

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER

**Der spektrale Absorptionskoeffizient
zur Bestimmung der
organischen Abwasserbelastung**

Band 156 - Wien 1999

Optische Parameter zur Stoffcharakterisierung vom Trinkwasser bis zum Abwasser

F.H. Frimmel und M.U. Kumke

Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, TH Karlsruhe

Kurzfassung: Die Anwendung von optischen Parametern zur Stoffcharakterisierung wird diskutiert. Dabei ist der Schwerpunkt der Diskussion auf absorptions- und fluoreszenzspektroskopische Methoden gesetzt. Beide Methoden können schnell und zuverlässig – auch im on-line Betrieb – eingesetzt werden. Der Beitrag soll einen Überblick über die grundlegenden Möglichkeiten der Anwendung beider Methoden geben.

Keywords: Absorptionsspektroskopie, SAK, Fluoreszenzspektroskopie, Summenparameter, Huminstoffe, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe,

1 Einleitung

Zur Beurteilung der Gewässerqualität und Trinkwasseraufbereitung im Rahmen eines fortlaufenden Optimierungsprozesses werden vielfach summarische Parameter wie z.B. der gelöste organische Kohlenstoff (DOC), der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) oder auch die Menge der an Aktivkohle sorbierbaren organischen Halogenide (AOX) herangezogen [1]. Für eine kontinuierliche Messung ohne aufwendige Vorbehandlung der Proben sind besonders die spektralen Eigenschaften von Wasserproben geeignet.

Im Bereich der Abwasserreinigung und der Trinkwasserüberwachung sind Methodenansätze, die eine schnelle aber zuverlässige, ohne aufwendige Probenaufbereitung durchführbare Analytik bereitstellen besonders attraktiv [2]. Die Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich (UV/Vis) in Form eines spektralen Absorptionskoeffizienten SAK, und die

Fluoreszenzspektroskopie erfüllen diese Bedingungen in besonderem Maße. Diese spektroskopischen Techniken können besonders für spezielle Problemstellungen leicht angepaßt und optimiert werden. Unter den Stoffgruppen, für deren Analytik sich UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie besonders eignen, sind die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) hervorzuheben [3]. Diese Substanzgruppe ist ubiquitär präsent. Sie entsteht bei unvollständigen Verbrennungsprozessen, die in der Neuzeit vor allem auf einen anthropogenen Ursprung zurückgeführt werden können. PAK sind in allen Umweltkompartimenten zu finden und aufgrund ihrer zum Teil extremen Karzinogenität ist ein zuverlässiges Monitoring besonders in Lebensmitteln wie Trinkwasser unerlässlich [4].

2 Grundlagen

Absorption (optischer und sichtbarer Bereich); Lambert-Beersches Gesetz

Im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich können die Elektronensysteme vieler organischer Moleküle durch Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung diese absorbieren. Voraussetzung dafür ist, daß die Moleküle π -Elektronen oder, bei Anwesenheit von Heteroatomen, nicht-bindende Elektronenpaare besitzen. Bei der Lichtabsorption werden dann Elektronen aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt ($\pi-\pi^*$ oder $n-\pi^*$ -Übergänge). Der Spektralbereich, in dem die Übergänge stattfinden, ist stoffspezifisch und kann quantitativ durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben werden (Gleichung 1) [5]:

$$E_{\lambda} = \log \frac{I_{0,\lambda}}{I_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (1)$$

In Gleichung 1 bedeuten E = Extinktion bei der Wellenlänge λ , I_0 bzw. I die Lichtintensität vor bzw. nach Probendurchgang bei der Wellenlänge λ , ε entspricht dem dekadischen Extinktionskoeffizientem bei λ , c der Konzentration der Probe

und d der optischen Weglänge. In Stoffgemischen können mehrere Einzelstoffe zur Absorption der Probe bei einer Wellenlänge beitragen. Die Einzelbeiträge addieren sich zur beobachteten Gesamtabsorption. Durch Messung bei verschiedenen Wellenlängen, bei denen möglichst nicht alle und im optimalen Fall nur eine Komponente die elektromagnetische Strahlung absorbiert, können auch die Konzentrationen der Einzelstoffe bestimmt werden.

Fluoreszenz (statische und zeitaufgelöste Messung); Stern-Volmer-Gleichung

Nach erfolgter Absorption eines Photons befindet sich ein Molekül in einem elektronisch-angeregten Zustand. Die Desaktivierung kann sowohl strahlungslos als auch strahlend durch Emission eines Lichtquants erfolgen. Hierbei werden strahlende Prozesse, die spin-erlaubt sind, als Fluoreszenz und Prozesse, die spin-verboden sind, als Phosphoreszenz bezeichnet [6].

Grundsätzlich sind stationäre von zeitaufgelösten Fluoreszenzmethoden zu unterscheiden, die jeweils noch durch den Einsatz von Polarisatoren zur Messung der stationären und zeitaufgelösten Fluoreszenzanisotropie erweitert werden können.

Bei stationären Fluoreszenzmessungen wird eine kontinuierliche Lichtquelle (*engl.: continuous wave, cw* Lichtquelle) zur Anregung der Probe verwendet. Standard-Fluoreszenzspektren werden bei konstanter Anregungswellenlänge λ_{ex} , Anregungsspektren bei konstanter Emissionswellenlänge λ_{em} und Variation von λ_{ex} aufgezeichnet. Gewöhnlich wird die Fluoreszenzemission in einem 90° -Winkel zur Achse des Anregungslichts registriert, um den Einfluß von Streulicht zu minimieren. Die Fluoreszenz selbst ist isotrop und damit winkelunabhängig. In einem Fluoreszenzspektrum ist gewöhnlich die Fluoreszenzintensität I_F als Funktion der Emissionswellenlänge dargestellt. I_F ist eine Funktion der Konzentration sowie substanz- und apparatespezifischer Größen:

$$I_F = I_0 \cdot c \cdot \Omega \cdot \Psi \quad (2)$$

In Ω sind substanzspezifische Größen wie die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und der Extinktionskoeffizient ε_λ enthalten, während Ψ apparatespezifische Parameter

wie z.B. die Wellenlängenabhängigkeit des Anregungs- und Emissionsstrahlenganges berücksichtigt. Aus Gleichung 2 ist ersichtlich, daß die Fluoreszenzintensität I_F proportional zur Anregungslichtintensität I_0 ist, woraus die durch den Einsatz von Lasern als Anregungslichtquelle erreichbare Steigerung in der Nachweisempfindlichkeit verständlich wird.

In Gegensatz dazu werden bei zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen gepulste (Verwendung von z.B. Gasblitzlampen, gepulsten Lasern) oder im MHz-Bereich (bis in den GHz-Bereich hinein) modulierte Lichtquellen (z.B. *cw* Laser) zur Anregung verwendet. In den Experimenten werden die Fluoreszenzabklingprozesse entweder direkt oder in Form von phasenmodulierten Daten aufgezeichnet. In Bild 1 ist ein Schema für einen Standardaufbau zur Messung von Fluoreszenzabklingvorgängen mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung dargestellt.

Durch den Einsatz von ultra-kurzen Laserpulsen (im fs Bereich) können auf diese Art molekulare Prozesse, die auf einer fs-Zeitskala stattfinden, beobachtet werden. Im allgemeinen werden Fluoreszenzabklingprozesse durch eine Kinetik 1.Ordnung beschrieben. Nach erfolgter Anregung der Probe befinden sich N^* Moleküle im angeregten Zustand. Die Fluoreszenzintensität I_F ist proportional zu N^* . Damit folgt für die Zeitabhängigkeit von I_F nach erfolgter Deltapulsanregung der in Gleichung 3 beschriebene Zusammenhang mit τ_F der Fluoreszenzlebenszeit der Probenmoleküle.

$$I_F = I_F^{t=0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_F}} \quad (3)$$

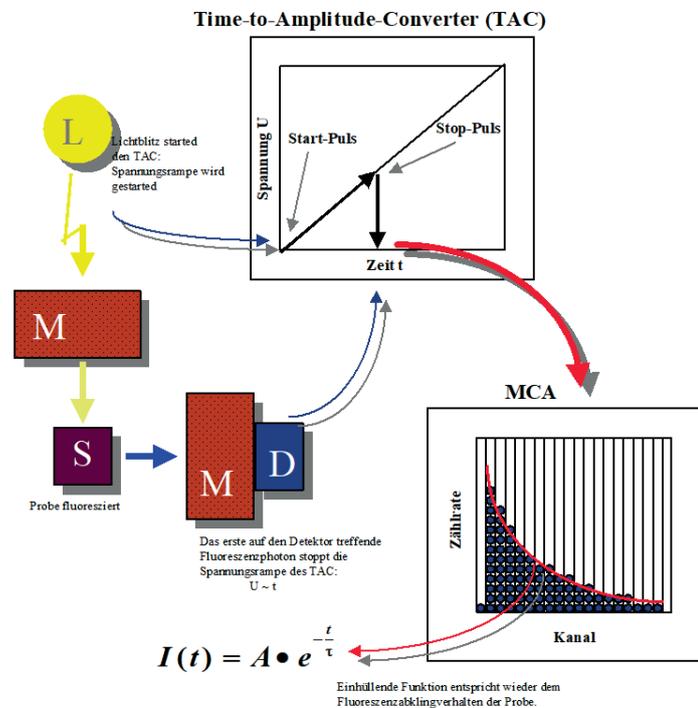


Bild 1: Schema der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung zur Messung von Fluoreszenzabklingzeiten

Interaktionen mit dem umgebenden Lösemittel bzw. mit anwesenden weiteren Stoffen können sowohl die Fluoreszenzintensität I_F als auch die Fluoreszenzlebenszeit τ_F beeinflussen. Im Falle einer Verringerung von I_F bzw. einer Verkürzung von τ_F wird von einer Fluoreszenzlöschung (engl. *quenching*) gesprochen. Zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen der Fluoreszenzlöschung sind dabei zu unterscheiden: statischer von dynamischer Fluoreszenzlöschung. Bei der statischen Fluoreszenzlöschung handelt es sich im einfachsten Falle um eine Reaktion zwischen Probe und Löscher im elektronischen Grundzustand (z.B. eine definierte Komplexbildung), bei der die Fluoreszenzenquantenausbeute der beteiligten Probenmoleküle verringert wird oder auf Null sinkt. Dies führt insgesamt zu einer Abnahme von I_F . Wichtig hierbei ist, daß das Fluoreszenzabklingverhalten der übrigen Probenmoleküle unbeeinflusst bleibt und somit τ_F nicht verändert wird. Im Gegensatz dazu führt ein dynamischer

Löschmechanismus zu einer Abnahme von I_F **und** τ_F . Als Mechanismen sind dabei Kollisionen von Probenmolekül und Löscher oder Energieübertragungsprozesse denkbar.

Die Bestimmung von Wechselwirkungskonstanten zwischen organischen und anorganischen Xenobiotika kann durch Anwendung der Fluoreszenzlöschung mit anschließender Stern-Volmer-Analyse der Daten durchgeführt werden. Unter der Annahme, daß es sich bei der Wechselwirkung um einen Grundzustandskomplex handelt, der nicht fluoreszenzfähig ist oder eine von der unkomplexierten Probe grundverschiedene Fluoreszenz besitzt, können stationäre Fluoreszenzdaten nach Gleichung 4 (Stern-Volmer-Gleichung) berechnet werden [7]:

$$\frac{I_F^0}{I_F} = 1 + K_{SV} \cdot [Q] \quad (4)$$

In Gleichung 4 beschreiben I_F^0 und I_F die Fluoreszenzintensität in Ab- und Anwesenheit des Löschers Q, $[Q]$ die Konzentration des Löschers und K_{SV} die Wechselwirkungskonstante der Reaktion zwischen Q und fluoreszierender Probe.

3 Experimentelle Angaben

Die Isolierung der Huminstoffe erfolgte in Anlehnung an das Standardverfahren der International Humic Substances Society (IHSS). Gewinnung und Ursprung sind von Abbt-Braun et al. ausführlich beschrieben [8]. Die Lösungen der Huminstoffe wurden über 0.45 μm Cellulosenitrat-Filter filtriert. Die Reinheit der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe (PAK) war >99%. Das Gemisch der 16 PAK wurde als Referenzmaterial von der Environmental Protection Agency (EPA) bezogen und für die Messung mit Methanol auf 1/100 verdünnt. Die wäßrigen Proben wurden mit MilliQ Wasser hergestellt.

Die Messung der UV/Vis-Spektren erfolgte in 1 cm und bei sehr verdünnten Proben in 5 cm Quarzküvetten. Als Geräte wurden Spektrometer der Firmen Milton-Roy (Spectronic 1201) und Perkin Elmer (Zwei-Strahl-UV/Vis

Spektrometer Lambda 5) eingesetzt. Die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (*dissolved organic carbon*, DOC) erfolgte mit einem Kohlenstoff-Analysator (*Carbon Analyzer*, Dohrmann) und wurde im einzelnen beschrieben [2].

Die stationären Fluoreszenzmessungen wurden mit einem FS900 Spektrofluorimeter (Edinburgh Analytical Instruments) im Single-Photon-Counting Modus durchgeführt. Die spektrale Bandbreite der Messungen betrug 1.8 nm im Anregungs- und Emissionstrahlengang. Als Anregungslichtquelle diente eine 450 W Xenonhochdrucklampe. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden mit einem FL900CDT Spektrofluorimeter (Edinburgh Analytical Instruments) ebenfalls im Single-Photon-Counting Modus durchgeführt. Zur Anregung wurde eine N₂/H₂-befüllte Gasblitzlampe verwendet. Der experimentelle Aufbau ist detailliert von Kumke et al. beschrieben [9].

4 Diskussion

UV/Vis-Absorptionsmessung

Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe und viele anthropogene Belastungen in Gewässern besitzen π - und n-Elektronen, so daß diese Stoffe durch UV/Vis-Messungen detektiert werden können. Ausnahmen stellen z.B. Alkane oder Zucker dar, die im UV- und sichtbaren Spektralbereich keine Absorption zeigen.

Die Bestimmung von Absorptionsparametern wie z.B. dem SAK ist apparativ wenig aufwendig. Wie Korrelationen von SAK-Werten und den entsprechenden DOC-Werten zeigten, besteht in vielen Fällen ein direkter Zusammenhang beider Größen, so daß es in Einzelfällen durchaus möglich ist, die aufwendigeren DOC-Messungen durch SAK-Messungen zu ersetzen [2]. Auch für verschiedene Gewässertypen wurde eine Korrelation zwischen SAK und DOC-Konzentration gefunden. In Bild 2 sind SAK-Daten (bei $\lambda = 254$ nm) mit den DOC-Konzentrationen für verschiedene Originalwässer bzw. deren Huminstofffraktionen korreliert.

Wird der SAK auf die DOC-Konzentration normiert, so wird ein spezifischer SAK erhalten, der einen Vergleich verschiedener Gewässertypen ermöglicht. Dieser Vorteil führte auch im internationalen Wasserfach zur Einführung des SUVA-Parameters (*engl.: specific UV absorbance*). Allerdings ist bei der Anwendung des SAK, z.B. für die Charakterisierung unterschiedlicher Gewässertypen der Einfluß weiterer Einflußgrößen (z.B. der Temperatur, der Wasserhärte oder des pH-Wertes) zu berücksichtigen. So zeigt der SAK bei pH-Werterniedrigung < 4 eine Abnahme, die u.a. auf Abnahme der Löslichkeit eines Teils der natürlichen organischen Matrix zurückgeführt werden kann [2].

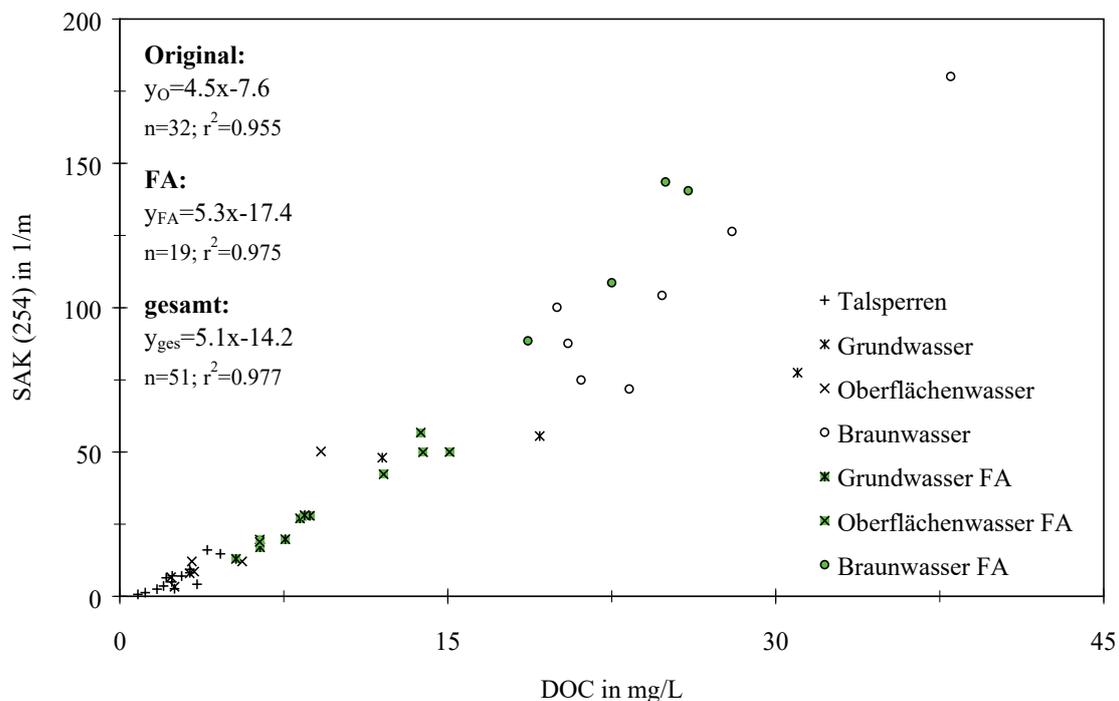


Bild 2: Korrelation zwischen SAK (bei $\lambda = 254$ nm) und DOC-Konzentration in Originalwässern und in Lösungen der daraus isolierten Huminstoffe (Fulvinsäure-Fraktion).

Im oberen pH-Wertbereich (> 6) ist gewöhnlich eine leichte Zunahme zu beobachten, was auf die Beteiligung von funktionellen Gruppen am chromophoren

System hindeutet. Die Anwesenheit von mehrwertigen Metallionen, wie z.B. Ca^{2+} oder Mg^{2+} , die für die Wasserhärte ausschlaggebend sind, kommt es zur Bildung von Humat-Komplexen. Diese führt zu einer zunehmenden Trübung der Lösung und schließlich zu Fällung.

Auch für die Analyse von Xenobiotika können UV/Vis-Absorptionsmessungen einfach angewendet werden. Bei Bekanntheit der jeweiligen Xenobiotika kann diese Analyse auch quantitativ durchgeführt werden. In Bild 3 ist dies am Beispiel von Propanol-Extrakten einer Gaswerks-Altlast gezeigt. Dargestellt sind die SAK-Werte bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ und $\lambda = 340 \text{ nm}$ als Funktion der Gesamtkonzentration PAK (in mg / kg Boden), die mittels GC/MS-Analytik bestimmt wurde [10].

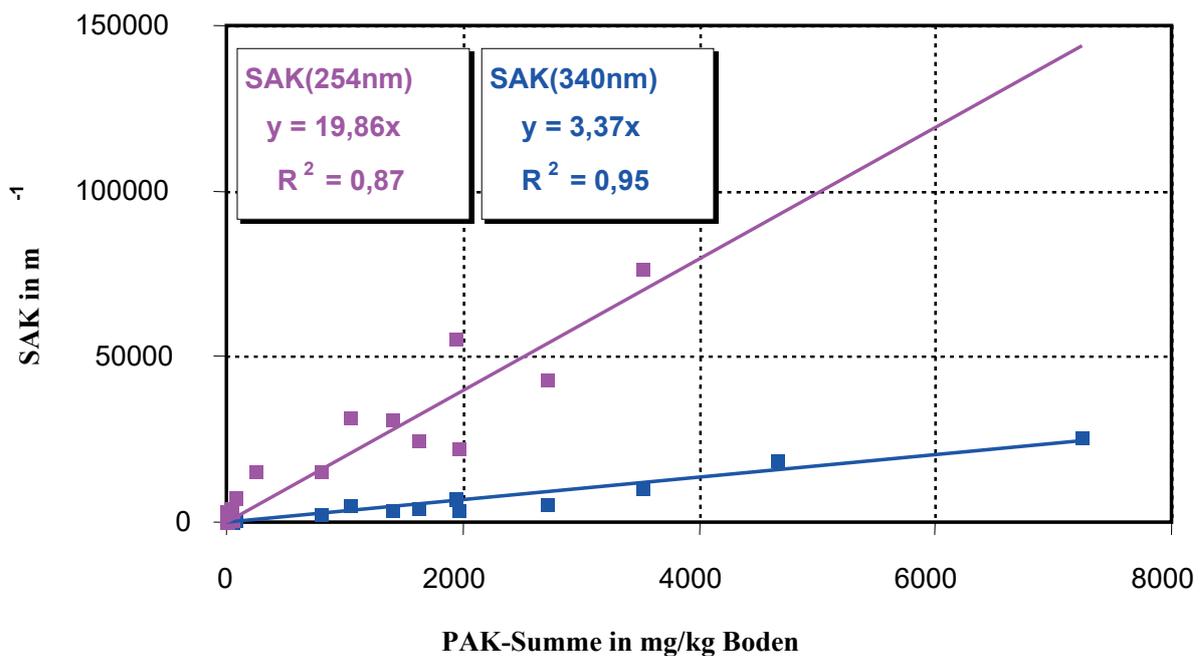


Bild 3: SAK-Messung von Propanol-Extrakten eines Gaswerksbodens. Dargestellt ist die Korrelation zwischen Gesamtgehalt an PAK und SAK bei zwei Absorptionswellenlängen.

Die gefundene Korrelation zwischen SAK und Gesamtgehalt an PAK im Boden ist für beide Wellenlängen ordentlich, so daß für eine Sanierung vor Ort (z.B. zur Eingrenzung des Kontaminationsbereichs oder auch zur Kontrolle eventueller Gefährdungen des Grundwasserleiters) die schnellere und auch viel kostengünstigere UV/Vis-Absorptionsmessung eingesetzt werden kann [11].

Informationsgehalt der Meßgröße Fluoreszenz

Neben den aus UV/Vis-Absorptionsmessungen gewonnenen Daten kann auch die Fluoreszenz als weiterer optischer Parameter zur spektroskopischen Charakterisierung von Trink- und Abwässern eingesetzt werden. Der Informationsgewinn, der durch Fluoreszenzmessungen erreichbar ist, kann enorm groß sein, da die Methodik mit **fünf** unabhängigen Meßparametern multidimensionalen Charakter hat, der einzigartig ist und sonst nur durch die Kombination von Separationstechniken und Detektionsmethoden (z.B. spektrale Absorption, Massenspektrometrie oder elektrische Leitfähigkeit) erreicht werden kann. Dies hebt die Fluoreszenzspektroskopie von den meisten anderen analytischen Methoden ab, da diese erst durch Kopplung mit chromatographischen Trennmethoden einen vergleichbaren Grad an Selektivität erreichen können. Diese hervorragende Selektivität der Fluoreszenzspektroskopie wird durch die (unabhängigen) experimentellen Parameter Anregungswellenlänge λ_{ex} , Emissionswellenlänge λ_{em} , Fluoreszenzlebenszeit τ_f , Anisotropie (stationär und zeitaufgelöst) und bei synchronen Messungen durch die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ zwischen λ_{ex} und λ_{em} erreicht. Aus Fluoreszenzdaten können Informationen über die Konzentration von Verbindungen, Molekülstruktur, molekulare Umgebung (z.B. Polarität) oder die Molekülgröße gewonnen werden. Für organische Moleküle und die Metallkomplexe wird die Fluoreszenzemission gewöhnlich im Wellenlängenbereich zwischen UV und nahem Infra Rot (IR) gefunden. Mit Standardspektrometern können Nachweisgrenzen von ca. 10^{-10} mol/L problemlos erreicht werden. Damit ist die Fluoreszenzmessung z.B. gegenüber Absorptionsmessungen um einen Faktor von ca. 1000 empfindlicher. (Dies liegt u.a. darin begründet, daß bei Absorptionsmessungen immer der Quotient zweier Zahlen gebildet wird, die bei kleinen Konzentrationen sehr ähnlich sind, wodurch die Unsicherheit der Messung starke Auswirkungen hat, während bei der

Fluoreszenzmessung eine Intensität direkt gemessen wird; siehe auch Gleichungen 1 und 2). In high-end Geräten wird z.B. durch den Einsatz von Lasern als Anregungslichtquelle und von hochempfindlichen Detektoren für bestimmte Anwendungen, wie z.B. bei der Sequenzierung von DNA, der Nachweis von Einzelmolekülen geschafft.

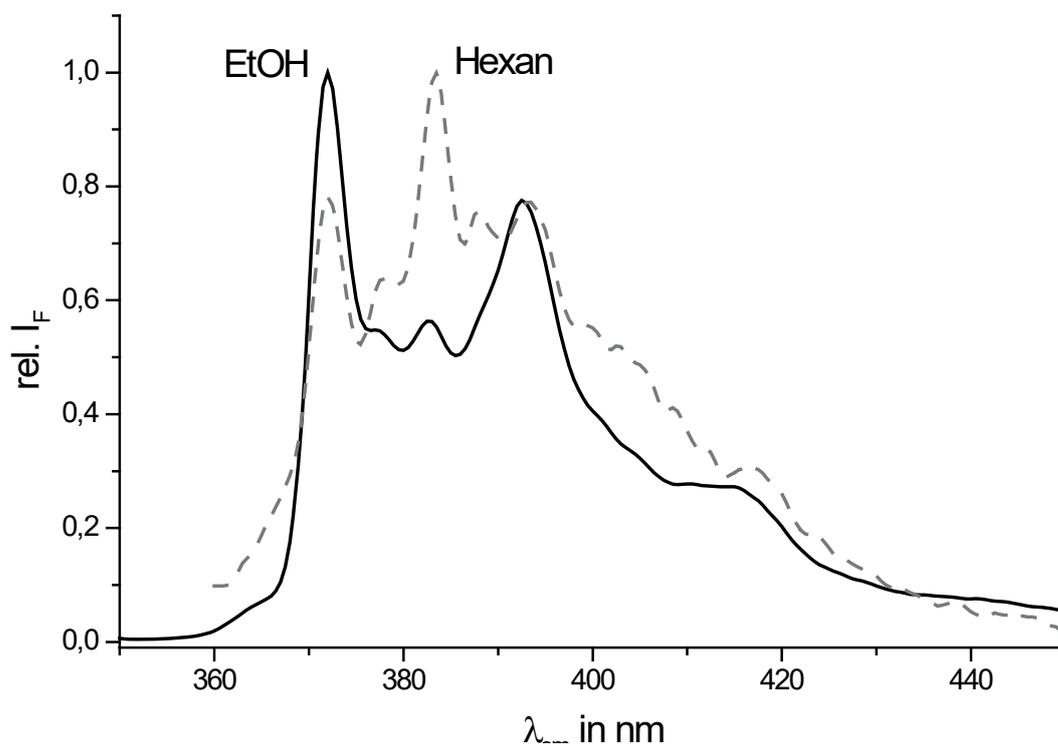


Bild 4: Fluoreszenzspektren von Pyren in Ethanol und in Hexan ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$, $c = 10^{-6} \text{ mol/L}$)

Schon das einfache Fluoreszenzemissionsspektrum kann Aussagen über die (elektronische) Struktur des untersuchten Moleküls bzw. dessen molekularer Umgebung liefern. Eines der wohl prominentesten Moleküle zur Untersuchung molekularer Umgebungen (z.B. in Micellen oder Membranen) sind Derivate des Pyrens. In Bild 4 sind die Fluoreszenzspektren von Pyren in Ethanol und in Hexan dargestellt. Die relativen Intensitäten der Fluoreszenzbanden hängen offensichtlich stark von der Polarität des umgebenden Mediums ab (sogenannter HAM-Effekt). Pyren wird daher oft als Fluoreszenzsonde zur Untersuchung von Mikroumgebungen z.B. in micellaren Systemen oder Membranen eingesetzt.

Inner-Filter-Effekt und Fluoreszenzlöschung

Einschränkungen erfährt die Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie durch eventuelle unerwünschte Fluoreszenzlöschprozesse, in farbigen Matrizen durch das Auftreten von Filtereffekten 1. und 2. Ordnung, durch Photoinstabilität von Proben und nicht zu letzt durch die Tatsache, daß nur *fluoreszierende* Moleküle direkt beobachtet werden können. Diese Einschränkungen können aber durch geeignete Anpassung des Meßsystems an die Fragestellung abgemindert werden oder, wie im Falle der Fluoreszenzlöschung gewinnbringend eingesetzt werden. Im folgenden werden die Effekte im einzelnen genauer diskutiert.

In Bild 5 ist die Abhängigkeit des beobachteten Fluoreszenzsignals von der DOC Konzentration einer Braunwasserprobe gezeigt. Im unteren DOC Konzentrationsbereich besteht ein direkter, linearer Zusammenhang zwischen I_F und der Konzentration, während im Bereich oberhalb von ca. 12 mg/L DOC ein deutliches Abweichen davon zu beobachten ist. Zwei Ursachen sind für diese Abweichung in Betracht zu ziehen: Inner-Filtereffekte und Eigenlöschung der Fluoreszenz. Die Eigenlöschung der Fluoreszenz kann auf Energieübertragungsprozesse zurückgeführt werden. Einen weit größeren Anteil an der beobachteten Abweichung muß allerdings dem Inneren Filter 1. und 2. Ordnung zugeschrieben werden. Unter dem Inneren Filtereffekt 1. Ordnung wird die verstärkte Absorption des Anregungslichts **vor** dem eigentlichen Beobachtungspunkt in der Probe verstanden. Der Filtereffekt 2. Ordnung beschreibt die zunehmende Re-Absorption der emittierten Fluoreszenzstrahlung in der Probe im Bereich der Überlappung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum. Dabei kann diese Re-Absorption entweder durch die Probe selbst oder durch im beobachteten Spektralbereich absorbierende Chromophore (farbige Matrix) verursacht werden. Im Falle von Huminstoffen sind Filtereffekte 1. und 2. Ordnung in Betracht zu ziehen. Aus Bild 5 wird deutlich, daß die Fluoreszenzmessung zur Konzentrationsbestimmung besonders im unteren DOC Konzentrationsbereich verwendet werden kann – im Bereich also, in dem UV/Vis-Absorptionsmessungen unzuverlässiger werden.

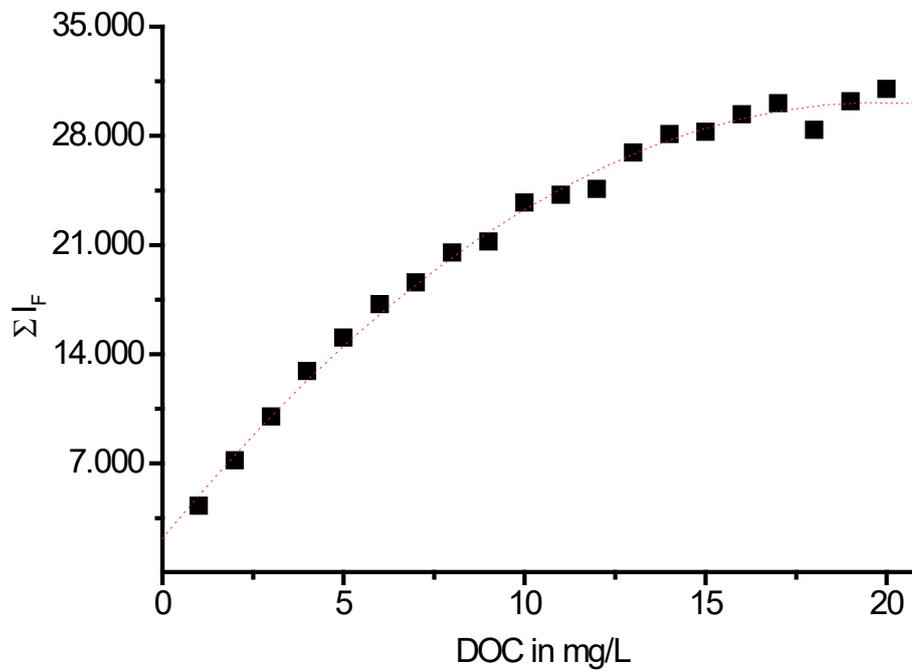


Bild 5: Fluoreszenzintensität von Braunwasser (Hohlohsee im Nordschwarzwald, HO13 Orig, $\lambda_{\text{ex}} = 314 \text{ nm}$) als Funktion der DOC Konzentration.

Der Effekt der Fluoreszenzlöschung kann unter bestimmten Umständen informationsbringend für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Verbindungen eingesetzt werden, so z.B. für die Untersuchung der Wechselwirkung von Huminstoffen mit Xenobiotika. Dabei kann der Huminstoff sowohl als Löscher wie auch als Fluoreszenzsonde eingesetzt werden. Im Falle von organischen hydrophoben Substanzen wird der Huminstoff als Löscher eingesetzt, während bei der Untersuchung der Komplexbildung von Schwermetallen die intrinsische Fluoreszenz der Huminstoffe detektiert wird. Die Kenntnis der Wechselwirkungskonstanten ist wichtig für die Abschätzung von Gefährdungspotentialen, da durch Huminstoffe die Wasserlöslichkeit und damit auch der Transport der Xenobiotika gesteigert werden kann. Der Vorteil der Fluoreszenzlöschmethode liegt in ihrer großen Sensitivität und ihrem nicht-

invasiven Charakter, der eine Untersuchung der Reaktion ohne vorgeschalteter Separation erlaubt. Die hohe Empfindlichkeit erlaubt den Einsatz der Fluoreszenzlöschmethode besonders im unteren natürlich vorkommenden DOC-Konzentrationsbereich (1 bis 20 mg/L DOC), in dem die Anwendung von z.B. der Mikrofestphasenextraktion (*solid phase micro extraction*, SPME) nicht möglich ist [12]

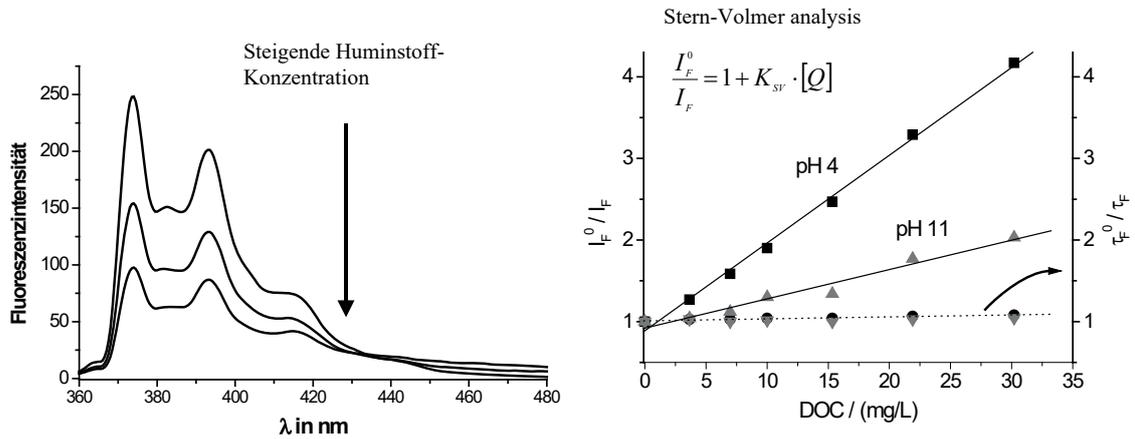


Bild 6: Löschung der Pyrenfluoreszenz durch Aldrich-Huminstoff. Gezeigt sind die Fluoreszenzspektren in Anwesenheit steigender Huminstoffkonzentration und die in Form einer Stern-Volmer-Auswertung erhaltenen Ergebnisse der stationären und zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen bei unterschiedlichen pH-Werten.

In Bild 6 ist der Einfluß der steigenden Huminstoffkonzentration auf die Fluoreszenzintensität einer Pyrenlösung (in Wasser) gezeigt. Mit zunehmender Huminstoffkonzentration nimmt die Fluoreszenzintensität weiter ab. Für den

Emissionsbereich $\lambda_{em} > 450$ nm ist außerdem ein Aufwachsen einer neuen breiten, unstrukturierten Fluoreszenzbande erkennbar. Diese ist der intrinsischen Huminstofffluoreszenz zuzuordnen. Im rechten Teil der Abbildung sind die Ergebnisse der Stern-Volmer-Analyse der stationären Fluoreszenzmessungen bei zwei unterschiedlichen pH-Werten gegenübergestellt. Außerdem sind auch noch die entsprechenden Resultate der zeitaufgelösten Messungen der Pyrenfluoreszenzlebenszeiten bei Anwesenheit von Huminstoffen gezeigt. Ein Quotient von 1 in den Lebenszeitmessungen besagt, daß es sich bei der beobachteten Wechselwirkung zwischen PAK und Huminstoff um einen rein statischen Mechanismus handelt. Damit beschreibt die in den stationären Fluoreszenzlöschexperimenten gewonnene Stern-Volmer-Konstante K_{SV} die Wechselwirkungskonstante der Reaktion zwischen Pyren und Huminstoff (siehe Bild 6 und Gleichung 4). Bei der Stern-Volmer-Analyse der stationären Fluoreszenzdaten muß allerdings bei der fluorimetrischen Untersuchung von Reaktionen von Huminstoffen mit z.B. PAK berücksichtigt werden, daß neben der eigentlichen Wechselwirkung (deren Gleichgewichtskonstante die gesuchte Größe darstellt!) auch die oben diskutierten inneren Filtereffekte zu berücksichtigen sind. Diesen kann in der Stern-Volmer-Analyse durch Einführung von Korrekturfaktoren Rechnung getragen werden. Nähere Einzelheiten können in der einschlägigen Spezialliteratur gefunden werden [z.B. 6, 13]. Der Einfluß der pH-Wertänderung auf die beobachtbare Wechselwirkung zwischen Pyren und Huminstoffen ist auf eine Zunahme des hydrophoben Charakters der Huminstoffe (durch konformative Änderungen einhergehend mit der Protonierung der Carbonsäure-Gruppen der Huminstoffe bedingt) zurückzuführen.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffklassen organischer und anorganischer Verbindungen kann mit Hilfe fluoreszenzspektroskopischer Methoden analytisch erfaßt werden. Dabei sind Farbstoffe, wie Fluorescein oder Rhodamin, die häufig als Fluoreszenzsonden eingesetzt werden und als Stammverbindung einer großen Anzahl verwandter Verbindungen angesehen werden können sowie metallorganische Komplexe ebenso analytisch faßbar wie die große Gruppe der PAK, auf die im folgende näher eingegangen wird.

Die hohe Empfindlichkeit und Selektivität, sowie die Einsatzfähigkeit der Fluoreszenzspektroskopie zur on-line Detektion und Fernerkundung ergänzen sich mit PAK Eigenschaften (z.B. günstige spektrale Eigenschaften, hohe Fluoreszenzquantenausbeuten) und machen die Methode zu einem leistungsfähigen Werkzeug in der Umweltanalytik.

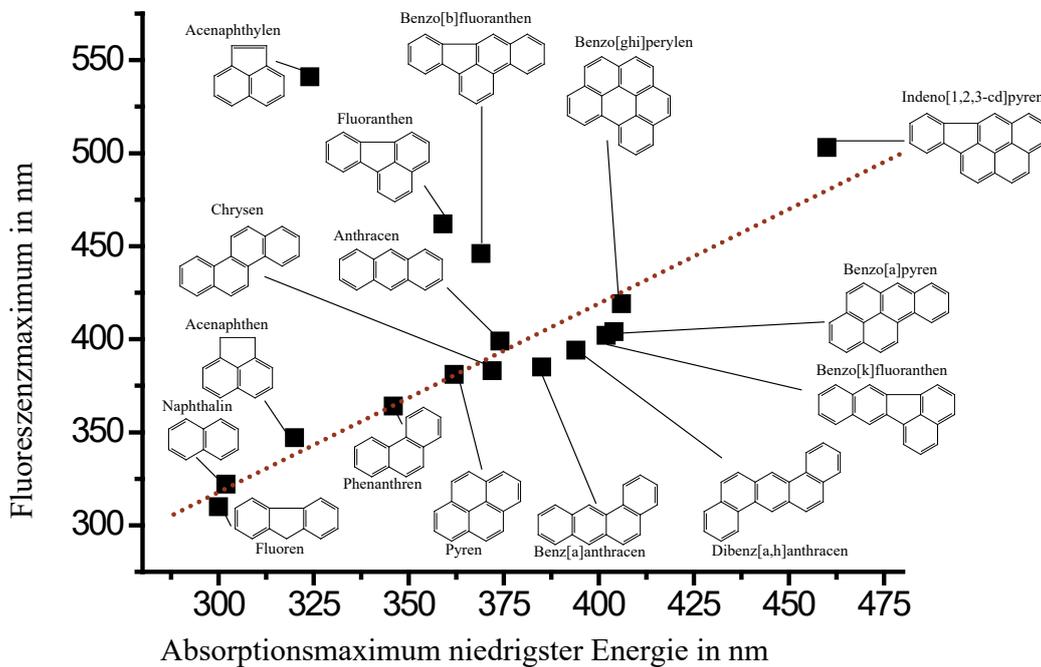
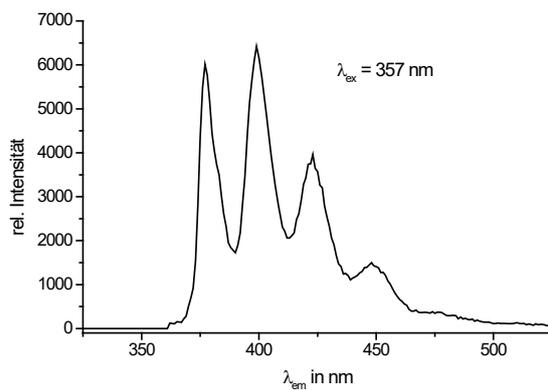


Bild 7: Spektrale Eigenschaften der 16 US EPA PAK. Gezeigt sind die jeweils langwelligsten Absorptions- bzw. Emissionsmaxima der Verbindung nach [3].

Die amerikanische Umweltbundesbehörde (US Environmental Protection Agency, US EPA) hat 16 PAK als besonders häufig auftretende Kontaminanten eingestuft. In Bild 7 sind die langwelligsten UV/Vis Maxima und das Fluoreszenzmaximum der 16 EPA PAK gegenübergestellt.

