

---

# Materialien

---

Nr. 17

## Ausgewählte Untersuchungsergebnisse der halbtechnischen Versuchskläranlage

- Untersuchungen zur Stickstoffelimination
- Praxiserprobung von Online-Meßtechnik



Landesumweltamt  
Nordrhein-Westfalen

---

---

# Materialien

---

Nr. 17

Ausgewählte Untersuchungsergebnisse der halbtechnischen Versuchskläranlage

- Untersuchungen zur Stickstoffelimination
- Praxiserprobung von Online-Meßtechnik

---

Essen 1995

---

## **IMPRESSUM**

**Herausgegeben vom  
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen  
Wallneyer Str. 6 • 45133 Essen • Telefon (02 01) 79 95 - 0**

**ISSN: 0947 – 5206**

**Gedruckt auf 100 % Altpapier ohne Chlorbleiche**

## Vorwort

In der Wissenschaft und der Forschung werden ständig neue Verfahren und Technologien zur Abwasserbehandlung entwickelt. Bevor jedoch eine breite Anwendung im großtechnischen Maßstab erfolgen kann, ist es erforderlich, die Möglichkeiten und Grenzen dieser Verfahren praxisnah zu erproben. Im Land Nordrhein-Westfalen ist dies eine der Aufgaben des Landesumweltamtes, das zur Erfüllung dieser Aufgabe eine halbtechnische Versuchskläranlage (HTK) betreibt.

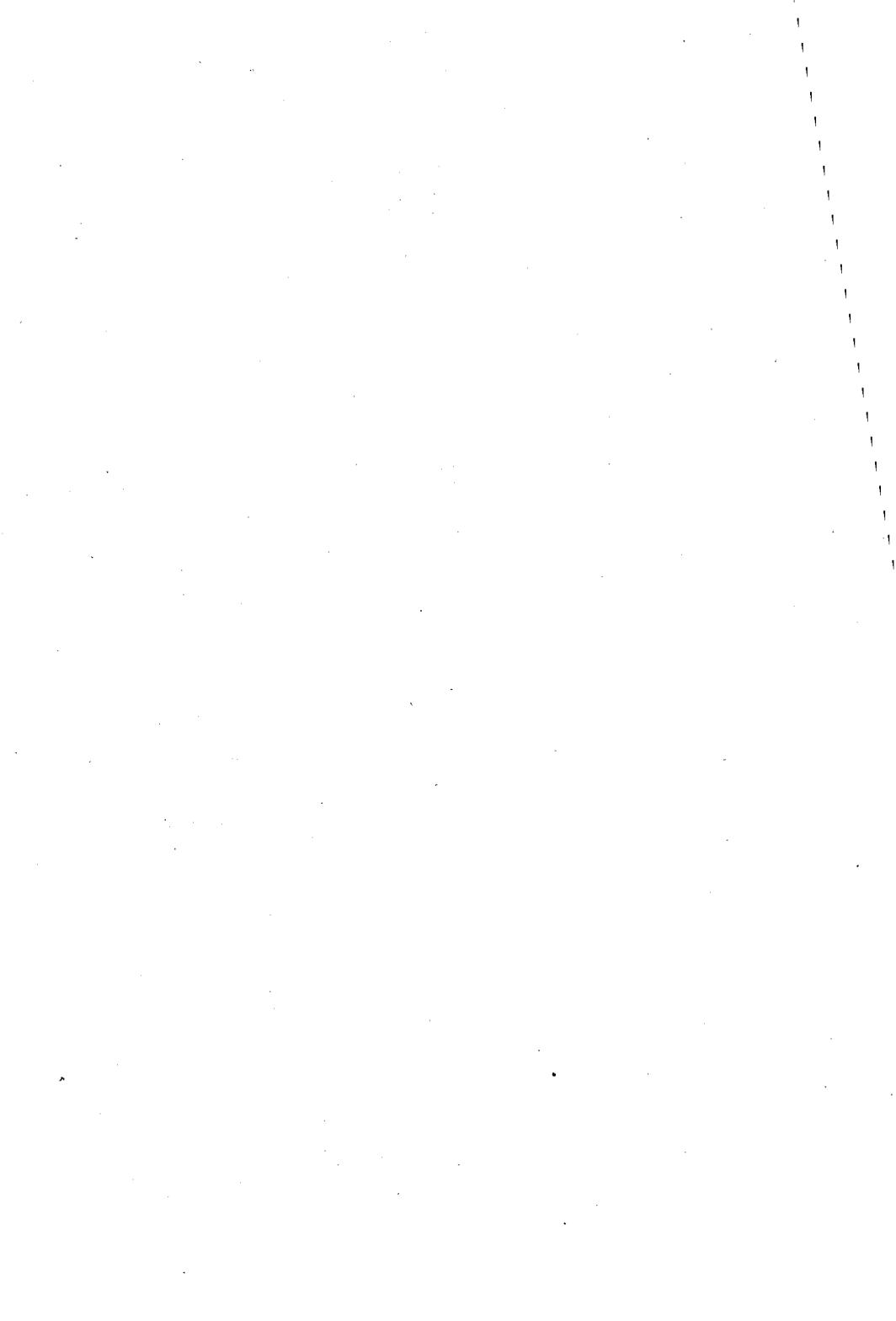
Die HTK wurde zunächst 1982 auf dem Gelände der Kläranlage Hochdahl des Bergisch-Rheinischen Wasserverbandes errichtet und von dort wegen des Umbaus der Kläranlage im Jahre 1986 zur Kläranlage Neuss-Süd umgesetzt. Auch die Kläranlage Neuss-Süd wird in naher Zukunft erheblich erweitert.

