Benjamin Egerland; Andreas Weingartner

# Online-Messtechnik steuert vierte Reinigungsstufen

Online-Messtechnik zur Überwachung und Steuerung von vierten Reinigungsstufen in Abwasserreinigungsanlagen.

Das Thema Mikroverunreinigungen im Wasser und die damit verbundenen umweltrelevanten Risiken für Mensch und Natur werden in Europa und national seit einigen Jahren verstärkt diskutiert. Durch immer bessere Analysemethoden ist es erst möglich geworden, die Vielzahl an Substanzen in sehr geringen Konzentrationen im Gewässer zu messen. Viele dieser Substanzen sind bereits in niedrigen Konzentrationen schädlich für die Umwelt, weshalb Maßnahmen gemäß Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) als rechtlicher Rahmen für die Wasserpolitik auf europäischer Ebene sowie Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und Oberflächengewässerverordnung (OGewV) ermittelt und umgesetzt werden müssen.

So genannte Umweltqualitätsnormen (UQN) werden zur Beurteilung und Begrenzung stofflicher Risiken abgeleitet und rechtlich festgelegt. Unter Umweltqualitätsnorm versteht man eine Stoffkonzentration, unterhalb derer nach Stand der Wissenschaft eine Schädigung von Organismen ausgeschlossen werden kann.

Mit der aktuellsten Richtlinie 2013/39/EG wurden die bisherigen UQN teilweise angepasst sowie zwölf neue Stoffe in die Liste mit aufgenommen. Insgesamt gibt es damit mittlerweile UQN für 45 prioritäre Stoffe. Zusätzlich wurde vorgegeben, eine Beobachtungsliste für Stoffe (u. a. verschiedene Arzneistoffe) einzuführen, die ein erhebliches Gefährdungspotenzial für die aquatische Umwelt aufweisen und für die bislang – insbesondere aufgrund von analytischen Schwierigkeiten – eine europaweite Relevanz nicht belegt werden kann, obwohl die Produktions- und Verbrauchsmengen erhebliche Einträge in Gewässer nahelegen /1/.

Für viele Mikroschadstoffe, wie z. B. Inhaltsstoffe von Haushaltchemikalien, Einsatzstoffe in Gewerbe und Industrie (insbesondere bei kleinen und mittleren Betrieben), Arzneistoffe und Biozide stellt der Eintrag über das kommunale Abwassersystem den dominierenden Eintragspfad in die Gewässer dar /1/.

Aus oben erläutertem umweltpolitischem Vorgehen lässt sich schließen, dass eine vierte Reinigungsstufe in Zukunft für große- und in sensitiven Gebieten gelegene Kläranlagen in Europa Pflicht werden könnte.

Die Diskussionen sind nicht final abgeschlossen, trotzdem gibt es vor allem in der Schweiz, aber auch in Deutschland bereits mehrere Kläranlagen, die eine vierte Reinigungsstufe gebaut und in Betrieb genommen haben, oder gerade bei der Umsetzung sind.

## Anforderungen an die vierte Reinigungsstufe

Ziel beim Betrieb einer vierten Reinigungsstufe muss immer sein, die jeweilige Reinigungsanforderung bezüglich der Mikroverunreinigungen zu jedem Zeitpunkt sicher zu erreichen. Da die direkte Messung aller relevanten Mikroverunreinigungen weder in zeitlich sinnvollen Intervallen noch wirtschaftlich vertretbar möglich ist, stellt sich die Frage, anhand welcher Betriebsparameter und Steuer-/Regelungsmethoden man das Erreichen der Reinigungsziele ableiten kann. Um die lückenlose Sicherheit des ordnungsgemäßen Betriebs der Anlage zu überwachen, benötigt man Daten in Echtzeit. Diese müssen in einem wirtschaftlich vertretbaren Rahmen messbar und aussagekräftig sein.

Neben der reinen Überwachung der Reinigungsleistung spielt, wie auch in anderen Bereichen der Abwasserreinigung, die Wirtschaftlichkeit des Betriebs eine wesentliche und wichtige Rolle. Bei der vierten Reinigungsstufe ist dies vermutlich sogar mehr der Fall als bei etablierten verfahrenstechnischen Prozessen, da die Kosten erheblich sein werden, und die Kosten-Nutzen Bilanz noch nicht final bewertet werden kann.