Es ist offensichtlich, daß mit zunehmender Ringzahl die Emissionsmaxima in der Regel zu größeren Wellenlängen (Übergänge niedrigerer Energie) verschoben sind. Der Zusammenhang zwischen Struktur der Verbindungen und deren spektralen Eigenschaften ist offensichtlich. Durch Wahl von Anregungs- und Emissionwellenlängenpaar können so einzelne Verbindungen selektiv nachgewiesen werden und zwar unter Umständen auch ohne vorgeschaltete Auftrennung. Der multidimensionale Charakter der Fluoreszenzspektroskopie kommt besonders bei der Analyse von komplexen Vielstoffgemischen zum Tragen. Durch die Erweiterung der Standardfluoreszenzspektren (2-dimensional) auf Totale Lumineszenzspektren (TL, 3-dimensional) wird der Informationsgehalt weiter erhöht. Bei TL-Messungen werden die Fluoreszenzemissionspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen λ_{ex} registriert. Aus den Daten wird dann eine Matrix gewonnen, in der als x- und y-Wert die Emissions- bzw. Anregungswellenlängen und als z-Wert die Fluoreszenzintensität enthalten sind. Diese Matrix wird im allgemeinen als Anregungs-Emissions-Matrix (*engl.: excitation emission matrix*, EEM) bezeichnet. Aus der EEM kann dann jedes 2-dimensionale Spektrum bestimmt werden – und zwar auch die synchronen Fluoreszenzspektren ($\Delta\lambda = \text{const.}$ **und** $\Delta\nu = \text{const.}$!). Im Bild 8 ist ein Standardfluoreszenzspektrum (links) mit $\lambda_{\text{ex}} = 357 \text{ nm}$ dem Totalen Lumineszenzspektrum des Anthracens (rechts, in Methanol) gegenübergestellt. Das 2-dimensionale Fluoreszenzspektrum kann als Schnitt bei $\lambda_{\text{ex}} = 357 \text{ nm}$ parallel zur Emissionsachse erhalten werden. Im unteren Bereich des TL-Spektrums ist der dem 3-dimensionalen TL-Spektrum entsprechende Kontourplot, in dem die Linien Bereiche gleicher Fluoreszenzintensität verbunden sind, dargestellt.

2D-Fluoreszenzspektrum
(Anthracen)



3D-Fluoreszenzspektrum:
Totale Lumineszenz (TL)

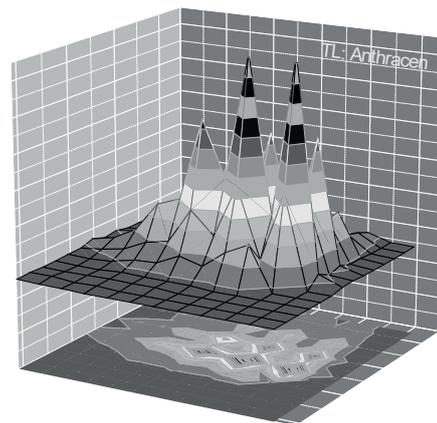


Bild 8: Fluoreszenzspektrum von Anthracen (in Methanol, $\lambda_{ex} = 357$ nm) und Totales Fluoreszenzspektrum von Anthracen (rechts, $\Delta\lambda_{ex} = 3$ nm, $\Delta\lambda_{em} = 1$ nm).

Bild 9 zeigt die Kontourplots eines Gemisches der 16 EPA PAK in Methanol und der PAK Phenanthren (oben links), Pyren (Mitte) und Anthracen (oben rechts). Durch einen einfachen Mustervergleich wird offensichtlich, daß die Einzelsubstanzen jeweils auch im EPA Gemisch enthalten sind. Im Prinzip können aus den TL Spektren über die rein qualitative Information auch quantitative Aussagen über die Konzentrationen von Einzelstoffen im Gemisch gemacht werden ohne diese vorher aufzutrennen. Dies kann durch die Anwendung spezieller mathematischer Verfahren, wie z.B. der rangvermindernden Faktorenanalyse (*engl.: rank annihilation factor analysis*, RAFA) erreicht werden. Dafür sind allerdings Standardspektren und eine Kalibrierung notwendig. Die Anwendbarkeit dieser Verfahren und die Grenzen sind ausführlich von z.B. Roch diskutiert [14]. Grundsätzlich kann festgestellt werden, daß eine Einzelsubstanz besser identifiziert

und quantifiziert werden kann, wenn es in der EEM Bereiche gibt, die allein dieser zu zuordnen sind. Je stärker Einzelsubstanzen spektral überlappen, desto schwieriger wird vorallem deren zuverlässige Quantifizierung im Gemisch. Die Anwendung weiterer hochentwickelter chemometrischer Methoden ist bei der Erweiterung der Aussagekraft von TL Spektren vielversprechend.

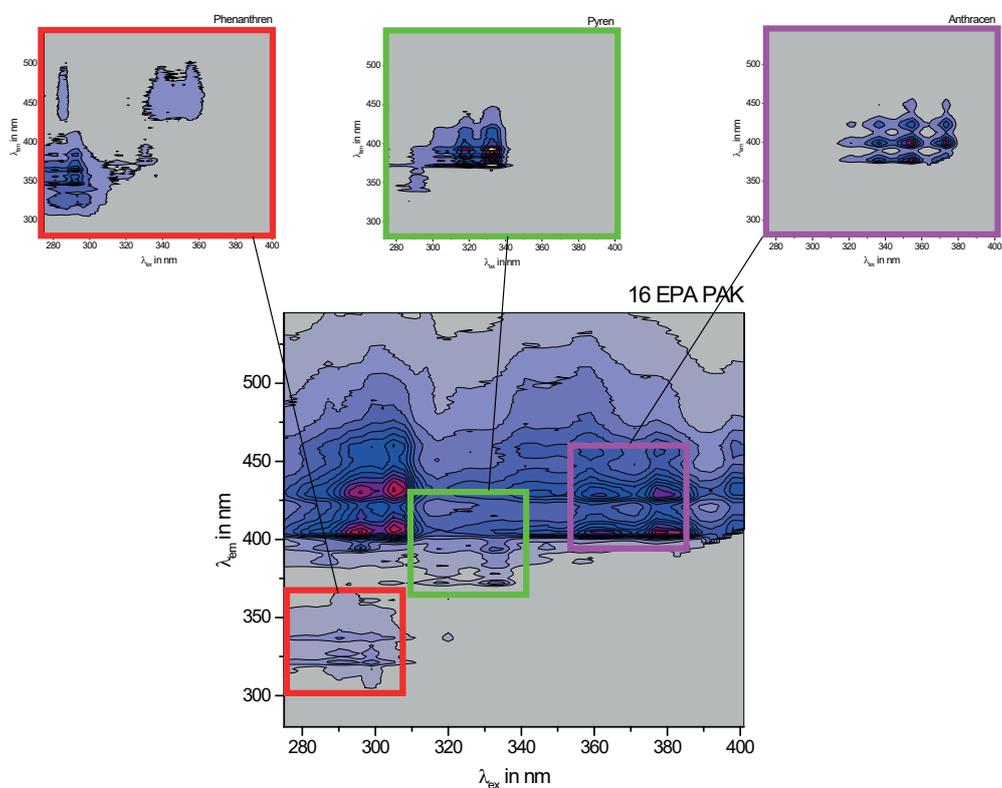
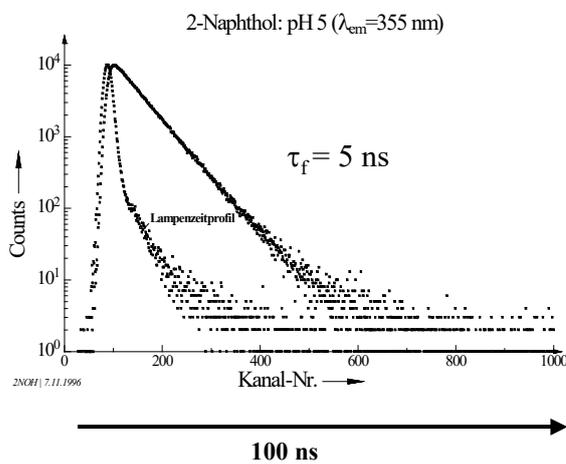


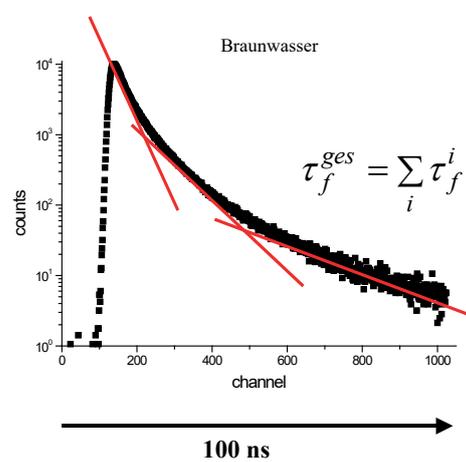
Bild 9: Kontourplots des TL Spektrum der 16 EPA PAK (in Methanol). Die Konzentration der Einzelverbindungen liegt im Bereich zwischen 10^{-8} mol/L bis 10^{-6} mol/L. Zum Vergleich sind auch die Kontourplots der TL Spektren der Einzelverbindungen Phenanthren, Pyren und Anthracen ($c_{PAK} = 10^{-6}$ mol/L, in Methanol) dargestellt.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Einzelsubstanz



Komplexes Stoffgemisch



das dazugehörige Zeitprofil des Lampen-Anregungspulses gezeigt. Zum Vergleich dazu ist auch das Fluoreszenzabklingverhalten eines Braunwassers enthalten. Im Falle der definierten Einzelsubstanz 2-Naphthol wird eine monoexponentielle Kinetik für das Fluoreszenzabklingen gefunden, während das Stoffgemisch im Braunwasser eine hochkomplexe Kinetik zeigt, die eine Summe von exponentiellen Abklingvorgängen enthält.

5 Ausblick

Analysenverfahren, die geeignet sind, Wasserproben direkt ohne aufwendige Vorbehandlung zu vermessen, erfreuen sich in der Praxis der Gewässeruntersuchung und der Wasserbehandlung großer Beliebtheit. Die Eignung für kontinuierlich messende Konzepte sind ein weiteres wünschenswertes Kriterium. Die Spektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich entspricht beiden Forderungen. Allerdings leiden die erreichbaren Aussagen bei den meisten Messungen unter dem eingeschränkten Informationsgehalt, der den summarischen Parametern eigen ist. Diese Schwäche ist im technischen Anwendungsbereich häufig akzeptabel und wird durch gute Korrelationen mit anderen bilanzierbaren Stoffeigenschaften teilweise kompensiert. Nachdem die klassische Absorptionsspektroskopie ihren Platz in der on-line Analytik von Wässern und ihrer Aufbereitungsprodukte gefestigt hat, lassen die instrumentellen Entwicklungen auf dem Gebiet der Lumineszenzspektroskopie einen vielversprechenden Einsatz erwarten. Lasertechnik, Lichtleiter und elektronische Datenverarbeitungssysteme ermöglichen eine breite Nutzung des leistungsfähigen Meßprinzips auch im Wasserfach. Durch mehrdimensionale spektroskopische und zeitliche Auflösung lassen sich Lumophore selbst im niederen Konzentrationen zuverlässig bestimmen. Wie die Musterbeispiele einiger polyzyklischer Aromaten und ihrer Metaboliten zeigen, erschließt sich mit den Lumineszenzmessungen ein Bereich der praxisgerechten Wasseruntersuchung, der Substanzspezifität und niedere Nachweisgrenzen aufweist. Mehrere, der in komplexen Matrices auftretenden Störungen lassen sich zur Gewinnung weiterer stoffspezifischer Informationen verwenden. Damit steht ein Untersuchungsprinzip zur Verfügung, dessen Weiterentwicklung in informationsselektiver, bedienerfreundlicher und

wirtschaftlicher Richtung on-line Meßsysteme erwarten läßt, die für aquatische Systeme hohe Auflösung und Einsatzbreite bringen.

6 Literatur

- [1] Reichert J.K. (1999) Wasseranalytik, in: *Wasser und Gewässer*, Frimmel F.H. (Hrsg.), Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, Kap. 3, S. 69 – 101.
- [2] Frimmel F.H. (1995) Interpretierbarkeit des SAK(254 nm) bei Gewässeruntersuchungen und Trinkwasseraufbereitung. *Wiener Mitteilungen* **127**, G1 – G18.
- [3] Kumke M.U., Löhmannsröben H.-G. und Roch Th. (1995) Fluorescence spectroscopy in environmental monitoring. *J. Fluorescence* **5**, 139 – 153.
- [4] Borneff J. und Kunte H. (1991) Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe: Vorkommen, Bedeutung und Analytik, in: *Die Trinkwasserverordnung*, Aurand K., Hässelbarth U., Lange-Asschenfeldt H. und Steuer W. (Hrsg.), 3. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin, S. 275 – 284.
- [5] Gauglitz G. (1983) Praktische Spektroskopie. Attempto Verlag, Tübingen.
- [6] a) Zander M. (1981) Fluorimetrie. Springer Verlag, Berlin. b) Klessinger M. und Michl J. (1989) Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle. VCH, Weinheim.
- [7] Lakowicz J.R. (1983) Principles of Fluorescence Spectroscopy. Plenum Press, New York.
- [8] Frimmel F.H. und Abbt-Braun G. (1999) Basic Characterization of Reference NOM from Central Europe – Similarities and Differences. *Environment International* **25**, 191 – 207.
- [9] Kumke M.U., Abbt-Braun G. und Frimmel F.H. (1998) Time-resolved fluorescence measurements of aquatic natural organic matter. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **26**, 73 – 81.
- [10] Maurer A. und Frimmel F.H. (1997) On the Way: Field Analytical Methods for Water, Waste and Soil Examination. *GIT Labor-Fachzeitschrift* Special Edition April 1997.
- [11] Gottlieb J., Huck K. und Maurer A. (1997) Field Screening – neue Methoden und Strategien bei der Umweltanalytik vor Ort. *GIT Labor-Fachzeitschrift* **41**, 48 – 50.
- [12] Doll T.E., Frimmel F.H., Kumke M.U. und Ohlenbusch G. (1999) Interaction between natural organic matter (NOM) and polycyclic aromatic compounds (PAC) – comparison of fluorescence quenching and solid phase micro extraction (SPME). *Fresenius J. Anal. Chem.*, im Druck.
- [13] Kumke M.U., Löhmannsröben H.-G. und Roch Th. (1994) Fluorescence quenching of polynuclear aromatic compounds by humic acid. *Analyst* **119**, 997 – 1001.

- [14] Roch Th (1998) Evaluation of total luminescence data with chemometrical methods: a tool for environmental monitoring. *Anal. Chim. Acta* **356**, 61 – 74.

7 Danksagung

Die Arbeiten wurden finanziell vom Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg unterstützt.

Autor

Professor Dr. F.H. Frimmel
Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie
TH Karlsruhe
Engler-Bunte-Ring 1
D-76131 Karlsruhe

Tel.: ++49 721 608 2580

Fax: ++49 721 608 7051

Email: fritz.frimmel@ciw.uni-karlsruhe.de

UV-Extinktionsmessung zur Überwachung und Optimierung von Abwasserableitung und Abwasserreinigung

Michael Häck, Gerhard Nowack und Otto Ueberbach

1 Einleitung

Die kontinuierliche Überwachung von Kläranlagenzuläufen und -ausläufen sowie die Beobachtung abwassertechnisch relevanter Prozesse erfordert Meßsysteme, die einen schnellen und sicheren Überblick über die aktuellen Verhältnisse ermöglichen. Neben den Stickstoff- und Phosphorverbindungen sind Summenparameter zur Quantifizierung der organischen Abwasserbelastung von Bedeutung. Hierzu eignet sich vor allem der in der **DIN 38404** definierte **Spektrale Absorptionskoeffizient (SAK)**, der eine „orientierende Beurteilung der organischen Belastung“ in flüssigen Medien erlaubt.

Der SAK ist ein rein physikalisch meßbarer Parameter. Es wird die Eigenschaft zahlreicher organischer Substanzen genutzt, elektromagnetische Strahlung im UV - Spektralbereich zu absorbieren. In der Trink- und Oberflächenwasseranalytik gilt der SAK bereits seit den siebziger Jahren als ein Standardparameter zur Beschreibung der Wassergüte.

Auch im Bereich der Abwasserableitung und Abwasserreinigung tritt der SAK in zunehmendem Maße in den Vordergrund. Eine UV-Prozeß-Sonde ermöglicht eine direkte Bestimmung des SAK und damit eine kontinuierliche inline-Messung der organischen Abwasserbelastung ohne den Einsatz einer Probenaufbereitung oder -förderung. Die starke Aussagekraft und die hohe Verfügbarkeit der Meßsignale schafft die Voraussetzung zur Einbindung der Prozeß-Sonde in komplexe Strategien zur Führung des Reinigungsprozesses. Zahlreiche Konzepte sind bereits heute realisiert und zeigen daß die SAK-Prozeß-Sonde einen wesentlichen Beitrag zur optimalen Führung des Abwasserreinigungsprozesses beitragen kann.

2 Bestimmung der organischen Abwasserbelastung über die UV-Absorption

Bereits 1936 berichtet DEMMERLING erstmals über die Anwendung der Absorptionsspektralanalyse im UV - Bereich zur Untersuchung und Überwachung von verunreinigtem Oberflächenwasser. Seit Ende der 50er Jahre ist es üblich, die Konzentration der Wasserinhaltsstoffe über die Messung der UV - Extinktion zu bestimmen. Auf dem Gebiet der Oberflächen- und Trink-

wasseranalytik verfeinerten SONTHEIMER in Deutschland und MRKVA im heutigen Tschechien in den 60er und 70er Jahren diese Vorgehensweise. Ihre Arbeiten gipfelten in der Formulierung der DIN 38404: Messung des Spektralen Absorptionskoeffizienten SAK bei $\lambda=254\text{nm}$ zur Bestimmung der organischen Belastung eines Gewässers.

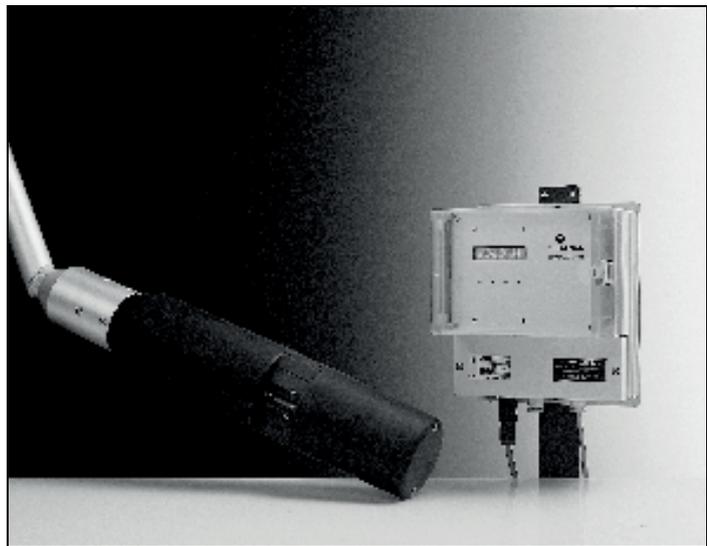


Bild 1: In-line-Prozess-Sonde zur Messung der organischen Abwasserbelastung

Anfang der neunziger Jahre wurde dieses Meßprinzip von der Fa. Dr. Bruno Lange aufgegriffen und erstmalig auch für den Bereich der Abwasseranalytik umgesetzt. Die Entwicklung einer kontinuierlich arbeitenden UV-Prozess-Sonde (Bild 1) ermöglicht heute eine inline-Messung der organischen Abwasserbelastung ohne den Einsatz einer Probenaufbereitung oder -förderung. Im Gegensatz zu naßchemischen Analyseverfahren zur Bestimmung traditioneller Kohlenstoffsummenparameter wie CSB oder TOC werden weder Chemikalien noch Dosiereinrichtungen zum Betrieb des Meßgerätes benötigt. Daraus ergeben sich geringe Anschaffungs- und Betriebskosten bei einer schnellen Ansprechzeit und hohen Verfügbarkeit.

Die Einführungsphase der UV-Prozess-Sonde wurde durch zahlreiche wissenschaftliche und praktische Untersuchungen begleitet. So zeigte

FRIMMEL Anfang der neunziger Jahre daß der pH-Wert und die Wasserhärte in den für Gewässer üblichen Bereichen keinen Einfluß auf den SAK haben.

Beim Einsatz des Meßgerätes in den verschiedenen Verfahrensabschnitten der Abwasserreinigung zur Quantifizierung der organischen Abwasserbelastung, wurden die Korrelationen zwischen den traditionellen Summenparametern wie CSB, TOC und DOC und dem SAK bzw. der UV-Absorption auf eindrucksvolle Weise bestätigt: MATSCHÈ und STUMWÖHER belegen anhand umfangreicher Meßprogramme, daß die „UV-Absorption eine sehr gute Korrelation zum CSB in Abwasserreinigungsanlagen hat“ und daß „mit Hilfe der UV-Messung quantitative Aussagen hinsichtlich der Ablaufqualität von Kläranlagen gemacht werden können“. Bezüglich des Einsatzes der UV-Prozeß-Sonde im Kläranlagenzulauf kommen sie zu dem Schluß, daß die „Anwendung (der SAK-Messung) im Zulaufbereich im Vergleich zu einer kontinuierlichen TOC-Messung sehr eindrucksvolle Ergebnisse liefert und neue Möglichkeiten der Steuerung von Kläranlagen eröffnet“.

Auch BAUMANN und KRAUTH weisen in ihrem Abschlußbericht „Vergleichende Untersuchung zur Bestimmung der organischen Belastung im Abwasser“ auf ähnliche Ergebnisse hin. Innerhalb des Meßbereiches erhalten sie bei Messungen in der Vorklärung des Lehr- und Forschungsklärwerks Stuttgart-Büsnau einen Korrelationskoeffizienten von 0,94 bzw. 0,98 zwischen dem CSB und dem SAK.

Das CHEMISCHE UNTERSUCHUNGSAMT NÜRNBERG folgert aus umfangreichen Arbeiten, daß unter Beachtung bestimmter Kriterien die „UV-Prozeß-Sonde im Bereich der Überwachung und Steuerung bzw. Regelung von Kläranlagen zur Prozeßkontrolle und –optimierung hervorragend geeignet ist“.

Die Beispiele zeigen, daß der SAK heute als ein Summenparameter zur Beschreibung der organischen Abwasserbelastung eine breite Akzeptanz gefunden hat und als eine sinnvolle Alternative zu den traditionellen Summenparametern wie CSB und TOC angesehen wird.

Diese Ansicht wird in zunehmendem Maße auch von *behördlicher Seite* vertreten. Auch hier werden die Vorteile eines rein physikalisch meßbaren Parameters erkannt. So erteilten bereits einige Wasserwirtschaftsämter Kläranlagen in ihrem Verantwortungsbereich eine Ausnahmegenehmigung von der derzeit geltenden Eigenüberwachungsverordnung. Die vorgeschriebenen

TOC bzw. CSB Analysen dürfen hier weitgehend durch eine kontinuierliche SAK-Messung ersetzt werden.

Die SAK-Messung ist aber nicht nur zur Überwachung des Abwasserreinigungsprozesses von Bedeutung. Die starke Aussagekraft und die hohe Verfügbarkeit der Meßsignale ermöglicht die Einbindung der Prozeß-Sonde auch in komplexe Strategien zur Führung des Reinigungsprozesses. Zahlreiche Konzepte sind bereits heute realisiert und zeigen daß die SAK-Prozeß-Sonde einen wesentlichen Beitrag zur optimalen Prozeßführung beitragen kann.

3 Vergleich des SAK mit anderen Summenparametern zur Quantifizierung der organischen Abwasserbelastung

Parameter	Meßgröße	Meßverfahren	Erfaßte Stoffgruppen
BSB Biochemischer Sauerstoffbedarf	O ₂ - Verbrauch	Mikrobielle Oxidation	
CSB Chemischer Sauerstoffbedarf	O ₂ - Verbrauch	Naßchemische Oxidation	
TOC Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff	C- Konzentration	Thermisch / naßchem. Aufschluß	
SAK Spektraler Absorptionskoeffizient	UV-Absorption bei $\lambda=254$ nm	UV-Absorptionsmessung	

Tabelle 1: Summenparameter in der Abwasserreinigung

Betrachtet man die Belastung eines Abwassers als Summe aller Einzelstoffe, so wird durch jeden Summenparameter (DOC, TOC, BSB, CSB, UV - Extinktion etc.) nur eine Teilsumme dieser Stoffe erfaßt. Diese Teilsummen sind aber nicht identisch: während der DOC nur die gelösten organischen Inhaltsstoffe erfaßt, registriert der TOC jegliche organische Belastung. Bei der UV - Extinktionsmessung werden die Stoffe registriert, die UV-Strahlung

absorbieren. Der CSB repräsentiert die Substanzen, die einer chemischen Oxidation zugänglich sind, wohingegen der BSB nur die Stoffgruppen erfaßt, die einer mikrobiellen Oxidation zugänglich sind (Tabelle 1).

3.1 Durch den SAK erfaßte Stoffgruppen

An Kläranlagenabläufe wird die Anforderung gestellt, daß der CSB ≤ 75 mg O₂/l betragen soll, bei empfindlichen Vorflutern sollte CSB < 25 mg O₂/l gelten. Nach REBHUN, MANKA und BUNCH setzt sich der Rest - CSB einer Kläranlage gemäß der Tabelle 2 zusammen.

Stoffklasse	REBHUN 1971	MANKA 1974	BUNCH 1961	Quantitativer Anteil(mg/l)
Huminstoffe	18 – 25	31 – 48	---	10 – 34
Proteine	17	19 – 25	10	5 – 15
Anion.Detergentien	6 – 8	13 – 21	10	2 – 7
Tannine/Lignine	1	1 – 2	5	1 – 3
Etherextr. Stoffe	4 – 6	10 – 20	10	3 – 17
Kohlenhydrate	8	4 – 8	5	2 – 4

Tabelle 2: Quantitative Zusammensetzung verschiedener organischer Stoffklassen in Kläranlagenabläufen

Huminsäuren sind in Gewässern allgegenwärtig. Es sind Zersetzungsprodukte von Pflanzenresten, Humus, etc.. Sie werden in der Kläranlage ab-, um- und aufgebaut. Viele verhalten sich völlig inert und verlassen die Kläranlage unbeschadet (daher auch der blau gekachelte Ablauf, der zusammen mit der gelben Farbe der Huminsäuren klares, scheinbar ungefärbtes Wasser ergibt).

Amino- und Carbonsäuren gehen eine Peptidbindung ein. Die so gebildete Peptidgruppe -CONH- wiederholt sich periodisch in den Polypeptidketten. Unterschiedlich lange und unterschiedlich strukturierte Polypeptidketten bilden letztlich die **Proteine (Eiweiße)**. Hämoglobin ist z.B. das Transportprotein des Sauerstoffs.

Anionische Detergentien sind anionaktive Waschrohstoffe, unter denen die Alkylbenzolsulfonate die erste Stelle einnehmen.

Tannine sind Derivate der Gallussäure (3.4.5. Trihydroxybenzoesäure).

Lignin kann als Oxidationsprodukt des Coniferylalkohols angesehen werden und ist zu ca. 30% Bestandteil des Holzes (BEYER, WALTHER).

Etherextrahierbare Stoffe sind Chemikalien, die mittels Ether aus der wässrigen Phase extrahierbar sind; sie gehören keiner einheitlichen Stoffklasse an.

Kohlenhydrate im klassischen Sinne sind Verbindungen, die der Summenformel $C_nH_{2n}O_n$ genügen.

Die genannten Substanzen und Substanzklassen sind zum größten Teil der UV-Spektroskopie zugänglich, Untersuchungen von KRÜCKELS, WEYL und BUCHHOLZ gehen von einem Anteil von ca. 80% aus. Zu einer ähnlichen Einschätzung kommen auch BAUMANN und SCHMITZ. Ihre Untersuchungen zeigen, daß insbesondere im Ablauf einer Kläranlage der Anteil an Substanzen, der im Bereich von 254nm keine Absorption aufweist, relativ gering ist und kaum Schwankungen unterliegt.

Aufgrund des in der DIN 38401 definierten optischen Verfahrens zur Ermittlung des SAK werden partikuläre Inhaltsstoffe prinzipiell nicht erfaßt. Unterliegen diese größeren Veränderungen ist eine Kombination aus SAK- und Trübungsmessung notwendig, um eine exakte Aussage über die Abwasserbelastung zu machen (siehe auch Kap. 4.3).

3.2 Probenahme und Auswertung von Vergleichsanalysen

Sollen Korrelationen zwischen den traditionellen Kohlenstoffsummenparametern wie DOC, TOC, oder CSB und dem SAK hergestellt werden, so ist insbesondere auf eine sorgfältige Probenahme zu achten und sicherzustellen, daß

- *filtrierte Abwasserproben* für die Vergleichsmessungen herangezogen werden,
- *exakt gleiche Abwasserproben* untersucht werden. Insbesondere im Zulauf einer Kläranlage und bei raschen Schwankungen der

Abwasserbelastung sind die Meßintervalle des Sondensystems zu beachten.

- die Ergebnisse einer Mischprobe nicht unmittelbar mit denen einer kontinuierlichen Messung verglichen werden können.

Beispielhaft für den letztgenannten Fall zeigt Bild 2 die Ganglinie des kontinuierlich gemessenen SAK im Auslauf der Vorklärung einer Kläranlage in NRW. Die Messungen decken sich in keiner Weise mit den Ergebnissen der diskontinuierlichen CSB - Messung (Bild 3). Eine genaue Analyse der Ganglinie ergibt, daß das zeitliche Auftreten der Maxima (3 Stunden) mit der Räumfrequenz identisch ist: Nach zweistündiger Pause benötigt der Räumler ca. eine Stunde für einen vollständigen Durchlauf. Die schlechte Korrelation (Bild 3) ergibt sich aus der Tatsache, daß kontinuierlich gemessene Daten, die den gesamten Rhythmus wiedergeben, mit 2 Stunden Mischproben verglichen werden. Werden identische Proben untersucht, ergibt sich eine sehr gute Korrelation zwischen der UV – Absorption und der CSB – Messung (Bild 4).

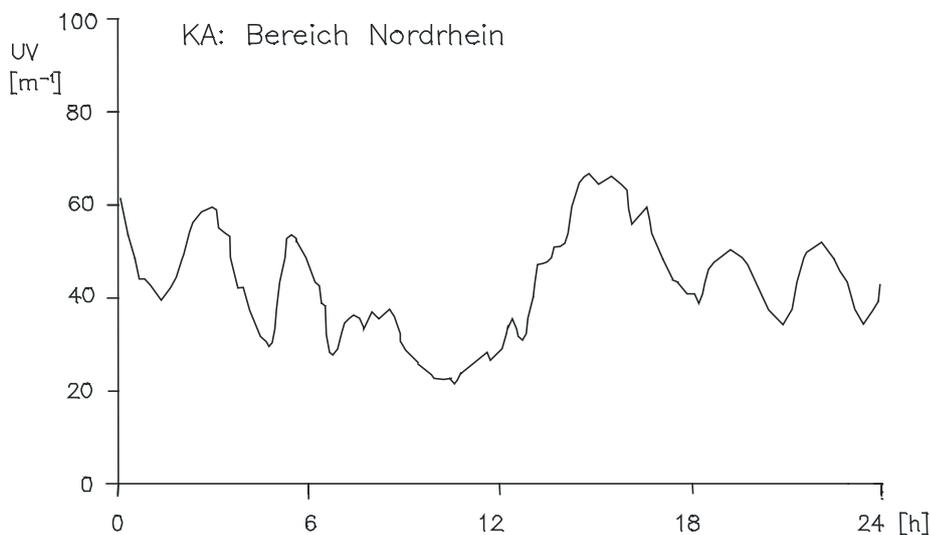


Bild 2: Typische Ganglinie im Auslauf der Vorklärung. Die Abstände der Peaks betragen ca. 3 Stunden und entsprechen der Räumfrequenz

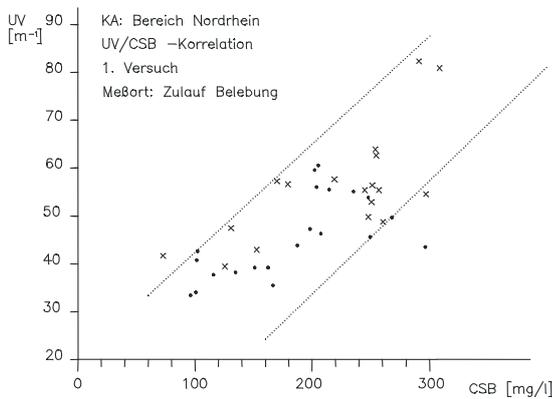


Bild 3: Vergleich von 2 Stunden Mischproben mit kontinuierlich gemessenen Daten

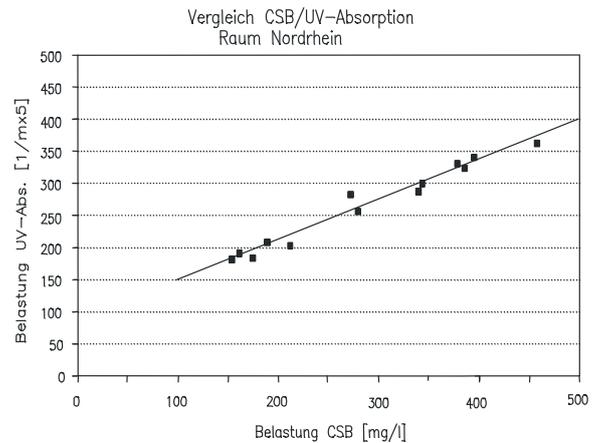


Bild 4: Korrelation zwischen UV--Absorption und CSB unter Verwendung identischer Proben

3.3 Untersuchungen im Kläranlagenauslauf

Eine Untersuchung des Auslauf der Kläranlage Mödling bei Wien wurde von MATSCHÈ durchgeführt. Diese Anlage arbeitet derart effizient, daß durch ihren Auslauf der Vorfluter (ein kleiner Fluß) sichtlich aufgehellt wird. Die Auslaufwerte liegen zwischen 4 und 14m⁻¹, was in diesem Fall ungefähr dem Zahlenwert des CSB in mg/l entspricht.

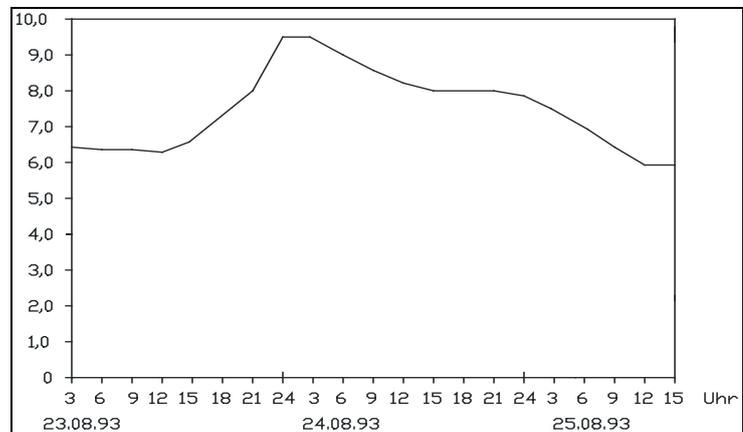


Bild 5: UV – Extinktion des Auslaufes in 1/m einer Kläranlage in der Nähe von Wien;

Im Bild 5 ist eine typische Ganglinie zu sehen: Sie zeigt ein Starkregenereignis nach einer Trockenperiode. Deutlich ist ein starker Anstieg der Fracht selbst im Auslauf einer Kläranlage zu erkennen. TOC – oder CSB – Messungen sind nicht mehr in der Lage, die hier gemessenen Feinheiten zu differenzieren.

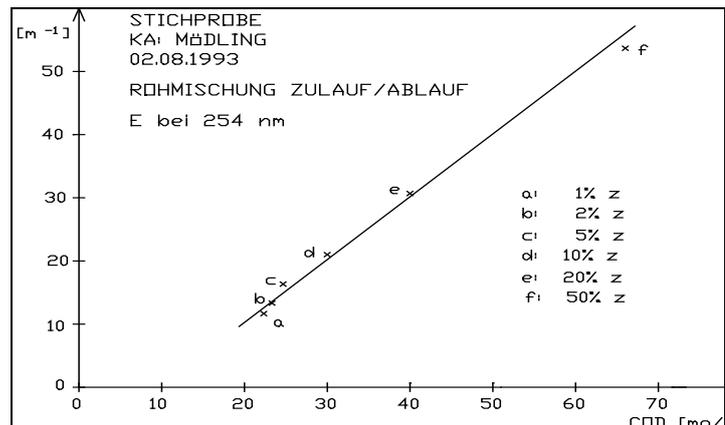


Bild 6: Simulation eines Störfalls: Korrelation der UV – Extinktion und des CSB von verschiedenen Zu – und Ablaufmischungen

Da der Auslauf konstant gute Ergebnisse liefert, simuliert MATSCHÈ einen Störfall: sukzessive wird Wasser aus dem Zulauf zum Ablauf hinzugemischt. Das Resultat (Bild 6) zeigt eine optimale Korrelation zwischen dem Extinktionswerten bei 254 nm und dem CSB (hier als Chemical Oxygen Demand COD bezeichnet).

3.4 Untersuchungen im Kläranlagenzulauf

Die Einsatzmöglichkeiten der UV – Extinktionsmessung sind aber nicht auf den Auslauf beschränkt. In der Vorklärung sind naturgemäß mehr und größere Ereignisse zu erwarten: KRAUTH und BAUMANN erhalten in ihrer Arbeit „Vergleichende Untersuchung zur Bestimmung der organischen Belastung im Abwasser (CSB und Extinktion bei 254 nm)“ innerhalb des Meßbereiches der UV – Sonde einen sehr guten Korrelationskoeffizienten von $r = 0,939$ bzw. $0,975$. Die Sonde befand sich im Auslauf der Vorklärung. Auch die Arbeiten von KÖHNE (Bild 7) zeigen einen nahezu parallelen Verlauf des CSB – und des SAK im Zulauf einer kommunalen Kläranlage.

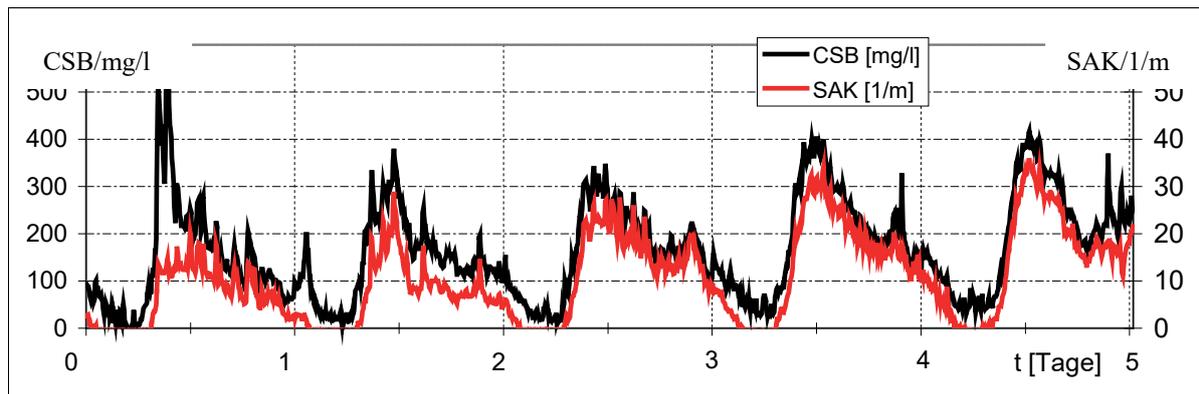


Bild 7: Ganglinie der kontinuierlich und über 5 Tage im Zulauf einer kommunalen Kläranlage gemessenen CSB-Konzentration gemeinsam mit dem Verlauf des SAK

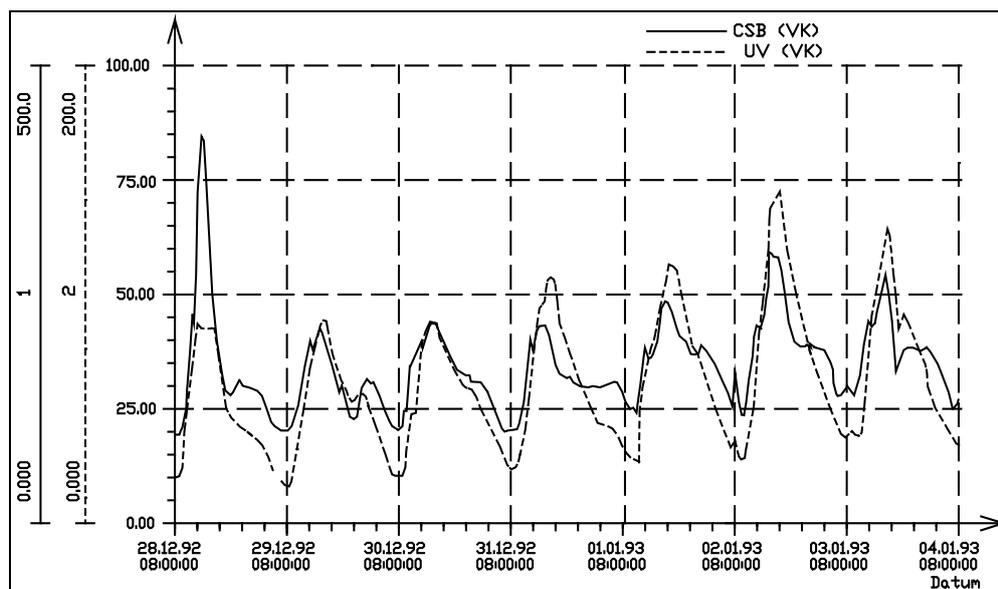


Bild 8: Korrelation UV – Extinktion/CSB; Meßort ist der Auslauf der Vorklärung einer Kläranlage in NRW

Die Abbildungen 8 – 10 zeigen weitere CSB-, TOC-, DOC – und SAK – Ganglinien. Meßorte sind die jeweiligen Ausläufe der Vorklärunge von Kläranlagen in NRW und Bayern. Sowohl die Tagesganglinien, als auch die Ganglinien, die über einen längeren Zeitraum aufgenommen wurden, zeigen deutlich, daß die Belastungsstöße von beiden Parametern fast identisch wieder gegeben werden. Minimale Schwankungen sind innerhalb der einzelnen Tage möglich; über lange Zeiträume sind die Korrelationen allerdings als konstant zu

bezeichnen. Damit wird die Aussage von LIENIG bestätigt, nach der sich die Korrelation zwischen dem CSB und dem SAK nicht ändert, solange die Einleitergemeinde konstant bleibt.

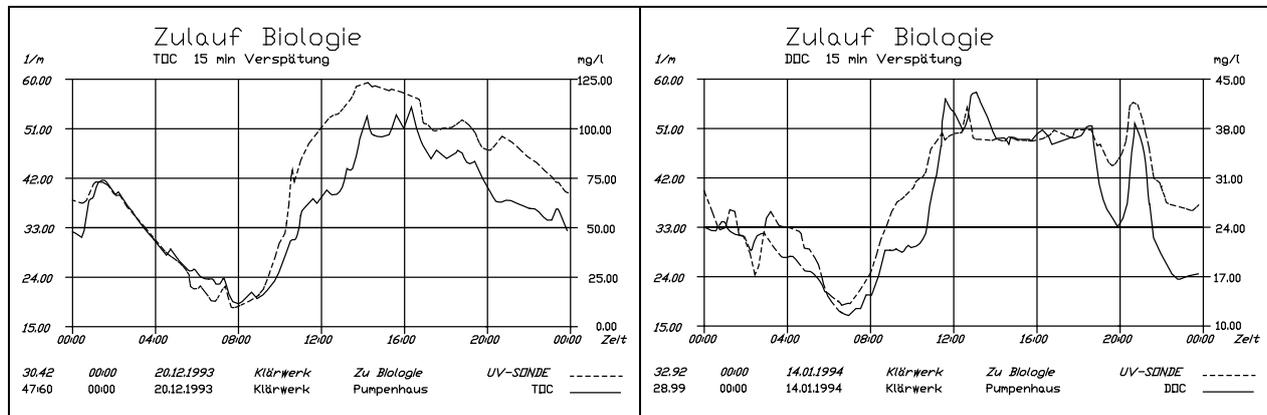


Bild 9: Korrelationen UV – Extinktion/DOC; Meßort ist der Zulauf zur Biologie einer Kläranlage in Bayern

Bild 10: Korrelationen UV – Extinktion/DOC; Meßort ist der Zulauf zur Biologie einer Kläranlage in Bayern

Die Diskussion über die Vergleichbarkeit der Parameter erscheint somit aus heutiger Sicht weitgehend abgeschlossen. Im folgenden wird anhand praktischer Beispiele aufgezeigt, wie durch den Einsatz einer kontinuierlichen SAK-Messung im Bereich der Abwasserableitung und Abwasserreinigung eine effektive Überwachung und Optimierung der Prozesse erreicht werden kann.

