gut wie die in Grünebaum (2011) ermittelten Werte.

Bei hydraulischer Niedriglast liegt bei gleicher applizierter Ozonkonzentration die Abbauraten in einem ähnlichen Bereich wie bei hydraulischer Hochlast, fällt aber etwas geringer aus (GV1: -2 %, GV2: -5 %). Der Unterschied zwischen den beiden Grundvarianten GV1 und GV2 beträgt hier nur 1 %.

Hinweise:

Die Unterschiede zwischen den diskutierten Varianten fallen hier relativ gering aus und liegen teilweise im Rahmen der Modellgenauigkeit. Die Unterschiede zeigen jedoch generell Tendenzen im Verhalten der Strömung und des Stoffabbaus auf, die unter realen Betriebsbedingungen größer oder kleiner ausfallen können.

Bei den durchgeführten Simulationen werden wesentliche Parameter, von denen die Ozonzehrung abhängig ist, wie bspw. die Temperatur und Zusammensetzung der Abwasser-matrix, konstant gehalten. Empfehlungen für eine applizierte Ozondosis können daher streng genommen nur Richtwerte darstellen. Inwieweit in der Praxis ein Sicherheitszuschlag notwendig ist, um beständig unter bestimmten Grenzwerten zu bleiben, sollte daher mit praktischen Versuchen im Detail ermittelt werden.

7 Referenzen

Brauer H. (1971). Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktion. Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main.

Dankwerts P. V. (1951). Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption, Ind. Eng. Chem., 43 (6): 1460-1467.

Fischer S. (2001). Blasenbildung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen. Dissertation. Technische Universität München.

Grünebaum T. (2011). Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren. Untersuchung für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW.

Higbie R. (1935). The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during a short period of exposure, Trans. A. I. Ch. E., 31, 365-389.

Kumar A., Ganjyal G. M., Jones D. D., Hanna M. (2008). Modeling residence time distribution in a twin-screw extruder as a series of ideal steady-state flow reactors. Journal of Food Engineering, 84 (2008): 440-448.

Lamont J. C., Scott D. S. (1970). An Edd Cell Model Mass Transfer into the Surface of a Turbulent Liquid. American Institute of Chemical Engineers Journal, 16: 513-519.

Levich V. G. (1962). Physicochemical Hydrodynamics. N. J. Enlewood Cliffs: Prentice Hall.

Lewis W. K., Whitman W. G. (1924). Principles of gas adsorption, Ind. Engr. Chem., 16 (12): 1215-1220.

Mersmann A., Grigull U. (Hrsg.) (1985). Stoffübertragung. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.

Nöthe T. (2009). Zur Ozonierung von Spurenstoffen in Abwasser, Dissertation, Technische Universität Dortmund.

Nöthe T., Fahlenkamp H. (2005). Einsatz und Wirkungsweise oxidativer Verfahren zur Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen, Teil 2a. Versuche zur Elimination relevanter Spurenschadstoffe. Untersuchung für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW.

Pearson J. R., Fortescue G. E. (1967). On Gas Absorption into a Turbulent Liquid. Chemical Engineering Science, 22: 1163-1176.

Pöpel H. J., Wagner M. (1991). Prediction of oxygen transfer rates from simple measurements of bubble characteristics. *Wat. Sci. Tech.*, 23: 1941-1950.

Van der Walt J. J. (2002). The modeling of water treatment process tanks. Thesis in Doctor Ingenieriae in Civil Engineering, Rand Afrikaans University, South Africa.

Zhou H., und Smith D. W. (2000). Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: Experimental observations using a 2d laser particle dynamics analyzer. *Wat. Res.* Vol. 34, No. 3, pp. 909-921, 2000. Anhang