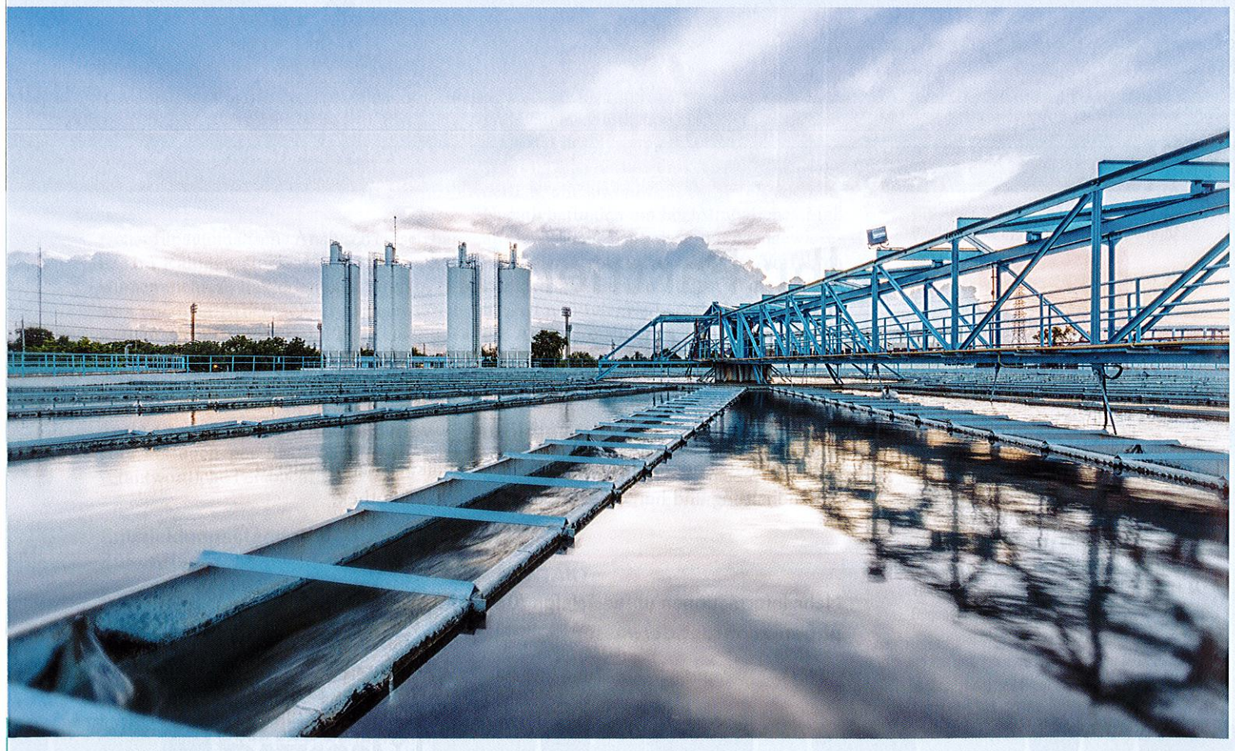

Bild 1 **Kläranlagen mit vierten Reinigungsstufen erfüllen Umweltqualitätsnormen.** Quellen: scan