4 Optimierung von Abwasserableitung und Abwasserreinigung durch Messung der organischen Belastung

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist der *Abbau* von Kohlenstoffverbindungen für Kläranlagen, die für eine weitergehende Abwasserreinigung in Form einer Nitrifikation (und Denitrifikation) und evtl. auch für eine biologische P-Eliminierung ausgelegt sind, von untergeordneter Bedeutung. Kohlenstoffabbauende Bakterien stellen die gleichen Anforderungen an das Milieu wie Bakterien zur Oxidation von Ammonium zu Nitrat. Die Wachstumsgeschwindigkeit der kohlenstoffabbauenden Bakterien ist jedoch wesentlich größer als die der Nitrifikanten, so daß bei nitrifizierenden Anlagen mit ausreichendem Schlammalter Kohlenstoff wesentlich schneller abgebaut als

Ammonium oxidiert wird. Bei der Prozeßüberwachung, -steuerung und –regelung stehen daher meist die Stickstoffparameter im Vordergrund. Auf den ersten Blick erscheinen die Möglichkeiten der Prozeßoptimierung durch eine kontinuierliche Messung der organischen Abwasserbelastung eher gering.

Eine genauere Betrachtung der Verfahrensabläufe zeigt jedoch, daß erst Kohlenstoffverbindungen geeignete *Milieubedingungen* zur biologischen N- und P- Eliminierung schaffen und einen leistungsfähigen Abbauprozess ermöglichen. So erfolgt die Überführung des in der Nitrifikationszone gebildeten Nitratstickstoffs zu gasförmigem Stickstoff nur, wenn im anoxischen Milieu eine ausreichende Versorgung der Biozönose mit organischen Substanzen gewährleistet ist. Ebenso ist die zur biologischen P-Elimination erforderliche P-Rücklösung in einer anaeroben Zone nur bei ausreichendem Angebot an Kohlenstoffverbindungen möglich. Stark schwankende organische Zulaufmengen verhindern eine gleichbleibende Versorgung der Biologie mit Substrat und stören die Abbauprozesse. Erst durch eine kontinuierliche Messung eines Kohlenstoffsummenparameters, können Defizite rechtzeitig erkannt und Maßnahmen zu ihrer Beseitigung getroffen werden.

Innerhalb des *Kanalnetzes* ist die kontinuierliche Messung der Abwasserverschmutzung als Instrument zur

- Einleiterüberwachung,
- Identifizierung von schwach belastetem Abwasser und
- Differenzierung der Abwässer im Kanalnetz

von Bedeutung. Insbesondere die beiden letzten Punkte ergänzen heute existierende, rein hydraulische Konzepte zur Kanalnetzsteuerung um frachtabhängige Strategien und schaffen so die Voraussetzung, die Effizienz von Kläranlagen zu steigern: Durch Ausnutzung von Speicherkapazitäten können stark und schwach belastete Abwässer identifiziert und getrennt voneinander gesammelt werden. Damit ist die Herstellung einer Art „Normabwasser“ möglich, das die Prozeßstabilität der Kläranlage extrem erhöht und somit Überdimensionierungen vorbeugt.

Im Folgenden werden anhand der typischen Einsatzorte *Kanalnetz*, *Kläranlagenzulauf* und *Kläranlagenablauf* die Einsatzmöglichkeiten der UV-Prozeß-Sonde zur Stabilisierung der Abwasserableitung und Abwasserreinigung vorgestellt.

4.1 Meßstelle Kanalnetz

Die Aufgabe der Kanalisation im Mischsystem besteht in der Weiterleitung verschmutzter Abwässer und Regenwässer zur Kläranlage. Die naturgemäß auftretenden Variationen der hydraulischen Belastung können zu Überlastungen einzelner Kanalabschnitte und damit zu unerwünschten Überflutungen in Entwässerungsgebiete oder zu Regenentlastungen in den Vorfluter führen. Dies zu vermeiden, bzw. nur an solchen Stellen zuzulassen, wo der Schaden der Entlastungen am geringsten ist, ist Ziel der Kanalnetzsteuerung.

Konzepte zur Kanalnetzsteuerung basieren heute auf rein hydraulischen Zustandsgrößen wie Füllstand oder Abflußmenge. Sie vernachlässigen eine wesentliche Prozeßgröße, die Abwasserverschmutzung. Die Einbindung von Abwasserfrachten durch die Verknüpfung des Volumenstromes mit Qualitätsmessungen wie TOC oder CSB war bisher mit vertretbaren Kosten kaum möglich. Sie scheiterte an der großen Diskrepanz zwischen den Randbedingungen, die zum Betrieb entsprechender Prozeßanalytoren erforderlich sind und den extremen Anforderungen, die an Sensoren im Bereich des Kanalnetzes gestellt werden müssen:

- Eignung für hochverschmutzte Medien
- Zuverlässigkeit im Betrieb
- möglichst großer Meßbereich
- hohe Langzeitstabilität
- leichte Kalibriermöglichkeit
- geringer Wartungsaufwand

Mit der UV-Prozeß-Sonde steht ein Meßgerät zur Verfügung, das diesen Anforderungen genügt und somit die Möglichkeit eröffnet,

- Abschlüge in den Vorfluter hinsichtlich der organischen Inhaltsstoffe zu quantifizieren und diese bevorzugt an solchen Stellen zuzulassen, an denen die Belastung des durch den Kanal fließenden Abwassers minimal ist,
- Abwasserfrachten in Abhängigkeit von der Leistungsfähigkeit angeschlossener Kläranlagen auf diese verteilen, um eine optimale Ausnutzung der Reinigungskapazitäten zu erreichen,

- Indirekteinleiter wirkungsvoll zu überwachen,
- die durch einen Kanalquerschnitt strömenden Abwassermengen hinsichtlich ihrer Verschmutzung zu bewerten.

Letzteres wurde im Kanalnetz zweier Gemeinden in der Eifel durchgeführt und ermöglichte eine transparente und gerechte Aufteilung der Betriebskosten einer gemeinsam betriebenen Kläranlage. Eine von zwei UV-Prozess-Sonden wurde in das Gerinne eines im Hauptstrom betriebenen Regenüberlaufbeckens installiert und repräsentiert die Abwasserbelastung des einen Einzugsgebietes, während die zweite Sonde, im Kläranlagenzulauf plaziert, die Abwasserbelastung des gemeinsamen Zulaufes erfaßt. Bild 11 zeigt typische Ganglinien über den Zeitraum einer Woche.

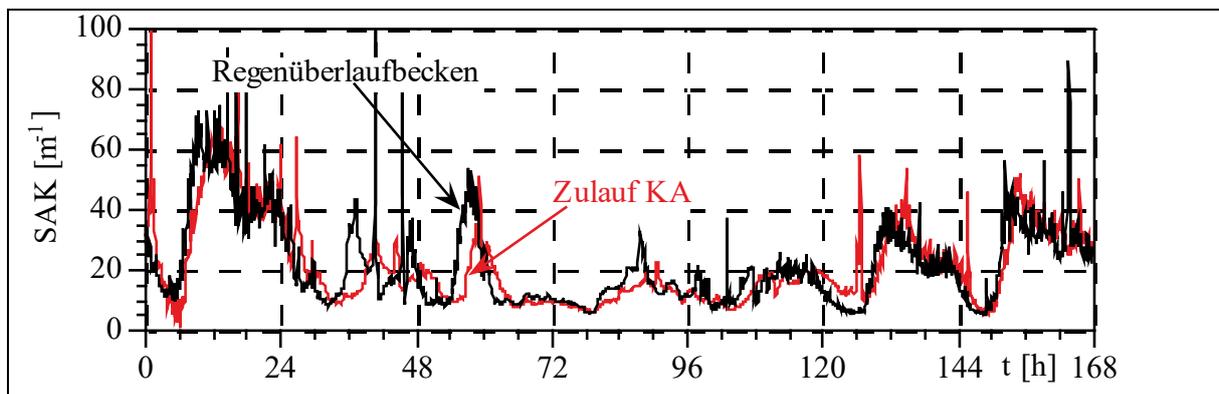


Bild 11: SAK Messung im Gerinne eines Regenüberlaufbeckens und im Kläranlagenzulauf

Erkennbar ist hier eine annähernd gleiche Belastung der beiden durch den Kanal fließenden Abwasserströme. Die Zeitverschiebung zwischen den SONDENSIGNALEN ergibt sich aufgrund der Laufzeit des Abwassers vom 8 km entfernten RÜB bis zur Kläranlage.

Auch PETRUCK erprobt den Einsatz der UV-Prozeß-Sonde im Kanalnetz (Mischsystem) des Einzugsgebietes der Kläranlage Gelsenkirchen-Pickmühlenach. Zur qualitativen Beurteilung der Abwasserzusammensetzung wurde diese in Verbindung mit einer Trübungsmessung in der Nähe eines im Nebenstrom betriebenen Regenüberlaufbeckens installiert (Bild 12).



Bild 12: Installation der UV-Prozeß-Sonde und der Trübungssonde im Kanalsystem

Bild 13 zeigt die während der Versuche erhaltenen Korrelation zwischen 66 im Labor ermittelten CSB-Stichproben und dem kontinuierlich im Kanal gemessenen SAK. Der Korrelationskoeffizient von $r=0,89$ belegt auch hier die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Summenparametern.

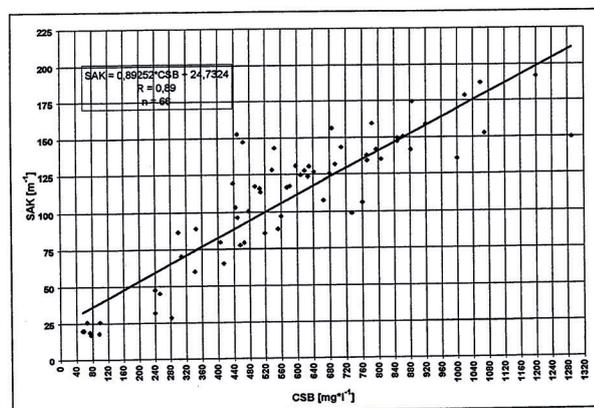


Bild 13: Korrelation zwischen SAK und CSB bei Messungen im Kanalnetz PETRUCK)

4.2 Meßstelle Kläranlagenzulauf

Durch eine kontinuierliche Messung des SAK im Zulauf einer Kläranlage ist es möglich, zeitlich variierende organische Zulauffrachten zu erfassen.

Ungewöhnliche und auch kurzzeitige Einleitungen werden ohne Zeitverzögerung erkannt. Dies ermöglicht rasches und gezieltes Handeln. Insbesondere bei industriellen Indirekteinleitern, beispielsweise aus dem Bereich der Nahrungsmittel- oder der Papierindustrie, können Produktionsverluste zu einer erheblichen Zunahme der Kohlenstofffrachten im Zulauf einer Kläranlage führen. Unter ungünstigen Umständen kommt es zu einer Überlastung der biologischen Reinigungsstufe und zu einer Überschreitung des gesetzlich vorgeschriebenen CSB-Grenzwertes im Ablauf der Kläranlage. Der Einsatz der UV-Tauchsonde ermöglicht in solchen Fällen eine genaue Analyse und Beurteilung der Störungen.

Beispielhaft dazu zeigt Bild 14 die im Zulauf einer kommunalen Kläranlage gemessene Ganglinie des SAK. Aufgrund einer Betriebsstörung bei einem Indirekteinleiter aus der Lebensmittel verarbeitenden Industrie gelangten größere Mengen organisch stark belasteten Abwassers in das Kanalnetz und erreichten die Kläranlage.

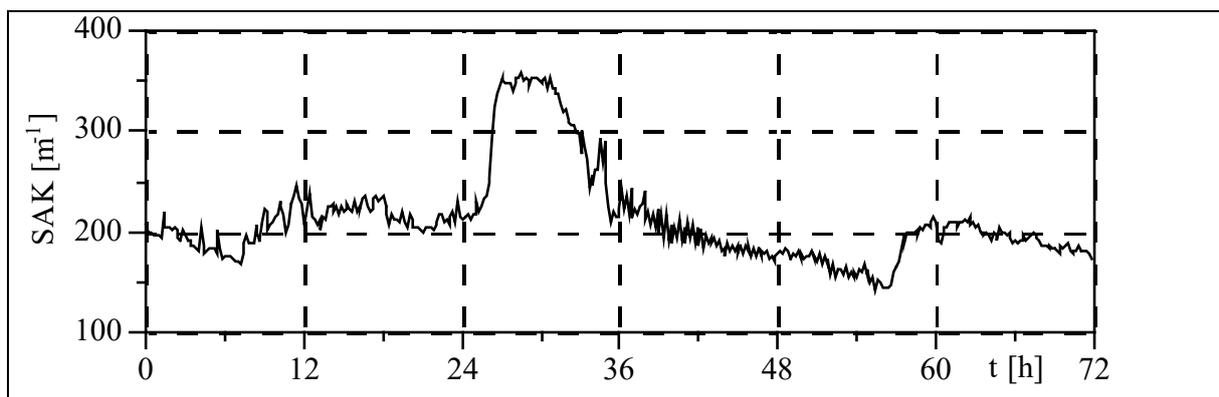


Bild 14: Ganglinie des kontinuierlich gemessenen SAK im Zulauf und im Ablauf der Vorklärung einer Kläranlage bei einer ungewöhnlichen Indirekteinleitung

Die plötzliche und extreme Belastung der biologischen Reinigungsstufe führte zu einer Grenzwertüberschreitung des CSB im Kläranlagenablauf, die von den Überwachungsbehörden erfaßt wurde. Da dieser Vorgang von einer UV-Sonde die im Zulauf der Vorklärung installiert war dokumentiert wurde, war es möglich, die Ursache der Grenzwertüberschreitung festzustellen und so die sich in einem solchen Fall in der Regel anschließenden ordnungs- und strafrechtlichen Verfahren auszusetzen.

Sind Ausgleichs- oder Pufferbecken (beispielsweise stillgelegte Vorklärbecken) vorhanden, kann durch einfache bauliche Maßnahmen ein wirkungsvoller Schutz der biologischen Reinigungsstufe vor solchen Stoßbelastungen erfolgen. Mit Hilfe der UV-Prozeß-Sonde können extrem stark belastete Einleitungen erkannt werden, und es ist möglich, einen Schieber anzusteuern, um eine Zwischenspeicherung des Zulaufes zu veranlassen. Eine gezielte Dosierung der Abwässer in die biologische Reinigungsstufe kann zu einem späteren Zeitpunkt bei geringer Zulaufbelastung erfolgen.

Solche Maßnahmen, die eine kontinuierliche Überwachung des Kläranlagenzulaufes beinhalten, können auch vorbeugend wirken. Dies zeigte sich bei einer kommunalen Kläranlage in NRW, die häufig und stoßweise mit hoch konzentrierten Abwässern aus der Seifenindustrie belastet wurde. Diese führten häufig zu einer Überlastung der biologischen Reinigungsstufen und zu überhöhten Ablaufwerten. Nach einigen Störfällen rüstete der Betreiber der Kläranlage den Zulauf der Anlage mit einer UV-Prozeß-Sonde aus. Bei länger andauernder, hoher Zulaufbelastung wird heute automatisch ein Schieber angesteuert, der eine Zwischenspeicherung des Zulaufs in ein Pufferbecken ermöglicht. Nach Durchführung der Umbaumaßnahmen (automatischer Stellantrieb für Zulaufschieber etc.) und Implementierung der Steuerstrategie im Leitsystem wurde vom Anlagenbetreiber keine außergewöhnliche Einleitung festgestellt.

Im Rahmen der länderspezifischen Eigenüberwachung sind, in Abhängigkeit von der Ausbaugröße einer Kläranlage, in bestimmten Zeitabständen diskontinuierliche BSB- und CSB-Messungen im Zulauf zum biologischen Reaktor vorgesehen, um ein Maß für die Belastung der biologischen Reinigungsstufe zu erhalten. Die Informationen, die aus solchen Stich- oder Mischproben gewonnen werden, sind jedoch zur Beeinflussung des Verfahrensablaufes nicht ausreichend. Aufschluß über maximale und minimale Zulauffrachten und deren Schwankungen im Tages- und Wochenverlauf können erst durch Ganglinien gewonnen werden, die auf kontinuierlichen Messungen basieren. Exemplarisch dazu zeigt Bild 15 den Verlauf der organischen Belastung im Zulauf der biologischen Reinigungsstufe einer kommunalen Kläranlage.

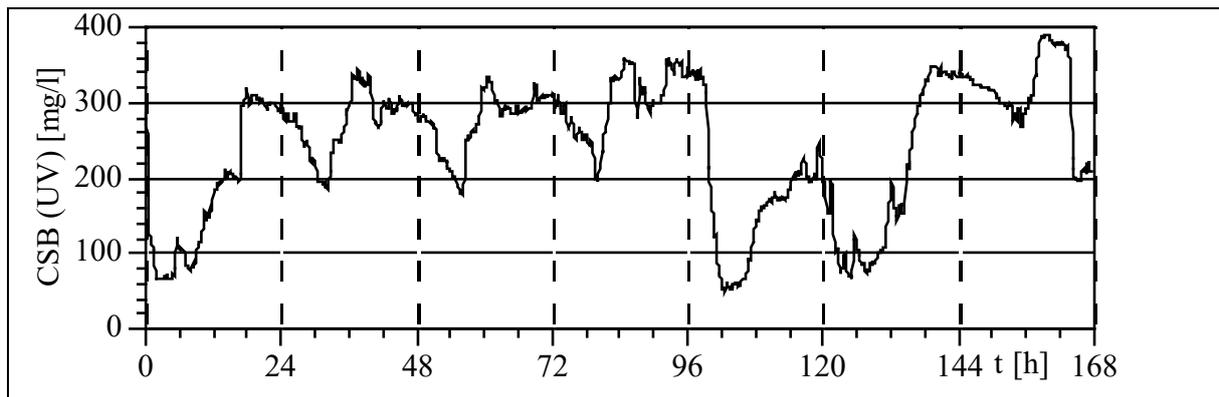


Bild 15: Ganglinie des kontinuierlich gemessenen SAK im Zulauf zur biologischen Reinigungsstufe einer Kläranlage bei Trocken- und bei Regenwetter

Deutlich erkennbar ist die schwankende CSB-Konzentration, die bei Trockenwetter zwischen 180 und 340 mg/l CSB liegt und der starke Verdünnungseffekt bei Regenereignissen, der zu CSB-Konzentrationen von weniger als 100mg/l im Zulauf zur Biologie führt. Gelingt es, solche Belastungsschwankungen wenigstens zu einem Teil auszugleichen, ist eine wesentliche Voraussetzung für eine stabile Denitrifikation oder biologische P-Elimination gegeben.

Beispiele solcher Eingriffe sind die

- Nutzung stillgelegter Vorklärbecken zur Zwischenspeicherung stark belasteter Abwässer,
- teilweise Umgehung der Vorklärung zur Sicherstellung einer ausreichenden Versorgung der Biologie mit organischen Substanzen,
- Zudosierung leicht abbaubarer organischer Substanzen in die biologische Reinigungsstufe,
- Absprache mit Indirekteinleitern.

Letzteres wurde auf einer Kläranlage in Süddeutschland realisiert. An den Wochenenden sinkt die organische Belastung auf ein Minimum. Unterschreitet der SAK-Wert einen bestimmten, vorgegebenen Grenzwert, muß Substrat zudosiert werden, um eine vollständige Denitrifizierung zu ermöglichen. Auf

einer süddeutschen Kläranlage werden so pro Woche ca. 3000 kg Substrat benötigt; bei einem Preis von ca. 1 DM pro kg ein beträchtlicher Kostenfaktor.

Im Einzugsgebiet dieser Kläranlage befinden sich Brauereien sowie Molkereien, die die Möglichkeit genutzt haben, ihr energiereiches Abwasser in Stauräumen auf Vorrat zu speichern. Durch das kooperative Verhalten dieser Einleiter stehen die nährstoffreichen Frachten auf Abruf zur Verfügung: Sinkt das Signal der organischen Fracht (SAK) unter einen bestimmten Grenzwert und steigt das Nitratsignal an, lösen die Messungen der Sonden die Öffnung eines Schiebers aus und substratreiches Abwasser wird eingeleitet.

Dieses praktische Modell führt nicht nur zu einer Ressourceneinsparung, sondern auch zu einer Prozeßstabilisierung: während vorher der Nitratgehalt im Auslauf durchschnittlich bei 9,39 mg/l lag, ist er nach den Maßnahmen auf 6,81 mg/l Nitrat gesunken (Bild 16).

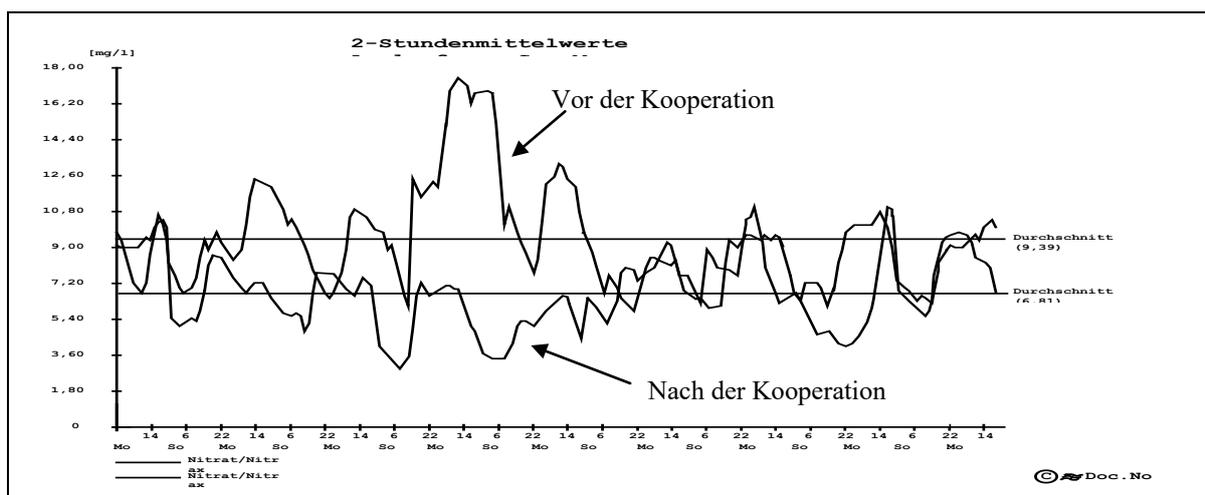


Bild 16: Nitrat-Ablaufwerte einer Kläranlage vor und nach der Kooperation mit Einleitern

4.3 Meßstelle Kläranlagenablauf

Zur Überwachung der Reinigungsleistung von Kläranlagen schreiben die Eigenkontrollverordnungen der Länder in bestimmten Zeitabständen Kontrollen der organischen Abwasserbelastung im Kläranlagenablauf in Form von Stich- oder Mischproben vor. Eine lückenlose Überwachung der CSB-Konzentration

wird jedoch erst durch eine kontinuierliche Messung der organischen Abwasserbelastung erreicht.

Durch die Kombination der rein physikalisch meßbaren Parameter *SAK* und *Trübung* werden nahezu alle Veränderungen bezüglich organischer Substanzen im Abwasser verzögerungsfrei und ohne dynamischen Meßfehler erfaßt. Bild 17 zeigt den Verlauf der kontinuierlich gemessenen CSB-Konzentration (Oxidationsmittel Ozon) gemeinsam mit der Ganglinie der Trübung und des SAK im Auslauf einer Kläranlage.

Aufgrund von Schlammabtrieb kommt es gegen 14:00 zu einem plötzlichen Anstieg der Trübung und damit auch der CSB-Konzentration im Ablauf der Kläranlage. Die SAK-Sonde erfaßt den gelösten CSB, während durch die Trübungsmessung der partikuläre CSB detektiert wird. Im Gegensatz zu den rein physikalischen Messungen benötigt der naßchemisch arbeitende CSB-Analysator einige Stunden, bis der korrekte Wert der CSB-Konzentration nach Abklingen des kurzzeitigen Schlammabtriebes (erkennbar durch den raschen Abfall der Trübung auf den ursprünglichen Wert) angezeigt wird.

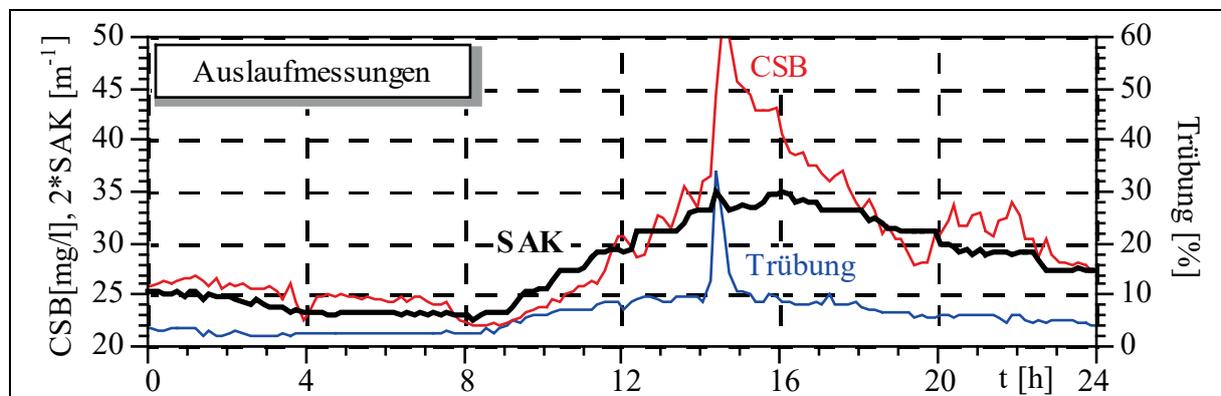


Bild 17: Verlauf der kontinuierlich gemessenen CSB-Konzentration gemeinsam mit dem der Trübung und dem SAK

5 Zusammenfassung

Der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) ist heute auch im Bereich der Abwasserreinigung ein anerkannter Parameter zur Beschreibung der organischen Abwasserbelastung. Er basiert auf einem rein physikalischen Meßverfahren, einer UV-Absorptionsmessung, und ist in der DIN 38404 genau definiert. Anfang der neunziger Jahre wurde das dort beschriebenen Meßprinzip von der Fa. Dr. Lange aufgegriffen und führte zu der heute weit bekannten UV-Prozeß-Sonde. Mit diesem Sensor kann direkt und im Medium selbst der SAK und damit die organische Abwasserbelastung *kontinuierlich* gemessen werden. Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen und eine Vielzahl praktischer Einsatzbeispiele zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen dem mit der UV-Prozeß-Sonde ermittelten SAK und den traditionellen Kohlenstoffsummenparametern. Amtliche Anerkennungen des SAK als ein Ersatzparameter für den TOC oder CSB im Rahmen der Selbst- bzw. Eigenüberwachung belegen zudem auch eine breite behördliche Akzeptanz dieses Parameters.

Heute sind über zweihundert UV-Prozeß-Sonden in der BRD im Bereich der Abwasserableitung und -reinigung im Einsatz. Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß die UV-Prozeß-Sonde aufgrund des einfachen Meßverfahrens auch an problematischen Meßstellen und bei stark verschmutztem Abwasser, wie es im Kanalnetz oder im Kläranlagenzulauf anzutreffen ist, zuverlässig und mit geringem Betreuungs- und Wartungsaufwand zur Messung der organischen Abwasserbelastung eingesetzt werden kann. Aufgrund der geringen Ansprechzeit und der hohen Verfügbarkeit ist ihr Einsatz auch in automatisierten Steuerungen oder geschlossenen Regelkreisen möglich.

Damit eröffnen sich völlig neue Möglichkeiten zur Optimierung von Abwasserableitung und -reinigung. Im Bereich der Kanalnetze ist eine effektive Überwachung der Indirekteinleiter möglich; hydraulische Konzepte zur Kanalnetzsteuerung können um frachtabhängige Strategien ersetzt werden. Durch Messung der organischen Belastung im Kläranlagenzulauf ist möglich die biologische Reinigungsstufe vor extremen Belastungsstöße zu schützen und optimale Bedingungen für die Denitrifikation oder eine biologische P-Elimination zu schaffen. Eine kontinuierliche Messung des SAK im Kläranlagenauslauf schafft die Voraussetzung zur lückenlosen Dokumentation der Reinigungsleistung ein Anlage.

Aufgrund der großen Aussagekraft des Parameters SAK, des einfachen Meßverfahrens und der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der UV-Prozeß Sonde wird der Parameter zukünftig auch weiterhin an Bedeutung gewinnen und einen entscheidenden Beitrag zur Überwachung und Optimierung der Abwasserreinigung leisten.

6 Literatur

- P. BAUMANN, S. SCHMITZ: Erfassung der organischen Belastung im Abwasser durch Bestimmung der UV-Absorption, Möglichkeiten und Grenzen. Entsorgungspraxis 1994.
- P. BAUMANN: Einsatz von online - Meßgeräten bei der Dosierung von Kohlenstoffverbindungen zur Verbesserung der Denitrifikation auf kommunalen Kläranlagen, Symposium "Erfahrungen mit Analysen- und Prozeßmeßgeräten in Abwasserreinigungsanlagen", TA Esslingen, 12/93.
- P. BAUMANN, KH. KRAUTH: Dosierung von Kohlenstoffverbindungen bei der weitergehenden Stickstoffelimination, Korrespondenz Abwasser 11/93, S. 1792 - 1799.
- CHEMISCHE UNTERSUCHUNGSAMT NÜRNBERG: Ermittlung der organischen Zulaufkonzentrationen in einer Pilotversuchsanlage – Erfahrungen mit der UV-Tauchsonde, Bericht der Stadt Nürnberg, Umweltreferat 1995
- W. DEMMERLING: Anwendung der Absorptionsspektralanalyse für die Untersuchung und Überwachung von Verunreinigtem Oberflächenwasser, Jahrbuch "Vom Wasser" 11 (1936), 220 - 237
- F: FRIMMEL: Interpretierbarkeit des SAK 254 bei Gewässeruntersuchung und Trinkwasseraufbereitung.
Wiener Mitteilungen Wasser Abwasser Gewässer Bd. 127 (1995)
- K. HABERER: Über die Anwendung von Messungen im UV - Bereich bei der Trinkwassergewinnung, GWA: Neuere Entwicklungen und Erfahrungen auf dem Gebiet der Photometrie und Spektroskopie (UV und IR) in der Anwendung auf Wasser, Abwasser und Schlämme, Seminar in Roetgen am 18. und 19. April 1985
- J. HAHN: Meßinstrumentarium zum Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und Abwasserabgabengesetz (Abw.AG), Grundlagen und Konzepte, GDCh - Fortbildungsprogramm Chemie, Normung in der Wasseranalytik - Hilfe und Hürde, Frankfurt am Main, 15-16.12.92.

- M. KÖHNE und M. HÄCK: Lassen sich nitrifizierende Belebungsanlagen durch Sauerstoffbegasung ohne Erweiterung der Beckenvolumina auf intermittierende Denitrifikation umstellen? APM Nr. 11, Die transparente Kläranlage, Herbstseminar 96, Eigenverlag Dr. B. Lange GmbH, Düsseldorf, 1994
- KH. KRAUTH und P. BAUMANN: Anforderungsprofil für On - Line - Meßgeräte, notwendige, zweckentsprechende und wünschenswerte Eigenüberwachung unter Einsatz von Monitore, ATV - Fortbildungskurs G2, 10,29/10/91, Fulda und Magdeburg.
- Kh. KRAUTH und P. BAUMANN: Vergleichende Untersuchung zur Bestimmung der organischen Belastung im Abwasser (CSB und Extinktion bei 254 nm), Projekt im Auftrag der DR. Lange GmbH, Stuttgart im Juni 1994
- W. KRÜCKELS, R.WEYL und H.BUCHOLZ: Untersuchung der Adsorption organischer Reststoffe an Aktivkohle unter den Bedingungen der weitergehenden Abwasserreinigung.
Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 58.
- D. LIENING und A. SCHMIDT: "Über die Anwendung verschiedener Summenbestimmungsverfahren - CSV - Cr, DOC, UV - zur Beurteilung organischer Inhaltsstoffe in einem Fließgewässer., Acta hydrochim., 6, 1978 (5).
- D. LIENIG: UV - Absorption, Photometrische Messungen in Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung.
Gustav Fischer Verlag Jena, 1988, S. 55ff.
- MATSCHÈ, STUMWÖHRER: CSB-Bestimmung durch UV-Absorption, gwf Abwasser Spezial 137 (1996), Nr. 13
- N. MATSCHÈ und E. RUIDER: UV - Absorption, ein aussagekräftiger Parameter zur Erfassung der Restverschmutzung von biologisch gereinigtem Abwasser, Wasser - Abwasser - Gewässer, Bd. 49 (1982).
- M. MRKVA: Anwendung der Ultraviolett-Spektrophotometrie zur Bestimmung der organischen Verunreinigung in Abwässern, WWT, 21, 8/71, S. 280 - 284.
- M. MRKVA: Anwendung der Ultraviolett-Spektrophotometrie zur Bestimmung der organischen Verunreinigung in Abwässern, WWT, 21, 9/71, S. 320 - 323.
- M. MRKVA: Automatic UV-Control System for Relative Evaluation of Organic Water Pollution.
Water Research, 9 (1975), S. 587 - 589.
- M. MRKVA: Evaluations of Correlations between Absorbance at 254 nm and COD of River Waters.
Water Research, 17 (1983), S. 231 - 235.
- M. MRKVA: Investigations of Organic Pollutions of Surface Waters by Ultraviolet Spectrophotometry.
WPCF, 41 (1996), 11/69, S. 1923 - 1931.
- M. REBHUN und J. MANKA: Classification of organics in secondary effluents, Env. Sci. Technol. 5, 606 - 609, 1971.
- H. SONTHEIMER, U. ROHMANN und S. SPINDLER: Wasserchemie für Ingenieure., DVGW - Forschungsstelle am Engeler - Bunte - Institut der Universität Karlsruhe

- H. SONTHEIMER, F. FUCHS, W. KÜHN: Beurteilung der organischen Belastung von Fließgewässern.
Vom Wasser, 1978, S. 1 - 10.
- H. SONTHEIMER, I. WAGNER: Zur Bestimmung der Huminsäuren und Ligninsulfonsäuren aus den UV – Spektren.
Wasser- und Abwasserforschung, 10, 1977, S. 77 - 82.
- O. UEBERBACH, G. NOWACK: Die kontinuierliche UV - Extinktionsmessung oder ein Ersatzparameter als "wahrer" Wert?. WWT, 8/93.

Autor

Michael Häck,
Gerhard Nowack,
Otto Ueberbach

Dr. Bruno Lange GmbH
Willstätterstr. 11
D-40549 Düsseldorf

Die Bedeutung der UV-Extinktionsmessung in der Überwachung von Oberflächen-, Grund- und Schmutzwasser

Thomas Kann-Dehn

Projektmanagement Landkreis Aurich, Norden

1 Einleitung

Seit 1996 führt eine internationale Projektgemeinschaft, bestehend aus

- Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien, Österreich
- Ver- und Entsorgungsgesellschaft der Stadt Kalamata (D.E.Y.A.K.), Griechenland
- Staatliches Amt für Wasser und Abfall (StAWA), jetzt Bezirksregierung Weser-Ems, Außenstelle Aurich, Deutschland
- Landkreis Aurich, Untere Wasser- und Abfallbehörde, Norden und Aurich, Deutschland

ein Projekt zum Thema „Einführung der UV-Extinktionsmessung in die Siedlungswasserwirtschaft“ durch. das Projekt wird gefördert von der EU im Rahmen des Programms *Life* und hat eine Laufzeit von 1/96 - 3/99.

Korrespondierend mit den originären Aufgabenbereichen der beteiligten Institutionen ergeben sich die folgenden Arbeitsbereiche:

Tabelle 1: Arbeitsbereiche Life

Projektpartner	Status	Arbeitsbereiche im Projekt
Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft TU-Wien	Wissenschaftliches Institut	Evaluierung und Verifizierung der OnLine UV-Messung in kommunalen und gewerblich-industriellen Kläranlagen
D.E.Y.A. Kalamata	Betreiber der kommunalen Kläranlage und des Wasserwerks	Evaluierung und Verifizierung der OffLine- / OnLine- UV-Messung im betrieb der kommunalen Kläranlage und in der Indirekt-einleiterüberwachung
StAWA Aurich, Bezirksregierung Weser-Ems	Obere Überwachungs- und Fachbehörde	Evaluierung und Verifizierung der UV-Messung in der Gewässer- und Einleiterüberwachung
Landkreis Aurich	Untere Wasser- und Abfallbe-hörde	Evaluierung und Verifizierung der OffLine- / OnLine- UV-Messung in der Überwachung von Oberflächen-, Grund- und Schmutz-wässern

Aus der Vielzahl der durchgeführten Untersuchungen - allein das StAWA und der Landkreis Aurich haben einen Datenpool von ca. 2.400 Einzelanalysen und verschiedene OnLine-Meßkampagnen durchgeführt - sollen im folgenden beispielhaft einige Ergebnisse vorgestellt werden.

2 Ergebnisse

2.1 Grundwasser im Deponieabstrom

In zwei Meßkampagnen der Jahre 1996 und 1997 konnte für Grundwasserproben aus Überwachungsbrunnen dreier im Landkreis Aurich betriebener bzw. stillgelegter Deponien sehr gute Korrelationen zum TOC, DOC bzw. CSB nachgewiesen werden. Sie liegen bei $r^2 = 0,90 - 0,97$ je nach Standort

und Auswertemethode. Diese wurde variiert zwischen dem SSK (254), SAK (254) und verschiedenen Integrationsbereichen der Wellenlängen 200 - 400 nm.

In der **Anlage 1** sind beispielhaft die Meßergebnisse der Deponieüberwachung Großefehn dargestellt. Sowohl für den CSB als auch für den DOC konnten gute Korrelationen von $r^2 = 0,9$ nachgewiesen werden.

Damit ist der Grundstein für ein Testbetrieb von UV-Sonden in ausgewählten Untersuchungsbrunnen gelegt. Außerdem wird 1999-2000 die geplante Sickerwassereinleitung in die kommunale Kläranlage Großefehn mittels der Extinktionsmessung zunächst probeweise überwacht und auf Plausibilität geprüft werden.

2.2 Oberflächengewässer

Die Auswertung von ca. 700 Einzelanalysen inkl. der zugehörigen Spektren in dem Bereich 200 - 800 nm für den Zeitraum 4/96 - 11/97 zeigte, daß eine schrittweise Datenselektion nach Gewässertypen den erwünschten Erfolg in der Form stabiler Korrelationen zum TOC bzw. DOC erbrachte. So konnten die anfänglichen Werte von $r = 0,75 - 0,78$ nach Selektion von drei Gewässern mit hohem Feststofftransport und der Einschränkung auf Gewässer mit Mooreinfluß auf $r = 0,88 - 0,90$ erhöht werden.

Am Beispiel zweier ausgewählter Meßstellen - Burlage und Borssum - wird in den **Anlagen 2 und 3** gezeigt, daß die erzielten Korrelationen im Hinblick auf die zeitlichen Verläufe im Jahresgang als wertvolle Informationen für den Betrieb von Dauermeßstellen zur Frachtabschätzung von Gewässern dienen können.

Die Planung für eine Meßstelle am neuen Leybuchsial - der zukünftig einzigen Einleitungstelle großer Teile der Entwässerung Ostfrieslands in das Wattenmeer - wird für 1999 ins Auge gefaßt.

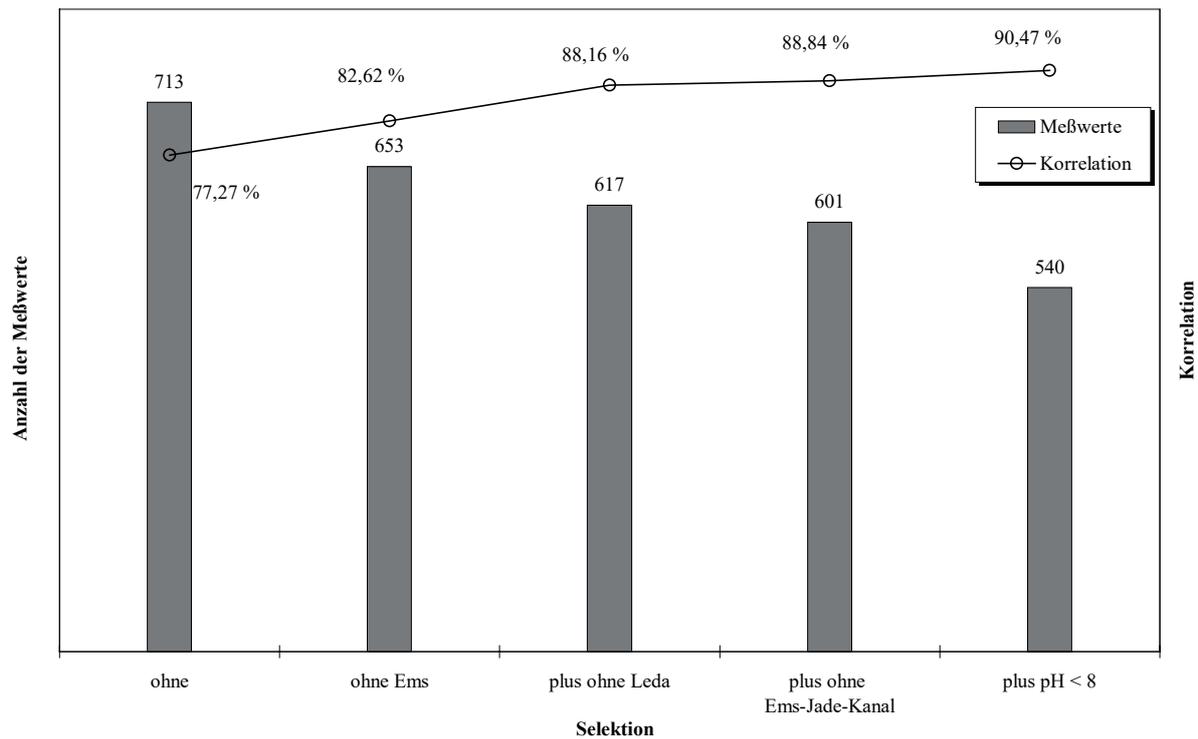


Abbildung 1: Verlauf der Korrelation zwischen dem TOC-Wert und dem SSK₂₅₄ mit fortschreitender Selektion

2.3 Indirekteinleiter Molkerei

In zwei Untersuchungsphasen im Mai und September 1998 wurde die UV-Extinktionsmessung zur Indirekteinleiterüberwachung erprobt. Die 1. Phase diente der grundsätzlichen Verifizierung der Zusammenhänge von SSK und SAK zum CSB in der Form von Einzelanalysen. Die Ergebnisse mit Korrelationen von $r^2 = 0,75 - 0,80$ zeigten besonders im Hinblick auf den zeitlichen Verlauf der 75 Wertepaare eine für die betriebliche Überwachung und Einleiterkontrolle ausreichende Übereinstimmung.