8 Anhang

8.1 Abbildungen Reaktionskinetik – Vergleich Geometrievarianten

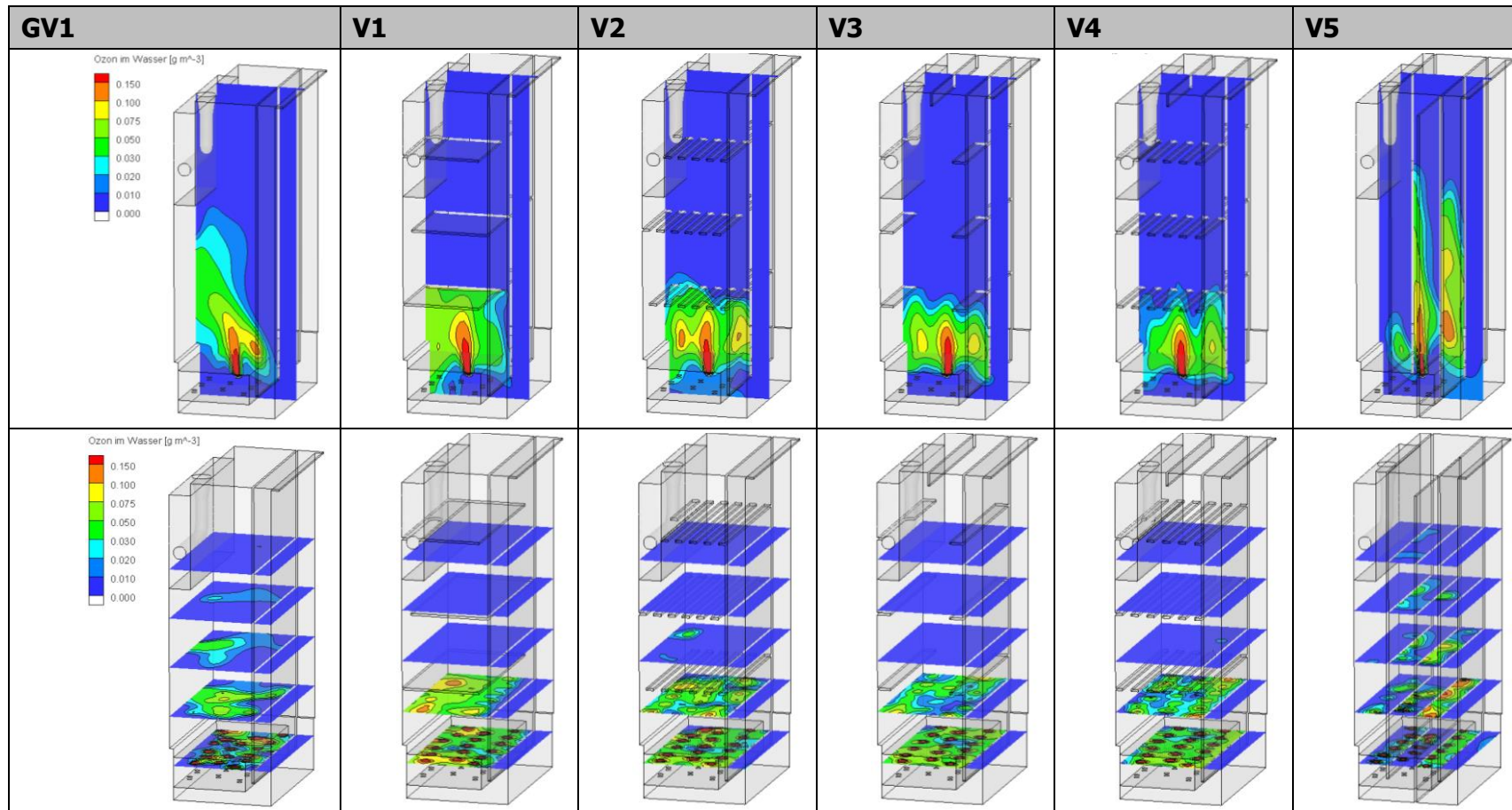


Abbildung 8.1: Variantenvergleich. Ozonverteilung in der Flüssigphase, dargestellt jeweils oben auf einer vertikalen Ebene und jeweils unten auf horizontalen Ebenen. Momentaufnahme. Hochlast. Hinweis: Skaleneinteilung nicht gleichabständig.

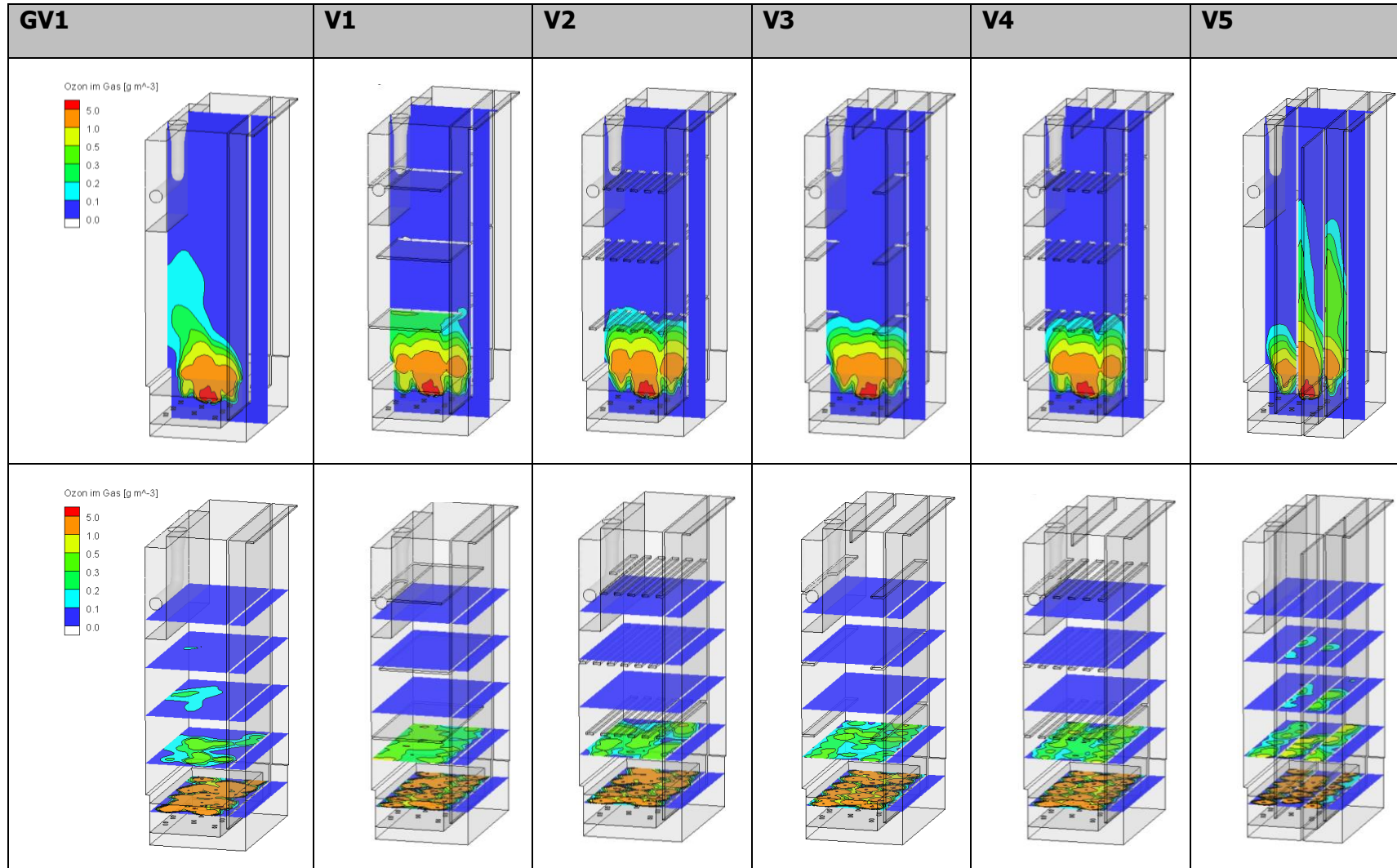


Abbildung 8.2: Variantenvergleich. Ozonverteilung in der Gasphase, dargestellt jeweils oben auf einer vertikalen Ebene und jeweils unten auf horizontalen Ebenen. Momentaufnahme. Hochlast. Hinweis: Skaleneinteilung nicht gleichabständig.