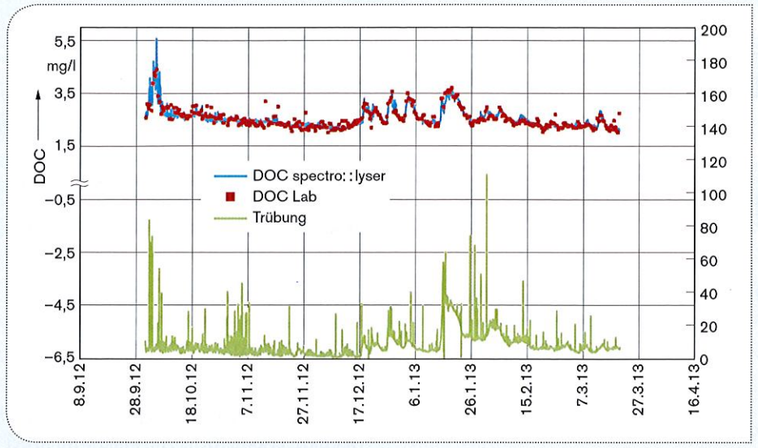


Bild 2 **Langzeitmesser mit dem DOC spectrolyserTM**

## Verfahrenstechnische Lösungen

Nach heutigem Stand haben sich unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten die Ozonierung sowie Adsorption durch Aktivkohle als vierte Reinigungsstufe etabliert, oft in Kombination. Bei der Aktivkohle wiederum muss man unterscheiden zwischen der Filtration über granulierte Aktivkohle (GAK) oder der Dosierung von Pulveraktivkohle (PAK). Andere Verfahren werden weiterhin erforscht, sind heute allerdings unter Einbezug der Wirtschaftlichkeit noch nicht für den großtechnischen Einsatz etabliert. Beide Verfahren unterscheiden sich grundsätzlich.

Ozon als starkes Oxidationsmittel reagiert mit den im Wasser vorhandenen Verbindungen, baut diese also ab bzw. um. Dieser Umstand ist nach wie vor von wissenschaftlicher Bedeutung, da man die mögliche Schädlichkeit der Abbauprodukte bei der Ozonierung in die Gesamtbetrachtung dieses Verfahrens einbeziehen muss.

Bei den Aktivkohleverfahren adsorbieren die Abwasserinhaltsstoffe an der aktiven Oberfläche der Kohlepartikel und werden durch Entnahme bzw. Austausch der Aktivkohle physikalisch aus dem Abwasser eliminiert.

### Ozonierung

Die Ozonierung findet in der Regel in einem separaten Reaktor statt. Dieser ist bei konventionellen Anlagen nach der Nachklärung angeordnet. In manchen Fällen kann das Vorschalten eines Feinfilters vor dem Reaktionsbecken sinnvoll sein. Das Ozon wird durch feinblasige Diffusoren an mehreren Stellen im separaten Reaktionstank dosiert oder durch Injektion in den Zulauf gegeben.

Im Ablauf der Ozonierung kommt ein biologisch aktiver Filter, z. B. ein Sandfilter, zum Einsatz. Dieser dient dem Rückhalt und Abbau der nach der Ozonierung noch vorhandenen organischen Verbindungen.

Messtechnische Unterstützung: Da die Mikrovereinigungen eine, wenn auch sehr kleine, Untergruppe des DOC darstellen, kann die Konzentration des DOC im Filterablauf als Indikator für die Elimination der Mikrovereinigungen herangezogen werden.

### Pulveraktivkohle

Bei Verwendung von Pulveraktivkohle gibt es unterschiedliche verfahrenstechnische Lösungen, die sich hauptsächlich durch Zugabe- und Wirkungsort des Adsorbens unterscheiden.

Die drei gängigen Methoden sind die direkte Dosierung der PAK in die Belebungsstufe, in ein separates Reaktionsbecken





www.swegon.de

SICHERHEIT IM WASSERWERK

Der Luftentfeuchter **AirBlue HDE 370** bietet idealen Schutz vor den Folgen von Kondenswasserbildung.
Speziell für die Bedürfnisse im Wasserversorgungsbereich entwickelt, überzeugt er mit einem **Luftvolumen bis zu 1.000 m³/h** selbst in größeren, sehr hohen Räumen. Zudem erfüllt er die **Schutzart IP54**, sowie die elektrische Schutzklasse II.

**Highlights** des AirBlue HDE 370:
- Entfeuchtungsleistung bis 93 l/Tag
- Radiallüfter mit 300 Pa ext. Pressung
- Edelstahlgehäuse
- mobil & steckerfertig

Swegon

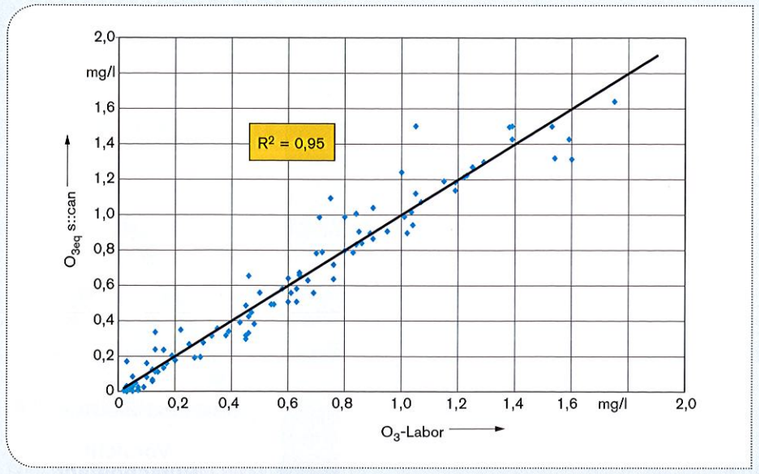


Bild 3 **Korrelation der Messung von Ozon zwischen spectrolyserTM und Labor** Quellen: scan