Das führte zu einer Meßanordnung im September 1998, bestehend aus einer UV-Sonde, Trübungssonde und Sonden zur Aufnahme der Abwassertemperatur, des pH-Wertes und der Leitfähigkeit, Einzelanalysen im 2h-Rhythmus lieferten zusätzlich Werte für den CSB und den SSK₂₅₄.

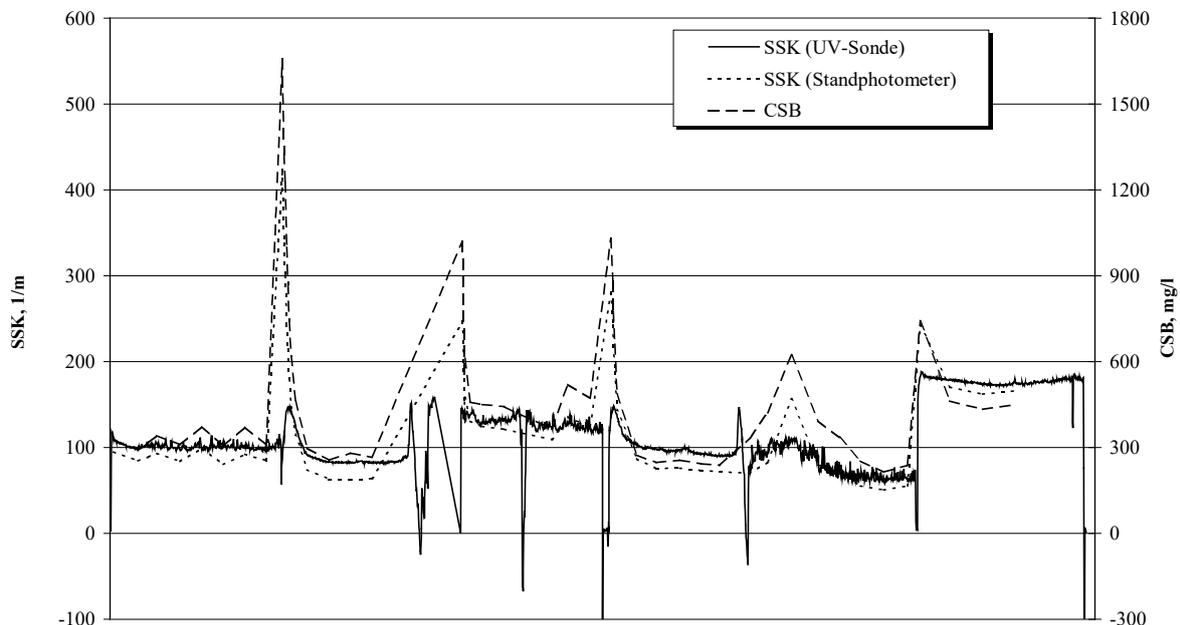


Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf von SSK₂₅₄ und CSB im Zeitraum 01. - 09.09.1998

Die **Abbildung 2** zeigt, daß ein stabiler Betrieb der UV-Sonde im Bypassbetrieb aufgrund häufiger Verschmutzung durch Fett und Feststoffe nur zeitweise möglich war, während der prinzipiell gute Nachvollzug des CSB mittels der UV-Extinktionsmessung durch die parallel durchgeführten Bestimmungen des SSK im Standphotometer nachgewiesen werden kann. Die **Anlage 4** zeigt deutlich, daß sowohl der SSK als auch die Trübung in der Lage sind, den CSB sicher, d.h. mit Korrelationen $r^2 = 0,94-0,97$ nachzuvollziehen.

Die nähere Analyse der von der UV-Sonde aufgenommenen Daten in **Abbildung 3** zeigt, daß bei Trübungswerten oberhalb 250-300 FNU die Sonde aufgrund des zunehmenden Einflusses ungelöster Stoffe im Abwasser indifferent reagiert. CSB-Werte oberhalb 600 mg/l werden nicht mehr reproduzierbar erfaßt.

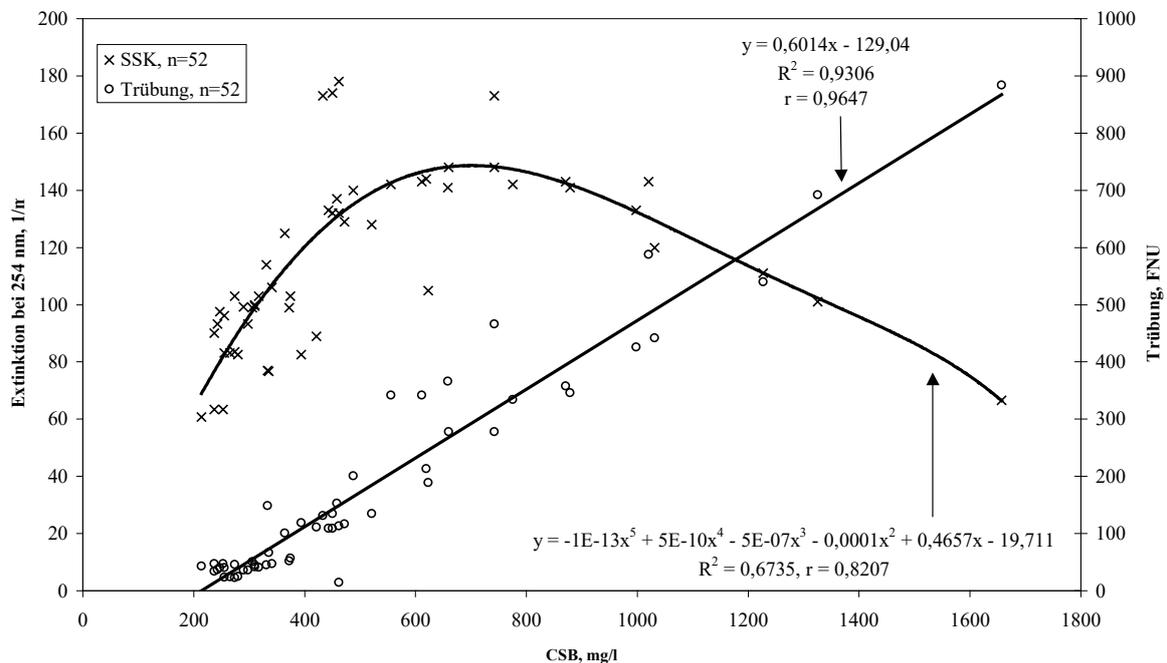


Abbildung 3: Zusammenhang zwischen CSB, SSK ("Sonde") und Trübung im Zeitraum 01. - 09.09.1998

Die angestrebte OnLine-Überwachung soll deshalb mittels einer Trübungssonde realisiert, die CSB-Betriebsanalytik kann weitestgehend durch den SSK ersetzt werden – ein entsprechender Zulassungsantrag ist geplant.

2.4 Indirekteinleiter Tiernahrungsproduktion

Die Voruntersuchung im Zu- und Ablauf eines Sedimentationsbeckens, welches der Belebungsanlage vorgeschaltet ist, ergab gemäß **Anlage 5**, daß der SAK (254) nahezu unabhängig vom CSB ist und im Korrelationsdiagramm eine Parallele zur x-Achse (CSB) darstellt. Der SSK (254) dagegen wies mit einer Korrelation von $r^2 = 0,87$ (0,92 - 0,66) eine deutliche Abhängigkeit vom CSB auf. Das ließ den Schluß zu, daß eine wesentliche Abhängigkeit des CSB von den ungelösten Stoffen bestand.

Die ermittelten Ganglinien in des synthetischen Wertes SSK-SAK im Vergleich mit den entsprechenden Werten CSB,h (homogenisiert) – CSB,m (membranfiltriert) bestätigen dieses bildhaft (**Anlage 6**).

Die folgende Meßanordnung zur OnLine-Erfassung der Daten entsprach derjenigen bei der Molkerei und führte wider Erwarten zu unbefriedigenden Ergebnissen wie die aufgenommene Ganglinie in **Abbildung 4** deutlich zeigt.

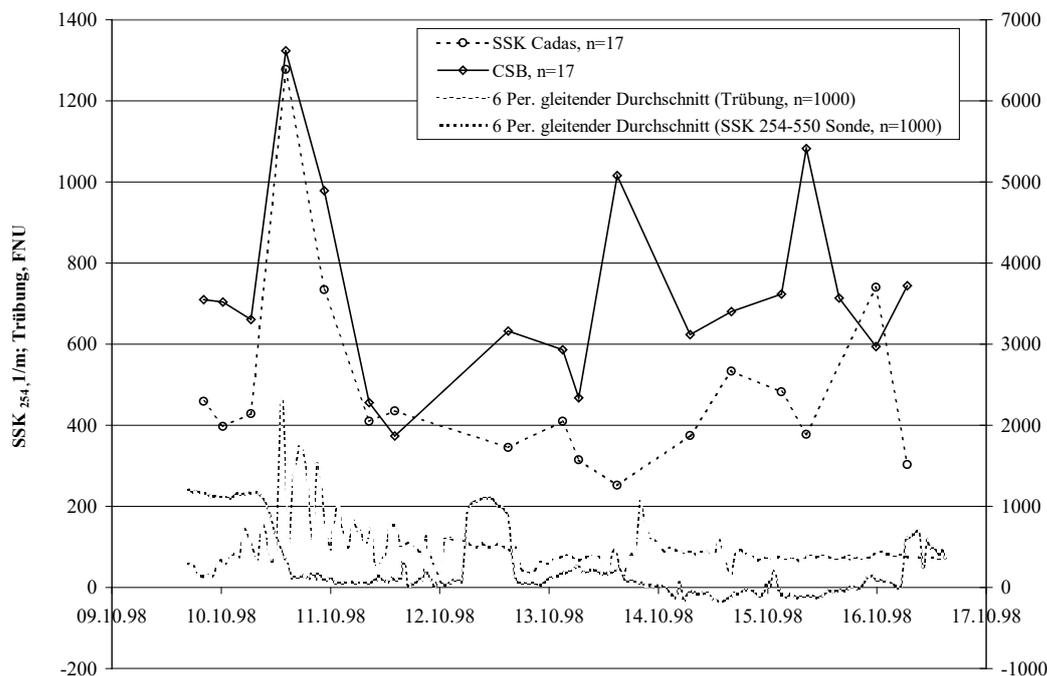


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf von SSK₂₅₄ (Standphotometer), CSB, SSK ("Sonde") und Trübung im Zeitraum 09. - 17.10.1998

Der Grund ist nach Analyse der aufgenommenen Spektren (**Anlage 7**) im wesentlichen auf stoffliche Veränderungen in der Abwasserzusammensetzung zu sehen, die sich infolge Produktionsumstellungen ergeben hat. Die Auswertung in der Form einer multiplen Regression des CSB gegen den SSK (254), SSK (414) und der Trübung erbrachte eine leichte Verbesserung von anfänglich $r^2 = 0,59$ auf $r^2 = 0,62$. Weitere Untersuchungen sind zunächst nicht geplant.

2.5 Kommunale Kläranlage Kalamata

Die Auswertung des UV-Sondeneinsatzes im Zulauf der Kläranlage der Stadt Kalamata von 8/97 -12/97 zeigt im Mittel eine Korrelation zum 3 mal täglich bestimmten CSB von $r^2 = 0,71 - 0,76$. Die resultierende Ganglinie zeigt deutlich, daß sich die Sonde zur Frachtermittlung im Zulauf zur Belebung sehr gut eignet (**Anlagen 8 und 9**).

Die monatsweise Auswertung weist deutliche Schwankungen in den Korrelationswerten auf, die einen Bereich von $r^2 = 0,58 - 0,90$ ausfüllen. Das angestrebte Zuflußmanagement kann und soll somit realisiert werden.

Generell ist festzustellen, daß die "sog. Trübungskorrektur bei 550 nm" keine Verbesserung der Korrelationen liefert, im Gegenteil wird diese reduziert.

2.6 Abwasser aus der Feigenverarbeitung in Kalamata

Im Zeitraum 31.10. - 11.11.1997 wurden hochkonzentrierte Abwässer aus der Feigenverarbeitung mittels UV-Messung analysiert. Die CSB-Werte von 2.000 - 51.000 mg/l erforderten eine hohe Verdünnung (1:20 bzw. 1:40). Die gewonnene Korrelation von $r^2 = 0,91$ und die ermittelte Ganglinie (**Anlage 10**) weisen den SSK (254) als ein probates Verfahren, um möglichst schnell auch in diesen Konzentrationsbereichen zuverlässig zu messen.

3 Resumee'

Die genannten Beispiele zeigen, daß das Verfahren der UV-Extinktionsmessung in vielen Bereichen probat ist. Die Kenntnis der Rahmenbedingungen kann die erfolgreiche Anwendung entscheidend beeinflussen.

Es bleibt zu hoffen, daß die Sondentechnik zur OnLine-Erfassung so weit fortentwickelt wird, daß Verschmutzungen besser kompensiert bzw. vermieden werden und die Variabilität der auszuwertenden Wellenlängebereiche z.B. durch Anwendung von mikrooptischen Systemen, CCD-Chips etc. genutzt werden können, um die theoretisch bzw. im OffLine-Verfahren nachgewiesenen Vorteile der Extinktionsmessung auch voll auszuschöpfen.

4 Danksagung

Die vorgestellten Untersuchungsergebnisse entstammen einem von der EU geförderten Projekt im Förderprogramm *Life*. An dieser Stelle sei allen Projektbeteiligten für das Zustandekommen und die fruchtbare Kooperation bei der Bearbeitung auf nationaler und internationaler Ebene gedankt.

Anmerkung:

Da es sich hier vornehmlich um die Darstellung von Meßergebnissen handelt, kann auf weitere wichtige Details nicht eingegangen werden, diese können aber gerne unter u.g. Adresse erfragt werden.

Anschrift des Verfassers:

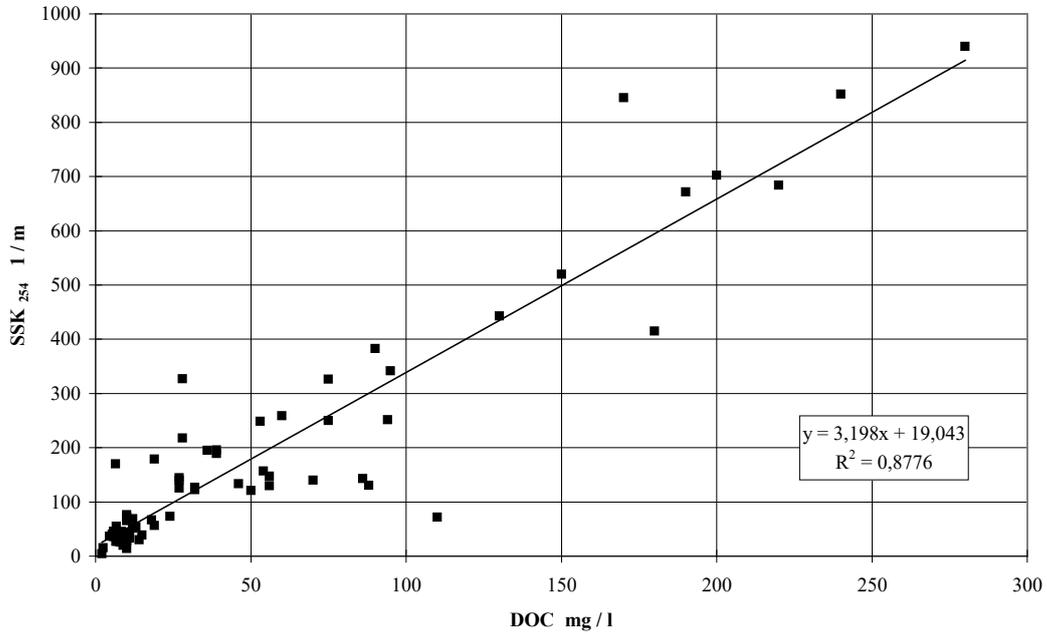
Dipl.-Ing. Thomas Kann-Dehn
Rheinstraße 13
D-26506 Norden

fon: + (0) 4931 - 95 90 50
fax: + (0) 4931 - 95 90 51
e-mail: kann-dehn@t-online.de

Anlage 1

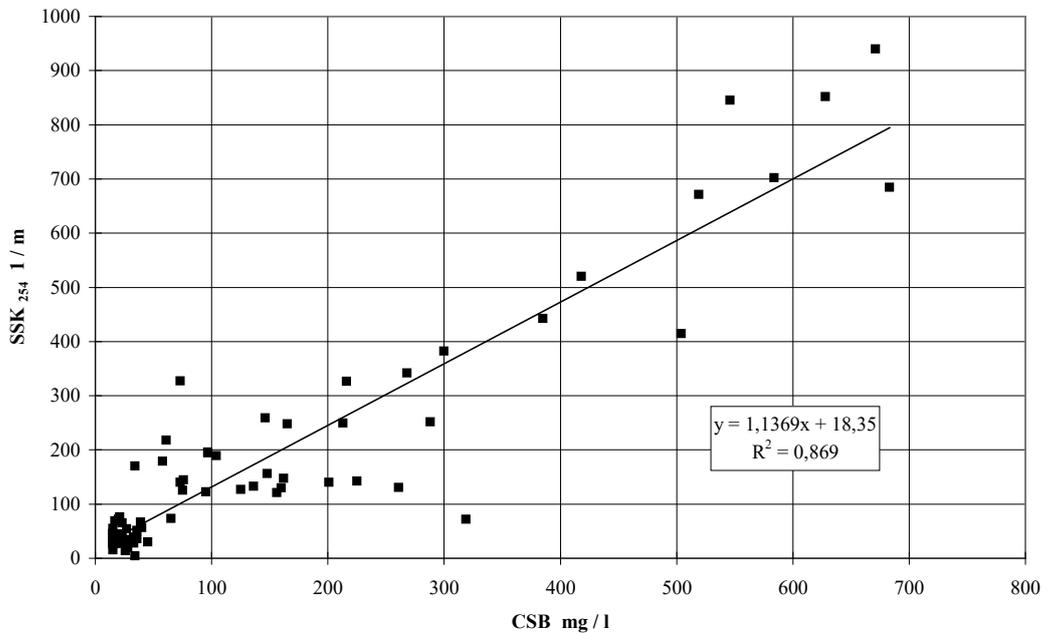
Deponieüberwachung Großefehn

(keine Trübungskorrektur, 76 Werte)



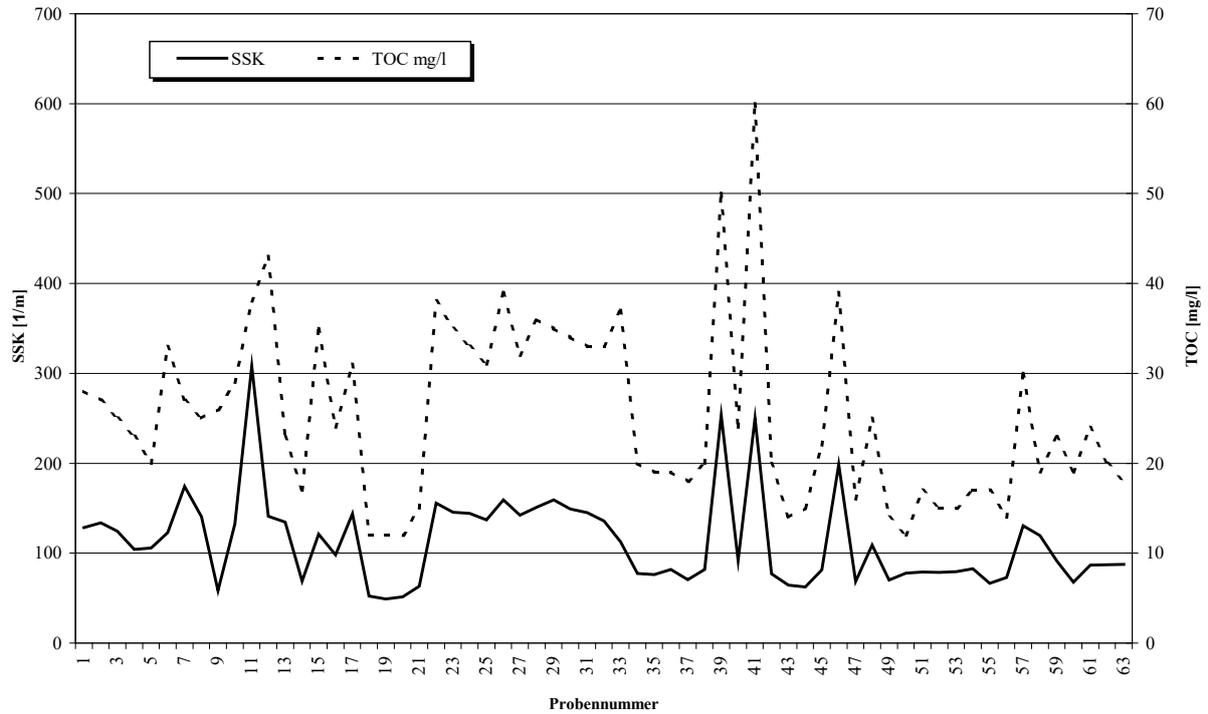
Deponieüberwachung Großefehn

(keine Trübungskorrektur, 76 Werte)

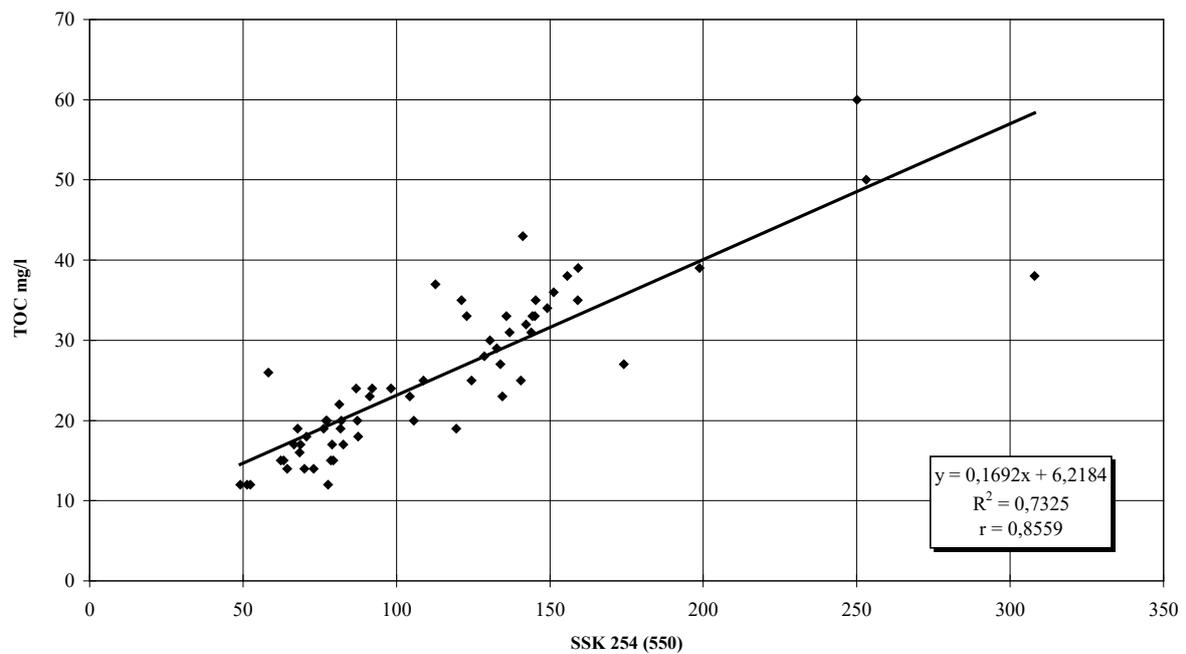


Anlage 2

Burlage - Langholter Tief
Zeitlicher Verlauf von: TOC, SSK₂₅₄₋₅₅₀

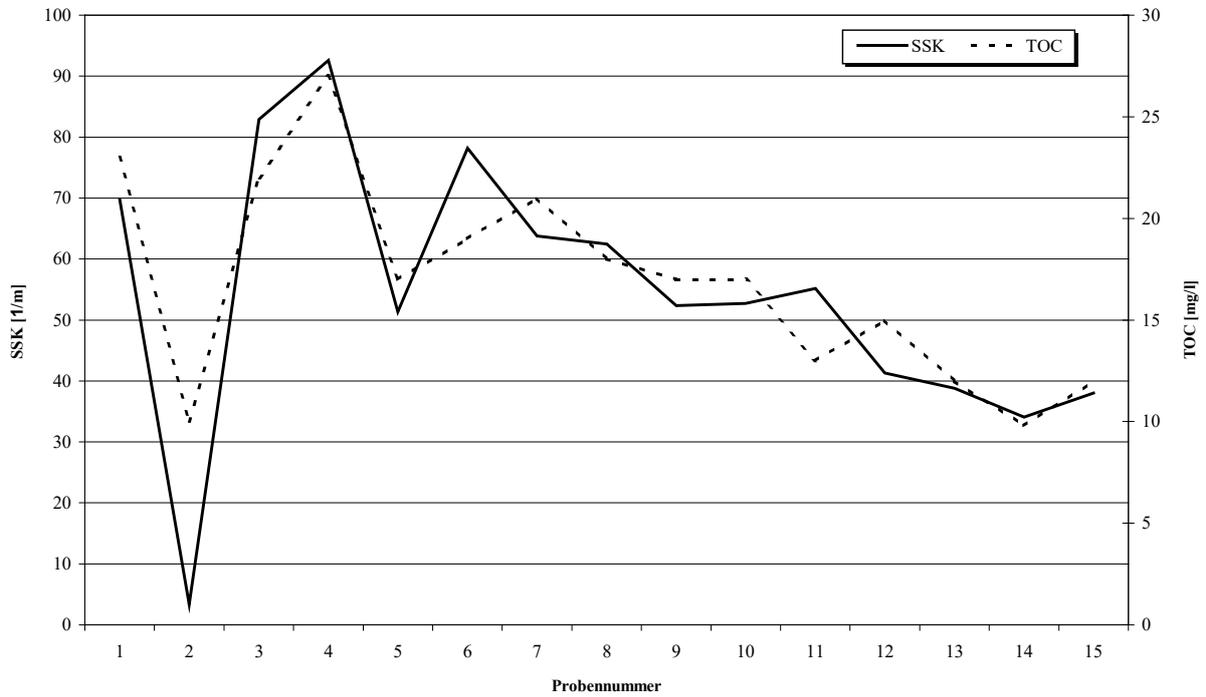


Burlage-Langholter Tief
(Trübungskorrektur bei 550 nm)

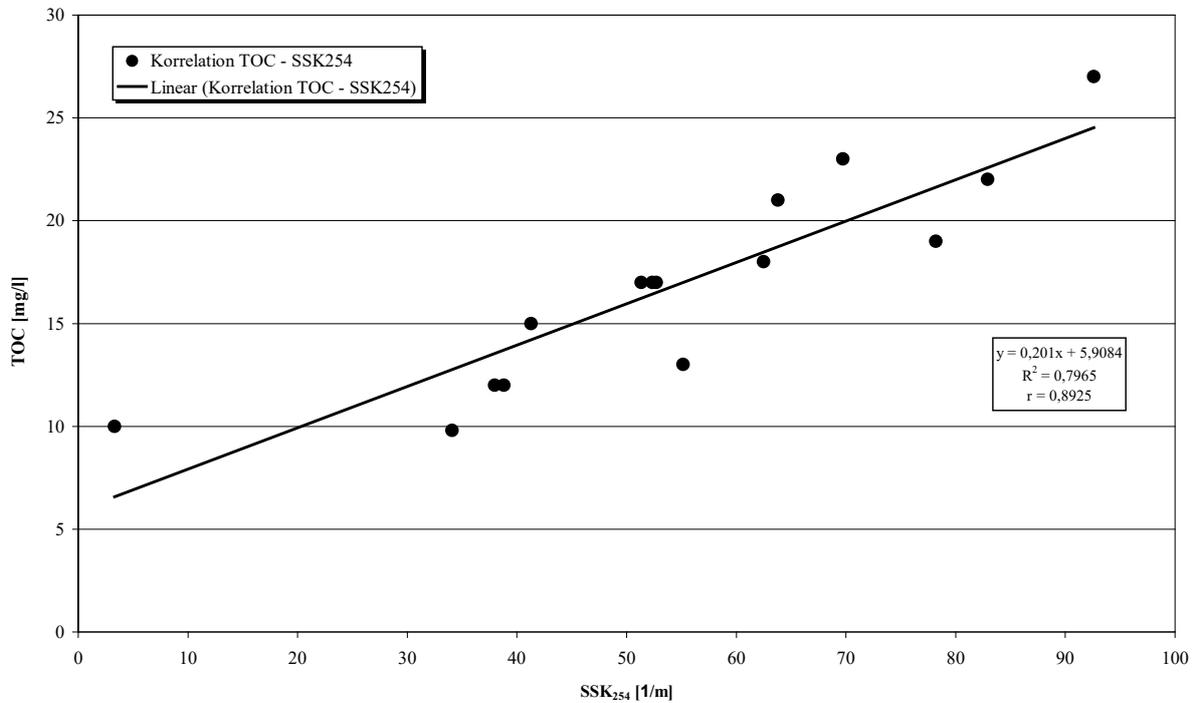


Anlage 3

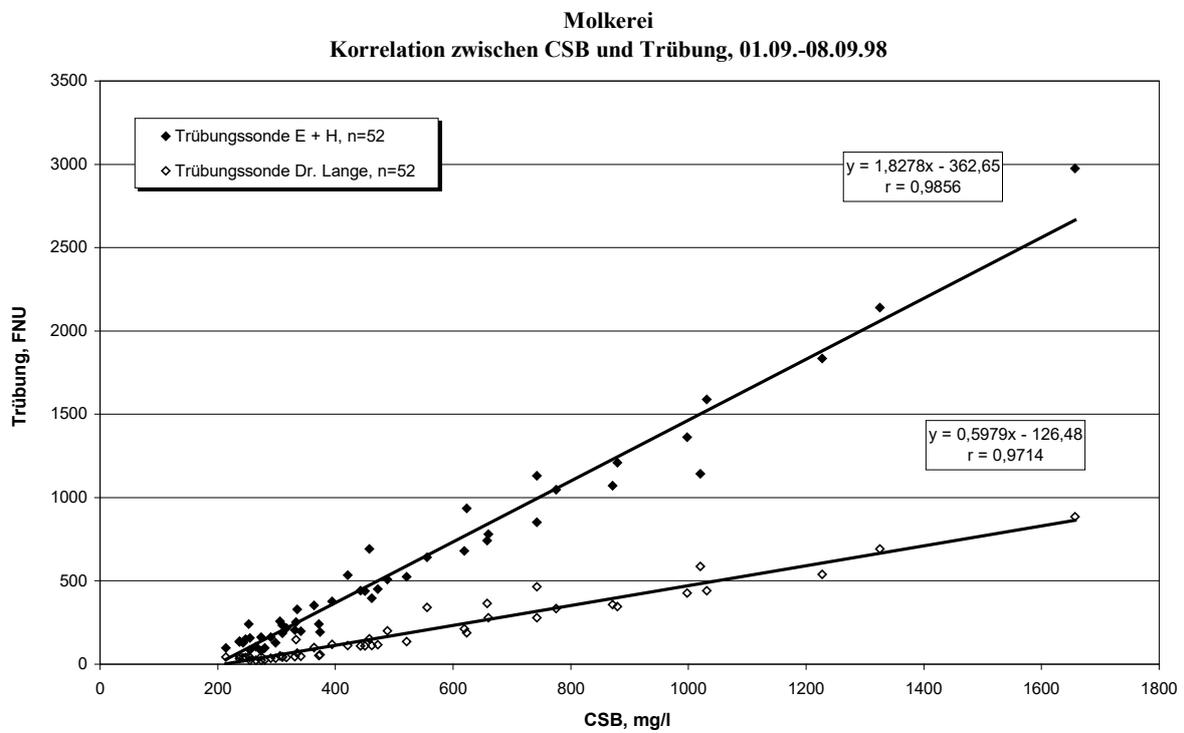
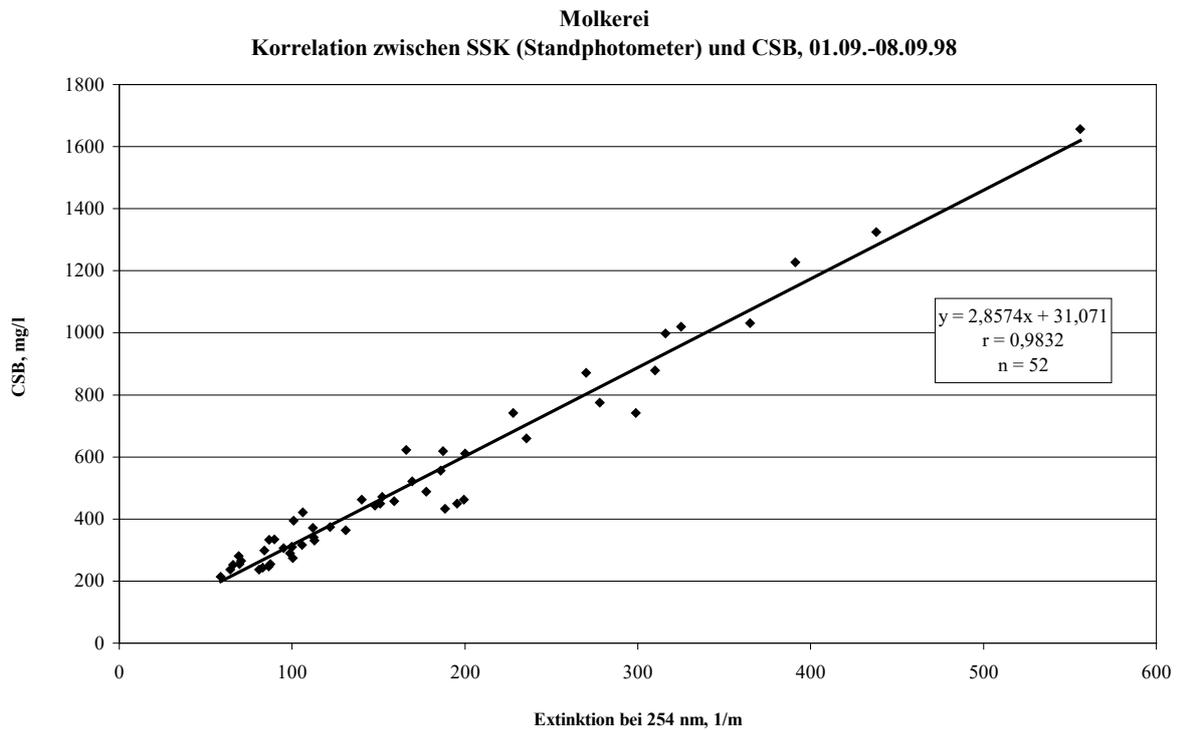
Meßstelle: Borssum
Zeitlicher Verlauf von TOC und SSK₂₅₄



Meßstelle: Borssum
Korrelation TOC / SSK₂₅₄ 01.01.1996 bis 31.12.1997

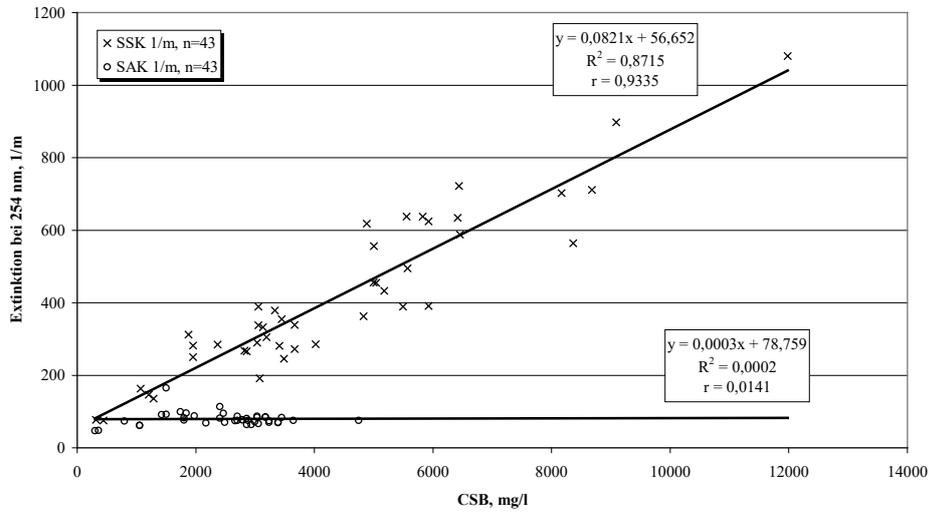


Anlage 4

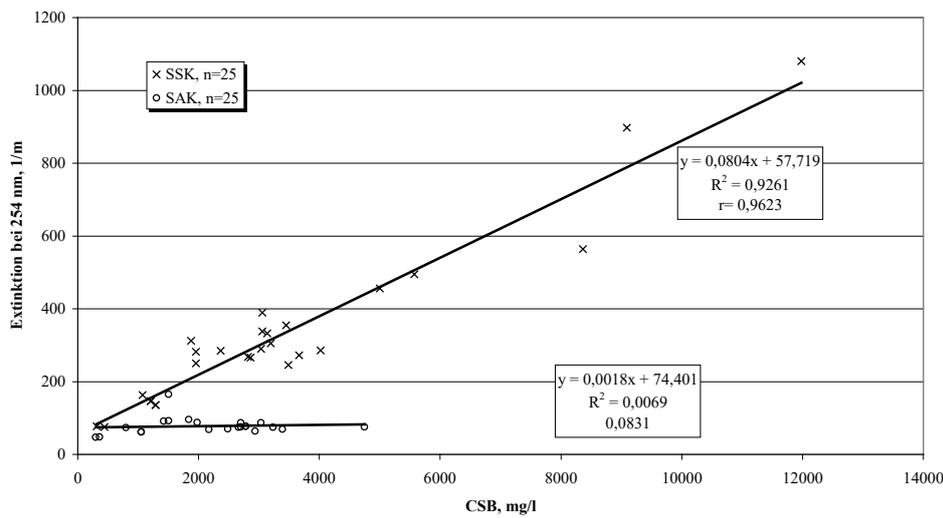


Anlage 5

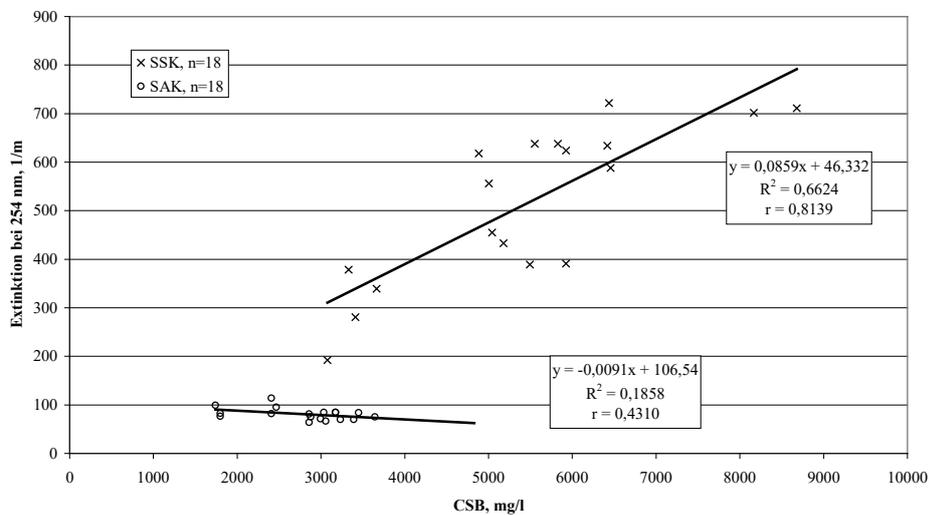
Tiernahrungsproduktion
Zu- und Ablauf der Sedimentation, 27.04.-05.05.98