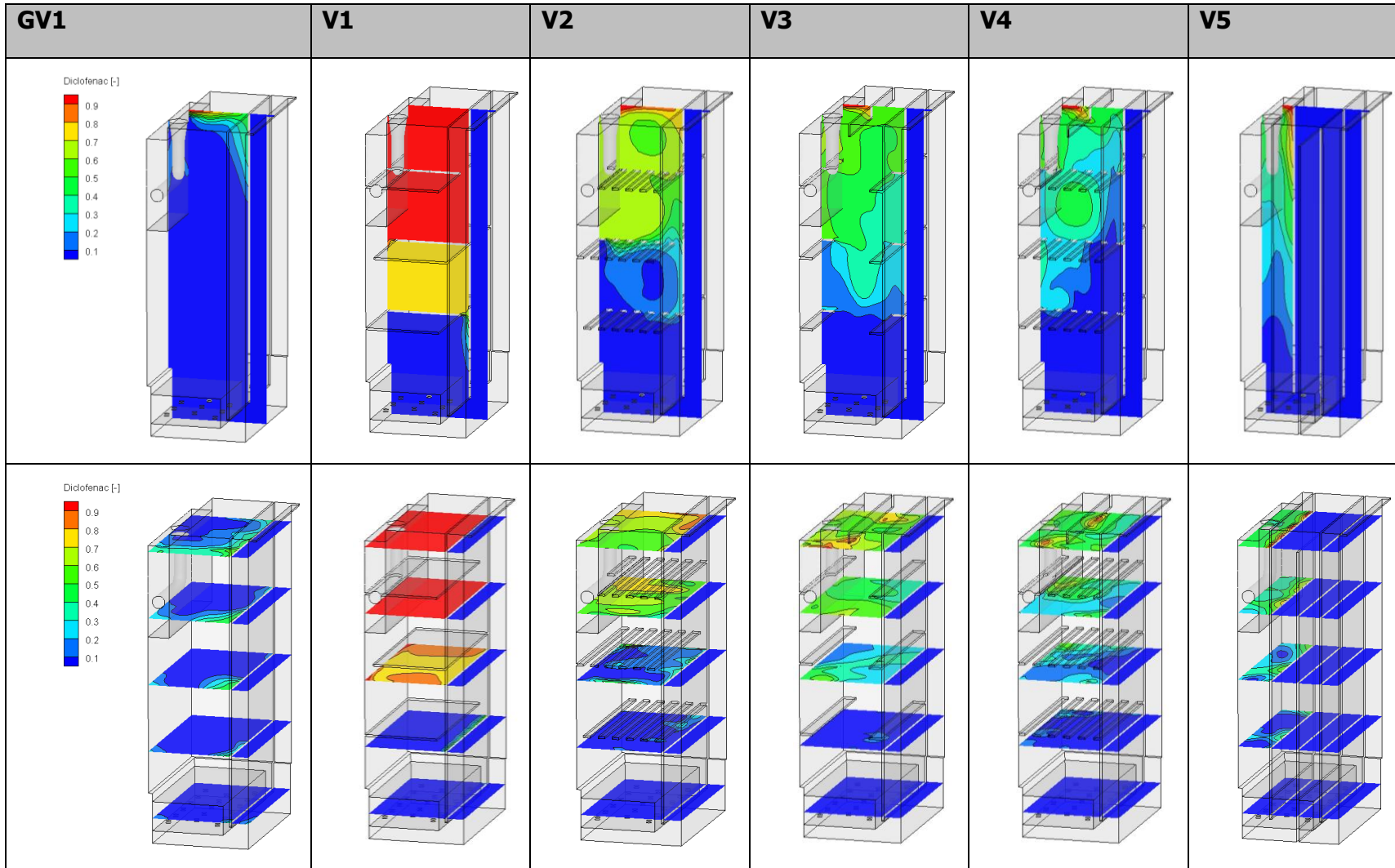


Abbildung 8.3: Variantenvergleich. Verteilung Diclofenac, dargestellt jeweils oben auf einer vertikalen Ebene und jeweils unten auf horizontalen Ebenen. Momentaufnahme. Hochlast.