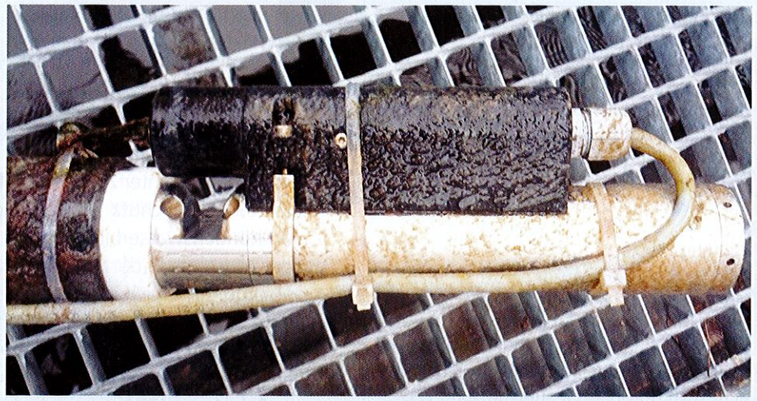

Bild 4 **Automatisches Reinigungssystem Rucksack auf dem spectrolyserTM**

nach der Belebungsstufe oder direkt vor einem Filter ebenfalls nach der biologischen Reinigungsstufe. Der sichere Rückhalt der PAK ist bei jeder dieser Verfahrensvarianten erforderlich.

### Granulierte Aktivkohle

Granulierte Aktivkohle wird fast ausschließlich in Festbettfiltern, die der biologischen Reinigungsstufe nachgeschaltet sind, eingesetzt. Es bietet sich an, diesen einen Filter vorzuschalten, um eine unnötige Belastung der GAK durch Feststoffe aus dem Ablauf der Belebungsstufe zu vermeiden.

## Überwachung und Steuerung von Reinigungsstufen

Um dem Thema Wirtschaftlichkeit ausreichend Rechnung zu tragen, ist es wichtig, die Dosierung bzw. den Einsatz der Reaktionsprodukte Ozon, PAK oder GAK zu optimieren, um auf der einen Seite die Reinigungsziele zu erreichen, auf der anderen Seite aber nur so viel Reaktionsprodukt wie erforderlich einzusetzen.

Da beim Einsatz von GAK im Festbettfilter keine weitere Dosierung stattfindet, werden im Folgenden die Ozonierung sowie der Einsatz von Pulveraktivkohle hinsichtlich Steuerungsmöglichkeiten betrachtet.

## Parameter zur Steuerung der vierten Reinigungsstufe

### Absorptionskoeffizient SAK254

Der SAK254 ist ein in der Wasserwirtschaft etablierter Summenparameter, wird als in ausreichendem Maße mit dem organisch gebundenen Kohlenstoff korrelierend angesehen, und deshalb zu dessen Bestimmung genutzt. Es konnte in Forschungsvorhaben nachgewiesen werden, dass eine substanzielle Reduktion des SAK mit der Eliminierung der Mikroverunreinigungen korreliert.

Daraus folgt, dass der spezifische Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK254 oder nur SAK) eine geeignete Größe zur Steuerung und Überwachung der Spurenstoffentfernung und sowohl für die Ozonung als auch die Adsorption an Aktivkohle aussagekräftig ist /2/.

Mit einer weitgehenden Reduktion des SAK will man bezüglich der Elimination der Mikroverunreinigungen auf der sicheren Seite sein. Zur effizienten Steuerung des Einsatzes der teuren Betriebsmittel Ozon und Aktivkohle müsste jedoch im Einzelfall die Korrelation des SAK mit den Mikroverunreinigungen untersucht werden, da es keine allgemeingültige Beziehung gibt, sowie eine stabile Korrelation mit nur einer Wellenlänge vermutlich gar nicht existiert. Der dazu erforderliche Aufwand wird in der Praxis Grenzen setzen, weshalb man die Anlagen so betreibt, dass man immer auf der sicheren Seite bleibt.