Mit dieser Schrift wird anhand einiger Beispiele gezeigt, welche Vorhaben durchgeführt und welche weiterführenden Kenntnisse für die Praxis zur Verfügung gestellt wurden. An dieser Stelle danke ich der Stadt Neuss für die vielfältige Unterstützung. Ich bin überzeugt davon, daß von der HTK weiterhin zahlreiche praktische Erkenntnisse zum Wohle des Gewässerschutzes ausgehen werden.

Essen, im September 1995



Dr.-Ing. Harald Imer  
Präsident des  
Landesumweltamtes NRW



# Inhalt

	Seite
Vorwort .....	3
1 Konzeption der HTK <i>Dr. Ing. H.-P. Buysch</i> .....	7
2 Aufbau der HTK <i>Dipl. Ing. A. Montazem</i> .....	9
3 Stickstoffelimination bei niedrigen Temperaturen <i>Dr. Ing. V. Mertsch, Dr. Ing. J. Tränkler, Dipl. Ing. D. Bruszies</i> .....	12
4 Optimierung der Stickstoffelimination bei einstufigen Abwasserreinigungsanlagen mit vorgeschalteter Denitrifikation durch Regelung des Sauerstoffeintrages in die Belebung unter Berücksichtigung der internen Rezirkulation <i>Dipl. Ing. A. Montazem, Dipl. Ing. A. Sack</i> .....	34
5 Probenaufbereitung für die online-Prozeßanalytik <i>Dipl. Ing. D. Bruszies, Dipl. Ing. A. Montazem</i> .....	43
6 Online N- und P-Analytik <i>Dipl. Ing. A. Montazem, Dipl. Ing. D. Bruszies</i> .....	57
7 TOC- und TNb-Online-Messungen kommunalen Abwassers bei besonderer Betrachtung der ungelösten Stoffe <i>Dipl. Ing. A. Montazem, Dipl. Ing. M. Löhr</i> .....	78
8 Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes kommunaler Abwässer mittels TOC-Online-Messung und UV-Sonde <i>Dipl. Ing. A. Montazem, Dipl. Ing. A. Bohnen</i> .....	94
Liste der bisher erschienenen LUA-Materialien .....	109



# 1 Konzeption der HTK

Dr. Ing. H.-P. Buysch

Für die Erprobung neuer Verfahren und Technologien eignen sich in erster Linie Versuchskläranlagen, die jedoch hinsichtlich der Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse in die Praxis Mindestgrößen haben müssen. Die meisten Versuchskläranlagen werden aus Kostengründen im labor- oder kleintechnischen Maßstab (Behältergröße zwischen 1 und 100 l) erstellt. Beim Landesumweltamt fiel die Entscheidung für den halbertechnischen Maßstab (Behälter zwischen 1 und 10 m<sup>3</sup>).