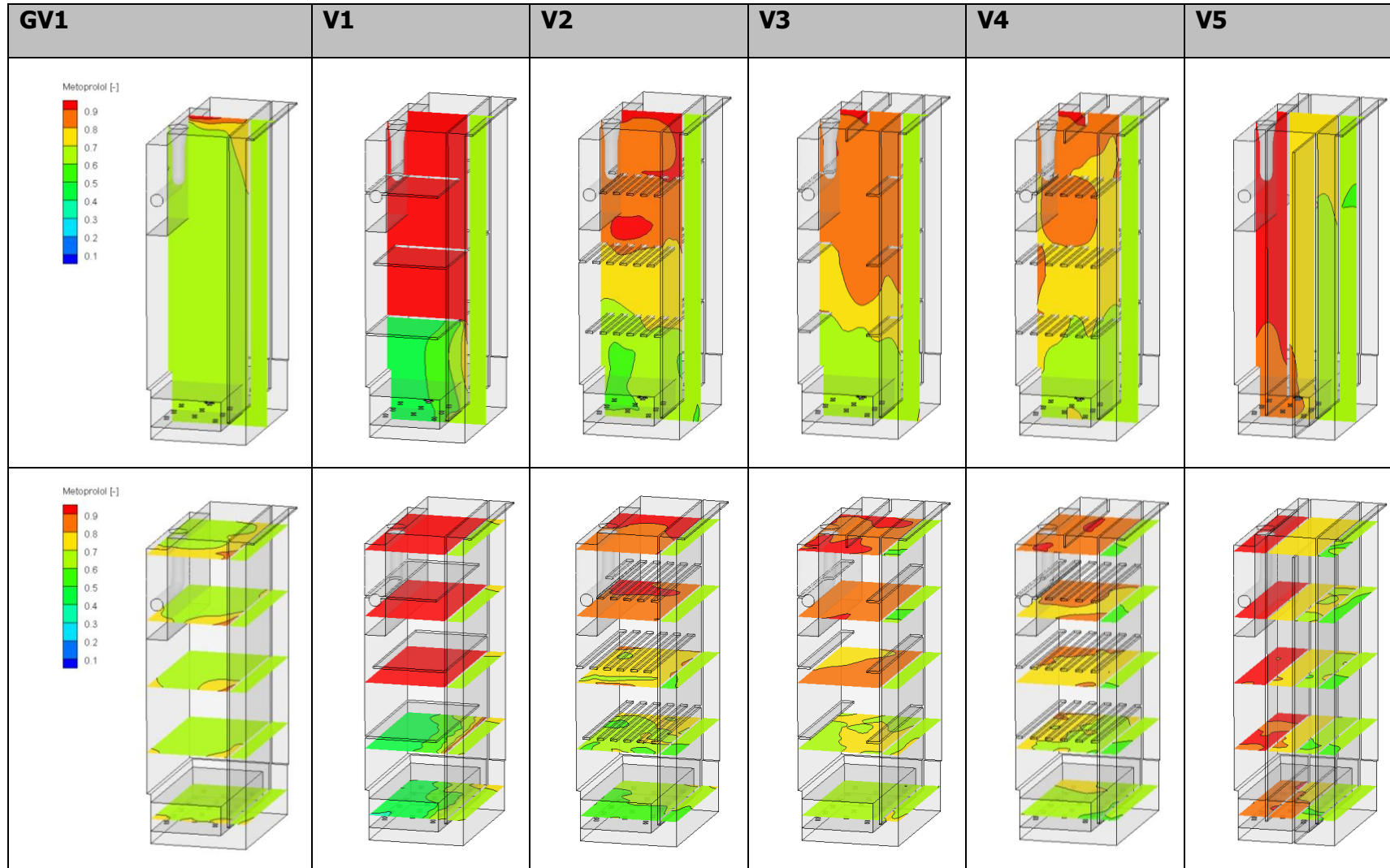


Abbildung 8.4: Variantenvergleich. Verteilung Metoprolol, dargestellt jeweils oben auf einer vertikalen Ebene und jeweils unten auf horizontalen Ebenen. Momentaufnahme. Hochlast.