### Gelöster Kohlenstoff – DOC

Der DOC, also der gesamte gelöste Kohlenstoff, wird ebenfalls zur Steuerung der Dosierung von Ozon als auch von PAK eingesetzt. Dabei haben die Forschungsergebnisse gezeigt, dass eine spezifische Dosierung des Reaktionsmittels pro Einheit DOC gute Ergebnisse erzielt. Wie groß dieser spezifische Wert ist, hängt von der jeweiligen Abwassermatrix ab und muss von Fall zu Fall bestimmt werden. Die online Messung des DOC durch oxidierenden Aufschluss nach den gängigen Standards ist aufwändig und komplex, weshalb in der Regel optische Ersatzverfahren zum Einsatz kommen werden.

In Bild 2 ist die DOC-Messung mit dem spectrolyserTM* über einen längeren Zeitraum dargestellt. Der Vergleich mit den Laborwerten zeigt die hervorragende Übereinstimmung auch bei wechselhafter Trübung.

## Spezifische Fraktionierung des organischen Kohlenstoffs

Nachteilig an oben genannten Organik-Parametern ist der Umstand, dass sie als Summenparameter nicht spezifisch sind für die eigentlichen Zielparameter. Auch wenn die Mikrovereinigungen nicht direkt quantifiziert werden können, so ist die gesuchte Information implizit doch im hochaufgelösten UV-Spektrum vorhanden. Aktuell wird daher in Forschungsprojekten versucht, durch chemometrische Methoden einzelne Fraktionen des organisch gebundenen Kohlenstoffs aus dem UV-Spektrum zu extrahieren, welche stärker mit den technologischen Zielparametern bzw. konkret mit den Mikrovereinigungen sowie deren technologischen Eigenschaften korrelieren. Vorteile wären z. B. eine effizientere Steuerung der PAK-Dosierung durch Korrelation mit den Adsorptionseigenschaften der Mikrovereinigungen.

* Es handelt sich um Produkte und Verfahren mit eingetragenem Markenzeichen.





## Nitrit

Bei der Ozonierung kann Nitrit eine nicht unwesentliche Rolle spielen. Nitrit reagiert bei Zugabe von Ozon zu Nitrat und verbraucht damit einen nicht zu vernachlässigbaren Anteil des Ozons.

Zur Kompensation der Ozonzehrung durch z. B. 0,3 mg $NO_2$-N/l wird ein zusätzlicher Ozoneintrag von etwa 1 mg $O_3$/l benötigt /2/.

Die Unterscheidung von Nitrit und Nitrat ist durch hochaufgelöste UV-Spektrometrie möglich. Eine saubere Installation sowie eine einwandfrei funktionierende automatische Reinigung sind Voraussetzung für eine erfolgreiche Messung.

### Ozon

Die Ozonkonzentration lässt sich ausreichend genau reagenzienfrei mittels der UV-Spektrometrie erfassen. Alternativ kommen elektrochemische Messmethoden zum Einsatz, die jedoch weniger stabil und relativ wartungsintensiv sind.

In Bild 3 ist die sehr gute Korrelation zwischen den Messwerten mit dem spectrolyserTM und Laborvergleichsdaten dargestellt.

### Trübung

Mit Hilfe der optischen Sonden lässt sich die Trübung oder auch Feststoffkonzentration einfach und zuverlässig mitbestimmen.

### Die eingesetzte Messtechnik

Mithilfe moderner Onlinemesstechnik lassen sich die zur Steuerung/Regelung notwendigen Parameter in Echtzeit erfassen. Die Genauigkeit der Messung nach der Kommastelle steht in der Praxis weniger im Vordergrund als die Driftfreiheit über die Zeit, die Robustheit der Korrelation sowie der erforderliche Betriebsaufwand.

Optische Multiparametersonden auf Grundlage der UV-Vis-Spektrometrie bieten sich für die meisten der zur Steuerung relevanten Parameter besonders an. Richtig eingesetzt, liefern sie ausreichend genaue, stabile, verlässliche Messergebnisse bei geringem betrieblichen Aufwand.

