

UV-Vis-Spektroskopie zur in situ-Messung von CSB, Trübung und Nitrat - Erste Erfahrungen auf dem Abwassersektor

Dipl.-Biol. Catrin Bornemann, Wuppertal

Dipl.-Ing. Stefan Winkler, Wien

Dipl.-Ing. Leiv Rieger, Zürich

Dipl.-Ing. Michael Thomann, Zürich

Dr. Hansruedi Siegrist, Zürich

Für die Planung und Optimierung unterschiedlicher Betriebsweisen von Kläranlagen gewinnt die dynamische Simulation immer stärker an Bedeutung. Hierfür sind Messungen von Abwasserinhaltsstoffen im Zulauf der Kläranlage oder im Ablauf der Vorklärung unerlässlich. Eine neuartige UV/VIS-Spektrometersonde wurde im Rohzulauf, sowie im Zulauf der biologischen Stufe verschiedener Kläranlagen getestet. Die Sonde ist in der Lage, unterschiedliche Fraktionen der organischen Belastung (z.B. CSB_{ges} , CSB_{filt}), Nitrat und Trübung zu bestimmen. Besonderes Augenmerk wurde auf den Wartungsaufwand sowie auf Genauigkeit und Stabilität der Meßwerte gelegt.

1 Einleitung

Die Online-Messtechnik für den Abwasserbereich hat sich in den letzten Jahren ständig weiterentwickelt. Es gibt aber nach wie vor Bereiche, die der gängigen Messtechnik nur schwer zugänglich sind. Hierzu zählen das Rohabwasser aus dem Kanal und auch das vorgeklärte Abwasser im Zulauf zur biologischen Stufe einer Kläranlage. Diese Medien sind durch starke Trübung und das Vorhandensein von Partikeln oder Fetten geprägt, was erhöhte Anforderungen an die Messgeräte stellt. Geräte mit Probenaufbereitung sind hier nur bedingt einsetzbar und auch Inline-Sonden stoßen an ihre Grenzen.

Mit der getesteten Spektrometersonde steht eine vielseitig einsetzbare Sonde zur Verfügung, deren automatische Reinigung einen wartungsarmen und störungsfreien Einsatz sicherstellt. Der sogenannte spectro::lyser der Firma S::can (Wien, Österreich) nimmt bei jeder Messung ein Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 200-780 nm auf. In diesem Spektralbereich absorbieren Nitrat- und Nitritionen, organische Substanzen und Feststoffe, so dass die Konzentrationen der relevanten Abwasserinhaltsstoffe CSB_{ges} , CSB_{filt} , NO_x-N und abfiltrierbare Stoffe (AFS) online und in situ mit einem Meßgerät ermittelt werden können. In den vorgestellten Untersuchungen wurden den Messungen der Sonde vergleichende Laboranalysen gegenübergestellt und Korrelationen aufgestellt. Ziel der Untersuchungen war es, die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Sonde im Betrieb zu testen und den Wartungsaufwand abzuschätzen.

2 Sondentest

Die UV/VIS-Spektrometersonde wurde auf der kommunalen Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen (Deutschland), der ARA Thunersee (Schweiz) und der KA Bad Vöslau (Österreich) getestet. Es handelte sich jeweils um Geräte mit einer Messstrecke von 5 mm und einer automatischen Druckluftreinigung. An allen Messstellen wurde zunächst mit der werkseitig eingestellten Standardkalibrierung gearbeitet. Das dabei zur Verwendung kommende Kalibriermodell ist aus Ergebnissen früherer Messkampagnen gewonnen worden. Eine lokale Kalibrierung wurde erst im Nachhinein durchgeführt.

Laboranalytik

Die Referenzanalysen wurden jeweils in den Anlagen- bzw. Verbandslabors durchgeführt. Die Analytik erfolgte mit Küvettentests gemäß Tabelle 1. Zur Kontrolle der Referenzanalytik wurden auf der ARA Thunersee [1] und in Wuppertal umfangreiche Versuche durchgeführt.