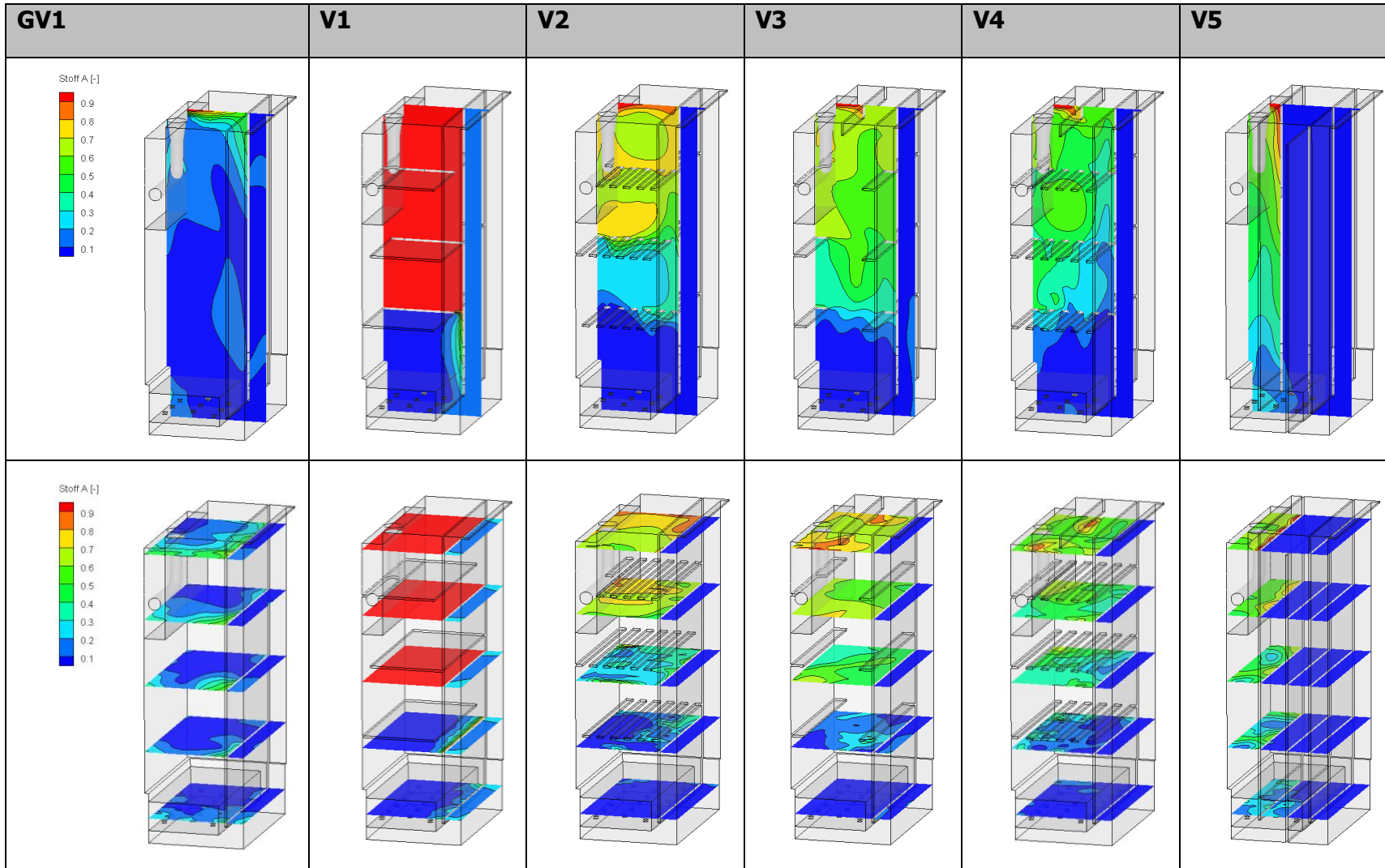


Abbildung 8.5: Variantenvergleich. Verteilung Stoff A, dargestellt jeweils oben auf einer vertikalen Ebene und jeweils unten auf horizontalen Ebenen. Momentaufnahme. Hochlast.

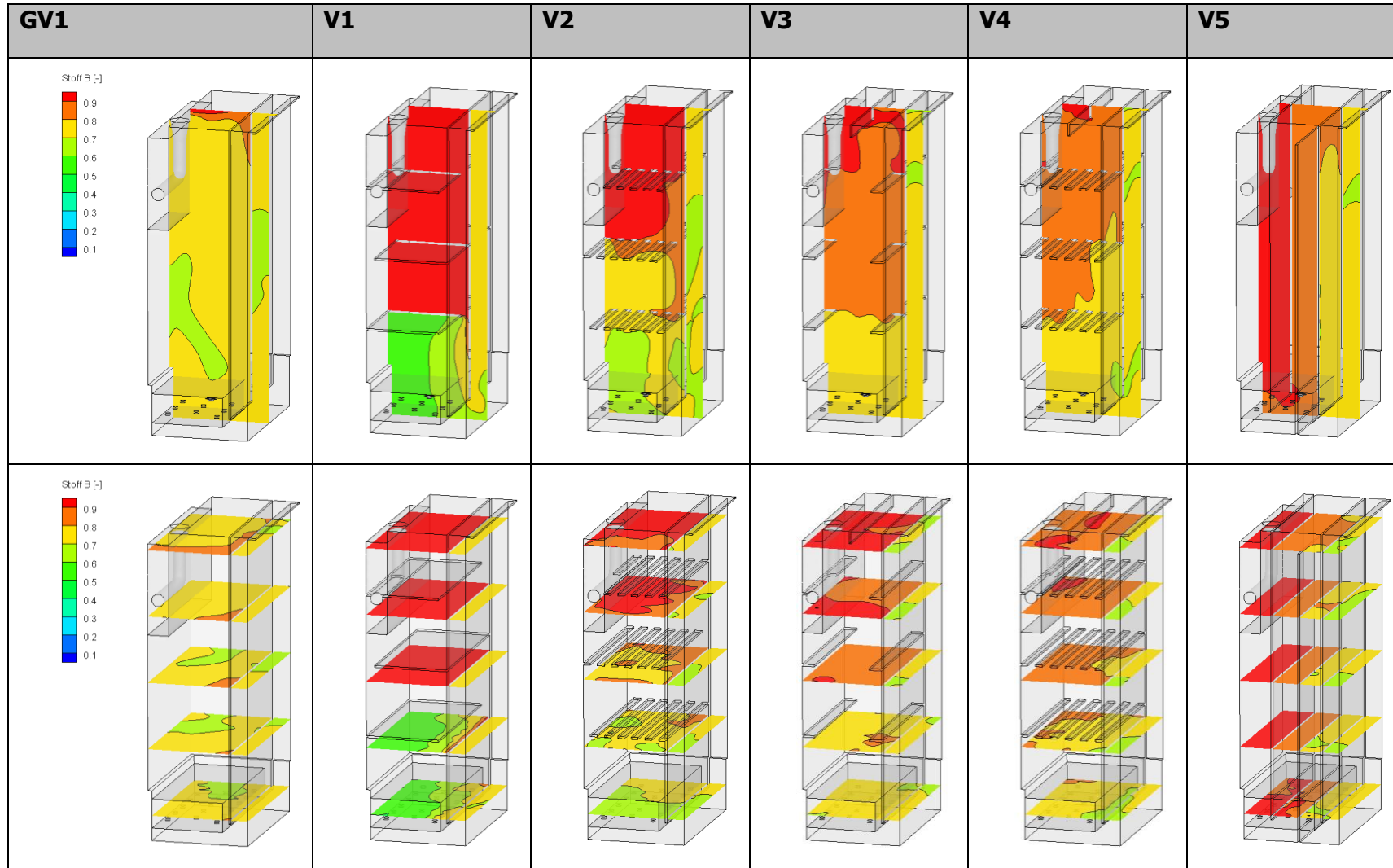


Abbildung 8.6: Variantenvergleich. Verteilung Stoff B, dargestellt jeweils oben auf einer vertikalen Ebene und jeweils unten auf horizontalen Ebenen. Momentaufnahme. Hochlast.