Bei optischen Messgeräten werden keine Reagenzien benötigt. Eine Nachkalibrierung ist nach einer initialen Validierung nicht erforderlich. Einzig die optischen Fenster, durch die das Licht durch das Medium zum Detektor gelangt, müssen sauber gehalten werden. Dazu hat scan unterschiedliche automatische Reinigungssysteme entwickelt, die die Erfordernisse einer manuellen Reinigung zumindest stark reduzieren. Je nach Applikation kommt Druckluft, Druckwasser oder eine mechanische Reinigung mit Bürsten oder Multi-Pads zum Einsatz.

Bild 5 **Die Spektrometersonden spectrolyserTM und iscanTM**

### Spektrometersonde spectrolyserTM

Die Spektrometersonde spectrolyserTM misst nach dem UV oder UV-Vis Prinzip u. a. eine Auswahl der folgenden Parameter: BSB, CSB, BTX, TOC, DOC, SAK254, $NO_3$-N, $NO_2$-N, AFS, Trübung, Farbe, Temperatur, $O_3$, $H_2S$, AOC, und andere Substanzen die Lichtenergie absorbieren.

### Spektrometersonde iscanTM

Der iscan ist eine Spektrometersonde auf Basis von LED Lichtquelle und misst je nach Konfiguration folgende Parameter: CSB, TOC, DOC, SAK254, AFS, Trübung, Farbe, Temperatur.

### Steuerungsstrategien

Die intelligente Steuerung der Prozesse verfolgt zwei Ziele. Zum Einen muss sichergestellt sein, die erforderliche Reinigungsleistung zu jeder Zeit sicher einzuhalten, zum Anderen sollte der Verbrauch an teuren Betriebsmitteln minimiert werden. Basis dafür sind verlässliche Messdaten in Echtzeit. Grundsätzlich lassen sich folgende Steuerungsstrategien bei der Dosierung von Reaktionsmitteln unterscheiden:

### Volumenstrombasierte Dosierung

Die volumenstrombasierte Dosierung von Ozon bzw. Pulveraktivkohle ist eine Möglichkeit, die auf den meisten Anlagen durch vorhandene Durchflussmessgeräte einfach umzusetzen ist. Allerdings besteht die Gefahr der Über- bzw. Unterdosierung des Reaktionsmittels, da z. B. sinkende Konzentrationen bei Regenwetterereignissen nicht berücksichtigt werden.

### Konzentrationsbasierte Dosierung

Die konzentrationsbasierte Dosierung berücksichtigt Schwankungen der relevanten Parameter und stellt dadurch eine optimale Zugabe des Reaktionsmittels sicher. Diese Dosierung kann man auch als „Feed Forward" Dosierung bezeichnen. Die erforderliche spezifische Zugabe sowohl von Ozon als auch von PAK muss von Fall zu Fall ermittelt werden, wobei die übliche Bandbreite aus zahlreichen Versuchen bekannt ist.

### Abbaubasierte Dosierung

Eine dritte Methode kann man „abbaubasierte Dosierung" nennen. Dabei wird der Steuerungsparameter vor und nach der vierten Reinigungsstufe gemessen. Bei bekannter Korrelation zwischen Abbau des Steuerungsparameters und der Mikroverunreinigungen kann man über die Differenz zwischen Zu- und Ablauf die Dosierung von Ozon oder PAK steuern, indem man den Abbaugrad durch Erhöhung oder Drosselung der Zugabe des Reaktionsmittels konstant hält. Ein Problem bei dieser Art der Steuerung kann die zeitliche Verzögerung durch die Aufenthaltszeit im Reaktionsbecken und Filter sein. Bei schnellen und starken Änderungen der Abwasserzusammensetzung kann diese Art der Steuerung zu träge sein.

## Typische Messstellen bei der Ozonierung

Bei der Ozonierung kann die Dosierung wie oben beschrieben über den SAK254, den DOC oder durch spezifische UV-spektrale Parameter gesteuert werden. In Bild 6 ist ein typisches Fließschema inklusive üblicher Messstellen einer vierten Reinigungsstufe als Ozonierung zu sehen.