Die Errichtung der HTK auf einer Großkläranlage war erforderlich, um die Versuche unter realistischen Bedingungen mit Abwasser durchzuführen, wie es tatsächlich anfällt. Ein weiterer Grund für die Zusammenarbeit mit einer Großkläranlage besteht darin, daß nur in direktem Vergleich der Reinigungsergebnisse von Versuchs- und Großkläranlage die Übertragbarkeit der Ergebnisse abgesichert werden kann. Realitätsbezogene Versuchsbedingungen werden durch eine direkte Meßsignalübertragung von der Zulaufmengenmessung der Großkläranlage zur HTK erreicht. Die Zuflußschwankungen der Großkläranlage werden in der Versuchskläranlage „nachgefahren“. Die HTK ist als Versuchsanlage mit zwei voneinander getrennten Klärstraßen konzipiert. Nur so ist es möglich, in der einen Klärstraße die Versuchsparameter zu verändern, während die Einstellung in der zweiten Straße zu Vergleichszwecken unverändert bleibt. Dies ist eine weitere wesentliche Voraussetzung für die Übertragbarkeit von Versuchsergebnissen.

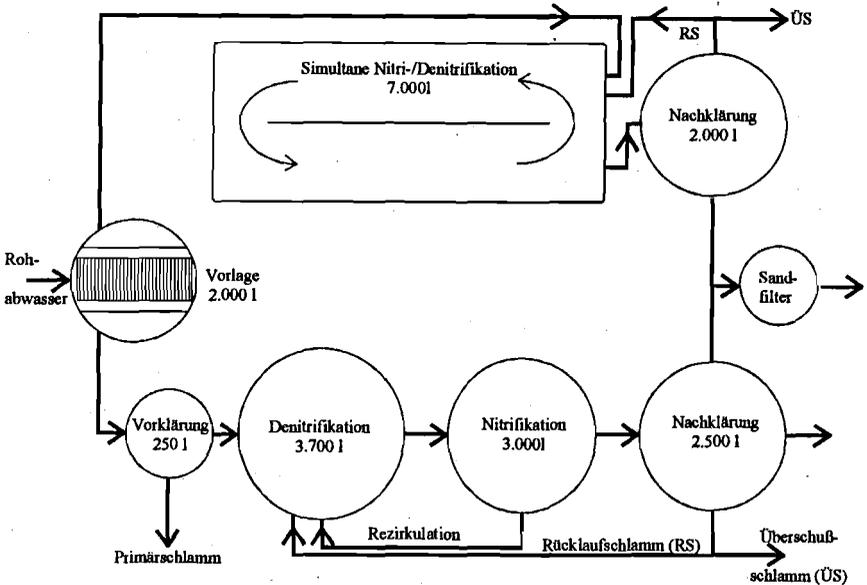
Die Erprobung eines neuen Verfahrens oder einer neuen Technologie erfolgt in der Regel als Diplomarbeit in Zusammenarbeit mit einer Hochschule des Landes. Die angehenden Ingenieure erhalten so die Gelegenheit, eine praxisnahe Untersuchung durchzuführen, die beim Eintritt ins Berufsleben Vorteile bringt. Auf der anderen Seite hat das Land NRW durch die Tätigkeit der Diplomanden den Vorteil, daß die Betriebs- bzw. Personalkosten für die HTK niedrig sind.

Die auf der HTK durchgeführten Untersuchungen erstrecken sich nicht nur auf neue Abwasserreinigungstechnologien, sondern auch auf neue Methoden zur Steuerung und Überwachung von Kläranlagen; sie sind für Kläranlagenbetreiber, Fachdienststellen und Wasserbehörden für Planungsüberlegungen und betriebliche Verbesserungen von erhebli-

cher Bedeutung. Die Erkenntnisse werden auch zur Weiterentwicklung von technischen Regeln genutzt. In einzelnen Anwendungsfällen konnten sogar Planungsfehler vermieden werden. Vorteilhaft für eine Kosten-Nutzen-Betrachtung der HTK ist ebenfalls, daß auf der Anlage vom Land finanzierte Forschungs- und Entwicklungsvorhaben durchgeführt werden. Die Kosten für zusätzliche neue Versuchsanlagen können eingespart werden.

## 2 Aufbau der HTK

Eine Übersicht über den Aufbau der HTK Ende 1993 bietet das Fließschema in Bild 1.



**Bild 1:** Fließschema der HTK Neuss-Süd (Stand: 10.1993)

Das der Versuchsanlage zufließende Rohabwasser wird der Kläranlage Neuss-Süd im Zulauf der Vorklärung entnommen. Es enthält auch Prozeßwässer (Zentrat aus der Schlammmentwässerung, Überschußschlamm, etc.) der Großanlage. Das Rohabwasser wird auf der Versuchsanlage zunächst über ein Bogensieb mit 1 mm Spaltweite geführt, wodurch eventuell noch enthaltene Grobstoffe entfernt werden, und gelangt anschließend in den 2 m<sup>3</sup> fassenden Vorlagebehälter. Dieser Vorlagebehälter dient lediglich dazu, das ankommende Rohabwasser auf die beiden Klärstraßen mittels regelbarer Pumpen zu verteilen und hat keine der Abwasserreinigung dienende Funktion.