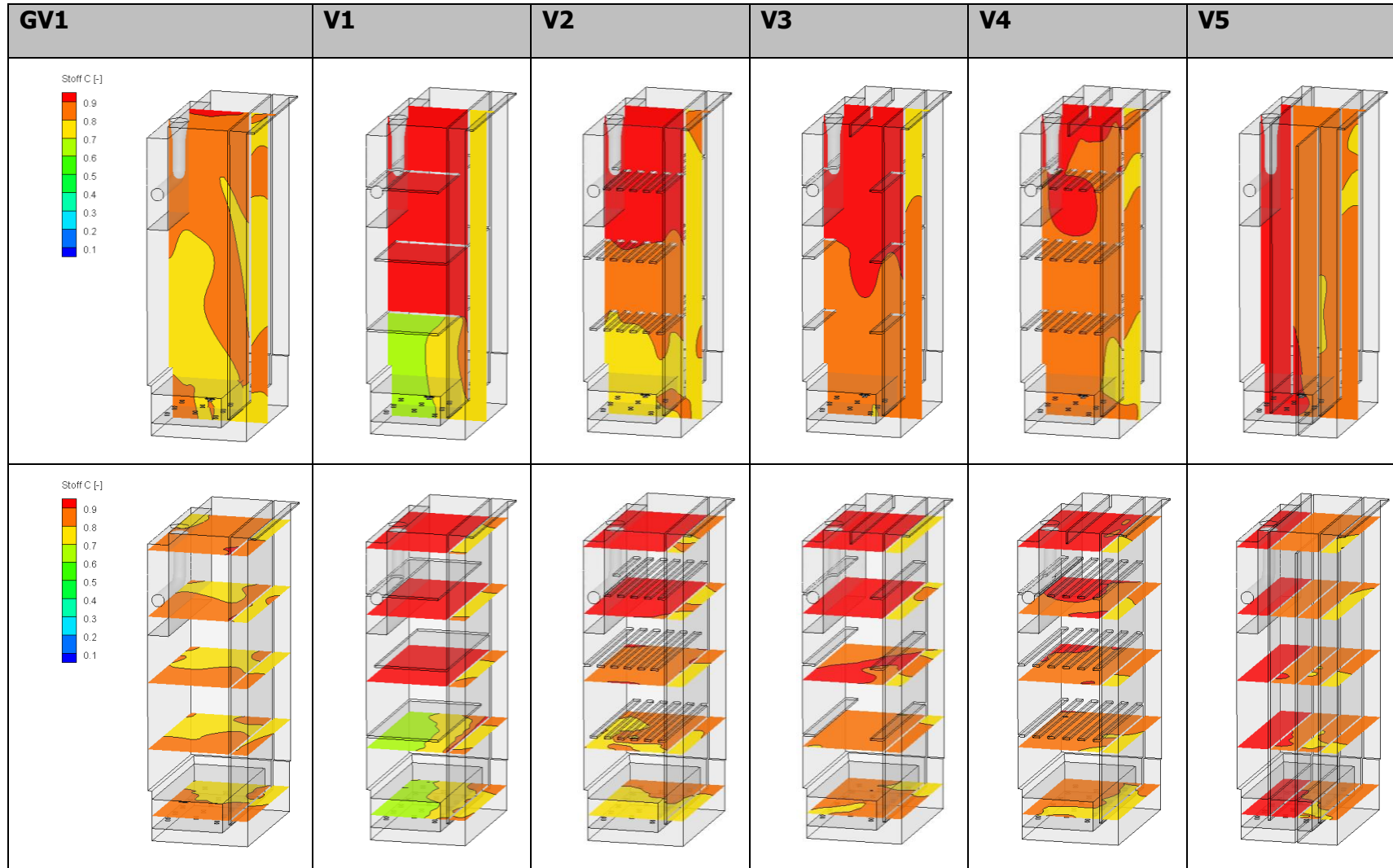


Abbildung 8.7: Variantenvergleich. Verteilung Stoff C, dargestellt jeweils oben auf einer vertikalen Ebene und jeweils unten auf horizontalen Ebenen. Momentaufnahme. Hochlast.