**Zulauf:** Die Ozonkonzentration kann, falls erforderlich, durch UV-Spektrometrie oder auch auf elektrochemischem Weg online gemessen und damit an die ebenso online ermittelte Konzentration des organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC) angepasst werden. Zur Steuerung muss daher, egal, ob konzentrationsbasiert oder abbaubasiert, im Zulauf eine DOC- oder SAK- oder spektrometrische Sonde eingesetzt werden.

Ebenso kann die Trübung im Zulauf zur Ozonierung gemessen werden, z. B. um bei Schlammabtrieb aus der Nachklärung

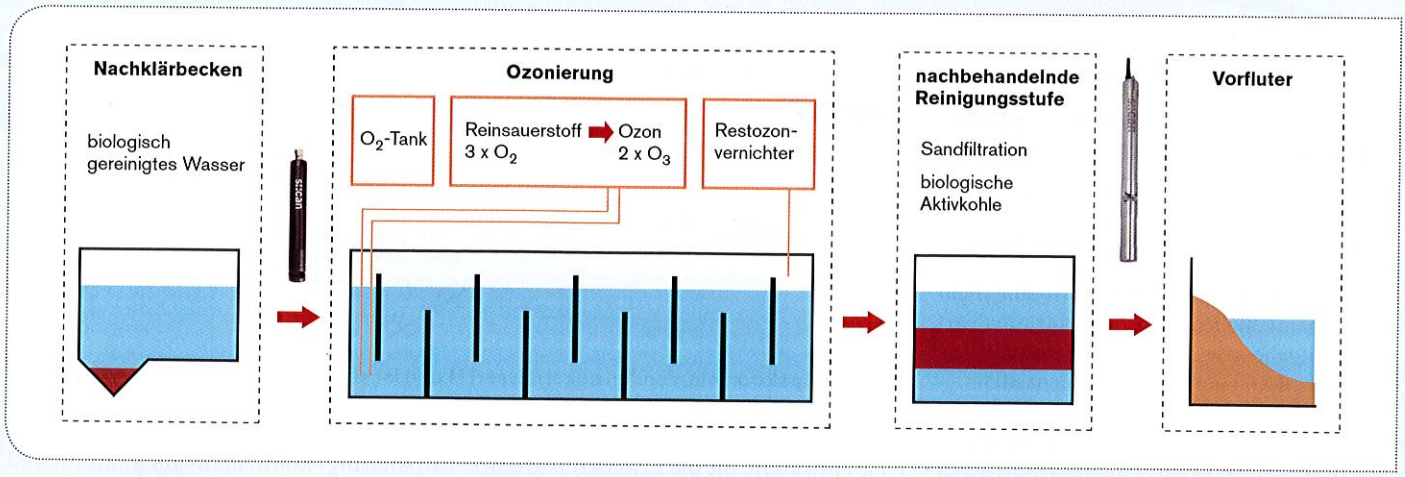


Bild 6 **Fließschema der Ozonierungsanlage**

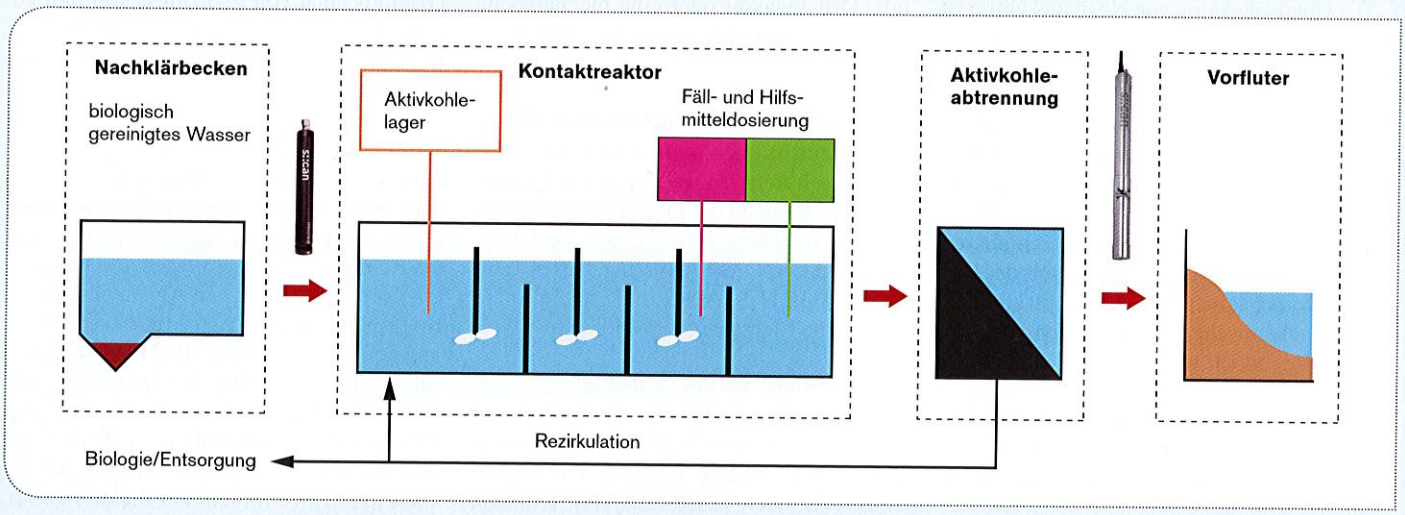


Bild 7 **Fließschema der PAK-Stufe**

reagieren zu können. Bei erhöhtem Nitritgehalt im Zulauf kann zusätzlich Nitrit spektrometrisch gemessen werden, um die Ozondosierung entsprechend anzupassen.
Die Parameter können simultan mit Spektrometersonden gemessen werden, z. B. die Organik und Trübung sehr kosteneffizient mit dem iscanTM oder sämtliche Parameter hochauflösend mit dem spectrolyserTM.
**Ablauf:** Zur abbaubasierten Steuerung muss im Ablauf ein Organik-Parameter gemessen werden. Eine Ozonmessung im Ablauf ist sinnvoll zur Ozonbilanzierung und kann gleichzeitig sicher stellen, dass eine Überdosierung und damit einhergehender Eintrag von Ozon in den Vorfluter vermieden wird.
Zur Selbstüberwachung wird die Messung der Trübung, der Organik in Form von TOC oder CSB sowie des Nitratstickstoffs empfohlen. Alle vorgenannten Parameter können in Echtzeit mit dem spectrolyser TM gemessen werden.

## Typische Messstellen bei Einsatz von Pulveraktivkohle

Auch beim Einsatz von Pulveraktivkohle als Reaktionsmittel zur Elimination von Mikroverunreinigungen sind die genannten Organik-Parameter geeignet zur Steuerung der Dosierung.