Tiernahrungsproduktion
Ablauf der Sedimentation, 27.04.-05.05.98

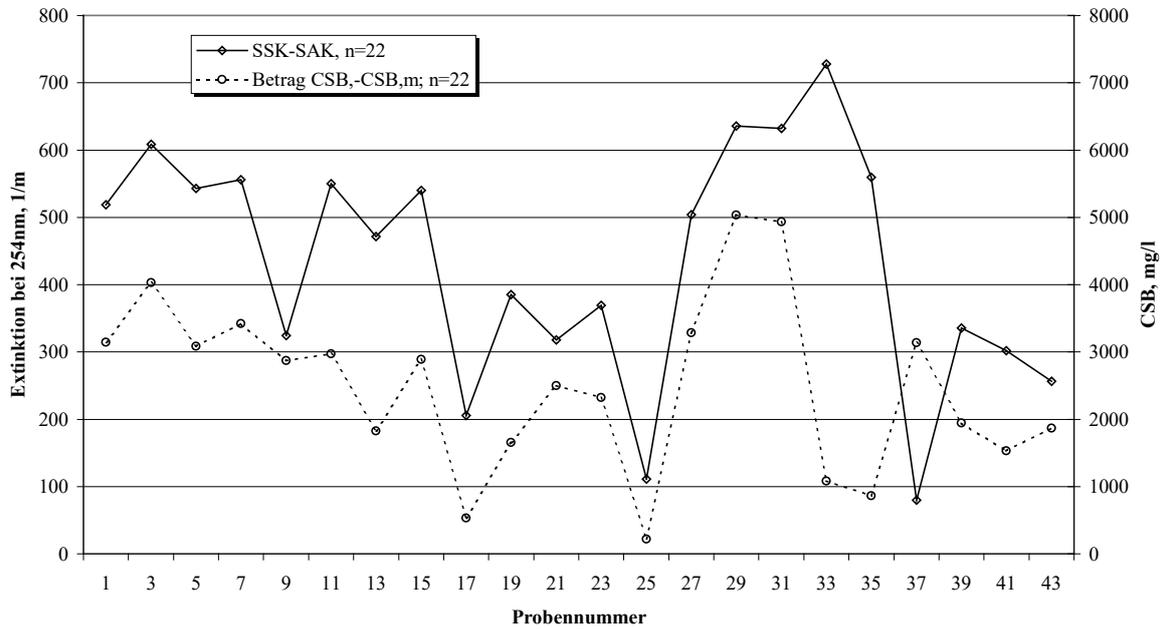


Tiernahrungsproduktion
Zulauf Sedimentation, 27.04.-05.05.98

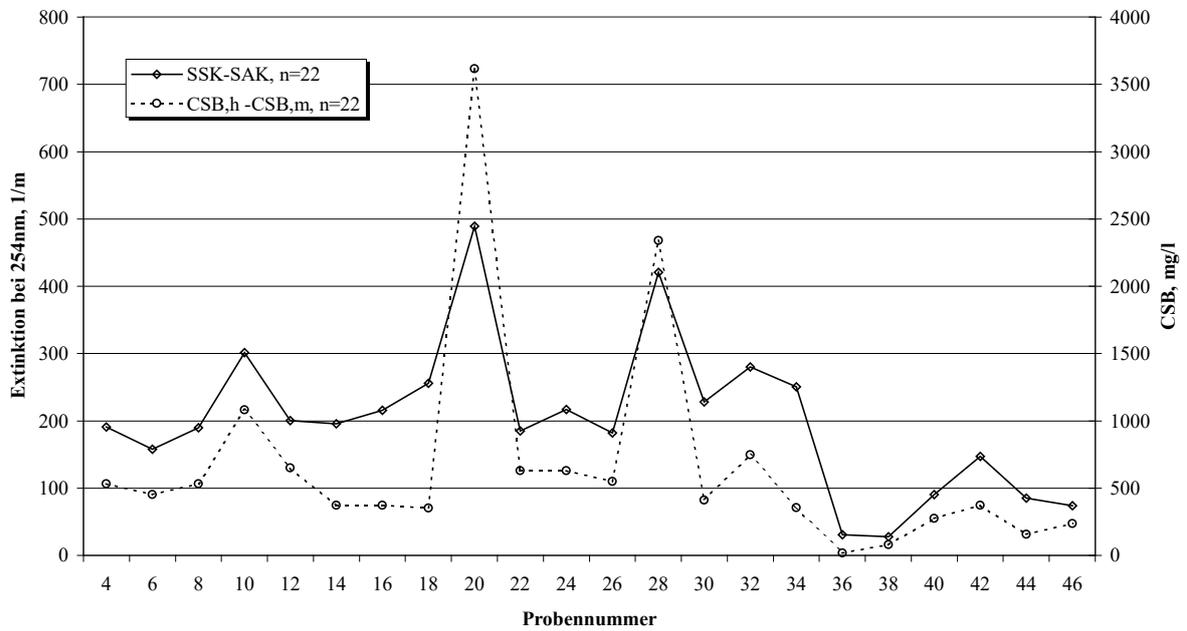


Anlage 6

Tiernahrungsproduktion
Zulauf Sedimentation, 27.04.-05.05.98

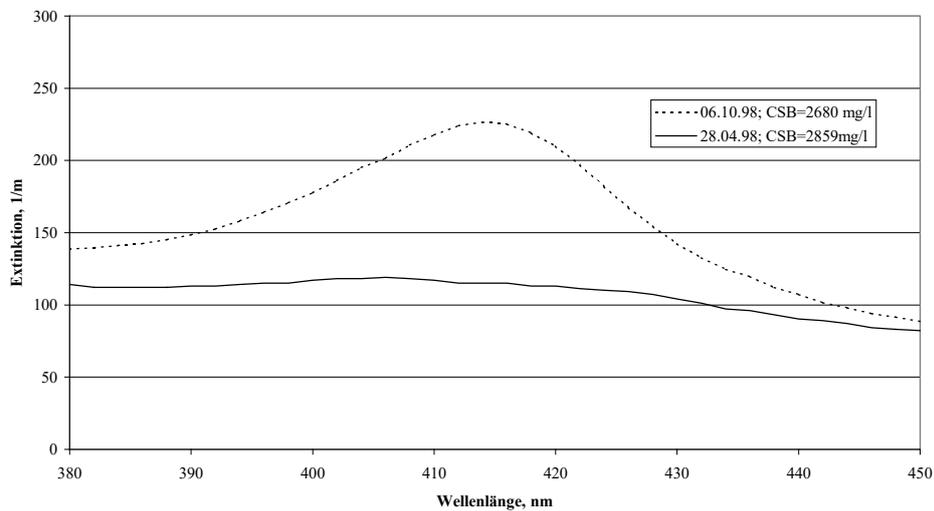
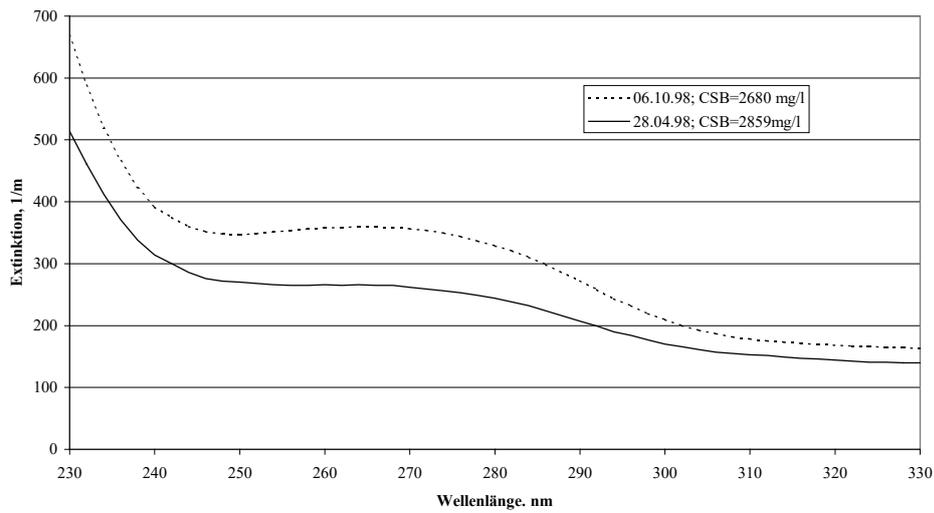
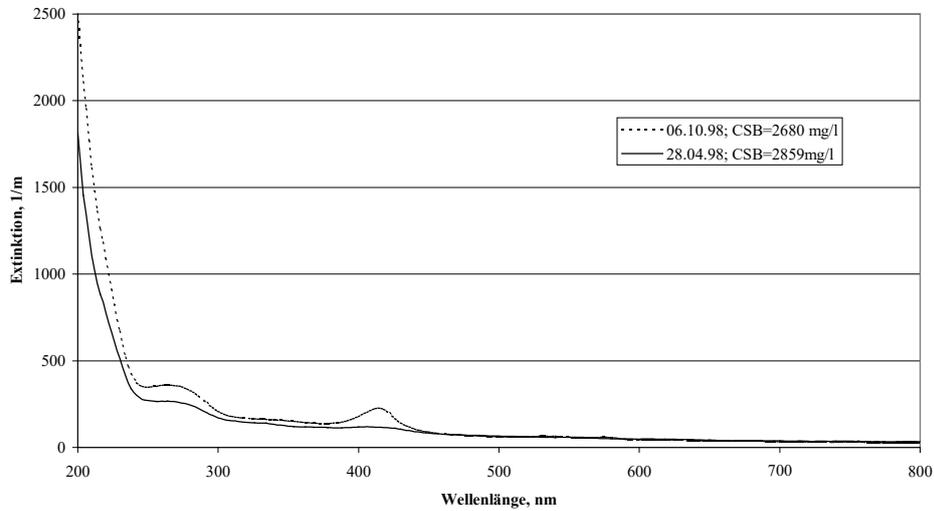


Tiernahrungsproduktion
Ablauf Sedimentation, 27.04.-05.05.98

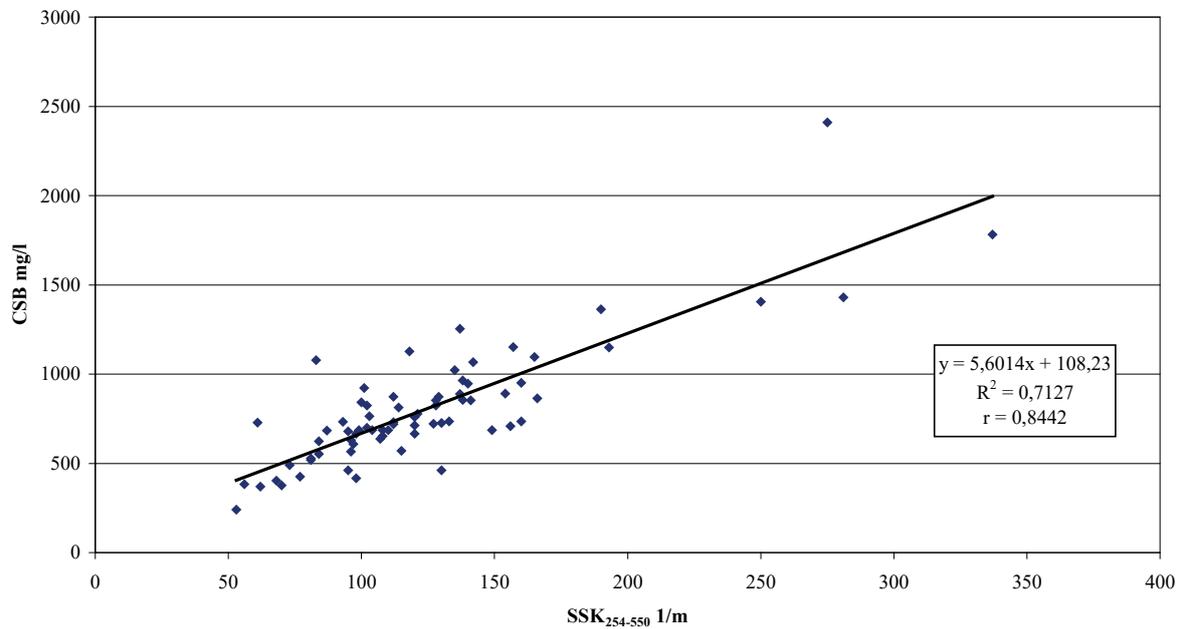


Anlage 7

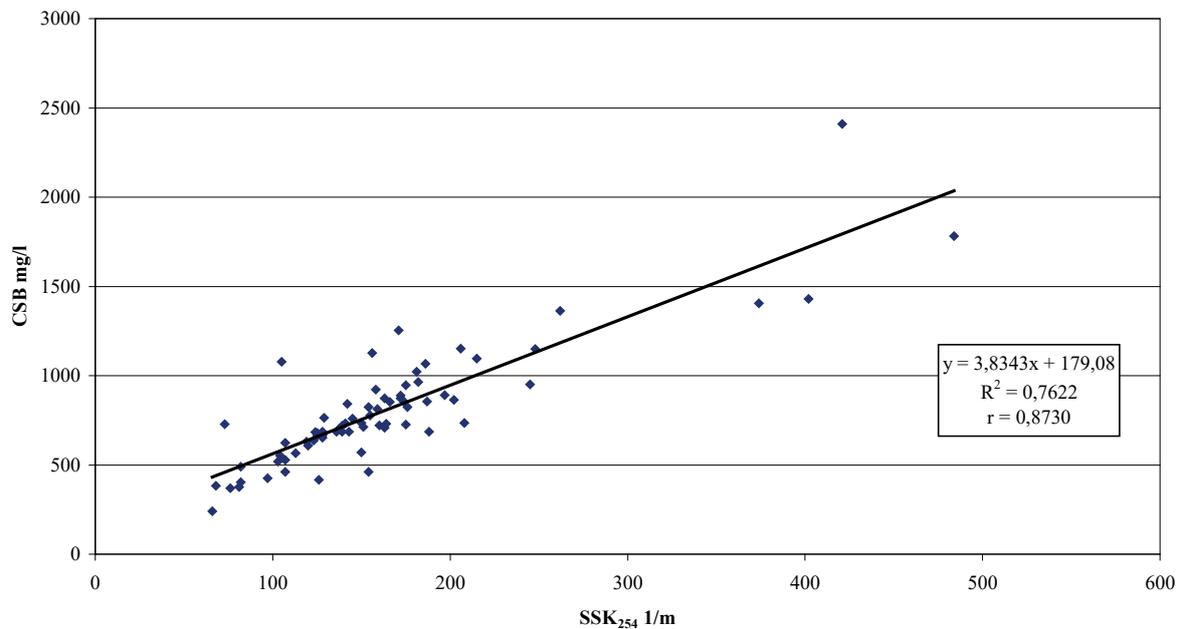
Effem: Ablauf Sedimentation, Vergleich von Spektren



Kalamata: Zulauf Kläranlage vom 14.08-31.12.1997, gemittelte Tageswerte

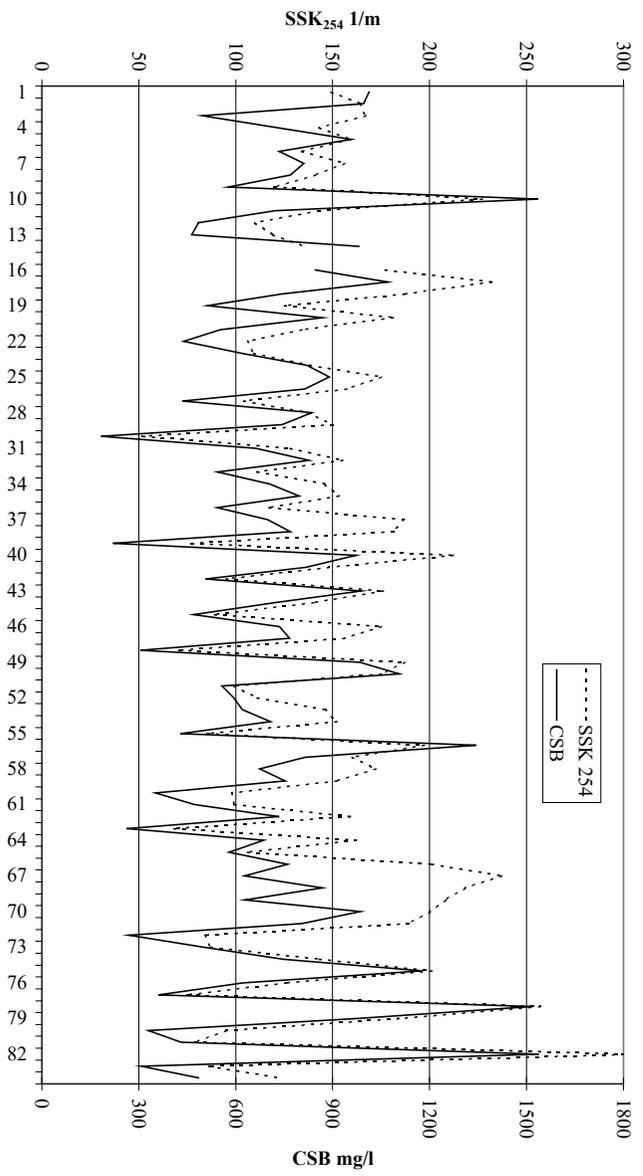


Kalamata: Zulauf Kläranlage vom 14.08-31.12.1997, gemittelte Tageswerte

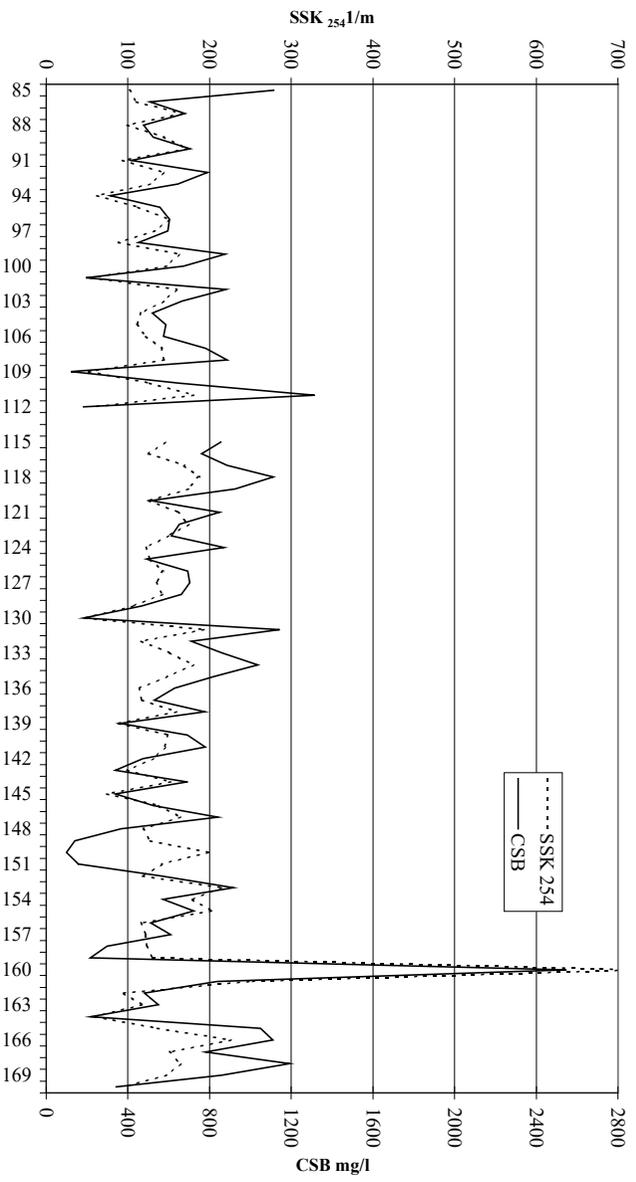


Anlage 9

Kalamata: Zulauf Kläranlage, Probe 1-84

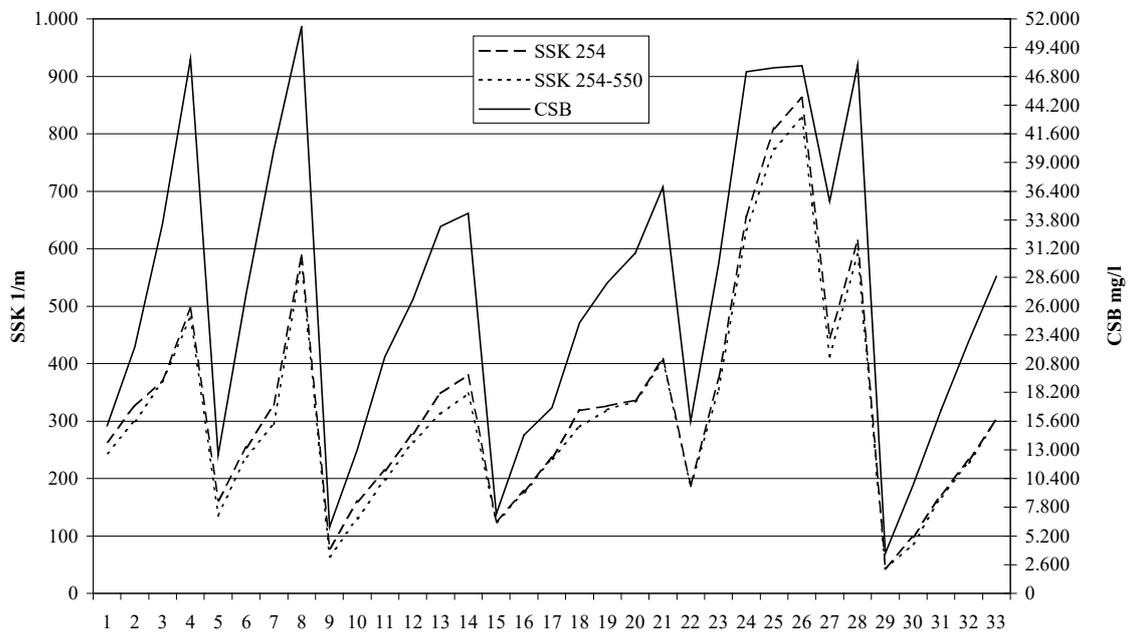


Kalamata: Zulauf Kläranlage, Probe 85-170

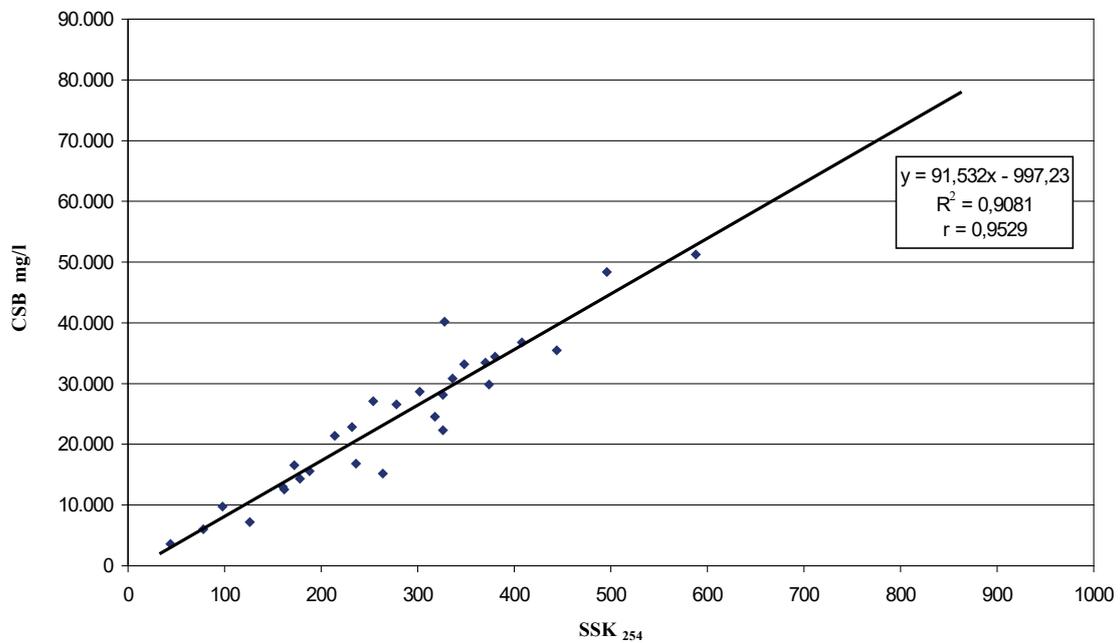


Anlage 10

Feigenverarbeitung Kalamata 11/97



Feigenverarbeitung Kalamata 11/97



Möglichkeiten zur frachtabhängigen Kanalnetzsteuerung

Wolfgang Schilling

1 Grundsätzliches zur Abflußsteuerung

Ziel des Stadtentwässerungsbetriebs ist es, Überflutungen im Entwässerungsgebiet und Regenentlastungen in die Vorfluter zu vermeiden. Diese Ziele sind bekannterweise in derart absoluter Weise nicht erreichbar. Damit liegt es nahe zu fordern, daß Überflutungen bzw. Regenentlastungen wenigstens *nur dann auftreten, wenn zur selben Zeit Sammler und Speicher ihre Kapazitätsgrenzen erreicht haben und möglichst nur dort, wo der Schaden am geringsten ist.*

In herkömmlich betriebenen (“statischen”) Entwässerungssystemen ist diese Forderung nicht unbedingt erfüllbar: Jeder Betreiber kennt Betriebssituationen, in denen an Regenüberläufen Mischwasser abgeschlagen wird, während gleichzeitig weiter oben liegende Regenbecken nicht gefüllt sind. Noch ärgerlicher sind Situationen, bei denen ein bereits überflutetes Teilgebiet weiterhin mit Mischwasser belastet wird, obwohl es eigentlich problemlos durch die weiter oben liegenden Regenüberläufe entlastet werden könnte. In solchen Fällen ist es wünschenswert, Einfluß auf den Abflußvorgang nehmen zu können, also zeitweise Schieber schließen oder Wehrschwellen absenken zu können.

Derartige zielgerichtete Eingriffe in die laufenden Abfluß- und Speichervorgänge in Entwässerungssystemen werden als “Kanalnetzsteuerung” bezeichnet (ATV, 1985). Synonyme Begriffe sind Kanalnetzbewirtschaftung, Kanalnetzsteuerung, Abflußsteuerung, Echtzeitsteuerung, on-line Betrieb oder operationeller Betrieb. Dabei werden auf der Grundlage fernübertragener Messungen (z.B. Niederschlag, Wasserstand, Abfluß) während des Abflußvorganges Steuerungseinrichtungen (z.B. Wehre, Pumpen, Schieber) so

betrieben, daß die Betriebsziele mit möglichst wenigen Beeinträchtigungen oder Schäden erreicht werden (Begriffsdefinition nach ATV, 1985).

Ein funktionsfähiges System zur Abflußsteuerung besteht aus drei essentiellen Komponenten:

1. Zuverlässig arbeitende gerätetechnische Einrichtungen wie Meßgeräte, Datenübertragungssystem, Steuerungseinrichtungen, Leitwarte ("Hardware")
2. Getestete Steuerstrategien und Vorschriften, wie dieses Einrichtungen zu betreiben sind ("Software")
3. Eine betriebliche Organisation, die derartige laufende Eingriffe in den Abflußprozeß akzeptiert und in den allgemeinen Kanalnetzbetrieb einbindet ("Management").

Der heutige Stand der Entwicklung ist so weit gediehen, daß für Routineanwendungen das Hardwareproblem (1.) als im Großen und Ganzen als gelöst angesehen werden kann, obwohl es natürlich immer Bedarf für weitere technische Entwicklung gibt.

Auch die Formulierung von Steuerstrategien (2.) für komplexe Abwassersysteme ist für kundige Betreiber, Hochschulen und erfahrende Ingenieurbüros kein unlösbares Problem mehr. Hierzu gibt es heute kommerzielle Simulationsprogramme, in die fallspezifische Steuerungsrountinen eingearbeitet werden können, so daß bereits in der Phase der Konzeptplanung der Nutzen einer Abflußsteuerung im Vergleich zu Alternativen abgeschätzt werden kann. Der Aufwand für eine derartige Vorstudie ist zwar nicht unerheblich, aber überhaupt nicht zu vergleichen mit dem Kosten einer ausgeführten Fehlplanung in Form von überflüssigen Regenbecken o.ä.

Anders sieht es dagegen bei den institutionellen Fragen aus (3.), wo die Aufsichtsbehörden bisweilen noch Probleme mit der Beurteilung der Abflußsteuerung haben, und wo Betreiber-intern vielfach Unklarheiten hinsichtlich des Informationsflusses und der Verantwortlichkeiten bestehen. Hier hat sich bis heute noch kein allgemein akzeptierter Modus vivendi ausgebildet.

Die in jüngerer Zeit verstärkt geführte Kostendiskussion ist aus der Sicht der Abflußsteuerung begrüßenswert, da die Motivation für ihre Anwendung ja

gerade darin besteht, nicht neue Kapazitäten zu schaffen, sondern bestehende besser auszunutzen.

2 Volumenorientierte Abflußsteuerung

Die klassische Anwendung der Abflußsteuerung zielt auf eine Minimierung des entlasteten Mischwasservolumens, bewerkstelligt durch eine maximale Ausnutzung der im Netz und in Becken vorhandenen Speicherraums. Es existieren zahlreiche Systeme im In- und Ausland, in denen dieses Konzept realisiert ist. Für eine noch größere Anzahl von Kanalnetzen wurden Simulationsanalysen durchgeführt, in denen der ungesteuerte und der gesteuerte Betrieb in Bezug auf die jeweils resultierenden Mischwasserentlastungen verglichen wurde.

In Schilling (1996) wird vereinfacht dargestellt und zusammengefaßt, wo die Möglichkeiten und Grenzen der Entlastungsminimierung liegen. Demnach läßt sich feststellen, daß die Reduktion der Entlastungsmenge im Wesentlichen systemspezifisch, dagegen kaum (Regen-)ereignisspezifisch ist. Das heißt, daß nicht die Größe des Regenereignisses, sondern die des Abwassersystems der entscheidende Parameter ist. Als Faustformel gilt, daß in typischen Mischwassersystemen durch Abflußsteuerung die Entlastungsmenge pro Ereignis um ca. 25% des vorhandenen verfügbaren Speicherraums vermindert werden kann. Umgekehrt formuliert: Steuerung erhöht das wirksame Speichervolumen um ca. ein Viertel.

Beispiel: Ein Kanalnetz habe 4 Regenbecken mit einem aktivierbaren Volumen von insgesamt 4000 m^3 . Im Durchschnitt wird das Entlastungsvolumen pro Ereignis im gesteuerten System um ca. 1000 m^3 unter dem des ungesteuerten Systems liegen. Bei 50 Entlastungsereignissen im Jahr wird das Gesamtentlastungsvolumen somit um ca. 50000 m^3 verringert.

Bei näherer Betrachtung fällt auf, daß durch Abflußsteuerung kleine Entlastungsereignisse gänzlich vermieden, mittlere signifikant reduziert und große kaum beeinflusst werden. Konsequenterweise wird das Jahresentlastungsvolumen damit nur wenig (5 - 10 %), die Entlastungsfrequenz und -dauer dagegen deutlich verringert (ca. 50 %). Die Wirkung einer

Abflußsteuerung ist also analog zu der eines Ausbaus des statischen Speicherraums um zusätzliche ca. 25 %, wo man ja eine ähnliche Wirkung beobachten kann.

Die Beurteilung, ob dieser Effizienzgewinn den technischen, finanziellen und organisatorischen Aufwand rechtfertigt, kann nur im Einzelfall nach einer alle wichtigen Gesichtspunkte einschließenden Analyse festgestellt werden. Es liegt auf der Hand, daß in kleinen Systemen die Fixkosten eines Steuerungssystems so hoch sind, daß man statt dessen besser auf etwas größere Becken ausweicht oder andere Maßnahmen in Betracht zieht (Regenwasserversickerung, Reduktion von Fremdwasser, etc.). In größeren Netzen summiert sich der Speicherraumbedarf aber auf Größenordnungen und damit auf Kosten, welche die Abflußsteuerung in höchstem Grade als attraktiv erscheinen lassen.

Es lohnt sich aber auch, bei der Beurteilung der Abflußsteuerung nicht nur die verringerten Entlastungsmengen bzw. eingesparten Beckenvolumina zu betrachten, sondern auch die unvermeidbaren, möglichen oder gar wünschenswerten Nebeneffekte, von denen die Auswirkungen auf die Kläranlagen bzw. auf die Vorfluter zu den wichtigsten zählen.

Da eine konventionelle Abflußsteuerung, wie oben beschrieben, die Ausnutzung des Speicherraums erhöht, führt sie auf eine längere und/oder höhere hydraulische Belastung der Kläranlage. Eine konventionelle (volumenorientierte) Abflußsteuerung hat also bezüglich der hydraulischen Kläranlagenbelastung die ähnliche negative Auswirkungen wie eine Vergrößerung des Speicherraums.

Im Gegensatz zu einer Vergrößerung des statischen Speicherraums erlaubt es die Abflußsteuerung jedoch, die Beckenentleerung zu "dosieren" und so eventuelle negative Auswirkungen auf den Kläranlagenbetrieb zu vermeiden. Es gibt darüber hinaus aber noch weitere interessante Aspekte, die im folgenden diskutiert werden.

3 Thesen zur Mischwasserbehandlung

Aus zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen ist bekannt, daß Regenentlastungen in mäßig belasteten Gewässern v.a. akut und lokal wirken, d.h. daß die

Konzentrationen akut wirkender Schadstoffe maßgeblich sind. Hierzu gehören u.a. Ammoniak, Nitrit, andere Umweltgifte, aber auch BSB und CSB als Summenparameter sauerstoffzehrender Substanzen. Die Kenntnis mittlerer Einleitungsfrachten akut wirkender Stoffe über lange Zeiträume ist dagegen für die Beurteilung möglicher Gewässerschäden infolge von Regentlastungen kaum relevant: Nicht die Jahresfracht des CSB infolge von Regeneinleitungen verursacht einen Gewässerschaden, sondern die eines einzelnen signifikanten CSB-Einleitungsereignisses.

Regentlastungen verursachen im übrigen nur einen kleinen Anteil der insgesamt in die Vorflutgewässer eingeleiteten Schmutzfracht chronisch schädigender Stoffe. Hierzu gehören u.a. Gesamtstickstoff (totN) und Gesamtphosphor (totP). Der weitaus größere Teil entstammt den i.d.R. Kläranlagenabläufen. Lediglich Einleitungen von Schwermetallen stammen üblicherweise zu hohen Anteilen aus Regentlastungen (bzw. Regenauslässen im Trennsystem).

In Deutschland wird vielfach das ATV-Arbeitsblatt A 128 zur Lösung der Entlastungsproblematik herangezogen. Inhalt, Handhabung und Anwendung dieses Arbeitsblattes sind aus mehreren Gründen bemerkenswert:

- Das Arbeitsblatt wird bis heute von seiten der Abwasserpraxis vor allem als Bemessungsrichtlinie für Regenüberläufe und Regenüberlaufbecken interpretiert. Obwohl in der neuen Version des Arbeitsblattes (ATV, 1992a) auch andere Lösungsmöglichkeiten (u.a. Abflußsteuerung) angesprochen werden, herrscht offenbar weiterhin die Auffassung, daß "Regenwasserbehandlung gleich Beckenbau" ist.
- Die administrative Umsetzung dieser Richtlinie führte zu einem in Europa beispiellosen Bauboom von Regenbecken, deren Zahl in Deutschland heute auf ca. 10.000 geschätzt wird.
- Als relevanter Stoffparameter gilt einzig der chemische Sauerstoffbedarf CSB und als Bezugsfracht bzw. -zeitraum die entlastete CSB-Fracht im Laufe eines "repräsentativen Jahres". Dieser Ansatz ist, wie oben beschrieben, wissenschaftlich umstritten und wird auch in keinem anderen Land verfolgt.

- Obwohl das Mischwasserkanalnetz und die Kläranlage häufig in den gleichen Vorfluter einleiten und in jedem Fall ein hydraulisch zusammenhängendes System bilden, wird die Wirkung veränderter Mischwasserzuflüsse auf die Kläranlage methodisch nicht berücksichtigt.
- Die Grenzkosten von Regenbecken, d.h. die Kosten für den "letzten m³ zurückgehaltenen Mischwassers" sind extrem hoch (mehrere DM pro m³ zurückgehaltenes Mischwasser). Die Abflußsteuerung verringert übrigens diese Grenzkosten, da der vorhandene Speicherraum häufiger vollständig ausgenutzt wird.

4 Wirkung einer frachtorientierten Abflußsteuerung

Akzeptiert und berücksichtigt man die o.g. Thesen, so läßt sich eine neue Gewässerschutzstrategie in Mischwassersystemen formulieren:

Speichere nur dasjenige Mischwasser, welches besonders verschmutzt ist und speichere im übrigen nur so viel Mischwasser, daß die Summe der Frachten aus Kläranlagenablauf und Regenüberläufen in jedem Ereignis minimal wird.

Diese Strategie ist sinnvoll, solange man voraussetzt, daß alle Abwassereinleitungen in das gleiche Gewässer erfolgen und aus der Sicht des Gewässers keine besonderen oder weitergehenden Anforderungen erwachsen. Diese Strategie erfordert aber wegen der notwendigen Flexibilität ein System zur laufenden Erfassung der Frachten und zur Steuerung der Frachtflüsse. Dieses System umfaßt zweckmäßigerweise sowohl das Kanalnetz als auch die Kläranlage und erfordert darüber hinaus auch eine on-line Gewässergüteüberwachung.

Folgende Beispiele frachtorientierter Steuerungsmaßnahmen, zunächst ausschließlich im Kanalnetz, sind denkbar (1):

- 1.1 Die Absetzleistung von Durchlaufbecken hängt von der Oberflächenbeschickung ab. Hier muß der Zufluß so eingestellt werden, daß eine ausreichende Absetzleistung des Beckens gewährleistet ist, wobei der optimale Zufluß durchaus variieren kann. Auf keinen Fall soll einmal abgesetztes Material so lange nicht wieder aufgewirbelt werden, wie noch die Gefahr einer Entlastung unterhalb besteht.
- 1.2 Es sind Betriebssituationen denkbar, bei denen höherwertige Betriebsziele (z.B. Überflutungsschutz) von übergeordneter Bedeutung ist. Hier gilt es - ausnahmsweise - die Optimierung des Rückhalts zugunsten einer maximalen Entlastungsmöglichkeit aufzugeben.
- 1.3 An bestimmten Stellen der Kanalisation können Konzentrationsspitzen (Spülstoß) in Speicherräumen abgefangen werden. Ein steuerbares Becken kann dann wahlweise als Fang- oder als Durchlaufbecken betrieben werden.
- 1.4 Abfluß aus stark belasteten Einzugsgebieten (z.B. Industriegebieten) kann prioritär in Richtung der Kläranlage abgeleitet werden. Dabei werden gleichzeitig die Regenüberläufe in schwach belasteten Einzugsgebieten aktiviert.
- 1.5 Schmutzwasser aus Trennsystemen vor der Einleitung in ein untenliegendes Mischsystem läßt sich speichern, solange das Risiko von Entlastungen besteht ("Schmutzwasserspeicher"). Nach Regenende werden die Schmutzwasserspeicher dann durch das Mischsystem zur Kläranlage entleert.

Ein erheblicher Zusatznutzen kann aus einer Gesamtbetrachtung von Kanalnetz und Kläranlage resultieren (2):

- 2.1 Bei Mischwasserabfluß fließt kurzfristig ein Mehrfaches der mittleren Stickstofffracht bei Trockenwetter der Nitrifikationszone zu. Die Ursache hierfür ist hauptsächlich auf die Ausspülung der Kanalisation und Verdrängung von vergleichsweise hochverschmutztem Rohabwasser aus der Vorklärung zurückzuführen. In Abhängigkeit vom Schlammalter, mit dem die Anlage betrieben wird, und von der durchschnittlich nitrifizierten Stickstofffracht bildet sich eine bestimmte Nitrifikantenpopulation im belebten Schlamm. Die Umsatzleistung dieser Population ist begrenzt und im wesentlichen von der Ammoniumkonzentration im Nitrifikationsbecken und von kurzfristigen Temperaturschwankungen abhängig. Die Frachtbelastungsspitzen, die zu Beginn des Mischwasserabflusses auftreten, schlagen dann in den Ablauf durch und führen zu erhöhten Ammoniumkonzentrationen (Schwendtner, G.; Krauth, Kh., 1992).
- 2.2 Mit zunehmender Dauer des Mischwasserabflusses nimmt infolge der starken Abnahme der Konzentrationen aller Wasserinhaltsstoffe durch Verdünnung in der Regel die Ablaufkonzentration ab. Die Leistung der Denitrifikation ist bei lang anhaltendem Mischwasserzufluß stark vermindert. Dies ist auf die starke Abnahme der leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen im Zulauf (gemessen als Gehalt an organischen Säuren) zurückzuführen.
- 2.3 Nach den Richtlinien bemessene und betriebene Nachklärbecken weisen oft eine Zunahme der abtreibenden Feststoffe im Ablauf der Nachklärung auf (als abfiltrierbare oder absetzbare Stoffe beschrieben). Diese Zunahme führt in der Regel nicht zu Grenzwertüberschreitungen, kann aber für den Austrag von partikulären organischen Stoffen (als CSB erfaßt) oder für partikulär gebundene Phosphorverbindungen von Bedeutung sein. Von besonderer Bedeutung ist die Beobachtung, daß der Anteil der feinpartikulären Feststoffe im Ablauf der Nachklärung bei Mischwasserabfluß zunimmt. Dies ist ein Hinweis auf einen erhöhten Austrag von Schadstoffen, insbesondere von Schwermetallen, die vorrangig an feinen Schwebstoffen gebunden sind.
- 2.4 Bisweilen stellt man jedoch auch fest, daß eine Kläranlage hydraulisch deutlich höher, als mit dem Bemessungszufluß belastet werden kann, ohne daß die Ablaufkonzentration gelöster Stoffe unzulässige Werte

erreicht. Erst nach vielen Stunden erreicht der Schlamm Spiegel in der Nachklärung ein Grenzniveau, worauf man die hydraulische Belastung zurückfahren muß.

Es läßt sich also feststellen, daß die Stoßbelastungen infolge Mischwasserzufluß bei der biologischen Abwasserreinigung zu Veränderungen in der Reinigungsleistung und der Ablaufqualität führen, die sich für die verschiedenen Abwasserinhaltsstoffe und Reinigungsprozesse unterschiedlich darstellen. Von Bedeutung für diese Beeinträchtigung ist einerseits das Verhältnis des maximalen Kläranlagenzulaufs bei Regen zum Zulauf bei Trockenwetterabfluß und andererseits die Dauer der Mischwasserbeschickung.

Aus den obigen Ausführungen ist zu erkennen, daß auch eine konstante Kläranlagenbeschickung zeitweilig die Unterschreitung oder Überschreitung der Kapazität einzelner Prozesse zur Folge hat. Der zeitliche Verlauf der Wassermengen und, in begrenztem Umfang, auch der Wasserinhaltsstoffe im Kläranlagenzulauf lassen sich beeinflussen, so daß die Beschickung und der Betrieb der Kläranlagen aufeinander abgestimmt werden können.

5 Voraussetzungen für ein frachtorientierte Abflußsteuerung

Eine frachtabhängige Kanalnetzsteuerung zieht ihren Nutzen aus der Tatsache, daß die Stoffkonzentration im Mischwasser zeitlich und örtlich variiert. Es gilt dabei, die am höchsten konzentrierten Abwasserströme zu lokalisieren, zu verfolgen, zu speichern und sicher zur Kläranlage zu leiten. Hierzu werden keine anderen Steuerungseinrichtungen benötigt, als bei der volumenorientierten Steuerung. Eine konventionelle Meßtechnik (Wasserstand, Durchfluß, etc.) ist jedoch nicht ausreichend. Gleichzeitig muß die Konzentration eines relevanten Abwasserinhaltsstoffes erfaßt werden - kontinuierlich, ohne Zeitverzögerung, und zuverlässig.

Dabei sind, zumindest für die Zwecke der Kanalnetzsteuerung, die Anforderungen an die Meßgenauigkeit eher moderat. Es kommt vor allem darauf an, "relativ stark belastetes Abwasser" zu erkennen, wobei dagegen die

absolute Konzentration eines Normparameters eher nebensächlich ist. Es ist also wichtig zu erkennen, daß die Konzentration steigt (sofern sie wirklich steigt) oder daß sie, verglichen mit anderen Teilströmen im Netz, hoch ist.

Abwasser enthält zahlreiche Inhaltsstoffe, die jedoch nicht alle in gleicher Weise variieren. Es ist daher leicht einsichtig, daß jedwede frachtorientierte Steuerung immer nur für einen Stoff optimal sein kann und damit zwangsläufig für die anderen sub-optimal sein muß. Es kommt also darauf an, den (einen) Parameter zu erfassen, der jeweils relevant ist. Bei der Mischwasserbehandlung konzentriert man sich, wie oben ausgeführt, in Deutschland v.a. auf den CSB.

Bisher hat der Markt kaum Geräte angeboten, mit denen kontinuierliche, zeitgleiche und zuverlässige Messungen möglich sind. Die bisher gebräuchlichen Meßgeräte erfaßten entweder wenig relevante Parameter (z.B. Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert) oder beinhalten systembedingt eine Zeitverzögerung (z.B. TOC, Kurzzeit-BSB). Mit der Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) ist nun möglicherweise eine Technik am Markt, die diese Nachteile vermeidet. Sie liefert momentane Meßwerte, die relativ gut mit einem wichtigen Stoffparameter, nämlich dem CSB, korrelieren (Krauth und Baumann, 1994).

Die SAK-Meßtechnik wurde bisher vor allem im Gewässer und auf Kläranlagen eingesetzt (Nowack und Ueberbach, 1996). Es ist zu wünschen, daß nunmehr schnellstens Demonstrationsprojekte durchgeführt werden, mit denen die Relevanz sowie die technische und ökonomische Durchführbarkeit derartiger Messungen auch im Rohabwasser, und hier v.a. in Mischsystemen gezeigt wird. Es steht außer Frage, daß eine erfolgreiche Anwendung einer frachtbezogenen Kanalnetzsteuerung ein enormes Einsparpotential bei Investitionen sowie einen stabileren Betrieb von Kläranlagen zur Folge haben kann.

6 Beispiele frachtorientierter Steuerungssysteme

Zur Illustration der Möglichkeiten frachtorientierter Steuerung mögen die folgenden Beispiele dienen.

Seit 1993 betreibt die Stadt Aalborg in Jütland, Dänemark ein Verbundsteuerungssystem in ihrem westlichen Entwässerungsdistrikt, in dem

der Betrieb von Kanalnetz und Kläranlage integriert sind (Nielsen et al., 1993). Das Teilsystem Kanalnetzsteuerung umfaßt 3 Steuerbauwerke in zwei flachen Sammlern, mit denen ca. 10.000 m³ Speicherraum gewonnen werden. Bei Regenwetter wird die Kläranlage mit einer Zuflußrate belastet, die erheblich über dem hydraulischen Dimensionierungswert liegt. Hierzu wird ein Belebungsbecken als Nachklärbecken "zweckentfremdet". Zusammen mit dem im Netz aktivierten Speicherraum lassen sich über einen Zeitraum von bis zu 40 h deutlich größere Frachten im Klärwerk zurückhalten, ohne daß Konzentrationsgrenzwerte überschritten werden. Erst wenn der Schlamm Spiegel in der Nachklärung bis zu einem Grenzwert angestiegen ist, wird der Zulauf zur Anlage gedrosselt und das dann stärker verdünnte Mischwasser vermehrt entlastet.