8.2 Abbildungen Reaktionskinetik – Zulauf von $4 \text{ g}_{\text{O}_3}/\text{m}^3$

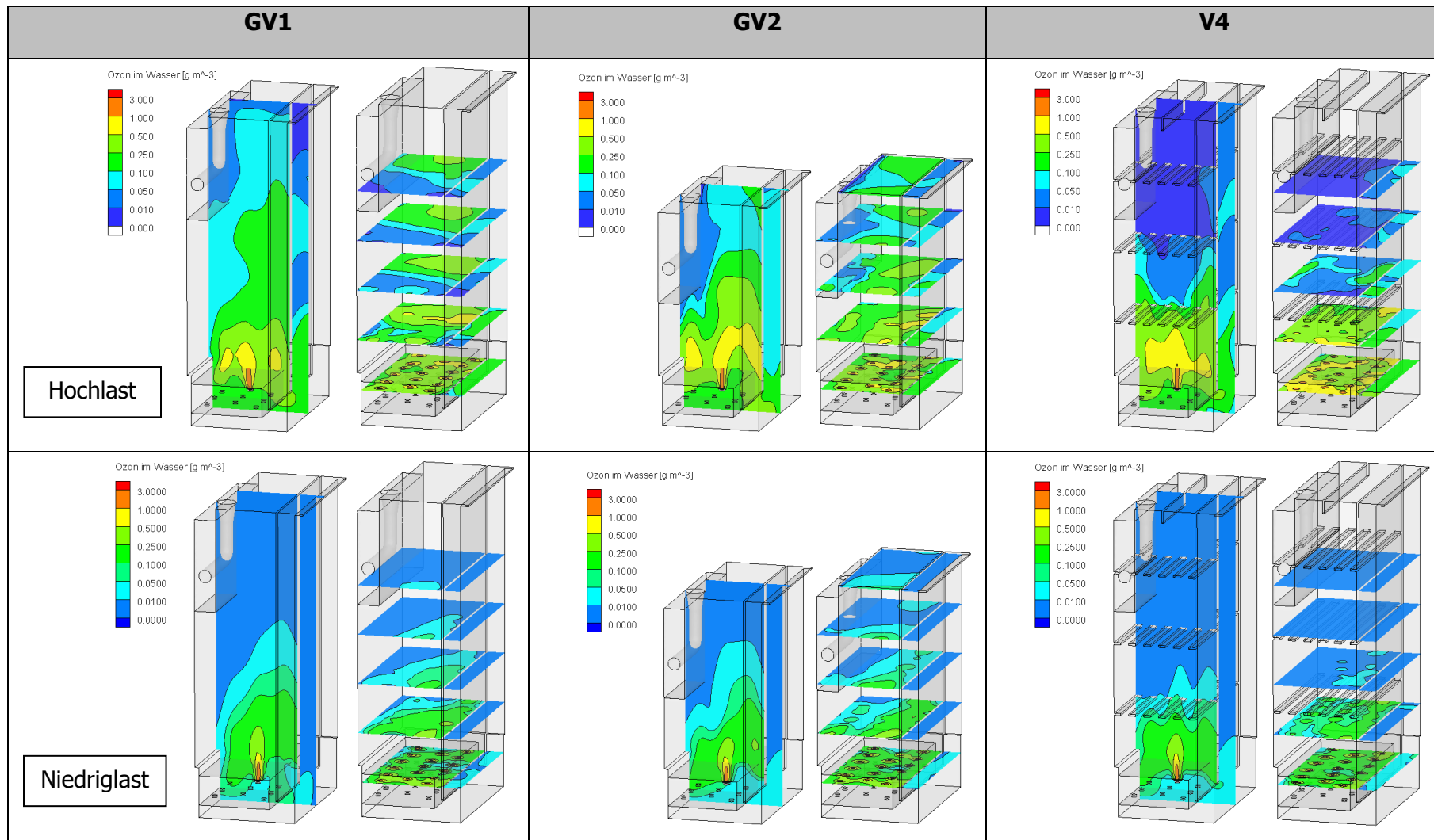


Abbildung 8.8: Variantenvergleich. Ozonverteilung in der Flüssigphase, dargestellt jeweils auf einer vertikalen Ebene und auf horizontalen Ebenen. Momentaufnahme. Jeweils oben: Hochlast, jeweils unten: Niedriglast. Hinweis: Skaleneinteilung nicht gleichabständig.