Die Straße 1 besteht aus einem Umlaufgraben zur simultanen Nitrifikation/Denitrifikation. Der Umlaufgraben wird direkt mit dem Rohabwasser aus dem Vorlagebehälter beschickt, eine Vorklärung ist hier nicht installiert. Die Straße 2 ist als kon-

ventionelle einstufige Biologie mit vorgeschalteter Denitrifikation ausgelegt. Eine Besonderheit ist hierbei, daß die Denitrifikationsstufe mit  $3,7 \text{ m}^3$  Volumen größer ist als die Belebung mit  $3,0 \text{ m}^3$ . Dies ist bedingt durch das auf der Kläranlage Neuss-Süd vorliegende niedrige Kohlenstoff/Stickstoff Verhältnis, welches sich ungünstig auf die Denitrifikation auswirkt. Die Verwendung einer Vorklärung ist auf der Straße 2 wahlweise möglich.

Zur weitergehenden Abwasserreinigung wird auf der HTK derzeit ein kontinuierlich arbeitender, aufwärts durchströmter Sandfilter getestet (siehe Bild 2). Die Besonderheit dieses Filters ist, daß eine kontinuierliche Sandwäsche durchgeführt wird, so daß eine Rückspülung des Filters nicht erforderlich ist. Das gereinigte Abwasser wird zusammen mit den anfallenden Reststoffen zurück in den Zulauf der Kläranlage Neuss-Süd geleitet.

Die HTK verfügt über eine ganze Reihe von online-Analysatoren und Meßsonden, entweder als eigene Geräte oder als Leihgeräte, die meist kostenlos von Firmen zur Verfügung gestellt werden. Unter anderem können kontinuierlich gemessen werden:

- Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB<sub>5</sub>)
- Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)
- Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)
- Gesamter Kjeldal-Stickstoff (TKN)
- Ammonium-, Nitratstickstoff (NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N)
- Phosphat-Phosphor (PO<sub>4</sub>-P)
- Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt)
- Trübung

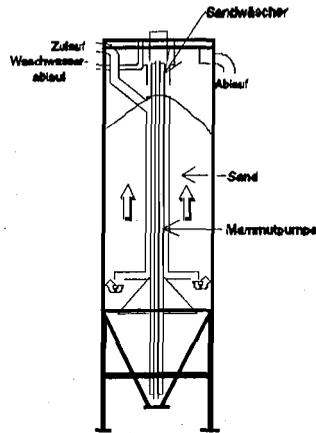


Bild 2: Sandfilter

Die anfallenden Daten werden in einer Anlage zur Datenverarbeitung gesammelt und ausgewertet. Eine automatische Regelung der HTK anhand der online-Daten gehört

zum Standard. Zusätzlich sind auf der HTK ein kleines Labor für Schnelltestanalysen, und eine Werkstatt für die Durchführung von kleineren Reparaturen vorhanden.

### 3 Stickstoffelimination bei niedrigen Temperaturen

Dr.-Ing. V. Mertsch, Dr.-Ing. J. Tränkler, Dipl.Ing. D. Bruszies

Vortrag anlässlich der Essener Tagung , Aachen 1993

#### Zusammenfassung

In den durchgeführten Versuchen konnte nachgewiesen werden, daß bei entsprechender Bemessung sowohl mit einstufiger als auch zweistufiger Verfahrensvariante bis zu Temperaturen von mindestens 5 °C über beliebig lange Zeiträume eine vollständige Nitrifikation und Denitrifikation aufrechterhalten werden kann. In einem zweiten Versuchsabschnitt erfolgte eine praktische Überprüfung des in NRW verwendeten Bemessungsprogrammes.

Der Vergleich macht deutlich, daß der Bemessungsansatz relativ hohe Sicherheitsreserven für die Nitrifikation aufweist. Demgegenüber konnten auf der Versuchsanlage die mit dem Bemessungsprogramm theoretisch ermittelten Denitrifikationsleistungen nicht dauerhaft erreicht werden. Im Versuchsbetrieb wurden bei einer weniger günstigen Abwasserzusammensetzung  $\text{NO}_3\text{-N}$  Ablaufkonzentrationen unter 10 mg/l nicht sicher eingehalten, obwohl eine ausreichende Bemessung vorlag. Der Bemessungsansatz für die Denitrifikation muß deshalb unter Berücksichtigung der derzeitigen Betriebspraxis nochmals einer kritischen Prüfung unterzogen werden.