Die Kläranlage Klagshamn in Malmö / Schweden behandelt das Abwasser von 58.000 EW. Das Kanalnetz besteht aus einem nördlichen Mischsystem und einem südlichen Trennsystem, deren Abflüsse vor der Kläranlage zusammenfließen (Schilling et al., 1997). Die einzige Entlastung im System außerhalb des oben liegenden Mischsystems ist der Umlauf zwischen Vorklär- und Belebungsbecken direkt zur dritten Reinigungsstufe (Filtration), die neu eingerichtet wurde. Die Kaskade aus zwei flachen Sammlern mit Zwischenpumpwerken vor der Kläranlage erlauben bei Aufstau die Speicherung von 5.000 m³ Abwasser. Auf der Kläranlage wurde ca. 20 mal pro Jahr Schlammabtrieb infolge hoher hydraulischer Belastungen beobachtet. Um dies zu verhindern, wurde bei Regenwetter als neue integrierte Betriebsstrategie eine Kombination von Speicherung im Kanal und "step-feed"-Betrieb der Belebung eingeführt. Erst bei vollständiger Füllung der beiden flachen Haltungen des Zulaufsammlers wird die Kläranlage höher belastet, als es die Biologie zuläßt. Durch Vergleichsrechnungen mit einem Kläranlagensimulationsprogramm und im Versuchsbetrieb konnte gezeigt werden, daß die geringere Nitrifikationsleistung im step-feed-Betrieb durch die Verhinderung von Schlammabtrieb aus der Nachklärung mehr als kompensiert wird. Zusätzlich untersucht der Betreiber z.Z., ob bei Regenwetter ein Aufstau des Schmutzwassers im südlichen (Trenn-)System möglich ist, um zu vermeiden, daß sich hochkonzentriertes Schmutzwasser und dünneres Mischwasser mischen und schließlich an der Biologie vorbeigeführt werden müssen.

Krebs et al. (1996) beschreiben die Simulation einer integrierten Steuerstrategie für das Mischwassersystem der Gemeinde Fehraltorf in der Schweiz (Krejci et al., 1994). Ein kleiner Bach ist der Vorfluter sowohl für die Kläranlage als auch die Entlastungen aus den Regenüberlaufbecken. Durch Kombination eines an Messungen kalibrierten Schmutzfrachtmodells und eines Simulationsmodells für eine fiktive, nach A 131 dimensionierte Kläranlage konnten die Emissionen aus Regenentlastungen und Kläranlagenablauf ereignisweise simuliert werden. Die Studie zeigt, daß es von Vorteil sein kann, Regenbecken zur Nachtzeit gar nicht zu aktivieren, wenn der Schmutzwasseranteil sehr gering ist, da dann der Speicher mit unproblematischem Abwasser gefüllt würde und zur Zeit der morgendlichen Schmutzwasserspitze nicht mehr zur Verfügung steht. Weiterhin kann es sinnvoll sein, in Regenbecken vorgeklärtes Mischwasser (Überstandswasser“) direkt in den Vorfluter zu pumpen (!), anstatt es nach Regenende durch die Kläranlage zu führen. Besonders sinnvoll ist es, dies bereits zu Zeiten durchzuführen, wo der Durchfluß im Gewässer noch relativ hoch ist. Ausgesprochen ungünstig wirken dagegen Beckenleerungen zur Unzeit, z.B. während die Kläranlage mit der morgendlichen Ammoniumspitze belastet wird.

Die Stadt Trondheim in Norwegen betreibt zwei Mischwassersysteme, von denen das größere (Høvringen, ca. 135.000 EW) z.Z. grundlegend überarbeitet wird, u.a. durch Verbesserungen im Netz sowie einem Ausbau der Kläranlage. Rückgrad dieses Systemes ist ein ca 8 km langer Abwassertunnel, in dem an 23 Übergabestellen (Pumpwerk oder Überlauf) Mischwasser abgefangen und zur Kläranlage weitergeleitet wird. Nicht abgefangenes Abwasser wird in den Vorfluter Nidelva entlastet. An den einzelnen Regenüberläufen variieren die Mischwasserkonzentrationen im Verhältnis von ca. 1:3, d.h. an einigen Überläufen ist das entlastete Mischwasser bis zu dreimal höher konzentriert als an anderen. An 4 der 23 Überläufe sind i.a sowohl die Entlastungsmenge wie auch die Entlastungskonzentration hoch, sodaß hier die zur Kläranlage weitergeführten Abwassermengen mit Vorteil vergrößert werden können. Gleichzeitig müssen dann natürlich die weitergeführten Mischwassermengen an anderen Entlastungsstellen reduziert werden, um die Kläranlage nicht hydraulisch zu überlasten. Es konnte gezeigt werden, daß mit einer derartigen "Umschichtung" von Mischwasser in Abhängigkeit der jeweiligen Stoffkonzentration die entlasteten Frachten bedeutend reduziert werden konnten, ohne die Kläranlage über Gebühr zu belasten (Milina et al., 1998).

7 Die Zukunft einer frachtorientierten Abflußsteuerung

Die wesentlichen technischen Probleme einer konventionellen (“volumenorientierten”) Abflußsteuerung sind heute lösbar. Es gibt dafür bewährte Meßgeräte, Steuerungseinrichtungen, Datenübertragungs-, Regler- und Rechnersysteme, die sich auch für die rauen Einsatzbedingungen in der Stadtentwässerung eignen. Mit den heute existierenden Simulationsmodellen steht darüber hinaus ein analytisches Instrumentarium zur Verfügung, mit dem die Wirkung von Bewirtschaftungssystemen abgeschätzt werden kann, bevor diese überhaupt implementiert werden.

Eine konventionelle Abflußsteuerung senkt die Entlastungsmengen in Mischsystemen um ca. 25% des aktivierbaren Speichervolumens pro Entlastungsereignis. Dieses zusätzlich zurückgehaltene Mischwasser wird nach Regenende durch die Kläranlage geführt und erhöht somit dessen hydraulische Belastung. Der Effekt ist also der gleiche wie der eines erhöhten Speichervolumens im Netz.

Ein frachtorientierte Steuerung hat dagegen zum Ziel, nur dasjenige Mischwasser zu speichern, welches besonders verschmutzt ist und nur so viel Mischwasser zu speichern, daß die Summe der Frachten aus Kläranlagenablauf und Regenüberläufen in jedem Ereignis minimal wird. Das wichtigste Hindernis gegen die Anwendung dieses Konzeptes war bisher, daß eine sinnvolle Meßtechnik nicht zur Verfügung stand. SAK-Messungen korrelieren relativ gut mit dem filtrierten CSB, sodaß hiermit offensichtlich das meßtechnische Manko beseitigt werden kann. Realisiert man eine derartige frachtorientierte Steuerstrategie, so lassen sich gleichzeitig

- Investitionskosten senken, da zusätzliche Speicherkapazität nicht notwendig ist,
- die Kläranlage hydraulisch entlasten, da die Beschickung an dessen Betriebszustand angepaßt wird und
- die Gesamtemissionen in das Vorflutgewässer reduzieren, da Kanalnetz und Kläranlage gemeinsam betrieben werden.

Es sollte eine Aufgabe der Forschung auf der einen und der Abwasserpraxis auf der anderen Seite sein, dieses Ziel durch eine gemeinsame Weiterentwicklung und Anwendung der Steuerungstechnologie zu erreichen.

Weiterführende Literatur

- ATV, "Steuerung von Kanalisationsnetzen", Berichte zur Abwasser- und Abfalltechnik, Nr.8, 1982.
- ATV, "Abflußsteuerung in Kanalnetzen", 1. Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 1.2.4 "Abflußsteuerung in Kanalnetzen", Korr. Abwasser, Bd. 32, H.5, 429-438, Mai, 1985.
- ATV, "Planungsmethoden bei der Entwicklung von Steuerungssystemen in Mischwassernetzen ", 2. Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 1.2.4 "Abflußsteuerung in Kanalnetzen", Korr. Abwasser, 678-681, 1987.
- ATV, "Sicherheitsaspekte und Haftungsfragen bei gesteuerten Kanalnetzen", 3. Arbeitsbericht der Arbeitsgruppe 1.2.4 "Abflußsteuerung in Kanalnetzen", Korr. Abwasser, H.1, S. 77-78, 1989.
- ATV, "Abflußsteuerung - Hinweise zu Planung, Entwurf und Betrieb", ATV-Arbeitsgruppe 1.2.4, ATV-Schriftenreihe, Nr. 28, 1991.
- ATV, "Richtlinien für die Bemessung und Gestaltung von Regenentlastungen in Mischwasserkanälen". Arbeitsblatt A 128 der Abwassertechnischen Vereinigung e.V., St. Augustin, 1992a.
- ATV, "Betriebspläne für gesteuerte Kanalnetze - Anleitung zur Aufstellung und Fortschreibung ", 4. Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 1.2.4 "Abflußsteuerung in Kanalnetzen", Korr. Abwasser, Nr. 9, 1391-1395, 1992b.
- ATV "Untersuchung zum Steuerungspotential von Kanalnetzen", 5. Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 1.2.4 "Abflußsteuerung in Kanalnetzen", Korr. Abwasser, Bd. 42, Nr.1, 103-108, 1995.
- ATV "Wirtschaftlichkeit der Abflußsteuerung", 6. Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 1.2.4 "Abflußsteuerung in Kanalnetzen", Korr. Abwasser, Bd. 42, Nr.8, 1373-1381, 1995.
- IAWPRC, "Real Time Control of Urban Drainage Systems. The State-of-the-Art. Scientific and Technical Report No.2, Pergamon Press, London, ISBN: 0-08-040145-7, 1989.
- Krauth, Kh.; Baumann, P., "Vergleichende Untersuchung zur Bestimmung der organischen Belastung im Abwasser - CSB und Extinktion bei 254 nm)", Universität Stuttgart, Abt. Abwassertechnik, Juni 1994.
- Krebs, P.; Krejci, V.; Fankhauser, R.; Siegrist, H., "Reducing the Overall Impact on A Small receiving Water", Proc. 7th Int. Conf. Urban Storm Drainage, 8-13 Sept., Hannover, Germany, 1996.
- Krejci, V.; Fankhauser, R.; Gammeter, S.; Grottker, M.; Harmuth, B.; Merz, P.; Schilling, W., "Integrierte Siedlungsentwässerung Fallstudie Fehraltorf", Schlussbericht, EAWAG, Dübendorf, 268 S., ISBN 3-906484-09-2, 1994.

- Milina, J.; Sægrov, S.; Alex, J.; Nielsen, O.; Schilling, W., "Improved Interception of Combined Sewage in the Trondheim-Høvringen Wastewater System", erscheint demnächst in: Water Science and Technology, ISSN 0273-1223, 1998.
- Nielsen, J.B., Lindberg, S., Harremoës, P., "Model Based On-Line Control of Sewer Systems", 6th IAWQ Workshop on Instrument., Contr. and Automat., 17-25 June, Banff, Canada, 1993.
- Nowack, G; Ueberbach, O., "Die Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) - Aussagekraft, statistische Sicherheit und Anwendungen", Angewandte Prozeßmeßtechnik, Dr. Lange Nr. 10 T, 1996.
- Schilling, W., "Operationelle Siedlungsentwässerung", Oldenbourg Verlag, München, ISBN 3-486-26177-0, 1990.
- Schilling, W., "Kanalnetzsteuerung als Mittel der Kostendämpfung", 24. Abwassertechnisches Seminar, TU München, 28./29.4., Mitt. Inst. Wassergütewirtschaft, Nr. 117, S. 63-80, ISSN 0942-914X, 1994a.
- Schilling, W., "Smart Sewer Systems - Improved Performance by Real Time Control", European Water Pollution Control, Vol 4., No.5, 24-31, 1994b.
- Schilling, W., "Mehr Intelligenz in Kanalnetze stecken", Kommunalmagazin, 11. Jahrgang, Nr. 12, S. 12-16, 1994c.
- Schilling, W., "Integrierte Siedlungsentwässerung Fallstudie Fehraltorf - Möglichkeiten der Abflußsteuerung in einem kleinen Kanalnetz", Gas-Wasser-Abwasser, 1995.
- Weinreich, G., Kristiansen, A., Moland, T., Schilling, W., "Optimum Pollution Based Real Time Control of the Oslo Tunnel System", Proc. 7th Int. Conf. Urban Storm Drainage, 8-13 Sept., Hannover, Germany, 1996.
- Risholt, L.P.; Schilling, W. "Sensorer for on-line måling av vannkvalitet i avløpsvann (Sensoren zur Messung der Abwasserqualität)", interner Bericht, Institut für Wasserbau, NTNU, Trondheim, 1997.
- Schilling, W., "Potential and Limitations of Real Time Control", Proc. 7th Int. Conf. Urban Storm Drainage, 8-13 Sept., Hannover, Germany, 1996.
- Schilling, W., Andersson, B., Nyberg, U., Aspegren, H.; Rauch, W.; Harremoës, P., "Real Time Control of Wastewater Systems", Journal of Hydraulic Research, Special Issue on Urban Drainage, to be published, 1997.
- Schilling, W.; Xantopolous, C., "Einführung und Ziele der Abflußsteuerung", in: Schilling, W. et al. (Hrsg.), "Praktische Aspekte der Abflußsteuerung in Kanalnetzen", Oldenbourg Verlag, erscheint 1996.
- Schwendtner, G. ; Krauth, Kh., "Einfluß von Stoßbelastungen bei Mischwasserzufluß auf die Ablaufqualität von Belebungsanlagen", BMFT-Verbundprojekt "Schadstoffe im Regenabfluß", Inst. f. Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe, Bericht Nr. 64, Mai, 1992.
- Weyand, M. "Analyse und Klassifizierung lokaler Steuerungseinrichtungen in Kanalisationen", Reihe Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Nr. 117, Inst. für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen, 1990.

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Wolfgang Schilling
Department of Hydraulic & Environmental Engineering
The Norwegian University of Science and Technology (NTNU)
N - 7034 Trondheim
Fax: 0047 - 7359 1298
Tel.: 0047 - 7359 4754

Email: wolfgang.schilling@bygg.ntnu.no

Überlegung zur SAK-geführten dynamischen Simulation von Kanalnetzen

W. Schroer ¹⁾, U. Kottmann ¹⁾, G. Hiller ²⁾

¹⁾ Fachhochschule Ulm, Ulm

²⁾ AWZV Klärwerk Steinhäule, Neu-Ulm

1 Übersicht

Das Institut für Angewandte Forschung Automatisierungssysteme der Fachhochschule Ulm und der Zweckverband Klärwerk Steinhäule (Ulm/Neu-Ulm) führen seit März 1999 ein vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Baden-Württemberg für 1 ½ Jahre gefördertes Projekt „Integrierte Abwasserreinigung und Kanalbewirtschaftung“ durch. Das Projekt beinhaltet die Aufgabenstellung, ein mathematisches Modell des in die Kläranlage Steinhäule einspeisenden Kanalnetzes zu erstellen. Ziel der Kanalbewirtschaftung ist, für die betriebliche Optimierung der Abwasserreinigung Stelleingriffe im Kanal vorzunehmen, um die Betriebsführung auf der Kläranlage zu unterstützen.

Über Fragestellungen und Lösungsansätze dieses gerade beginnenden Projekts wird berichtet. Der Bericht widmet sich der Frage, wie ein Modell parallel zur realen Strecke betrieben und laufend abgeglichen werden kann und wie das Modell für die Optimierung der Abwasserreinigung eingesetzt werden kann.

2 Kläranlage Steinhäule

Der Abwasserzweckverband Klärwerk Steinhäule betreibt in Neu-Ulm ein modernes Klärwerk mit aerober Abwasserreinigung, vorgeschalteter Denitrifikation und biologischer P-Eliminierung. In das Klärwerk speisen zahlreiche Gemeinden im Umland der Stadt Ulm ein (Abb. 1). Die Anlage hat eine Größe von etwa 300.000 EGW. Das Kanalnetz der Stadt Ulm ist im wesentlichen eine Mischkanalisation, die für eine Wassermenge von 2 QTW ausgelegt ist.

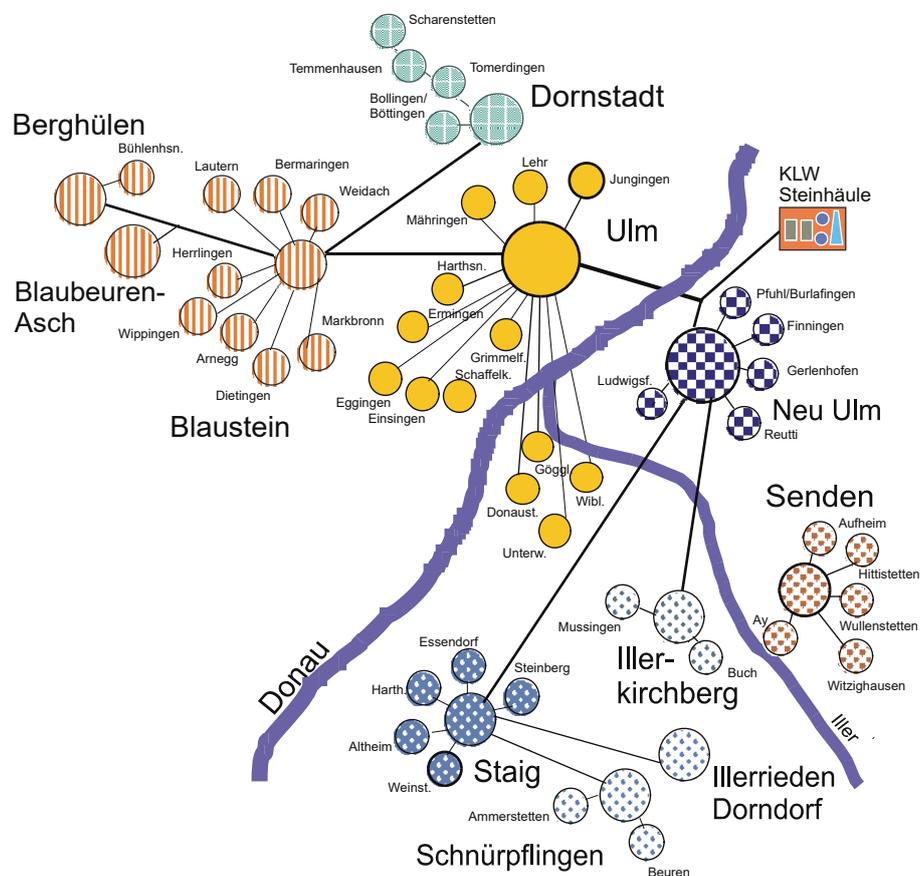


Abb. 1: Einzugsgebiet der Kläranlage Steinhäule

Die Abwassererzeugung wird durch die industrielle Struktur in der Stadt Ulm und den anderen angeschlossenen Gemeinden bestimmt und zeigt einen ausgeprägten Tages- und Wochengang. Abbildung 2 zeigt die

Abwasserbelastung während einer Woche mit Tagesgängen und (gemittelt) Wochengang.

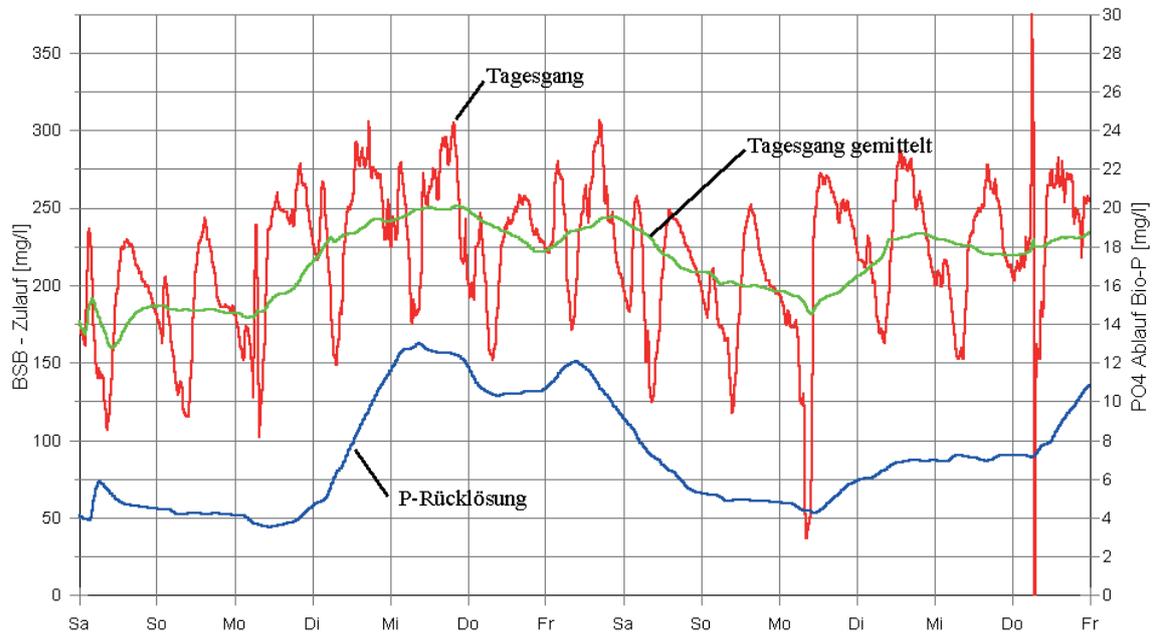


Abb. 2 : Tages- und Wochengang der BSB-belastung in der KA Steinhäule und P-Rücklösung im Bio-P-Reaktor

Für den Betrieb der Kläranlage ergeben sich aus der wechselnden Abwasserbelastung erhebliche Probleme. Durch ein aufwendiges Regelkonzept werden die Reinigungsprozesse Nitrifikation, Denitrifikation, chemische und biologische P-Eliminierung an die wechselnde Belastung im Zulauf angepaßt. Insbesondere bei der Bio-P beobachtet man z.B. nach länger anhaltender schwacher Belastung am Wochenende mit wieder einsetzender Abwassererzeugung am Montag einen starken Anstieg der P-Rücklösung; der rückgelöste Phosphor wird jedoch als transiente Erscheinung zunächst nicht in der Belebungszone von den Bakterien wieder aufgenommen, sodaß ohne Eingriffe ein unzulässig hoher P-Ablaufwert entstände. Durch Einleiten des (sauerstoffreichen) Kreislaufwassers in die anoxe Zone wird der Rücklösungsanstieg bis zur Stabilisierung der vermehrten P-Aufnahme gebremst. Diese Methode ist zwar erfolgreich, ändert aber nichts an der Ursache dieses Problems, der ungleichförmigen Abwasserbelastung.

3 Kanalbewirtschaftung und Abwasserreinigung

Idee einer integrierten Kanalbewirtschaftung ist, die vom Erzeuger über das Kanalnetz herantansportierten Frachten vorausschauend zu beobachten, um durch geeignete Stelleingriffe im Kanalnetz und im Kläranlagenzulauf eine Vergleichmäßigung des zulaufenden Abwassers zu erreichen (Abb. 3). Für diese Trockenwetterbewirtschaftung des Kanals sind in unserem Anwendungsfall zwei verschiedene Eingriffe möglich:

- im Zulauf der Kläranlage werden Abwässer zwischengespeichert, um in belastungsschwachen Zeiten zuzulaufen
- Abwässer werden bei speziellen Erzeugern (z.B. Schlachthof) zwischengespeichert und über das Netz auf Abruf eingeleitet

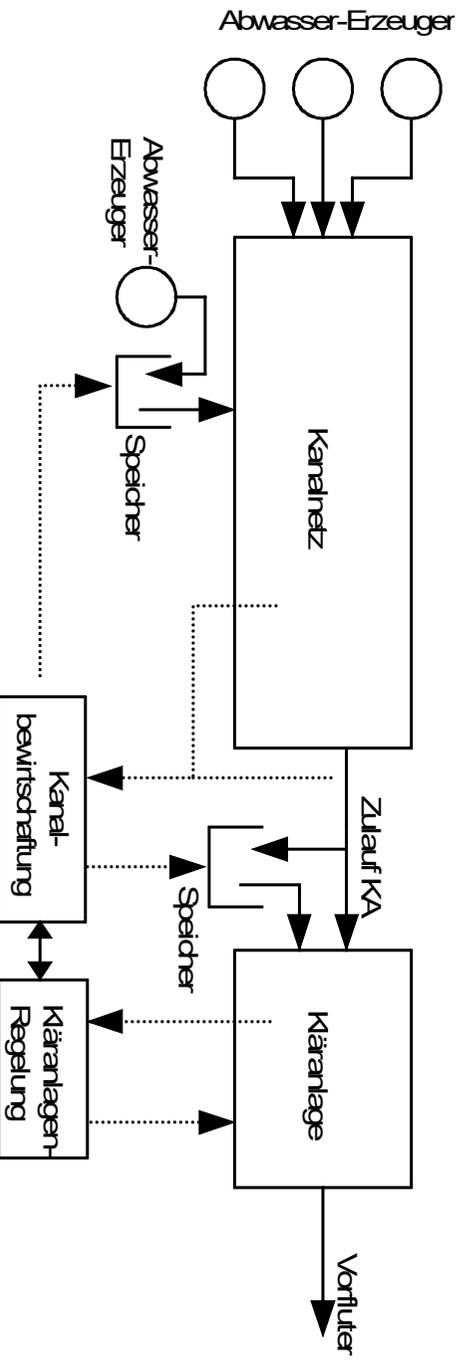


Abb. 3: Kläranlagenbetrieb und integrierte Kanalbewirtschaftung

Beide Formen der Zwischenspeicherung bedürfen der Vorausschau, um eine unnötig lange anoxe Lagerung zu vermeiden. Die Zwischenspeicherung am Klärwerk wird bei Zulauf sofort, d.h. ohne transportbedingte Verzögerung, wirksam. Es muß jedoch vorausschauend der Speicher gefüllt werden und der Zulauf zur Anlage muß so gesteuert werden, daß eine optimale Überbrückung von Lasteinbrüchen erfolgt.

Der Abruf von Abwasser beim Erzeuger muß Totzeiten für den Transport berücksichtigen. Dies erfordert eine prädikative Simulation mit dem Kläranlagen-Modell (Abb. 4) und eine Optimierung des Abrufs. Mögliche Regenereignisse müssen berücksichtigt werden, um einen Einstau dieser Frachten in Regenüberlaufbecken oder gar die Freisetzung in den Vorfluter zu vermeiden. Beide Strategien sind also ohne vorausplanende Simulation nicht zuverlässig realisierbar.

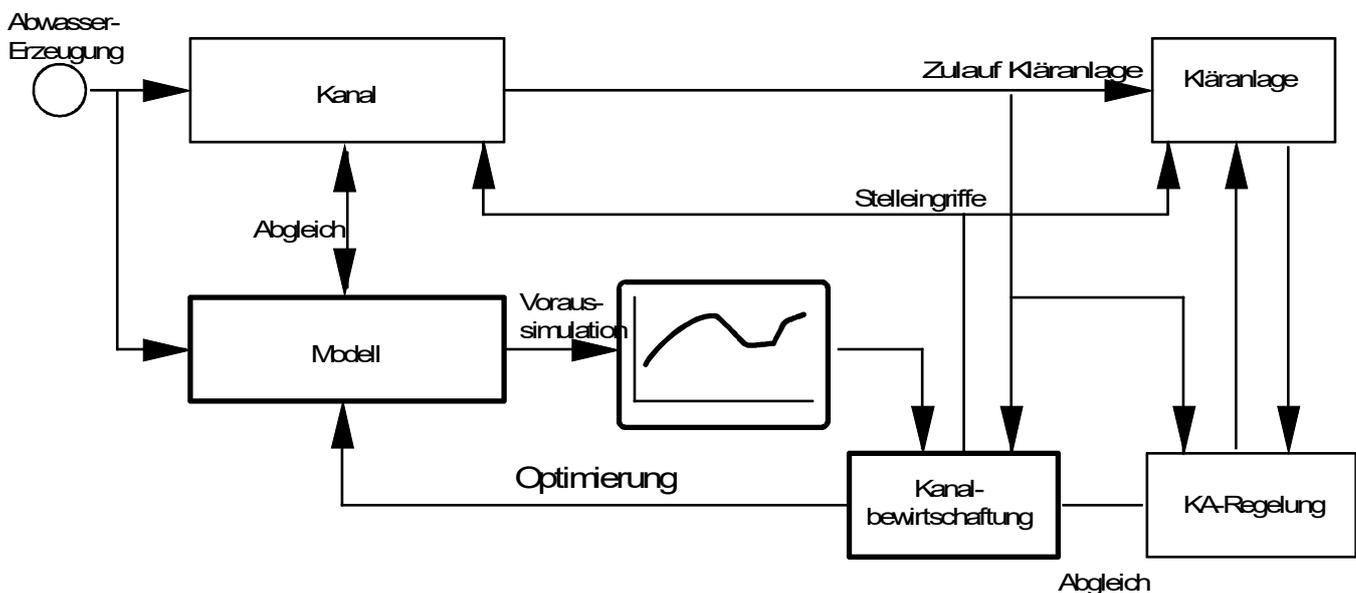


Abb. 4: Modellgestützte prädiktive Kanalbewirtschaftung und Betriebsoptimierung

4 Kanalnetz-Modell

Wesentliche Elemente eines Kanalnetzmodells sind

- Abwasser-Erzeugung
(Hierbei ist zwischen häuslichen Abwässern, industriellen Abwässern und den besonderen, zwischenspeicherbaren Abwässern zu unterscheiden.)
- Regenwasser-Speicherung
- Abwasserableitung
- Erzeugernahe Abwasser-Speicherung und Speicherung auf der Kläranlage

Ein möglichst einfaches, aber hinreichend genaues Modell für diese Elemente ist zu erstellen und mit Hilfe von Messungen zu parametrieren und verifizieren. Auch eine komplexe Modellierung kann nicht eine Identität von Modell und Wirklichkeit erreichen. Daher ist ein laufender Abgleich zwischen Kanal und Modell erforderlich.

Die Verwendung des Modells bei der Trockenwetterbewirtschaftung rechtfertigt im Gegensatz zu dem in [1] beschriebenen Ansatz ein einfaches Modell, das „online-fähig“ sein muß. Rückstau-Effekte, die bei Regenereignissen auftreten, brauchen nur näherungsweise modelliert zu werden, da die Kanalbewirtschaftung mit erzeugernah gespeicherten Abwässern aus Gründen der Betriebssicherheit bei Regenwetter nicht möglich ist. Regenereignisse müssen vom Modell insoweit abgebildet werden, als eingestaute Regenwassermengen und die Freispülung des Kanals bei der Bilanzierung der zulaufenden Frachten berücksichtigt werden.

4.1 Abwasser-Erzeugung

Die Erzeugung von Abwasser mit räumlicher und zeitlicher Verteilung ist im Modell zu berücksichtigen. Für zusammenhängende Siedlungsgebiete sind Tagesgänge des Entstehens von Abwasser zu modellieren, die in statistisch relevanten Beobachtungen ermittelt wurden. Von diesen Modellen kann eine gewisse Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Verlauf erwartet werden, nicht jedoch exakte Übereinstimmung. Bei der Modellierung sind die Absetz-Vorgänge im zuführenden Netz zu berücksichtigen. Die abgesetzten Stoffe werden bei einem Regenereignis ausgespült und ggf. in ein Regenüberlaufbecken eingestaut und später der Kläranlage zugeführt. Das Modell-Prinzip ist in Abbildung 5 dargestellt. Es enthält einen Tagesgang für die erzeugte Abwasser-Menge und die Fracht an abbaubaren Kohlenstoff-Verbindungen. Die Sedimentation ist vereinfacht dargestellt, d.h. ein konstanter Prozentsatz der erzeugten Fracht wird zum Sammel-Kanal weitergeleitet; die sich absetzende Fracht wird im Kanalnetz des Erzeugungsgebiets bis zum nächsten Regenereignis „integriert“.

Zusätzlich zu geschlossenen Siedlungsgebieten werden einzelne industrielle Erzeuger mit hoher Abwasserfracht als Tagesgang modelliert.

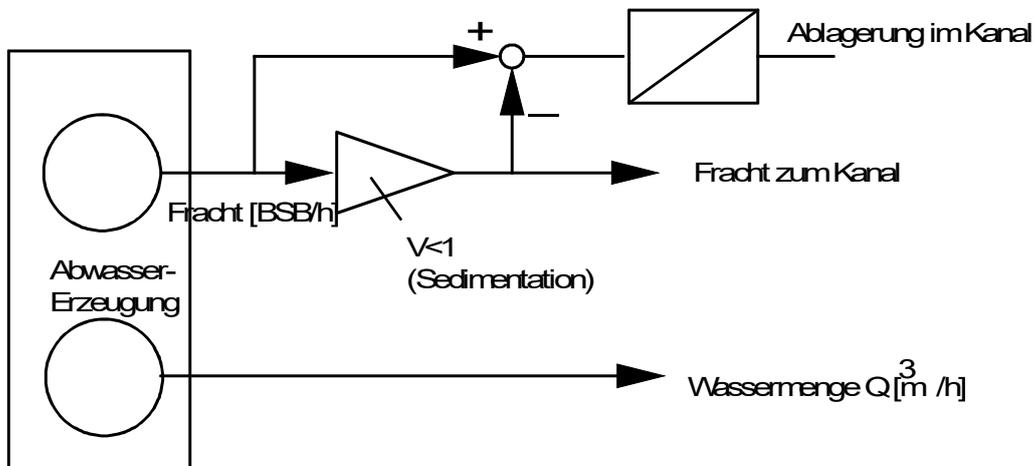


Abb. 5: Modell-Prinzip der Abwasser-Erzeugung

4.2 Abwasser-Transport

Der Transport im Kanal wird als kombiniertes Totzeit- und PT1-Glied näherungsweise modelliert (Abb. 6). Die PT1-Komponente bildet die Verschleppung, das Totzeitglied die Transportzeit (Kanallänge/Fließgeschwindigkeit) ab. Die Fließgeschwindigkeiten müssen berechnet werden; durch Farbmessungen für unterschiedliche Füllungen wurden die Ergebnisse validiert bzw. korrigiert.

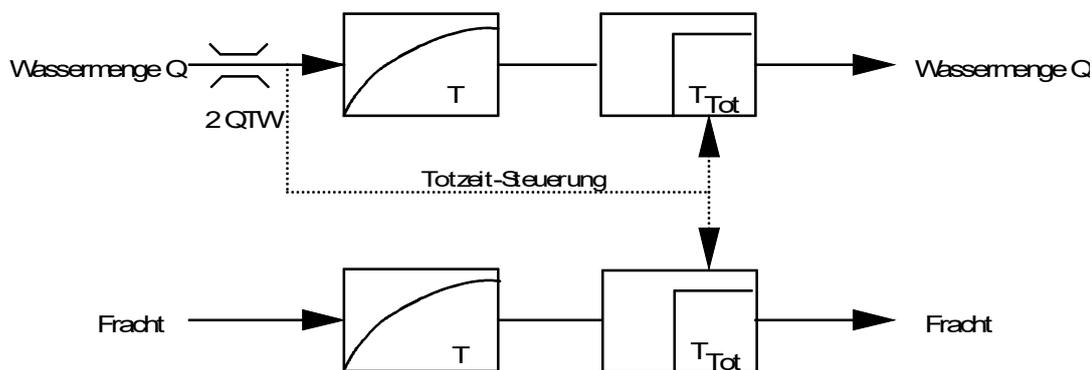


Abb. 6: Modellprinzip des Abwasser-Transports

4.5 Modell-Parametrierung

Das Kanalnetz der Städte Ulm/Neu-Ulm und der angeschlossenen Gemeinden wird mit den wesentlichen Siedlungsgebieten modelliert. Abwassererzeugung und -ableitung müssen parametrisiert werden. Durch repräsentative Messungen werden für die Siedlungsgebiete typische Abwassererzeugungs-Kennlinien ermittelt. Hierzu baut der Abwasserzweckverband eine mobile Meßstation in einem Container auf. Gemessen werden die abgeleiteten Abwassermengen und mit Hilfe einer UV-Sonde die Kohlenstoff-Fracht die Kohlenstofffracht. Das Meßgerät ist im Container oberhalb des Kanalzugangs untergebracht. Kanalwasser wird mit einer Meßwasserpumpe nach oben gefördert. Es befindet sich auch ein Probenentnahmeggerät im Container um Messungen von anderen Wasserinhaltsstoffen durchführen zu können, sowie für eine Kalibrierung des SAK-Wertes für Wasser im Kanal aus den verschiedenartigen Einzugsgebieten. Die Kennlinie CSB/SAK-Wert, die im Zulauf der Kläranlage vermessen wurde, kann bei dieser Anwendung ohne Überprüfung nicht angewendet werden, da unter Umständen sehr heterogene Abwässer vermessen werden.

Die Speicherprozesse und Transportvorgänge werden durch Modellierung der Sammler und Regenbecken abgebildet. Das Modell wird mit einer Bestandsaufnahme der baulichen Daten parametrisiert. Gemessen werden die Fließgeschwindigkeiten für wichtige Sammler-Abschnitte bei unterschiedlichen Füllungsgraden. Mit der mobilen Meßstation wird die Ableitung in den Sammlern an repräsentativen Meßpunkten analysiert. Außerdem stehen die laufend ermittelten Zulaufwerte der Kläranlage zur Verfügung.

Mit Hilfe dieser Meßwerte wird ein repräsentatives Modell erstellt., das die Dynamik der Ableitung des Abwassers und seine Erzeugung in typischen Wochen- und Tagesgängen abbildet.

5 Nutzung des Kanalnetz-Modells zur Bewirtschaftung

Das parametrisierte Modell ist ein Abbild der Dynamik des Kanalnetzes; ohne fortlaufenden Abgleich mit den tatsächlichen Verhältnissen im Kanal ist es für eine prädikative Regelung jedoch nicht geeignet.

Eine fortlaufende Messung der Abwasser-Erzeugung in allen Siedlungsgebieten ist mit vertretbarem Aufwand nicht möglich. Eine laufende Anpassung des Modells findet daher an wenigen ausgesuchten Punkten des Netzes statt, an denen Durchflußmeßgeräte installiert werden können. Die Kohlenstofffracht wird zweckmäßigerweise als SAK-Wert mit UV-Sonden bestimmt, um den robuste Meßgeräte fordernden Umgebungsbedingungen gerecht zu werden. Geplant sind etwa 5-10 Punkte im Netz für eine Durchflußmessung. Die Fragestellung, an wieviel Stellen der SAK-Wert zu bestimmen ist, bedarf der experimentellen Klärung. Der Abgleich des Modells mit der Wirklichkeit erfolgt laufend an Hand der beobachteten SAK- und Durchflußwerte. Drei prinzipielle Alternativen der Modell-Korrektur nach dem Prinzip des sog. Beobachters sind in Abbildung 8 a-c gezeigt. Ist das Modell der Abwassererzeugung fehlerhaft (Abb. 8 a), so entsteht ein Schätzfehler des vom Modell berechneten Kläranlagenzulaufs. Führt man den Schätzfehler auf den Eingang des Modells zurück, so erhält man bei Modellkonvergenz ein laufend korrigiertes Modell der Abwassererzeugung.

Das Verfahren nach Abbildung 8 b nutzt einen Zwischenabgleich im Netz entsprechend gemessener Werte für Durchfluß oder SAK. Hierbei werden die von der jeweiligen Meßstation überwachten erzeugernahen Kanalabschnitte fortlaufend separat abgeglichen. Für wichtige Abwassererzeugungsgebiete, z.B. in Ulm das Industriegebiet Donautal, ist dieser Aufwand angemessen. Das Beobachterprinzip nach Abbildung 8 a wird dann nur auf den letzten Teil des zuleitenden Netzes angewendet. Hierbei werden korrigierende „Pseudo-Abwässer“ eingespeist, die den Zulauf an der Kläranlage korrigieren. Die Anpassung des Modells wird durch diesen Zwischenabgleich wesentlich schneller.

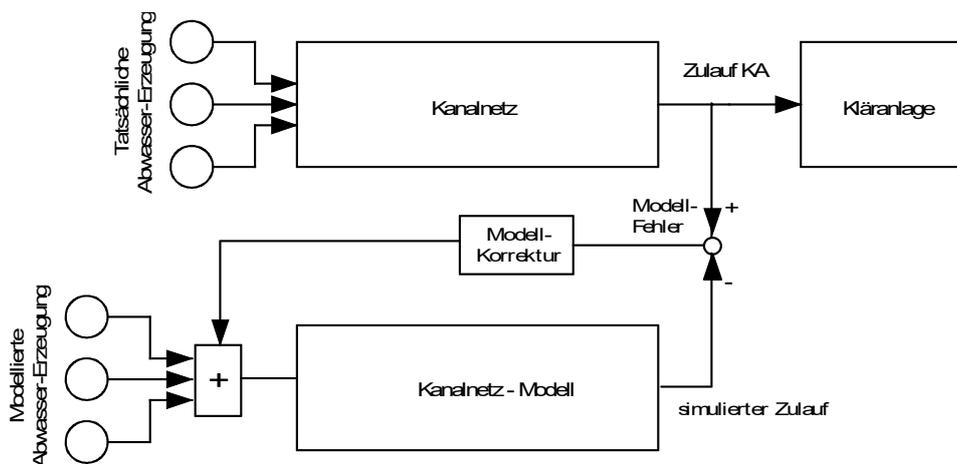


Abb. 8 a: Kanal und paralleles Modell in einer Beobachterstruktur

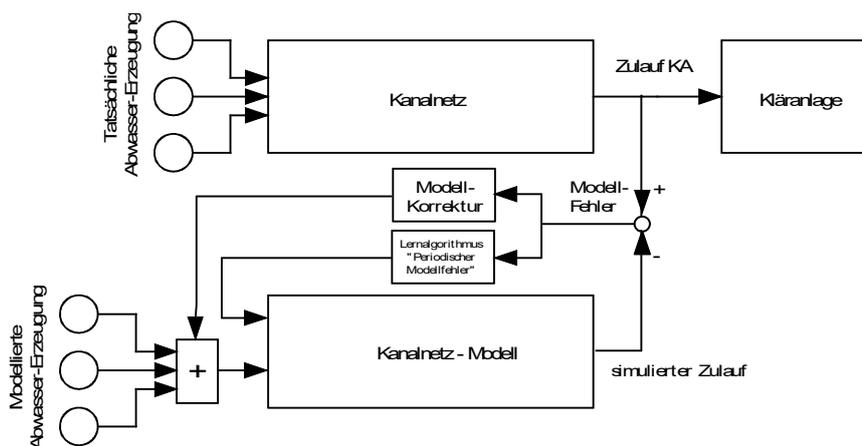


Abb. 8 b: Lernen periodischer Modellfehler

Das Verfahren nach Abbildung 8 c unterstellt einen tagesperiodischen Fehler des Modells durch unzureichende Modellierung des Erzeuger-Tagesgangs. Dieser tagesperiodische Fehler wird fortlaufend gelernt und zur Korrektur verwendet. Eine Kombination mit den Verfahren 8 a und 8 b ist möglich.