Tab. 1: Referenzanalytik für die unterschiedlichen Messstellen

Meßgröße	Test/Material		
	Kläranlage		
	Thunersee	Bad Vöslau	Buchenhofen
CSB gesamt	Hach, 435	Dr. Lange, 114	Dr. Lange, 514
CSB filtriert	Filter 0,45 µm Hach, 435	Filter 0,45 µm Dr. Lange, 614	Filter 0,45 µm Dr. Lange, 514 und 314
Abfiltrierbare Stoffe	Glasfaserfilter	n.b.	Glasfaserfilter
Nitrat	Hach, 344	n.b.	Dr. Lange, 339

Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen

Die einstufige biologische Anlage mit nachgeschalteter Flockungsfiltration reinigt das Abwasser von rund 700.000 EW. Der Industrierwasseranteil beträgt etwa 50 %. Die Sonde war während der Messungen in ein Überlaufgefäß getaucht, welches gleichmäßig aus beiden Vorklärbecken beschickt wird. Über einen Zeitraum von 8 Wochen sind die Spektren und die daraus ermittelten Konzentrationen für die Parameter CSB_{ges} , CSB_{filt} , AFS und NO_x-N aufgezeichnet worden. Für die nachträgliche lokale Kalibrierung in Buchenhofen wurden alle Referenzdatensätze herangezogen. Abbildung 1 zeigt beispielhaft die Ganglinie für die abfiltrierbaren Stoffe sowie die Labordaten. Eine Auflistung der Korrelation aller Messgrößen mit globaler und lokaler Kalibrierung ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Als Beispiel zeigt Abb 2 die Korrelation der abfiltrierbaren Stoffe zu den Sondenwerten.

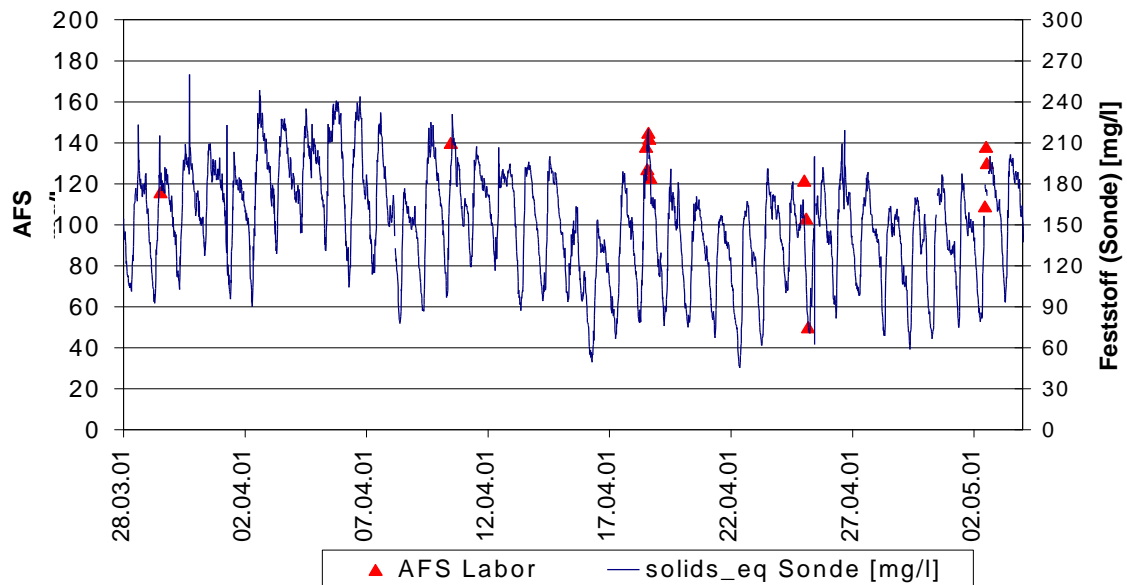


Abb. 1: Ganglinien und Referenzanalysen für AFS im Ablauf VKB Buchenhofen, März bis Mai 2001