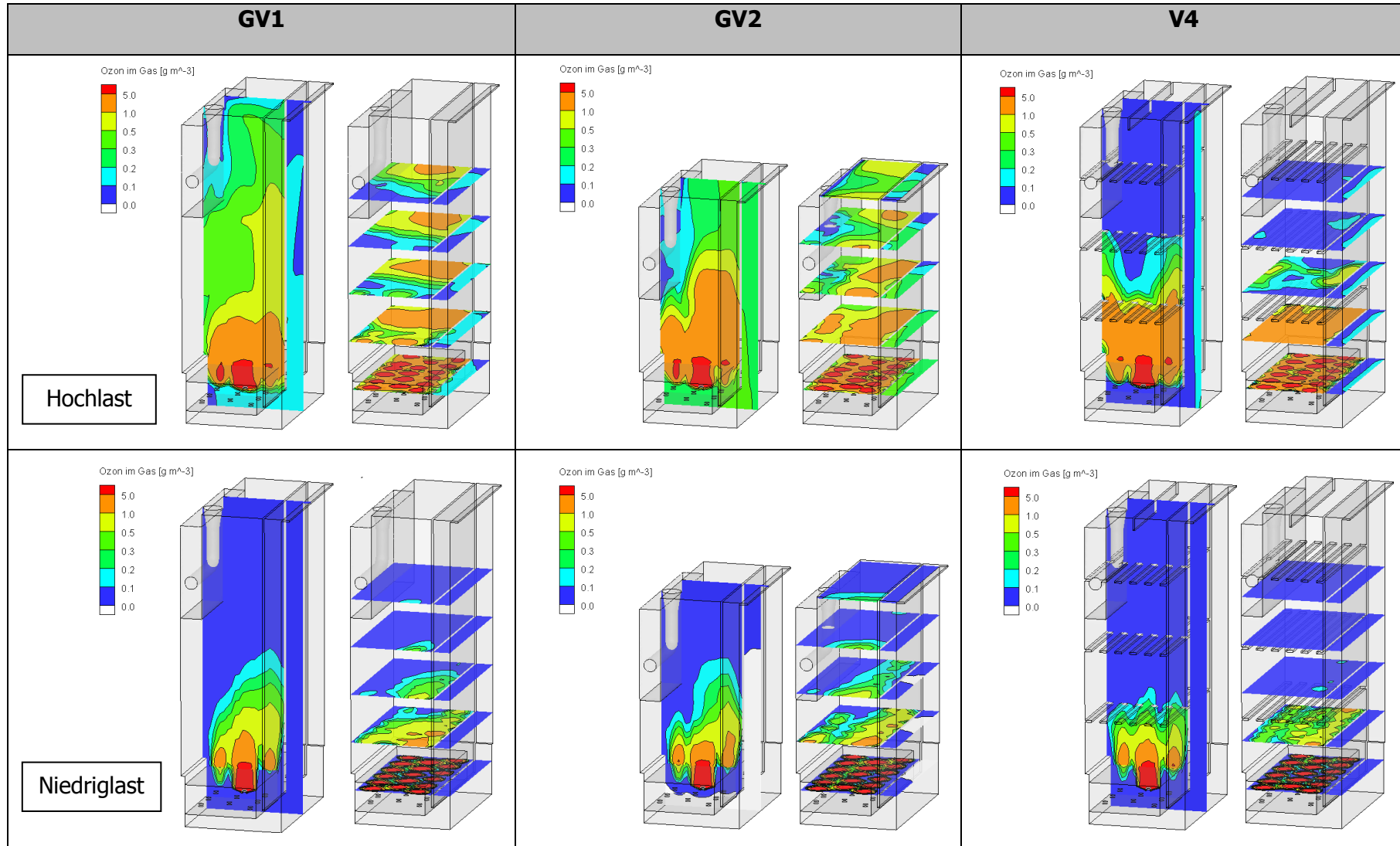


Abbildung 8.9: Variantenvergleich. Ozonverteilung in der Gasphase, dargestellt jeweils auf einer vertikalen Ebene und auf horizontalen Ebenen. Momentaufnahme. Jeweils oben: Hochlast, jeweils unten: Niedriglast. Hinweis: Skaleneinteilung nicht gleichabständig.

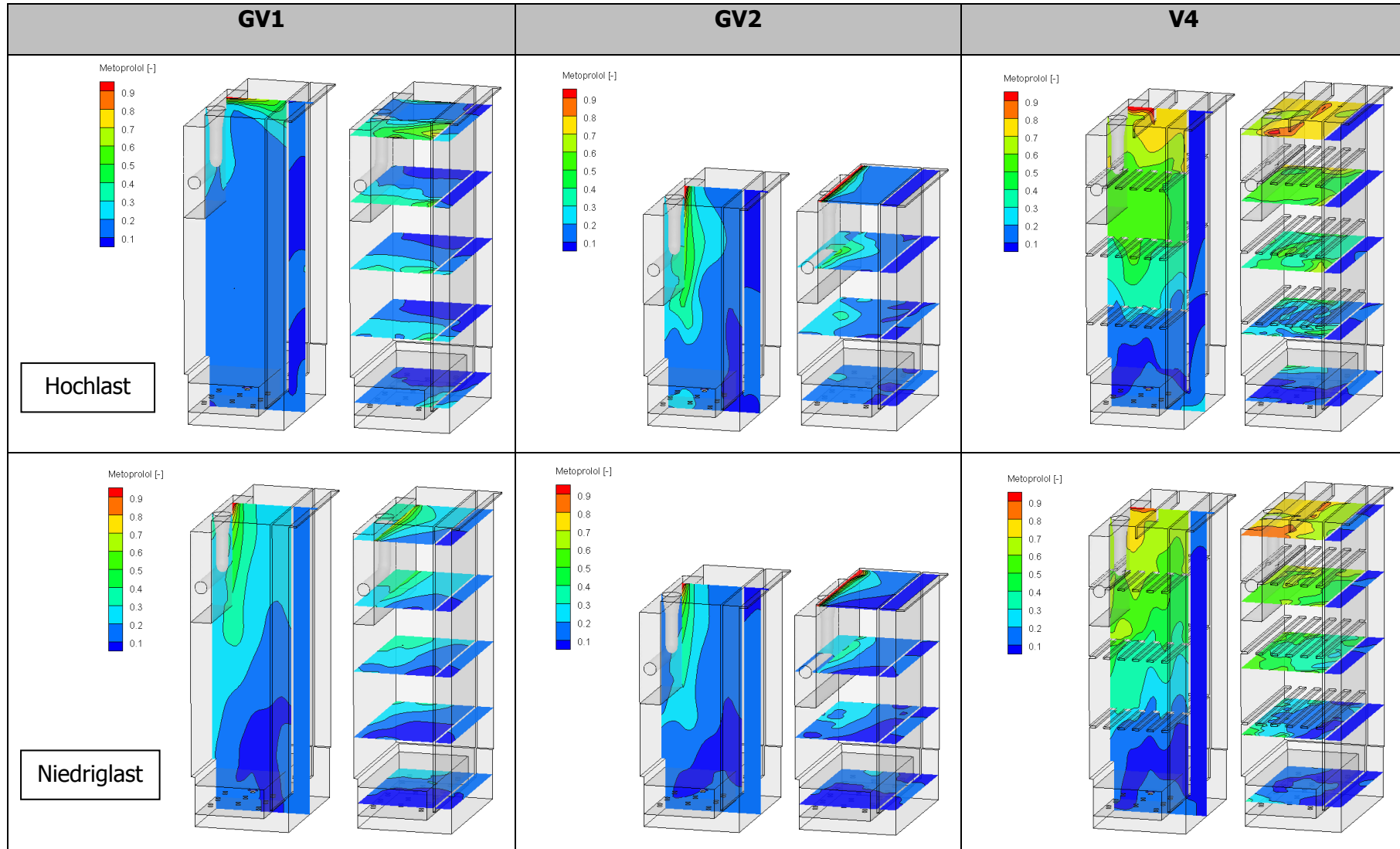


Abbildung 8.10: Variantenvergleich. Verteilung Metoprolol, dargestellt jeweils auf einer vertikalen Ebene und auf horizontalen Ebenen. Momentaufnahme. Jeweils oben: Hochlast, jeweils unten: Niedriglast. Hinweis: Skaleneinteilung nicht gleichabständig.