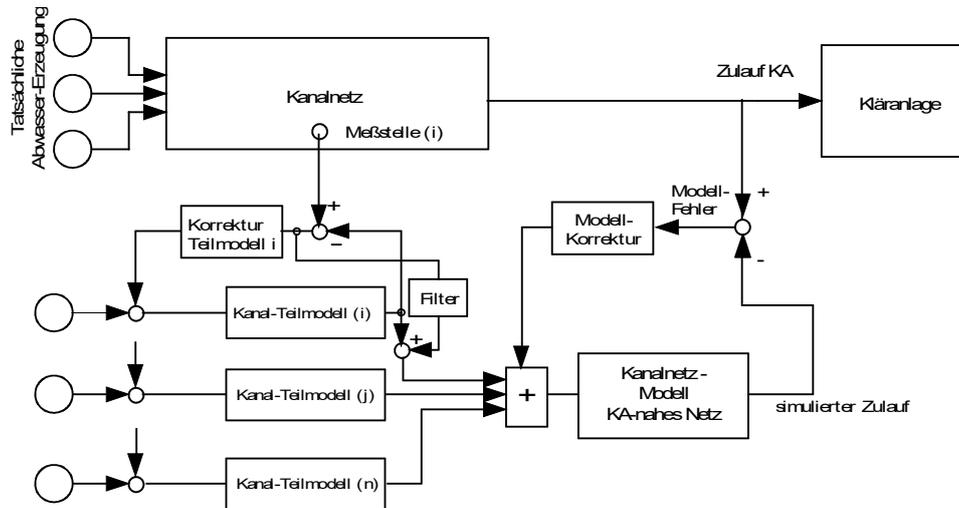


Abb. 8 c: Zwischenabgleich des Modells mit Hilfe von Meßstellen im Kanal

6 Zusammenfassung

Das Prinzip einer dynamischen Kanalnetz-Simulation und der fortlaufende Abgleich des Modells mit Meßwerten von Durchlauf und SAK ist Gegenstand eines Forschungsvorhabens der Fachhochschule Ulm und der Abwasserzweckverband Steinhäule. Aufgabenstellung des mathematischen Modells des Kanalnetzes ist, in einer prädiktiven Regelung Vorgaben über den verlauf des Abwasser-Aufkommens an der Kläranlage zu liefern. Durch steuernde Eingriffe (Speicherung von Abwässern an der Kläranlage und Einleitung von erzeugernah gespeicherten Industrieabwässern mit hoher Kohlenstoff-Konzentration) soll mit Hilfe des Modells der Kanal bewirtschaftet und ein möglichst gleichmäßiger Zulauf zur Kläranlage erreicht werden.

Literatur

- [1] Khelil et al: On-Line-Vorhersage der Zuflußbelastung eines Entwässerungssystems – Modellierung, Kalibrierung, Verifizierung, KA 8 (1998), S. 1471 ff

Autor

Prof. Dr.-Ing. W. Schroer,
Dipl.-Ing.(FH) U. Kottmann

Fachhochschule Ulm,
Prittwitzstraße 10,
D-89075 Ulm,

email schroer@fh-ulm.de

Dipl.-Ing.(FH) G. Hiller,

Abwasserzweckverband Klärwerk Steinhäule,
D-89233 Neu-Ulm

Konzept zur Erhöhung der Wirksamkeit der Mischwasserbehandlung

F. Sperling

Emschergenossenschaft / Lippeverband, Essen

1 Einführung

Die Mischwasserbehandlung verschlingt einen beträchtlichen Teil der Investitionen für den Gewässerschutz und stellt einen wachsenden Faktor für die Abwassergebühren dar. Trotzdem ist im konkreten Einzelfall die Beziehung zwischen den behördlich vertretenen Anforderungen und den örtlich tatsächlichen Wirkungen von Mischwassereinleitungen diffus, oft unbekannt. Daraus folgt, daß die Anforderungen, die meist mit Regenüberlaufbecken und nicht selten zusätzlichen Rückhalteräumen umgesetzt werden, in Art und Ausmaß unbegründet sein können.

Im Gegensatz zur Wirkung von Kläranlagenabläufen ist das Wissen von der Wirkung und vom Nutzen/Kosten-Verhältnis der Mischwasserbehandlung für das einzelne System Siedlungsentwässerung/Gewässer idR unbekannt, zumindest zweifelhaft.

In Deutschland werden Mindestanforderungen und weitergehende Anforderungen unterschieden. Während die Mindestanforderungen ohne Blick auf das Gewässer zu erfüllen sind, hat die Behörde weitergehende Anforderungen vom individuell betroffenen Gewässer abzuleiten, was sie idR aus Kapazitäts- und Wissensgründen nicht tut. Mindestanforderungen basieren vielfach auf dem Arbeitsblatt A 128 der ATV. Als kritischer Belastungsmaßstab wurde dort eine CSB-Jahresfracht je Hektar entwässerter Fläche vereinbart, die von einem Trennsystem mutmaßlich in die Gewässer entlastet wird. In NRW wird die daraus resultierende jährliche Rückhaltequote verbindlich. Beide Kriterien sind in Bezug auf die konkrete Gewässersituation eine reichlich

spekulativ. Die Wirksamkeit einer Maßnahme, die diese Mindestanforderungen erfüllt, orientiert sich somit letztlich weniger an der tatsächlichen Wirkung, sondern an einem unbestimmten Wirkungsmaß, an der Abwasserabgabe sowie am Ordnungs- und Strafrecht.

Weitergehende Anforderungen berücksichtigen, wenn überhaupt, die Immission im hydraulischen Bereich, z.B. mit einer kritischen Entlastungsspende, die an einer typischen Hochwasserspende des vorliegenden Gewässertyps gemessen wird. Stoffliche Betrachtungen werden idR gar nicht angestellt. Die ATV-AG 2.1.1 hat für beide Kriterien ein Screening-Verfahren [1] angeboten, welches aber entweder nicht bestimmungsgemäß oder garnicht angewendet wird. Dabei können Maßnahmen zur Begrenzung der stofflichen Belastungen von Mischwassereinleitungen, zugeschnitten auf lokale Gewässerverhältnisse, durchaus deterministisch begründet und bemessen werden. Ein Konzept hierfür wird nachfolgend vorgestellt.

2 Lokal qualitätsgesteuertes Verfahren der Mischwasserbehandlung

Die Wirkung einer Maßnahme geschieht auf einer Skala, die, abgesehen vom Zufluß, entscheidend von maßnahmeninternen Fakten bestimmt wird. Somit ist die maximale Wirkung eines RÜB festgelegt durch sein Volumen und einige konstruktive Details. Die Wirksamkeit wird dagegen außerdem maßnahmenextern mitbestimmt durch die Gewässerdefizite und -ziele. Außerdem sollte es allmählich zur guten fachlichen Ingenieur- und Verwaltungspraxis gehören, die spezifischen Kosten alternativer Verfahren zu berücksichtigen.

Definitionen und Überlegungen zur Wirksamkeit von Maßnahmen zur Mischwasserbehandlung werden derzeit angestellt von der ATV-AG 2.1.7, die im Hinblick auf Wirkungen und Wirksamkeit von Mischwasserbehandlungsmaßnahmen die im Bild dargestellten Bezugsebenen unterscheidet [2].

Wirkungsebenen im System Siedlungsentwässerung nach [2]

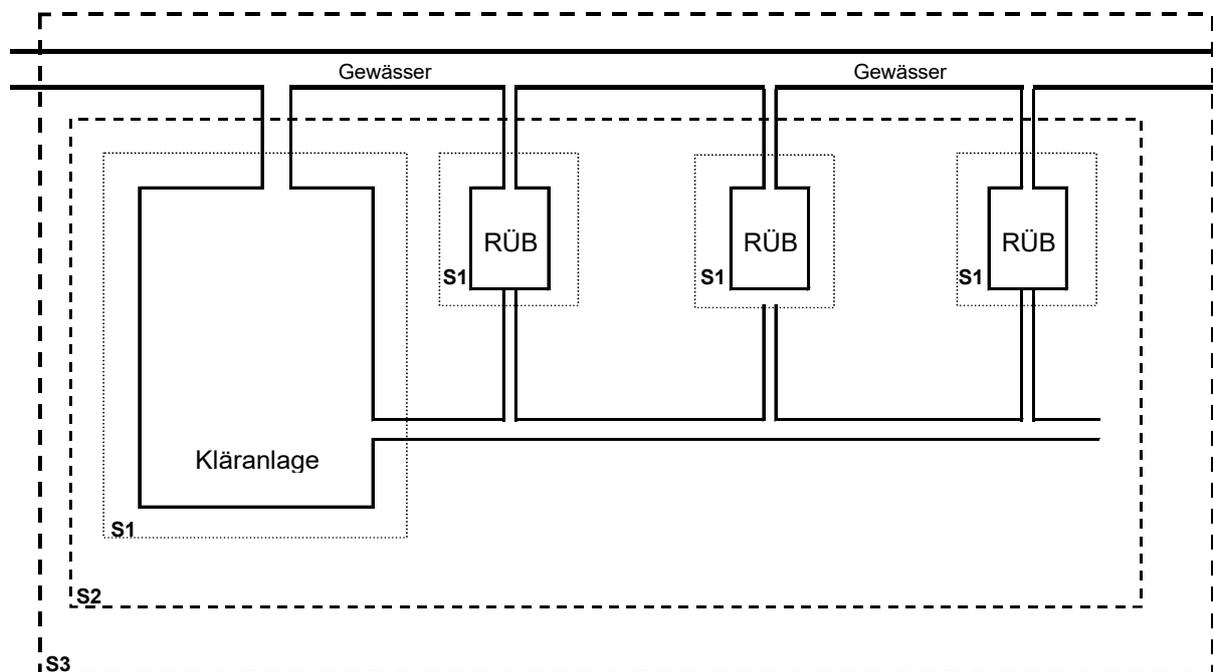


Abb. 1: Bezugsebenen nach ATV

S1 ist die emissionsbezogene Wirkungsebene einer lokalen Maßnahme. In der Ebene S2 werden sämtliche, zu einem Entwässerungssystem gehörenden Entlastungen, auch die der Kläranlage, zur Optimierung der Gesamtwirkung (Emission) herangezogen. Erst in der Ebene S3 wird die Wirkung im Gewässer im Hinblick auf eine Wirksamkeit der Maßnahmen berücksichtigt.

Ziel für das hier vorgestellte Konzept ist letztlich die Erlangung einer Wirksamkeit, also die Wirkung einer Maßnahme im Verhältnis zu einem vom betroffenen Gewässer abgeleiteten Maß (100 %) und bei Minimierung der spezifischen Kosten von Maßnahmen-Alternativen.

Konkret bedeutet dies z.B. für eine kritische minimal Sauerstoffkonzentration des betroffenen Gewässers die Begrenzung der Zehrung des eingeleiteten Wassers (siehe Abbildung) auf einen zugehörigen maximalen Wert. Der zugehörige maximale Zehrungswert ergibt sich aus Messungen und Rechnungen unter Berücksichtigung der aktuellen Gewässerbelastung von oberstrom, der Temperatur im Gewässer und einiger anderer Einflußgrößen. Hierzu hat sich die Gütesimulation auch für Peak-Belastungen als hilfreich erwiesen [3].

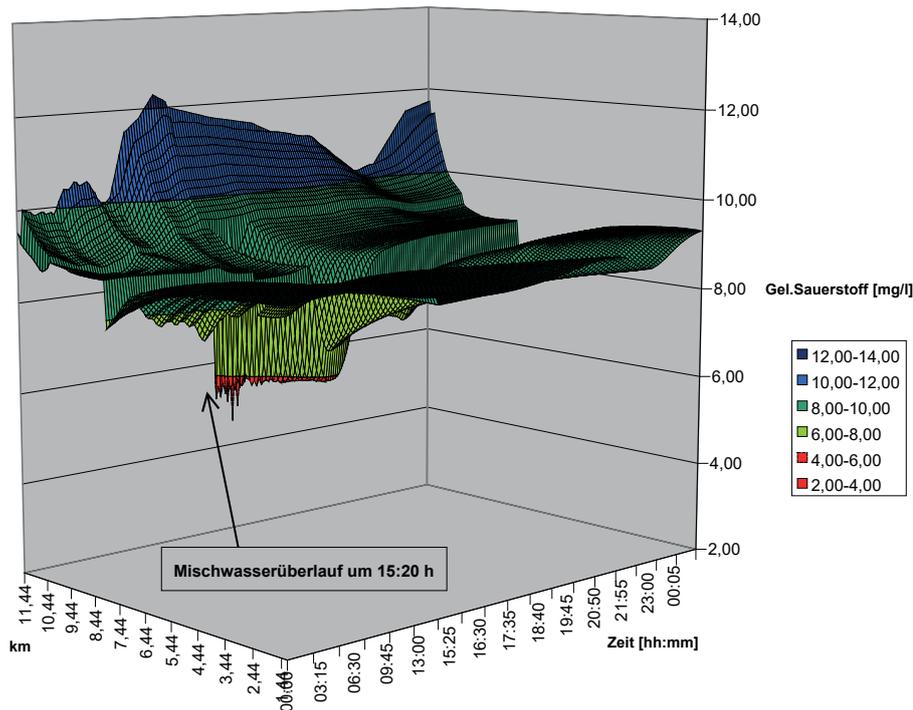


Abb. 2: Sauerstoffprofil nach Mischwasserentlastung, aus [3]

In der Praxis ist die Zehrung des Mischwasserüberlaufes nicht bekannt. Dies ist begründet in bislang nicht verfügbaren, einfachen kontinuierlichen Meßverfahren für zehrungsrelevante Inhaltsstoffe. Da davon auszugehen ist, daß die Bedeutung der Sauerstoffzehrung überlaufender Mischwässer im Längskontinuum von Fließgewässern bei weitem noch nicht ausreichend bekannt ist und möglicherweise kritisch sein kann, wurde im Rahmen eines Forschungs- und Entwicklungsvorhabens [4], welches sich mit der Steuerung von Mischwasserströmen in städtischen Kanalnetzen befaßt, die UV-Absorption als zehrungsrelevante Meßgröße angewendet. Die Abbildung gibt einen Eindruck von der meß- und regeltechnischen Ausstattung eines der Regenüberlaufbecken im Untersuchungsgebiet.

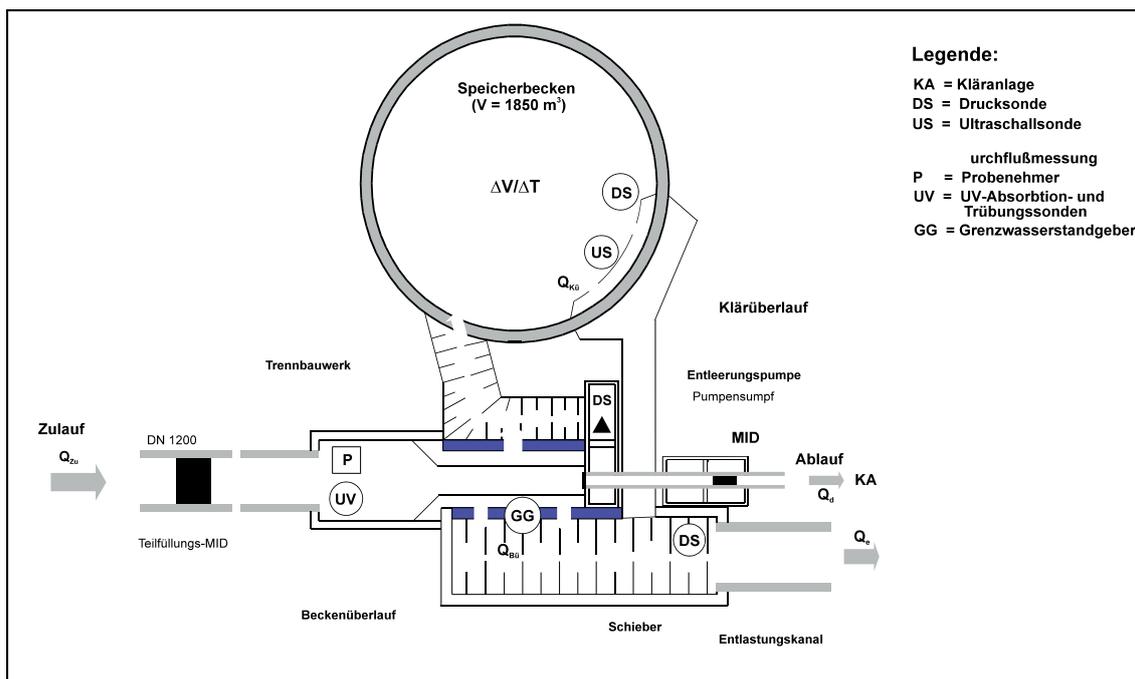


Abb. 3: Meß- und regeltechnische Ausstattung eines untersuchten RÜB [4]

Die Untersuchung führte zu der Einschätzung, daß der Spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) der UV-Absorptionsmessung unter Betriebs Gesichtspunkten überraschend gut mit dem Ab- und Mischwasser der untersuchten Abflüsse im Hauptsammler korreliert. Einen Eindruck hiervon liefert die Abbildung.

Die Ergebnisse zeigten, daß die Mischwasserströme unter bestimmten Bedingungen mit geringen Konzentrationen sauerstoffzehrender Stoffe einhergingen. Zusätzliche Frachtrechnungen zeigten, daß die Konzentrationen keine beliebig hohe Größe einnehmen, sondern im Maximum abschätzbar sind. Dieses Maximum erscheint unter Berücksichtigung der ggf. vorhandenen Starkverschmutzer gebietstypisch.

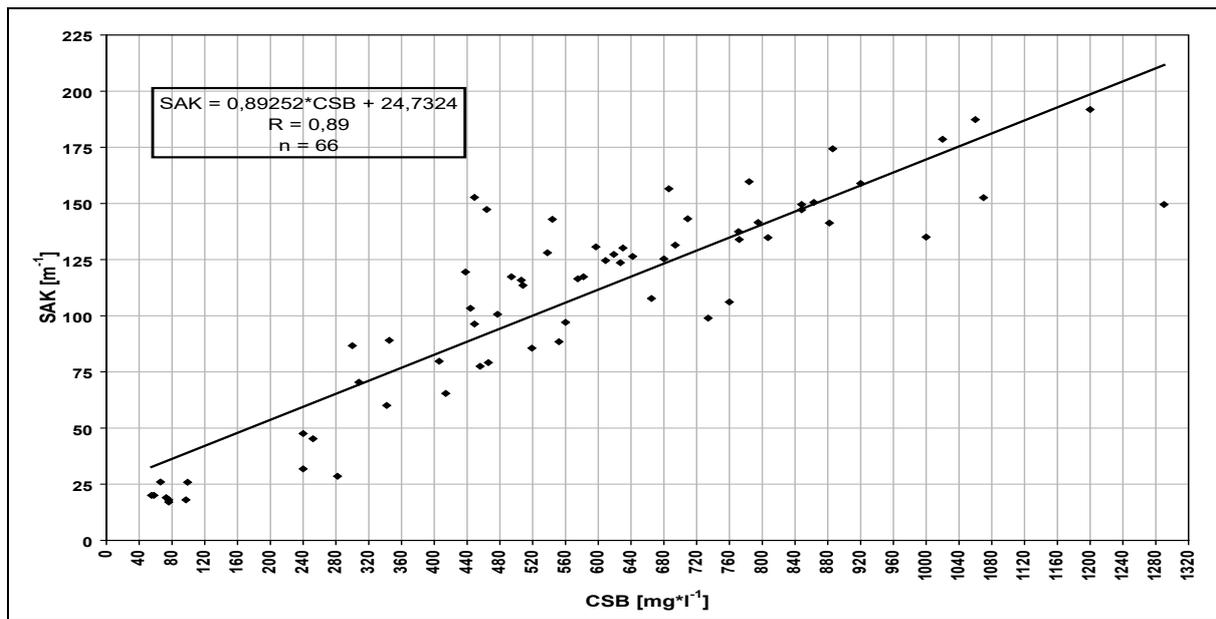


Abb. 4: Korrelation des SAK der UV-Absorptionsmessung mit des CSB im Hauptsammler bei Trocken- und bei Regenwetter

Weiterhin zeigten die Ergebnisse, daß es einen möglicherweise nicht unerheblichen Anteil an Mischwasserabflüssen gibt, der so gering konzentriert ist, daß ein Weitertransport (Pumpen) und Behandlung in der Kläranlage (Belüften) aus stofflicher Sicht derart ineffizient erscheint, daß er dezentral dem Gewässer zugeführt werden kann.

Sollte sich die Annahmen erhärten, so hätte dies bei Kapazitätsanpassungen zudem ökonomisch positive Konsequenzen für die Bemessung neuer Kanalisationssystemteile. Bei den weiteren Überlegungen ist allerdings zu berücksichtigen, daß eine zahlenmäßig gleich geringe CSB-Konzentration im Kanalnetz und im Ablauf einer Kläranlage eine unterschiedliche Reaktionskinetik und damit Folgen im Gewässer haben. Dies wird jedoch beim Einsatz eines Simulationsmodells berücksichtigt.

Die Aus- und Bewertung der Ergebnisse führte zu einem Konzept der Mischwasserbehandlung im Hinblick auf kontinuierlich messbare gelöste Stoffe. Infrage kommen hierfür die im kommunalen Bereich relevanten Parameter Sauerstoffzehrung und Ammonium. Das Meß- und regeltechnische Konzept ist einfach und in der nachfolgenden Abbildung skizziert.

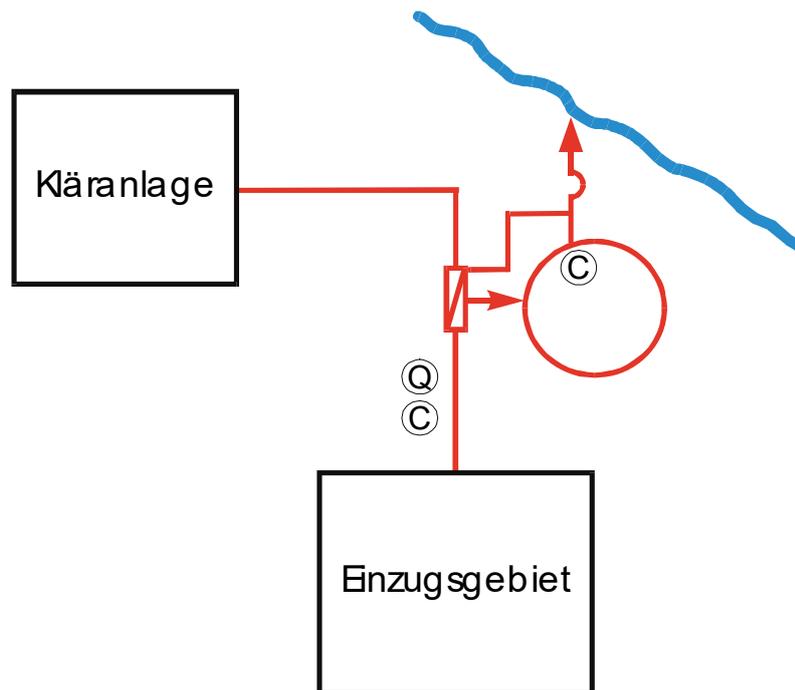


Abb. 5: Meß- und regeltechnische Konzept

Die Abbildung zeigt für die Wirkungsebene 1, also für eine Einzeleinleitung, das Verfahrensschema für ein Mischsystem: Es existiert ein RÜB im Nebenschluß. Die Steuerorgane erlauben einen Betrieb als Fang- oder Durchlaufbecken oder sind nachzurüsten. Im Bereich des Beckenüberlaufs (BÜ) werden im Hauptsammler Trübung und UV-Absorption gemessen. Ein solches Meßgerätepaar wird ebenfalls im Bereich des Klärüberlaufs (KÜ) des RÜB installiert. Sämtliche Signale werden auf einen Leitreechner geführt, der die Konzentration des Durchflusses (SAK) anhand vorgegebener Korrelation mit der wasserrechtlich relevanten CSB-Konzentration (C_{zul}) vergleicht. Hierbei ist die Zehrung des Rohabwassers aus Versuchen zu ermitteln und zu berücksichtigen.

Tabelle 1: Steuerungskonzept

Je nach gemessener Konzentration wird folgendermaßen gesteuert:

RÜB nicht voll

A: $C_{BÜ} < C_{zul}$ (+ hydr. Bed. eingehalten) → Mischwasser entlasten

B: $C_{BÜ} > C_{zul}$ → Becken befüllen

RÜB voll

C: $C_{KÜ} < C_{zul}$ → Durchlaufbetrieb

D: $C_{KÜ} > C_{zul}$ → Fangbetrieb

Der so gesteuerte Betrieb erhöht die Wirkung des Regenüberlaufbeckens im Hinblick auf die stoffliche Belastung des Gewässers gegenüber dem heute idR starren Betrieb.

Bei der Einschätzung der zusätzlichen Wirkung ist zu unterscheiden: ob die Mindestanforderungen reichen oder ob Weitergehende Anforderungen vom Gewässer her begründet sind. Genügen die Mindestanforderungen, so gibt es im Vergleich zur konventionellen Verfahrensweise als zwangsweise befülltes und starr mit Durchlauf betriebenes Becken mit einer zulässigen rechnerischen Jahres-CSB-Entlastungsfracht die **folgenden Wirkungen auf das System:**

1. Es wird mehr geringkonzentriertes Mischwasser in das Gewässer entlastet.
2. Es wird mehr höherkonzentriertes Mischwasser zurückgehalten.
3. Zur Einhaltung der zulässigen Entlastungsfracht kann das RÜB-Volumen ggf. verringert werden.
4. Die Gesamtdauer der hydraulischen Auslastung der Kläranlage bei geringkonzentriertem Zulauf ist deutlich kleiner.

Für das Gewässer folgt daraus:

1. Die potentiell schädlichen, stofflichen Spitzenbelastungen nehmen ab.
2. Die hydraulischen Spitzenbelastungen im Gewässerlängsverlauf sind infolge verteilter Einleitung ggf. geringer, jedenfalls nicht größer.
3. Die Wirkung der Entlastungen befindet sich automatisch im Bereich Weitergehender Anforderungen, d.h. vom individuellen Gewässer bestimmten Bereich.

Im Rahmen des o.g. Forschungsprojektes konnten an einem Einzelereignis mit Hilfe eines am konventionellen System gewonnenen Meßwertkollektivs und der Simulation des nach vorgestelltem Prinzip gesteuerten Systems die folgenden beachtlichen Daten gewonnen werden:

Tabelle 2: Vergleich starr – SAK gesteuert

Betrieb	Entl. Volumen [m ³]	Entl. Fracht [kg CSB]	Entl. Max. Konz. [mg CSB/l]
Starrer Durchlauf	813	105	130
SAK-gesteuerter Betrieb	2.328	60	26

Stoffliches Entlastungskriterium war der Überwachungswert für den CSB des Kläranlagenablaufs. Es ist zu beachten, daß bei der vorgeschlagenen Betriebsweise ggf. eine hydraulische Mehrbelastung entstehen kann, die im aufnehmenden Gewässer eine kritische Sohlschubspannung erzeugen kann. Sie

ist allerdings aufgrund der Scheitelgröße und -verziehung gegenüber der konventionellen Betriebsweise unwahrscheinlich.

Gibt es Weitergehende Anforderungen an die Mischwasserbehandlung, so sind die Anforderungen hydraulisch oder stofflich spezifiziert. In stofflicher Hinsicht kann eine Begrenzung der Konzentrationen sauerstoffzehrender Stoffe (BSB, CSB) oder von Ammonium gegeben sein. Hierfür ist das **vorgestellte einfache System auf folgende Weisen erweiterbar:**

1. Regeltechnische Anbindung an die Kläranlage mit Steuerung unter Berücksichtigung der aktuellen Kläranlagensituation = VERBUNDSTEUERUNG RÜB-KA. Ziel ist die Minimierung der Belastungen aus RÜB und Kläranlage. Diese Verbundsteuerung kann eine Erhöhung Wirksamkeit hinsichtlich der Gesamt-Emissionen eines Entwässerungssystems erreichen (Wirkungsebene 2).
2. Modelltechnische Simulation von typischen Gewässerzuständen und Ableitung von kritischen Entlastungswerten, z.B. hinsichtlich der CSB-Konzentration, als Führungsgrößen für die Steuerung (Wirkungsebene 1 oder 2).
3. Regeltechnische Anbindung an die Kläranlage und Gewässer-Meßstation unter Berücksichtigung der aktuellen Gewässersituation und der Einhaltung subkritischer Zustände dort. Ziel davon ist die wirksamkeit zur Verhinderung unerwünschter kritischer Wirkungen der Einzel- und der Gesamtemissionen im Gewässer (Wirkungsebene 3).

Das System wird weiter untersucht. Der gedankliche Ansatz scheint erfolgversprechend. Den entscheidenden Anstoß hierfür liefert das UV-Absorptions-Meßsystem, welches sich im Betrieb als einfach handhabbar, zuverlässig und kostengünstig erwiesen hat. Die Investitionen für das Meßsystem und ein erforderliches Steuerorgan sind mit ca. 70.000 DM für ein RÜB vergleichsweise unbedeutend gegenüber einer Ersparnis von RÜB-Volumen von einem Drittel des starren Systems bei gleicher Entlastungsfracht, aber verminderten Spitzenkonzentrationen. Dies sind im vorliegenden Beispiel über 600 m³ bei 9350 angeschlossenen Einwohnern. Wenn die spezifischen

Investitionskosten nur 1.500 DM/m³ betragen, so können mindestens 900.000 DM oder rd. 900 DM/E eingespart werden.

Die Bedeutung der beschriebenen Verfahrensweise kann erst dann richtig eingeschätzt werden, wenn man berücksichtigt, daß neben der signifikanten Kostenersparnis im Gewässer deutliche Entlastungen eintreten werden.

3 Literatur

- [1] ATV, 2.Arbeitsbericht der AG 2.1.1, Korrespondenz Abwasser Nr.5 1997
- [2] ATV, 1.Arbeitsbericht der AG 2.1.7, Korrespondenz Abwasser Nr.9 1998
- [3] A.Petruck, D.Jaeger, F.Sperling, Dynamic simulation of the effects of CSO on small urban streams, 4th Int.Conf.on Developments in Urban Drainage Modelling, Proceedings, Vol.2, Imperial College of Science, London 1998
- [4] Emschergenossenschaft und Lippeverband, Abflußsteuerung unter Verwendung radargemessener Niederschläge, Abschlußbericht zum F+E-Projekt, Eigenverlag, Essen 1998
- [5] A.Petruck, Einsatz der UV-Absorptionsmessung zur Erfassung der organischen Verschmutzung im Rohabwasser, 5.Symposium „Erfahrungen mit Analysen- und Prozeßmeßgeräten in Abwasserreinigungsanlagen“, Technische Akademie Esslingen, November 1997

Autor

F. Sperling
Emschergenossenschaft /
Lippeverband

Kronprinzenstraße 24
D-45128 Essen

Einsatz der SAK-Messung zur Beurteilung unterschiedlicher Abwasserbehandlungsverfahren

K. Stumwöhrer, N. Matsché

Techn. Universität Wien

1 Einleitung

Der SAK-Wert hat sich in den letzten Jahren besonders zu Folge der Verfügbarkeit verlässlicher kontinuierlicher Meßgeräte als ein aussagekräftiger Parameter in der Technik der Abwasserreinigung etabliert.

Bei Anwendung der SAK-Sonde wird die Messung bei 254 nm durch den Messwert bei 350 nm korrigiert, um allfällige Gelbfärbung bzw. die Anwesenheit von Schwebstoffen zu kompensieren. Streng genommen entspricht damit der bei den kontinuierlichen Meßverfahren ermittelte SAK-Wert nicht dem in den deutschen Einheitsverfahren (DIN 38.404) beschriebenen Wert. In der Praxis der Abwasserreinigung mit den je nach Reinigungsschritt unterschiedlichen Mengen an lichtstreuenden Schwebstoffen ist die Methode mit Subtraktion des Meßwertes bei 350 nm jedoch günstiger. Beim Einsatz der Sonde an unterschiedlichen Stellen einer Kläranlage ergeben sich hinsichtlich der Verschmutzung in gelöster bzw. suspendierter Form gänzlich unterschiedliche Voraussetzungen. Liegen im Zulauf einer kommunalen Anlage ca. 70 % der Verschmutzung in suspendierter Form und nur 30 % in gelöster Form vor, so ist das Verhältnis im Ablauf je nach Güte der Nachklärung umgekehrt. Bei Schwebstoffgehalten von ca. 10 mg und einem CSB-Faktor der Schwebstoffe von ca. 1,2 liegt der Anteil des suspendierten CSB bei 12 mg/l. Der gesamte CSB eines gut gereinigten Abwassers liegt z.B. zwischen 30 und 40 mg/l, woraus folgt, daß ca. 2/3 der Verschmutzung gelöst vorliegen.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war die Erprobung der SAK-Messung bei unterschiedlichen Reinigungsverfahren und an unterschiedlichen Stellen des Reinigungsprozesses. Damit können Aussagen die sich aus kontinuierlichen Messungen ergeben, entsprechend interpretiert werden. Die Sonde wurde bei verschiedenen Untersuchungen, die im Rahmen von Forschungsprojekten des Institutes anfielen, eingesetzt. Dabei wurden vor allem Belebungsverfahren und Biofiltration sowie ein- und zweistufige Belebungsverfahren untersucht.

Abschließend wird im vorliegenden Beitrag auf die Einflußfaktoren, wie z.B. erhöhter Schwebstoffgehalt bzw. die Reproduzierbarkeit der Messungen eingegangen.

2 Einsatz auf einer Biofiltration Versuchsanlage

Auf der Kläranlage Wien Blumental wurde im vergangenen Jahr ein Pilotprojekt mit Einsatz einer zweistufigen Biofiltration mit Nitrifikation und Denitrifikation durchgeführt. Das Abwasser der Kläranlage Blumental, das vor allem während der Woche einen erhöhten Industrieanteil aufweist, wurde mittels Eisenchlorid und Sedimentation vorbehandelt und darauf der zweistufigen Filtrationsanlage zugeführt. Der erste Reaktor war für die Denitrifikation, der zweite Reaktor für die Nitrifikation vorgesehen. Aus dem Ablauf des Nitrifikationsreaktors erfolgte eine Rückführung des nitrathältigen Ablaufes zum Zulauf des Denitrifikationsreaktors. Durch diese Rückführung kam es zu einer nicht unwesentlichen Verdünnung des Zulaufes und damit auch zu einem Ausgleich von Spitzenbelastungen. Zur Erhaltung der biologischen Aktivität und vor allem der hydraulischen Durchlässigkeit wurden die Filter täglich rückgespült und die ausgetragene Biomasse entfernt.

In der Versuchsanlage waren gleichzeitig zwei UV-Sonden eingebaut. Die Zulauf-Sonde (vor dem Denitrifikationsreaktor - DN) war nach der Vorbehandlung des Abwassers jedoch noch vor der Zugabe des Rezirkulationswassers vom Ablauf eingebaut. Die Ablauf-Sonde war nach dem Nitrifikationsreaktor (C/N) eingebaut. Zur Erhöhung der Denitrifikationsleistung des Denitrifikationsfilters wurde

während einer Versuchsperiode Acetat bzw. Äthanol als externe CSB-Quelle zugegeben. Zeitweise erfolgte auch eine Zugabe von Ammonchlorid in den Ablauf des Denitrifikationsfilters, um die Leistungsfähigkeit des Nitrifikationsfilters zu testen. Durch diese Zugaben wurde jedoch der SAK-Wert an den einzelnen Probestellen nicht beeinflusst.

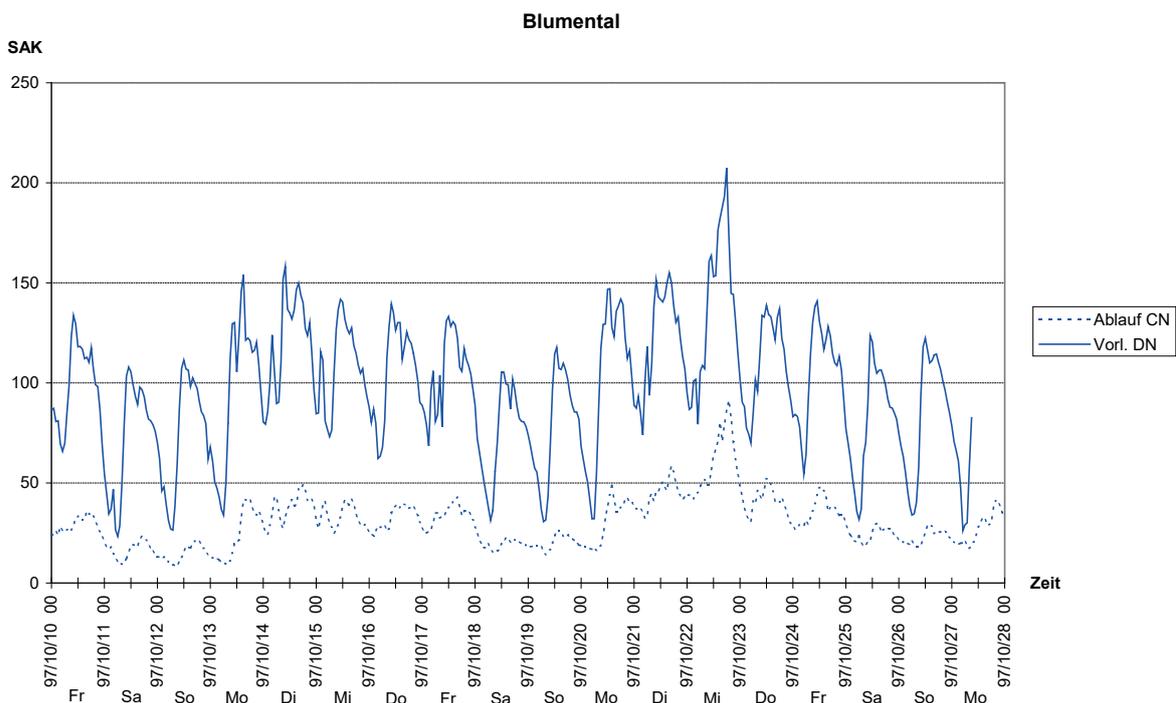


Abb.1: Vergleich Zulauf DN mit Ablauf CN

In Abbildung 1 ist der Verlauf von Zulauf-DN und Ablauf-CN über zwei Wochen dargestellt. Man erkennt deutlich die stark schwankende Zulaufkonzentration über die einzelnen Tage und die deutlich verminderte Konzentration an den beiden Wochenenden. Auch die Ablaufkonzentration weist noch einen ausgeprägten Tagesgang auf und läßt auch die deutlich besseren Ablaufwerte an den Wochenenden erkennen. Im Tagesverlauf erkennt man deutlich die während der Nachtstunden eintretende Verringerung der Belastung mit Konzentrationswerten unter 40/m. In den Morgenstunden erfolgt ein intensiver Anstieg, wobei Spitzenwerte über 150/m und zum Teil sogar über 200/m erreicht werden. Die

Ablaufkurve folgt den Belastungen im Zulauf und zeigt deutlich die Verringerung der Konzentration zu den Wochenenden zu Folge der geringeren Belastung.

Interessant sind einige Tage, wo während der Nachtstunden, um ca. 4 Uhr, ausgeprägte Belastungsspitzen auftreten. In Abbildung 2 sind hierzu die Konzentrationsverläufe von 13.10. - 15.10.1997 dargestellt. Diese Belastungsspitzen sind ganz deutlich in der Ablaufprobe zu erkennen, wobei es sich vermutlich um (illegale?) Einleitungen aus der Industrie mit schwer abbaubaren Inhaltstoffen handeln dürfte. Diese Peaks sind nur durch die gute Auflösung der Messung und ein kurzes Meßintervall (< 15 Minuten) darstellbar, mit konventioneller Probennahme auch mit dichter Beprobung von z.B. 2 Stunden-Mischproben können solche Details nicht erfasst werden. Auf der Grundlage solcher Untersuchungen könnte bei Verlagerung der Probenentnahme ins Kanalnetz der Verursacher solcher Spitzenbelastungen vermutlich leicht gefunden werden.

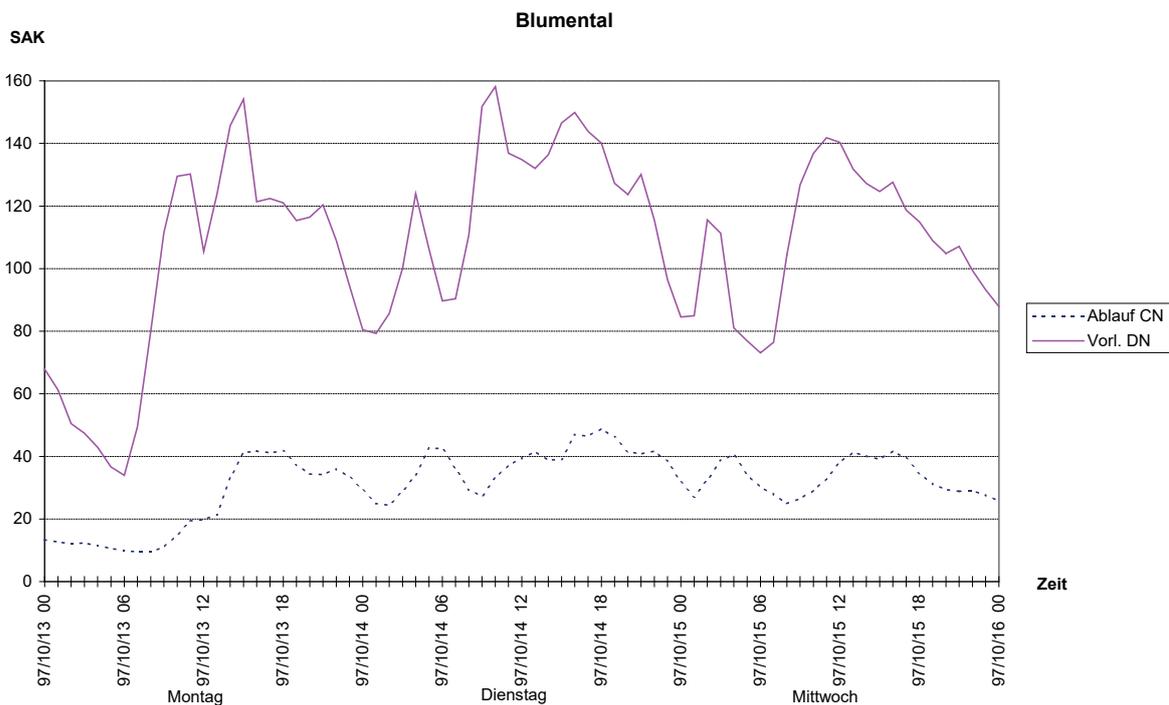


Abb. 2: Detaildarstellung 13. - 15.10.97

Erwähnenswert ist auch die durch die Spitzenbelastung vom 23.10.1997 (siehe Abbildung 3) verursachte Verschlechterung der Ablaufqualität, die nahezu zu einer Verdoppelung der SAK-Werte im Ablauf führte und zweifellos aus einer industriellen Einleitung stammen dürfte.