In Bild 7 ist das Fließschema einer Aktivkohlestufe mit separatem Reaktionsbecken nach der biologischen Reinigung dargestellt. Die typischen Messstellen bei einer solchen Verfahrensanordnung sind nachfolgend beschrieben.
**Zulauf:** Auch zur Steuerung der PAK Anlagen wird im Zulauf eine Sonde zur Messung des DOC, SAK oder eines spezifischen spektralen Parameters benötigt. Um möglichen Schlammabtrieb aus vorgeschalteten Anlagenbereichen zu erkennen, und damit eine unnötig hohe Belastung der PAK zu verhindern, ist eine Trübungsmessung sinnvoll. Alle drei Parameter können gleichzeitig und in Echtzeit mit dem iscanTM oder aber auch dem spectrolyser gemessen werden.
**Ablauf:** Falls die Dosierung über den Organikabbau gesteuert werden soll, muss für die Bilanzierung die entsprechende Messung eingesetzt werden. Zur Überwachung einer funktionierenden PAK Abtrennung im Filter muss die Trübung bzw. der AFS gemessen werden. Neben der Trübung kann zur Selbstüberwachung zusätzlich die Organik in Form von TOC oder CSB sowie der Nitratstickstoff gemessen werden.
Alle vorgenannten Parameter können in Echtzeit mit dem spectrolyserTM gemessen werden, der iscanTM überwacht sehr kosteneffizient die Konzentrationen der Organik sowie der Feststoffe.

## LITERATUR

/1/ Texte 85/2014 Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit; Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer
/2/ Jekel, M.; Ruhl, A. S.: Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken; Universitätsverlag der TU Berlin

## KONTAKT

**scan Messtechnik GmbH**
Brigittagasse 22 – 24 · A-1200 Wien
Tel.: +43 1 2197393-0 · Fax: +43 1 2197393-12
E-Mail: office@s-can.at
www.s-can.at