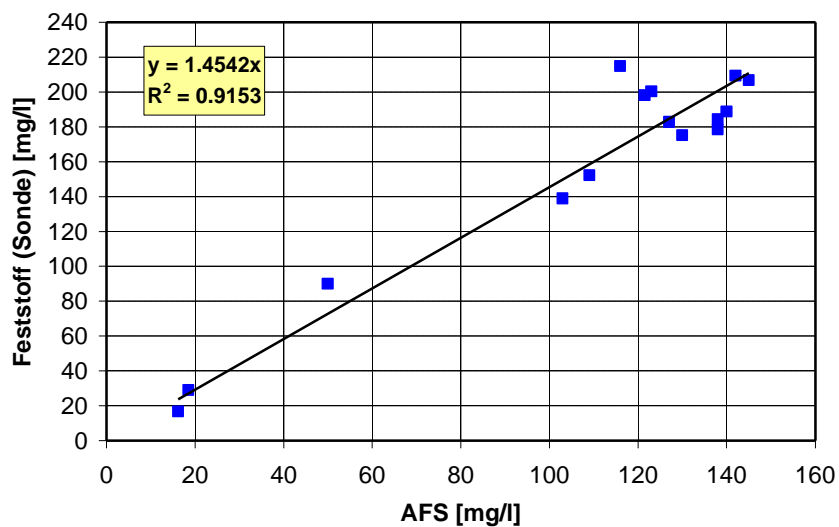


Abb. 2: Lineare Korrelation zwischen den Labor- und Sondenwerten für AFS (globale Kalibrierung)

ARA Thunersee

Die Kläranlage ARA Thunersee reinigt das Abwasser von derzeit 130.000 EW, wobei ein Anteil von ca. 30.000 EGW aus Gewerbe und Industrie stammt. Die Spektrometersonde wurde im April 2001 im Ablauf der Vorklärung kurz vor der Überfallkante installiert und ist bis zum jetzigen Zeitpunkt am gleichen Messort im Einsatz. In Thun wurden verschiedene Kalibrierungen getestet und kreuzvalidiert. Für die gezeigte lokale Kalibrierung wurden Vergleichswerte aus dem Zeitraum April bis Juni herangezogen. In Abb. 3 sind für CSB_{ges} die Sonden- und Referenzmessungen für April dargestellt. Die Werte unterhalb von 50 mg/l

wurden gestrichen, weil keine Vergleichsmessungen für eine Kalibrierung in diesem Bereich vorlagen. Insgesamt zeigt sich eine sehr gute Abbildung der Dynamik. In Abb. 4 ist die zugehörige Korrelation mit den Vergleichsmessungen von April bis Juni 2001 dargestellt. Es wird ein Korrelationskoeffizient von $r^2=0.89$ erreicht, jedoch werden die Konzentrationen systematisch um 6% unterschätzt.

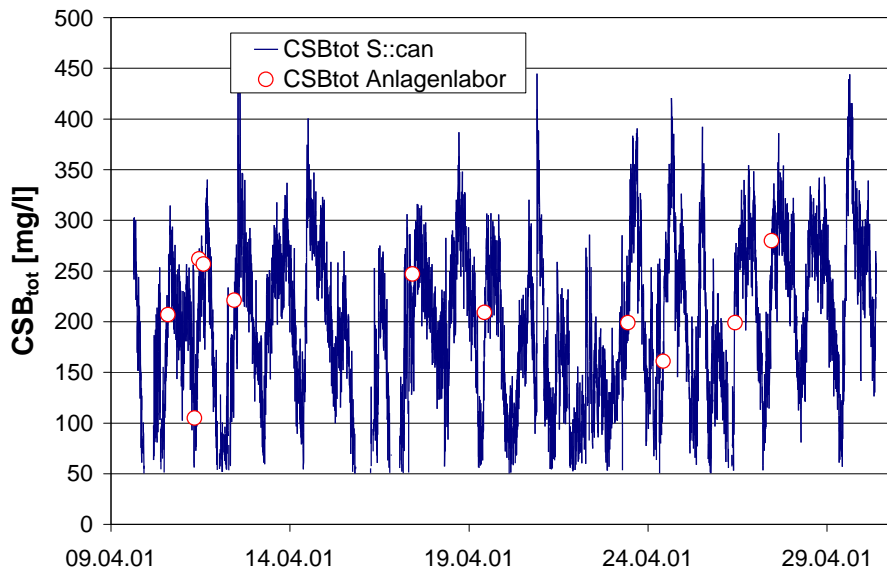


Abb. 3: Ganglinie und Referenzanalysen für CSB_{ges} Ablauf VKB (lokale Kalibrierung), ARA Thunersee