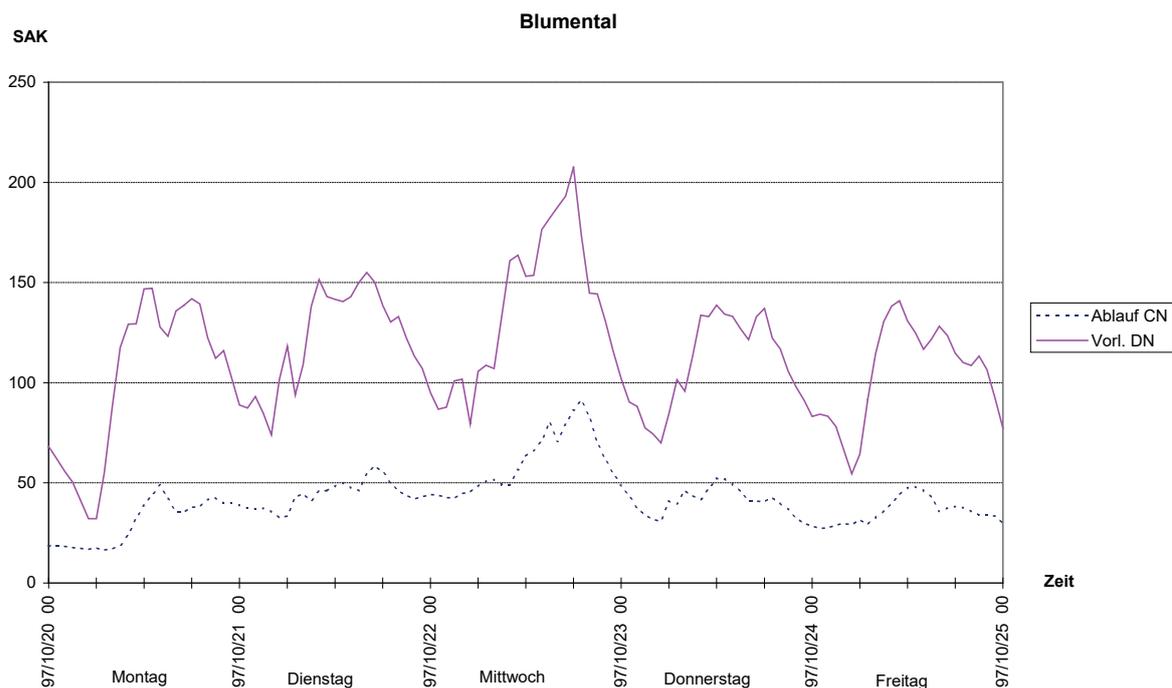


Abb. 3: Detaildarstellung 20.10. - 24.10.97

3 Vergleich von Biofiltration und Belebungsverfahren

In einer weiteren Versuchsreihe wurden auch die Ablaufwerte zwischen der Großanlage und der Biofilteranlage hinsichtlich des SAK-Wertes bei Beschickung mit gleichem Abwasser verglichen. Die Kläranlage Wien Blumental ist eine seit ca. 30 Jahren prinzipiell unveränderte Belebungsanlage mit simultaner Nitrifikation/Denitrifikation. Trotz der inzwischen sehr stark gestiegenen Belastung, erbringt diese Anlage gute Reinigungsleistungen von über 90 %.

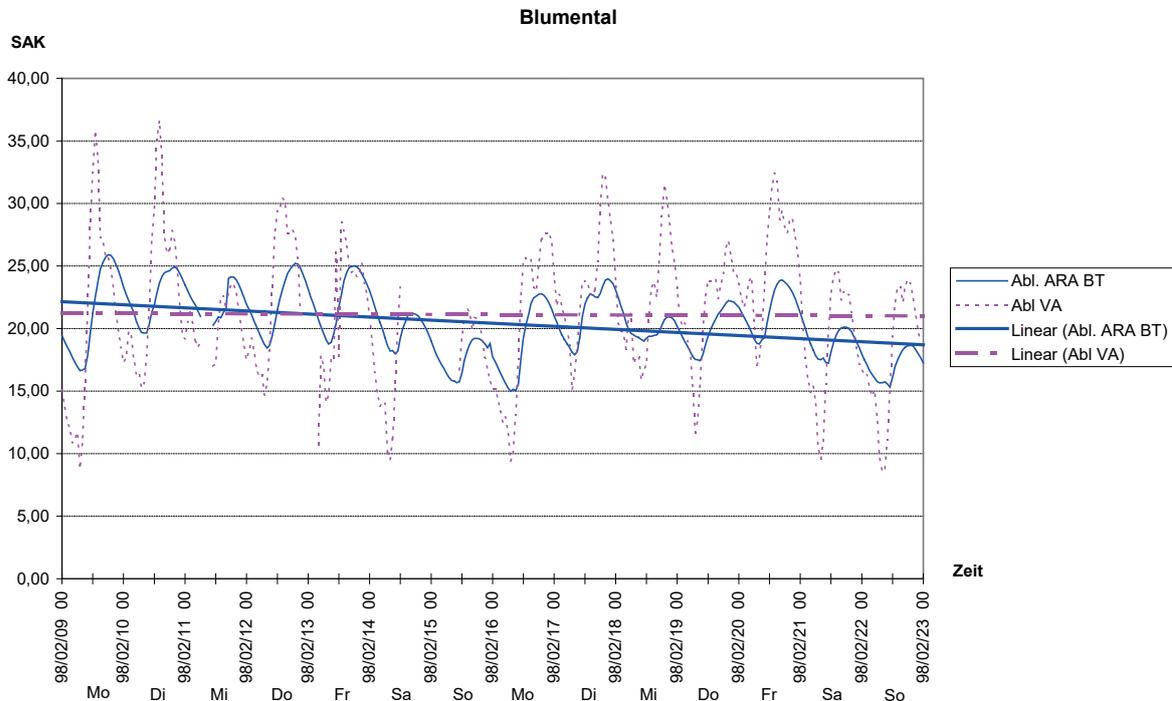


Abb. 4: Vergleich der beiden Abläufe aus der Biofilter-Versuchsanlage und der Großanlage nach dem Belevungsverfahren

In Abbildung 4 ist eine Darstellung dieser Untersuchungen vom Februar 1998 ersichtlich. Man erkennt an der stark ausgezogenen Kurve den Ablauf der Belevung mit dem deutlichen Wochengang und der Verringerung der Ablaufkonzentrationen zu den Wochenenden. Während der Woche schwankt der SAK-Wert im Wesentlichen zwischen 20 und 25/m, während am Wochenende Werte zwischen 15 und 20/m erreicht werden. Vergleicht man hingegen die als punktierte Linie dargestellten Ablaufwerte des Biofilters, so ergeben sich wesentlich größere Schwankungen. Diese bewegen sich während der Woche zwischen und 15 und 35/m und an den Wochenenden zwischen 10 und 25/m. Werden die Mittelwerte der gesamten Versuchsreihe gebildet, so ergibt sich für den Ablauf der Belevungsanlage ein Durchschnittswert von ca. 20/m und für die Biofilteranlage ein nur geringfügig höherer Wert von ca. 22/m. Abhängig von der Art der Probenahme - ob es sich um eine Tagesmischprobe oder um die Entnahme einer qualifizierten Stichprobe handelt - können hier beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der Beurteilung der Anlagenfunktion entstehen. Da die Spitzenwerte zu

Folge der geringen hydraulischen Aufenthaltszeit überwiegend während der Tagesstunden auftreten, ist bei Beprobung mit Stichproben während des Tages mit einer deutlich schlechteren Beurteilung als bei Mischproben-Entnahme zu rechnen. Wie bereits oben beschrieben, wirkt hier das größere Ausgleichsvolumen der Belebungsanlage vergleichmäßigend.

4 Untersuchungen auf der Hauptkläranlage Wien

Derzeit wird die Hauptkläranlage Wien als hochbelastete Belebungsanlage betrieben und erreicht nur eine mäßige Ablaufqualität. Zur Unterstützung der Planung für den Ausbau der Anlage wurde eine Pilotanlage im Maßstab 1 : 10.000 errichtet und entsprechend dem künftigen Ausbau betrieben. Wegen der Einbindung der vorhandenen Anlage in das Ausbaukonzept wird für die Erweiterung der Anlage ein zweistufiges Konzept verwirklicht, wobei die Nitrifikation in der 2. Stufe erfolgen soll. Die Denitrifikation wird entweder durch ein Bypass- oder durch ein „Hybridverfahren“ realisiert. Zur Optimierung der Planung sollen die Ergebnisse der Pilotversuche herangezogen werden. Neben einer kontinuierlichen Nährstoffanalytik ist die Versuchsanlage auch mit einer UV-Sonde ausgerüstet.

Als Zulauf der Anlage dient der Ablauf der Vorklärung, der zeitweise zur Verbesserung der Reinigungswirkung mit einer Zugabe von Fällungs/Flockungsmitteln bei Außerbetriebnahme gewisser Anlagenteile betrieben wird. Bezüglich der Zulaufverschmutzung wurde schon in früheren Untersuchungen der optimale Einsatz der SAK-Sonde dargestellt. Die Auflösung war dabei so gut, daß sogar die geringfügigen Schwankungen der Belastung durch den Betrieb des Räumers im Vorklärbecken nachgewiesen werden konnten (Matsché et.al., 1995).

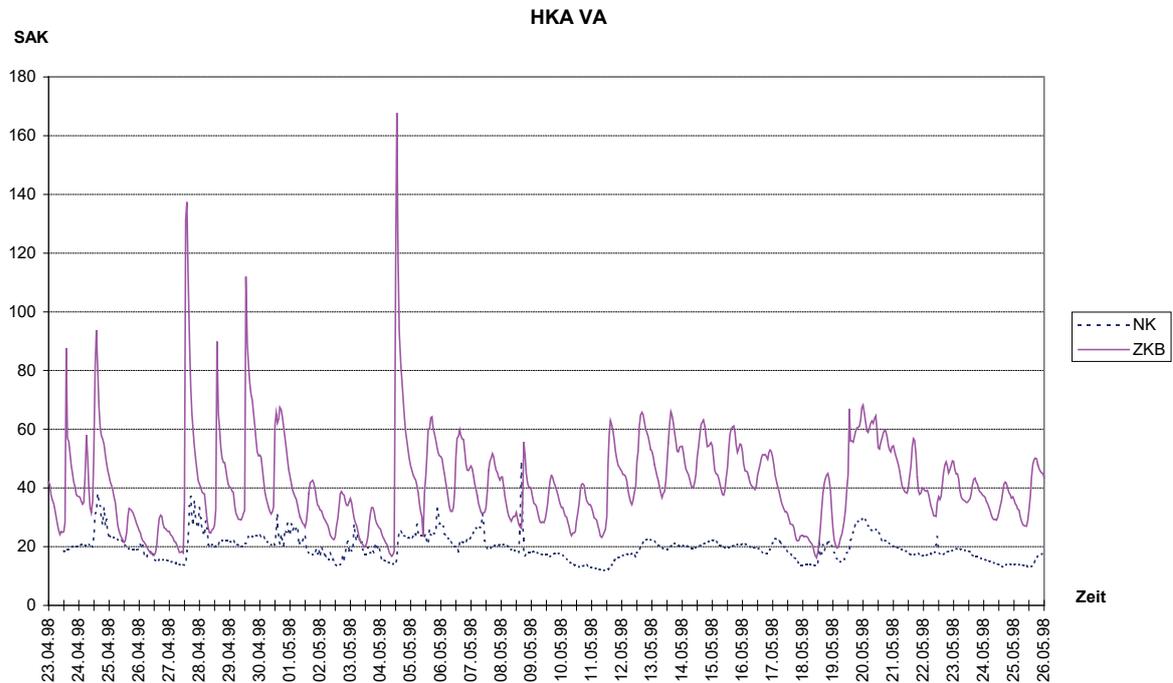


Abb. 6: Versuchsanlage HKA Wien - SAK-Werten im Ablauf Zwischenklärbecken und Nachklärbecken

In Abbildung 6 ist der zeitliche Verlauf der SAK-Werte im Ablauf der Zwischenklärung und im Ablauf der Nachklärung aufgetragen. Man erkennt ganz deutlich die große Schwankungsbreite und den doch erheblichen Belastungsanteil im Ablauf der Zwischenklärung. Die extremen Belastungsspitzen an einzelnen Tagen dürften im Zusammenhang mit Reinigungsoperationen bei der Entfernung von Schwimmschlamm aus der Anlage entstehen. Im Gegensatz dazu treten im Ablauf der Nachklärung nur mehr geringe Tagesschwankungen auf und der SAK-Wert des Ablaufes pendelt nur mehr geringfügig um den Wert von 20/m. Die Absenkung durch die geringere Belastung während der Wochenenden ist jedoch deutlich zu erkennen. Die Schwankungen im Ablauf der Zwischenklärung entsprechen in etwa den Verhältnissen wie sie derzeit im Ablauf der Großanlage vorherrschen und zeigen deutlich den dringenden Bedarf für den Ausbau bzw. die Erweiterung der Anlage.

Einsatz der SAK-Messung zur Beurteilung unterschiedlicher Abwasserbehandlungsverfahren

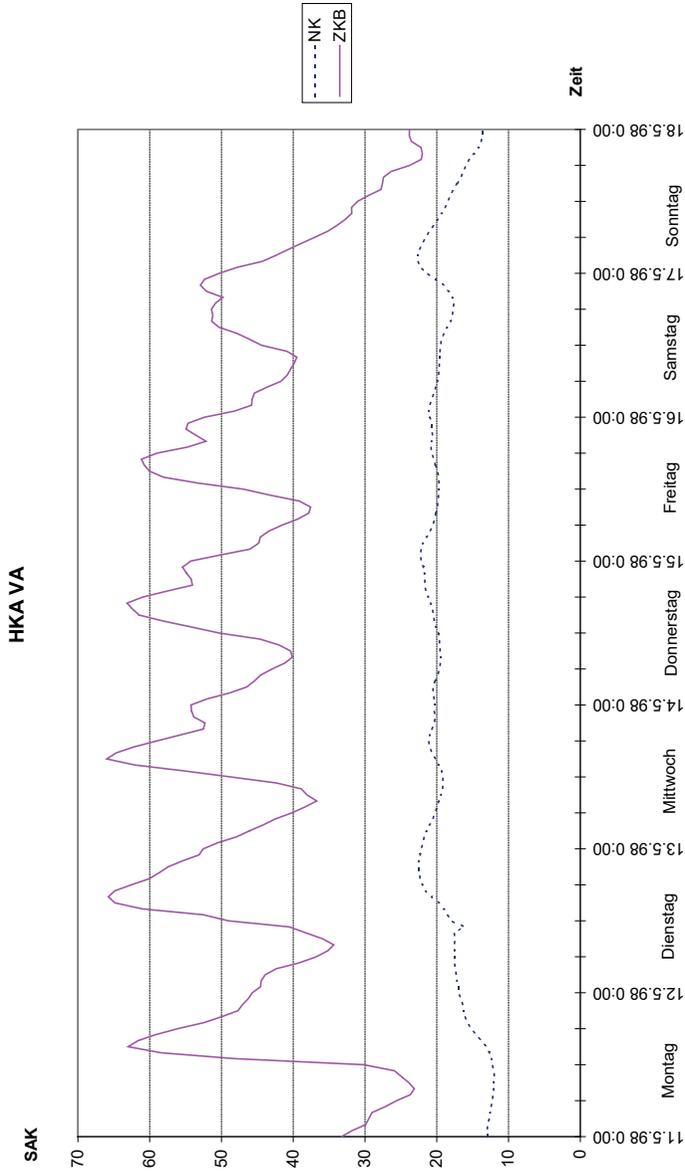


Abb. 7: Wochengang 11.5. - 17.5.98

In Abbildung 7 ist ein typischer Wochengang der SAK-Werte im Zwischen- und Nachklärbecken (2. Stufe) dargestellt. Deutlich ist die Belastungsteigerung am Wochenanfang und das Abflachen zum Wochenende, bzw. der fast komplett fehlende Tagesgang am Sonntag erkennbar. Die Belastungshöchstwerte durch die Morgenspitze treffen auf dieser Anlage erst nach Mittag um ca. 13^h auf. Ein zweites Nebenmaxima ist knapp vor Mitternacht um 23^h sichtbar. Beide Spitzenwerte schlagen kaum in die Nachklärung der zweiten Stufe durch, was für deren gute Reinigungsleistung spricht.

5 Grundlegende Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der SAK-Messung

5.1 Linearität, Meßbereich

Über den Meßbereich der SAK-Sonde liegen unterschiedliche Angaben vor, insbesondere ist der in Frage kommende optimale Konzentrationsbereich beim Einsatz unterschiedlicher Adapter, die im Wesentlichen die optische Weglänge variieren, nicht genau definiert. Aus diesem Grunde wurde in einer Versuchsreihe die Abhängigkeit des SAK-Wertes von der Konzentration einer Testsubstanz untersucht.

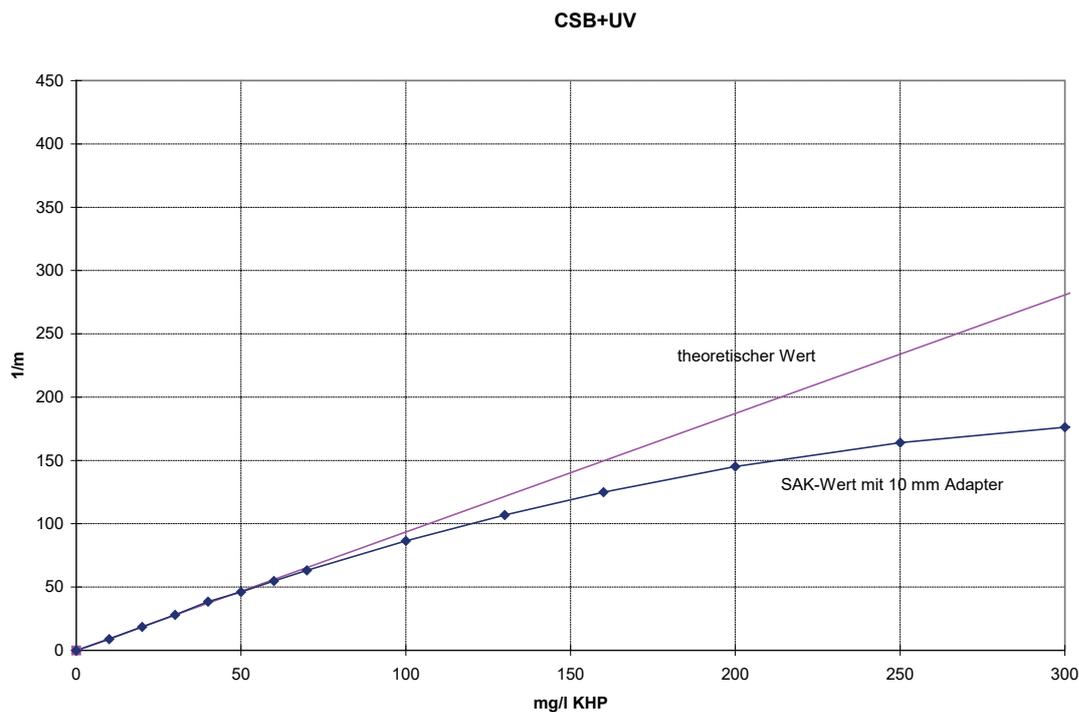


Abb. 8: SAK-Test mit Kaliumhydrogenphthalat

Als Testsubstanz wurde Kaliumhydrogenphthalat eingesetzt und der SAK-Wert mit zunehmender Konzentration ermittelt. Es zeigte sich, daß bis zu einem Extinktionswert von ca. 1,0 eine gute Linearität gegeben war, es bei höheren

Werten jedoch zu einem drastischen Rückgang der Ablesewerte kam und bei einem Extinktionswert von 2 schon Ablesefehler bis zu 50 % auftraten. Aus diesem Grunde müssen beim Einsatz der SAK-Sonde im kommunalen Abwasser unbedingt die Ergebnisse dieser Untersuchung berücksichtigt werden. Keinesfalls dürfen Messungen mit Extinktionswerten über 100/m mit dem 10 mm Adapter gemacht werden, beim 3 mm Adapter liegt der obere Grenzwert bei ca. 300/m. Für höhere SAK-Werte muß entweder eine Vorverdünnung in situ oder ein noch schmälerer Adapter eingesetzt werden. Durch eine zusätzliche Probenvorbereitung wird jedoch die Verwendung der UV-Sonde als Online-Gerät stark eingeschränkt. Zusätzlich muß darauf hingewiesen werden, daß bei Verwendung von Adaptern mit kleiner Spaltweite und geringen SAK-Werten ebenfalls fehlerhafte Messungen verursacht werden können, da durch den resultierenden großen Multiplikationsfaktor kleine Abweichungen des Meßwertes zu großen Abweichungen beim Meßresultat führen.

Der Einfluß von unterschiedlichen Schichtdicken bei der Messung wurde auch in der Praxis mit verschiedenen Abwässern überprüft. Durch systematische Verdünnung verschiedener Ausgangsproben mit destilliertem Wasser wurde bei Verwendung von einem Adapter die Abnahme des SAK-Wertes gemessen. Dabei zeigte sich eine gute Linearität sofern der SAK-Wert, im Falle des 10 mm Adapters, den Wert von 100/m nicht überschritten hatte. Bei einem Anstieg des SAK-Wertes über 100/m mußte auf einen kleineren Adapter von 3 mm übergegangen werden um keine Verfälschung des Meßwertes zu erhalten. Bei Werten über 250/m konnten keine korrekten Ergebnisse entsprechend der Verdünnungsreihe erzielt werden.

5.2 Trübung

Bezüglich der Trübung muß zwischen anorganischen und organischen Inhaltsstoffen des Abwassers unterschieden werden. Da die Trübung eine deutliche Funktion der Korngröße der suspendierten Teilchen ist, müssen hier noch Vergleichsmessungen mit verschiedenen Versuchsmaterialien vorgenommen werden. Als Versuch wurde der Einfluß unterschiedlicher Trübungskonzentrationen durch Zugabe von suspendierter Kieselsäure gemessen. Dabei wurde in Abstufungen bis zu 1.000 mg/l Kieselsäure zugegeben. Bei Konzentrationen zwischen 20 und 100 mg/l lagen die SAK-Werte noch unter 2/m und damit im Schwankungsbereich einzelner Messungen sowohl im Ablauf-, als auch noch deutlicher im Zulaufbereich. Mit dieser Untersuchung konnte nachgewiesen werden, daß durch mineralische Trübstoffe eine Verfälschung des SAK-Wertes im Abwasserbereich kaum zu befürchten ist. Anders dürften die Verhältnisse jedoch bei der Messung im Oberflächenwasser liegen, da hier mit extrem niedrigen SAK-Werten aus anorganischen Stoffen und bei Hochwasserabfluß mit erhöhten Werten im anorganischen Suspensagehalt zu rechnen ist.

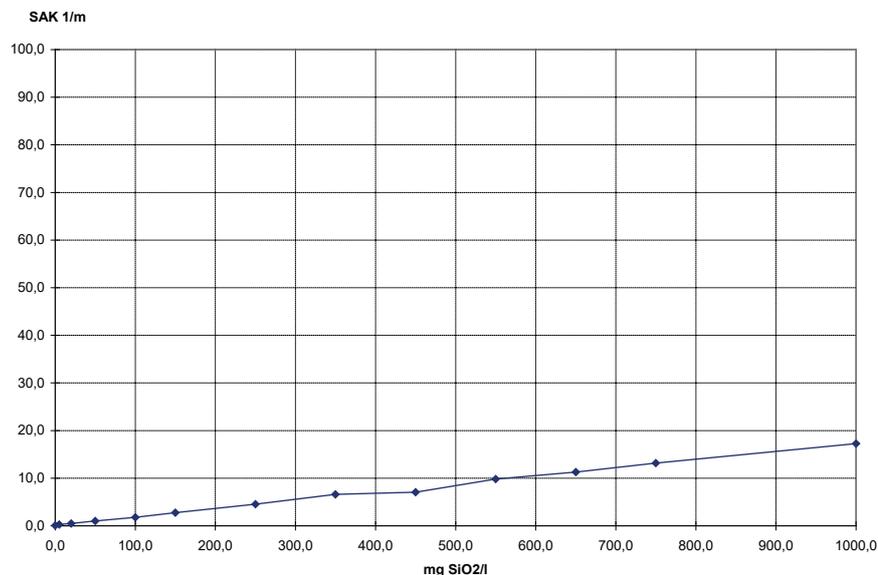


Abb. 9: Beeinflussung des SAK-Wertes durch anorganische Schwebstoffe

Die UV-Sonde hat durch die eingebaute Zusatzmessung bei 350 nm eine Verringerung des Einflusses von Trübstoffen. Die grundsätzliche Wirkungsweise wurde bereits in einer früheren Veröffentlichung (Matsché et.al., 1995) nachgewiesen. Im Zuge der Abflußmessungen auf der Kläranlage Traismauer, wo eine UV-Sonde über eine längere Zeitspanne im Ablauf eines Nachklärbeckens eingebaut war, wurde dies auch versuchsmäßig ausgewertet. Die Meßwerte bei der UV-Wellenlänge von 254 nm und bei der zweiten Wellenlänge von 350 nm wurden getrennt aufgezeichnet. Das Signal bei 254 nm ist typisch für die aromatischen Komponenten und direkt proportional dem CSB, das Signal bei 350 nm wird stärker durch die Schwebstoffe beeinflusst. Die beiden Signale sind in der Abbildung 10 aufgetragen.

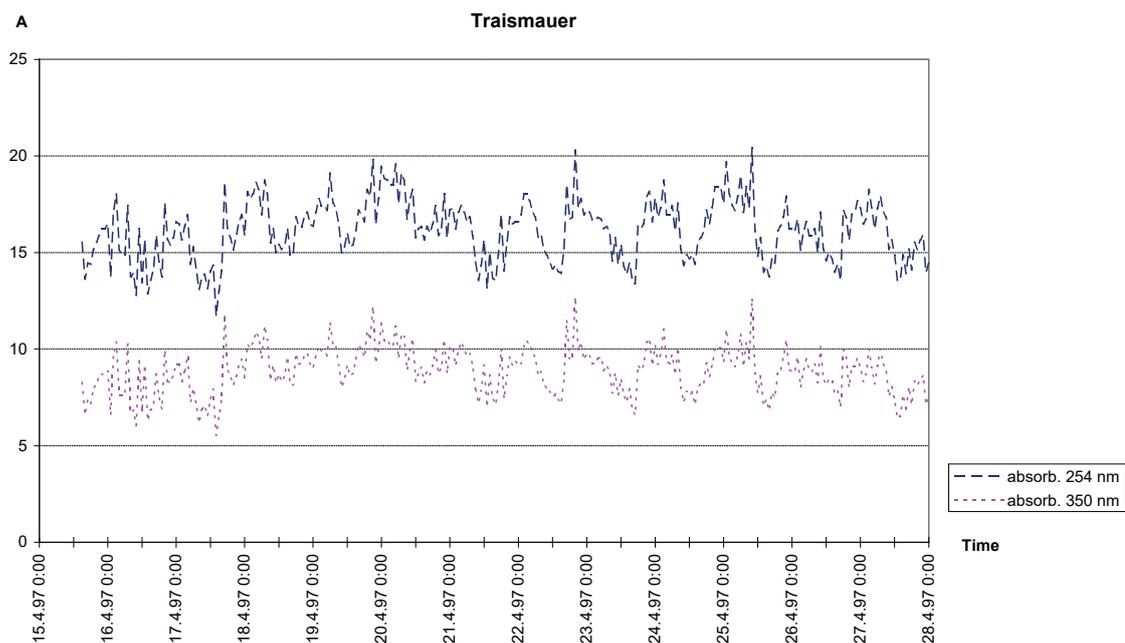


Abb. 10: Getrennte Aufzeichnung der beiden Meßsignale bei 254 nm und 350 nm.

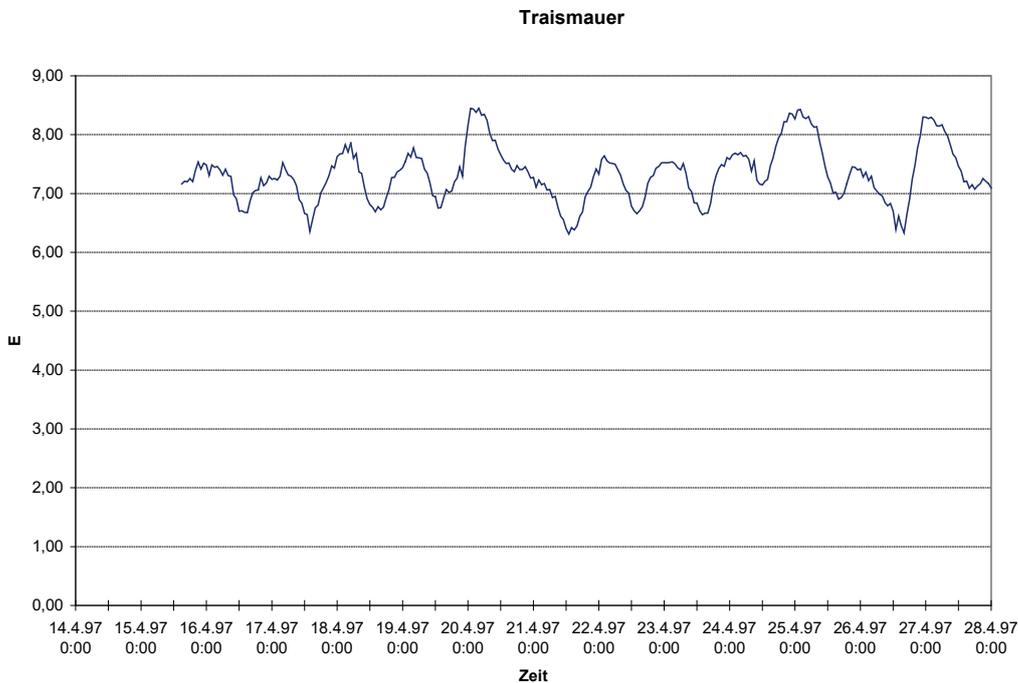


Abb. 11: SAK-Wert wie er von der UV-Sonde ausgegeben wird

Vereinbarungsgemäß ist der SAK-Wert der Meßwert bei 254 nm abzüglich dem Meßwert bei 350 nm. Dieser wird in der Literatur und in der Sondenbeschreibung als SAK<254> bezeichnet (Matsché et.al., 1995). Wird nun aus den beiden Kurven aus Abbildung 10 der SAK-Wert entsprechend substituiert, ergibt sich ein gutes Signal auf dem deutlich der Tagesgang ersichtlich ist. In Abbildung 11 ist dies für 2 Wochen aufgetragen.

5.3 Farbstoffe

Einen wesentlich höheren Einfluß auf die SAK-Messung dürfte der Gehalt an anorganischen Stoffen ausüben, wenn diese eine Gelbfärbung bzw. starke UV-Extinktion aufweisen. Bei diesem Versuch wurde dreiwertiges Eisen in abgestuften Mengen zugegeben. Damit es zu keiner Ausfällung des Eisenhydroxids kommt wurde der pH-Wert mittels Salzsäure eingestellt. Einen deutlichen Anstieg des SAK-Wertes erreichte man schon mit vergleichsweise niedrigen Eisenkonzentrationen. Der Zusammenhang zwischen Eisengehalt und SAK-Wert war bis zu einer Eisenkonzentration von 20 mg/l nahezu linear und betrug bei 20

mg/l Fe^{+3} zirka 100/m. Für die Praxis dürften derartige Störungen aber keine große Relevanz haben, da bei den im Abwasserbereich vorherrschenden pH-Werten Eisen praktisch quantitativ als Eisenhydroxid geflockter Form vorliegt und damit keine UV-Absorption mehr auftritt. Gelbfärbungen im Abwasser werden jedoch sehr häufig durch Huminstoffe bzw. durch Urochrom hervorgerufen. Solche Färbungen verursachen jedoch einen deutlichen CSB und sind daher auch für die SAK-Messung relevant.

5.4 Korrelation SAK und CSB bei niedrigen Belastungen

Der Einfluß von Schwebstoffen wurde auch an Einzelproben von Zu- und Ablauf einer Versuchsanlage auf der KA Blumental untersucht. Eine Gegenüberstellung der membranfiltrierten Zulaufproben aus dem Ablauf der Vorklärung und dem SAK-Wert ergab einen linearen Zusammenhang mit einer guten Korrelation und ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

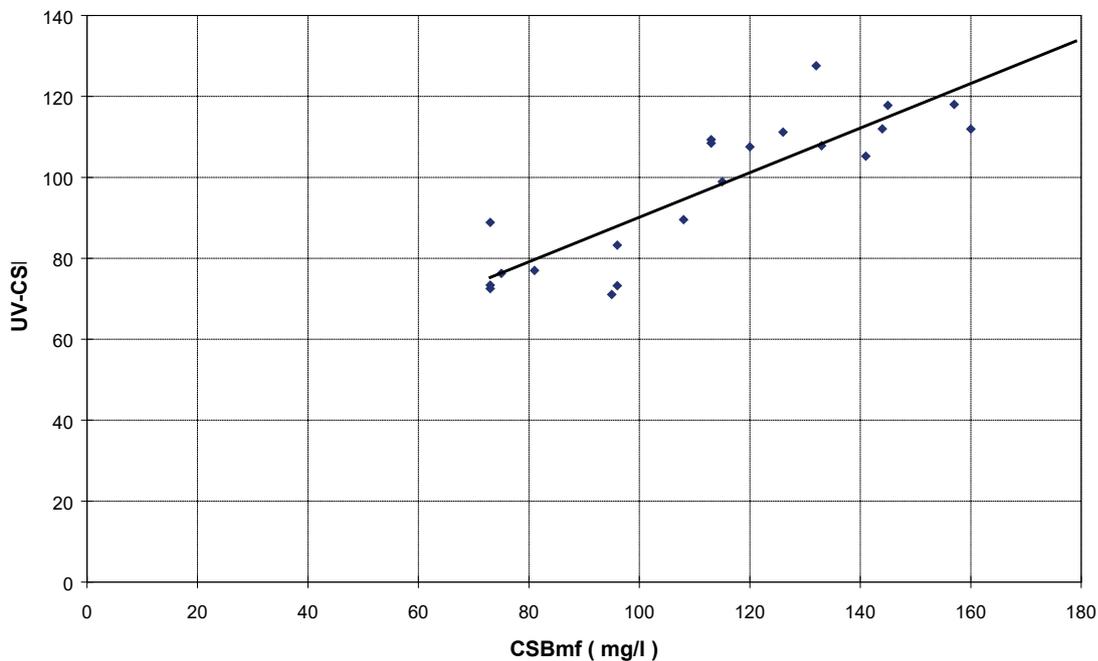


Abb. 12: UV-CSB in Relation zu CSB_{mf} im Ablauf Vorklärung

Die zugehörigen SAK-Werte wurden jedoch in der unfiltrierten und daher schwebstoffhaltigen Originalprobe gemessen. Dabei wurde festgestellt, daß die berechnete Ausgleichsgerade bei einem CSB von 0 mg/l einen SAK-Wert von ca. 40/m ergibt. Dieser Wert kann dahingehend interpretiert werden, daß der Schwebstoffanteil des in Frage kommenden Abwassers nach der Vorfällung bei ca. 40 mg/l liegen dürfte.

Ähnliche Untersuchungen wurden mit dem Ablauf der selben Versuchsanlage vorgenommen. Auch hier ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen membranfiltrierten Ablaufproben und dem zugehörigen SAK-Wert. In diesem Fall ging die Ausgleichsgerade jedoch durch den Ursprung d.h. bei 0 mg/l CSB in der membranfiltrierten Probe, wäre auch kein SAK-Wert gegeben. Da es sich bei den Ablaufproben der Versuchsanlage um den schwebstoffarmen Ablauf eines Biofilters handelt, war der Schwebstoffgehalt offensichtlich für eine Beeinträchtigung des SAK-Wertes zu gering.

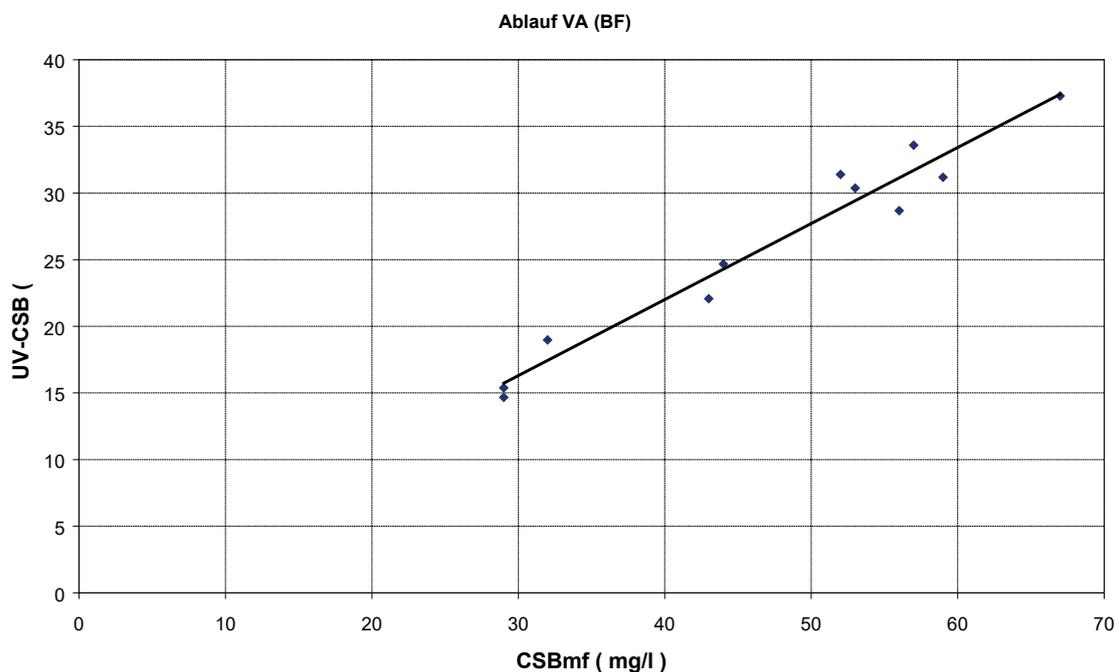


Abb. 13: UV-CSB in Relation zu CSB_{mf} im Ablauf der Versuchsanlage

Bei Ablaufwerten unter einem SAK-Wert von 20/m werden häufig relativ große Streuungen gegenüber den zugehörigen CSB-Werten gemessen. In Abbildung 14 sind SAK-Werte und zugehörige CSB-Bestimmungen vom Ablauf der Zwischenklärung und der Nachklärbecken einer zweistufigen Belebungsanlage (Pilotanlage auf der Haupt-Kläranlage Wien) dargestellt. Man erkennt deutlich die relativ große Streubreite der Messungen im Ablauf der Nachklärung. Solche Abweichungen sind jedoch vermutlich weniger auf die schlechte Korrelation zwischen CSB- und SAK-Wert zurückzuführen sondern viel mehr auf die große Streubreite der CSB-Messungen bei gering verschmutzten Abwasserproben.

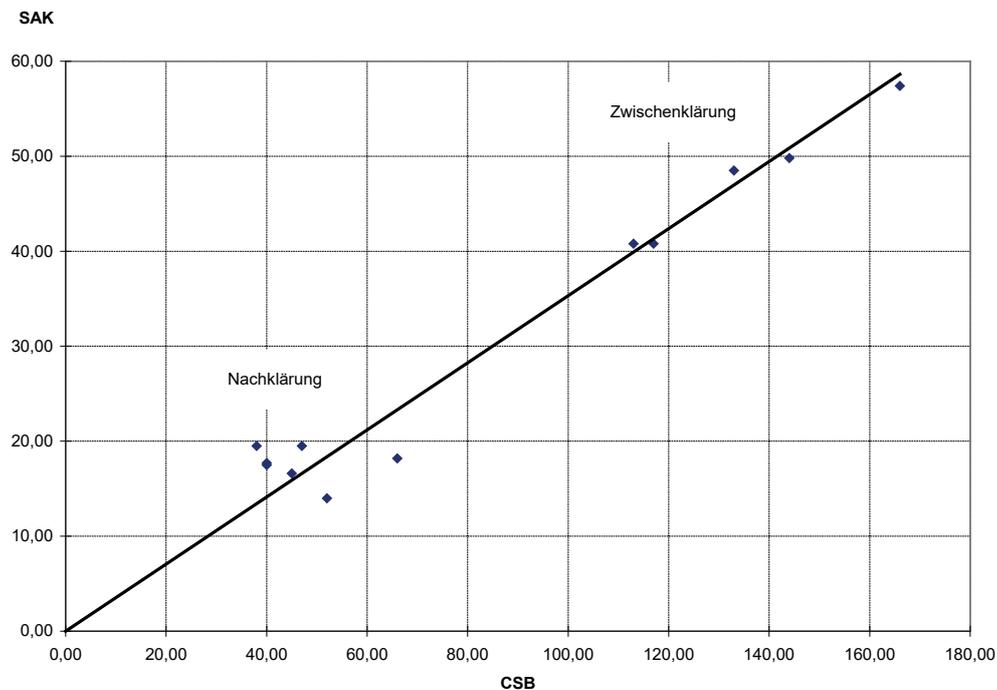


Abb. 14: Erhöhte Streuung bei niedrigen SAK-Werten

5.5 Nitrat

Der Einfluß erhöhter Nitratgehalte im Ablauf hat im Fall von nitrifizierenden Anlagen eine große Bedeutung. Aus diesem Grund wurde in Ablaufproben der Kläranlage Blumental stufenweise der Nitratgehalt aufgestockt. Im realistischen Bereich unterhalb von 40 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ ist die Erhöhung des SAK-Wertes nur gering. So wurde z.B. eine Ablaufprobe mit einem SAK von 20,7/m durch die Zugabe von 40 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ auf einen SAK-Wert von 22,2/m angehoben. Dieser durch das Nitrat vorgetäuschte SAK-Anstieg ist jedoch nur für wenige Praxisgegebenheiten relevant, da z.B. in Österreich ab einer Anlagengröße von 5000 EW die Anlagen mit Denitrifikation und daher niedrigen $\text{NO}_3\text{-N}$ -Werten im Ablauf betrieben werden müssen.

Danksagung

Die vorliegenden Untersuchungen wurden von der Europäischen Union durch das Programm *Life* gefördert. Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Projektthemas „Einführung der UV-Extinktionsmessung in die Siedlungswasserwirtschaft“ durchgeführt.

Literatur

- Baumann P., Schmitz S.: Erfassung der organischen Belastung im Abwasser durch Bestimmung der UV-Absorption, Entsorgungspraxis 1/2 (1994)
- Matsché N., Ruidler E.: UV-Absorption, ein aussagekräftiger Parameter zur Erfassung der Restverschmutzung von biologisch gereinigtem Abwasser, Wiener Mitteilungen Bd. 49 (1982)
- Christiadi-Mangkuseputro A., Matsché N., Stumwöhrer K.: Anwendungsmöglichkeiten von UV-Messungen zur Erfassung von Abwasserinhaltsstoffen, Wiener Mitteilungen Bd. 127 (1995)
- Matsché N., Stumwöhrer K.: CSB-Bestimmung durch UV-Absorption, gwf Abwasser Spezial 13 (1996)

Matsché N., Stumwöhler K.: UV Absorption as control-parameter for biological treatment plants, Water Science & Technology (1995)

Moser, D., Kreuzinger, N.: Summenparameter in der Abwassertechnik - eine kritische Betrachtung. Wiener Mitteilungen Band 127 (1995)

Nowack G., Ueberbach O.: Die kontinuierliche SAK - Messung - Aussagekraft, statistische Sicherheit und Anwendungen, Wiener Mitteilungen Bd. 127 (1995)

Verfasser:

Dipl.-Ing. Karl Stumwöhler

Tel.: 01 / 58801 – 22615

Email: kstumwoe@iwag.tuwien.ac.at

Prof. Dipl.-Ing. Dr. Norbert Matsché

Tel.: 01 / 58801 – 22620

Email: nmatsche@iwag.tuwien.ac.at

beide:

Institut für Wassergüte
und Abfallwirtschaft
Technische Universität Wien

Karlsplatz 13/226
A . 1040 Wien