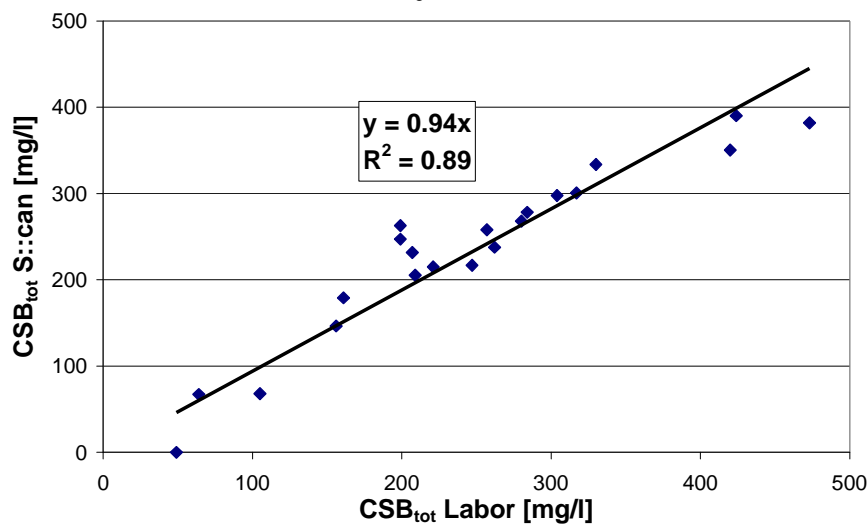


Abb. 4: Korrelation zwischen Labor- und Sondenwerten für CSB_{ges} (lokale Kalibrierung), Thunersee

KA Bad Vöslau

Im Unterschied zu den oben vorgestellten Messstellen wurde in Bad Vöslau im Zulaufgerinne vor dem Rechenhaus gemessen. Es handelt sich um eine kommunale Kläranlage mit einer Ausbaugröße von 90.000 EW und überwiegend häuslichem Abwasser mit geringem Gewerbe- und Industrieanteil.

Eine Analyse der Referenzmessungen in Bad Vöslau zeigte, dass sich diese in Gruppen zusammenfassen lassen, die eine stark unterschiedliche Korrelation zur spektralen Absorption zeigen (Abb. 5). Eine Gruppe besteht hauptsächlich aus routinemäßig gezogenen Stichproben, die immer zu ähnlichen Zeiten durchgeführt wurden und daher nur einen Teil des Konzentrationspektrums abdecken. Die Werte aus zwei zusätzlich durchgeführten Intensivbeprobungen decken hingegen den gesamten Konzentrationsbereich ab und wurden deshalb der lokalen Kalibrierung zugrunde gelegt.

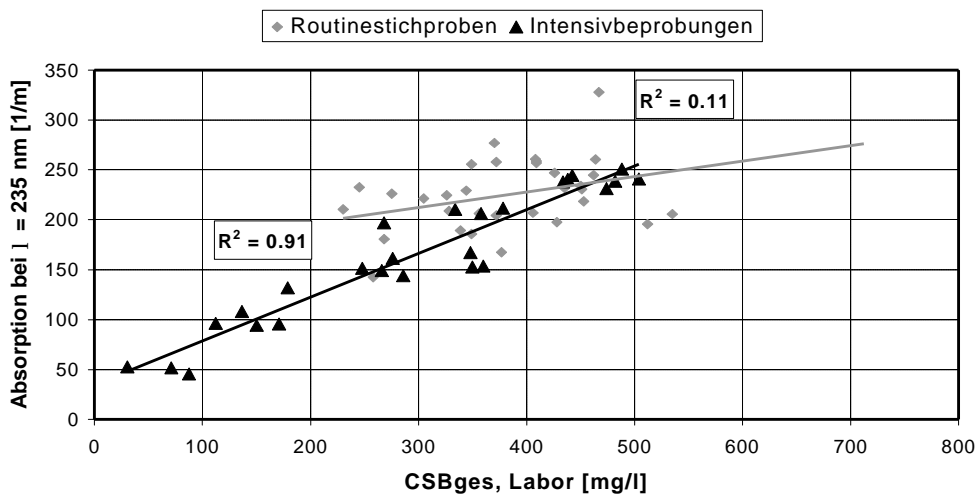


Abb.3: Korrelation zwischen Laborwerten für CSB_{ges} und der Absorption bei $\lambda=235$ nm

Kalibrierung

Die lokale Kalibrierung erfolgt nach folgendem Schema [2]; [3]:

1. Prüfen der „spektralen Plausibilität“ und automatischer Ausschluss von verfälschten Messungen (z.B. durch Fremdstoffe im Messweg)
2. Spektrale Kompensation des Einflusses von Trübstoffen und Färbung
3. Multivariate Kalibrierung mittels PLS-Regression (partial least square)
4. Kreuzvalidierung (zufällige Auswahl von x Messwerten als Lerndatensatz zur Modellbildung und (n-x) Messwerte als Prüfdatensatz zur Validierung)
5. Ausreißerererkennung und -entfernung sowie Stabilitätsbeurteilung
6. Rekursive Wiederholung der Punkte 3 bis 5 bis eine optimierte Qualität für die lokale Kalibrierung erreicht ist

Um die Ergebnisse zusammenzustellen und um einen Eindruck über die Möglichkeiten der Sonde zu erhalten, werden in Tab. 2 sämtliche Korrelationskoeffizienten R^2 nach globaler und nach lokaler Kalibrierung sowie die Wiederfindungsraten für die verschiedenen Messgrößen und Einsatzorte gegenübergestellt:

Tab. 2: Korrelationskoeffizienten R^2 nach globaler und lokaler Kalibrierung und Wiederfindungsraten

Kläranlage	CSB _{ges}			CSB _{fit}			NO _x -N			AFS		
	R ²	R ²	WR	R ²	R ²	WR	R ²	R ²	WR	R ²	R ²	WR
	GK	LK	%	GK	LK	%	GK	LK	%	GK	LK	%
Buchenhofen	0.88	>0.95		0.84	>0.90		0.74	>0.80		0.91	n.b.	
Thunersee		0.89	94		0.85	91		0.87	94		0.83	106
Bad Vöslau		0.87	93		0.86	91						

GK=globale Kalibrierung; LK=Lokale Kalibrierung; WR=Wiederfindungsrate

3 Zusammenfassung

Die Spektrometersonde kann zur kontinuierlichen Messung von CSB_{ges} und CSB_{fit} auch im Rohzulauf einer kommunalen Kläranlage eingesetzt werden. Hervorzuheben ist die Wartungsfreiheit der Sonde über einen langen Zeitraum. Die Sonde wurde an allen Probenahmestellen ohne einen einzigen Messausfall betrieben. Eine Reinigung der Sonde zusätzlich zur automatischen Druckluftreinigung war nicht erforderlich.

Um eine gute Qualität bei der Kalibrierung zu erreichen, sind abgesicherte Labormessungen durchzuführen, die den gesamten auftretenden Messbereich abdecken. Die kontinuierliche Messung zeigte an allen drei Messstellen eine gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten für gelösten und totalen CSB. Des Weiteren ist es mit dieser Sonde möglich, den Nitrat/Nitrit- und den Feststoffgehalt des Zulaufes ausreichend genau abzubilden.

Für Simulationsstudien wäre neben den untersuchten Messgrößen interessant, ob mittels der Spektrometersonde die Gewinnung dynamischer Informationen über die Fraktionierung des CSB im Zulauf möglich ist. Hier besteht noch weiterer Untersuchungsbedarf.

4 Danksagung

Wir danken dem Personal der KA Bad Vöslau, der ARA Thunersee und der KA sowie dem Labor Buchenhofen für die tatkräftige Unterstützung während der Messkampagnen.

5 Literatur

- /1/ Thomann M., Rieger L., Böhler M. und Siegrist H. (2001). Kontrolle der Betriebsanalytik der ARA Thunersee. Interner EAWAG Bericht
- /2/ S::can (2001). s::can Kalibration Thunersee. S::can Bericht über die Teststellung Thunersee: Lokale Kalibration.
- /3/ S::can (2001). s::can Kalibration Buchenhofen. S::can Bericht über die Lokale Kalibration in Buchenhofen.