Die Versuchsergebnisse werden bei der Weiterentwicklung des Bemessungsprogrammes verwertet. Das neue Bemessungsprogramm wird einen geänderten  $k_n$ -Wert aufweisen. Dies führt zu einer Reduzierung des Nitrifikationsvolumens von ca. 5 %. Die Bemessung der Denitrifikation wird in einem 2. Bemessungsschritt mit geänderten Percentilwerten erfolgen ( $\text{BSB}_5 = 50 \%$ ;  $\text{TKN} = 85 \%$ ).

Für den wasserrechtlichen Vollzug von Bedeutung ist, daß bei der heute im Regelfall durchgeführten Bemessung der Nitrifikation/Denitrifikation auf 10 °C auch bei kurz- und langfristig auftretenden Temperaturen von bis zu minimal 8 °C  $\text{NH}_4\text{-N}$  Ablaufkonzentrationen < 3 mg/l sicher eingehalten werden können. Auch bei leistungsschwachen Vorflutern kann deshalb diese Standardbemessung auf 10 °C erfolgen. Eine Bemessung

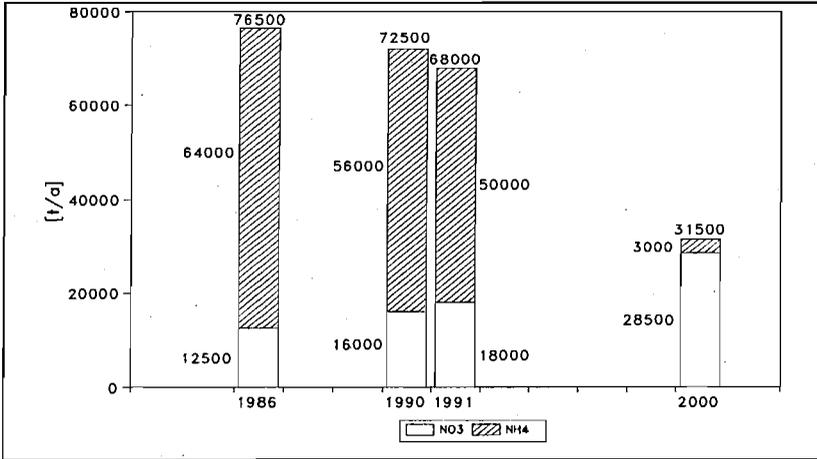
sungstemperatur von weniger als 10 °C sollte wegen des dann erforderlichen, sehr viel größeren Belebungsbeckenvolumens nur in Sonderfällen gefordert werden.

### 3.1 Einleitung

Die Ertüchtigung kommunaler Abwasserreinigungsanlagen für Stickstoffelimination stellt eine große technische und finanzielle Herausforderung dar. In NRW werden aufgrund gesetzlicher Mindestanforderungen gemäß § 7a WHG (s. Tabelle 1) bzw. weitergehender Anforderungen aufgrund von Immissionsbetrachtungen rund 650 Kläranlagen ausgebaut werden müssen. Die Kosten für den Ausbau werden nach vorsichtigen Schätzungen ca. 3 bis 5 Milliarden DM betragen. Dieser Ausbau wird eine erhebliche Reduzierung der Stickstoffemissionen bewirken. Erste Erfolge können bereits festgestellt werden (s. Bild 1). Neben dieser Erfolgskontrolle gebietet der große finanzielle Aufwand, der mit der flächendeckenden Einführung der technischen Innovation, der Nitrifikation/Denitrifikation, verbunden ist, auch eine ständige Kontrolle der eingesetzten Technologie, der zugehörigen Bemessung und der Betriebsweisen. Hierzu gehört auch die Prüfung, wie es mit der Effizienz biologischer Systeme bei niedrigen Temperaturen bestellt ist.

**Tabelle 1:** Öffentliche Abwasserbehandlungsanlagen in NRW

Größenklasse	Anzahl	gesetzliche Mindestanforderungen (§7a WHG)			
< 5000 E	≈ 500	Kohlenstoff- elimination	_____	_____	_____
< 20.000 E	270	"	Stickstoff- elimination	_____	_____
< 100.000 E	203	"	"	Phosphor- elimination	_____
> 100.000 E	64	"	"	"	(Filtration)



**Bild 1:** Entwicklung und Prognose der Stickstoffemission aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen in NRW

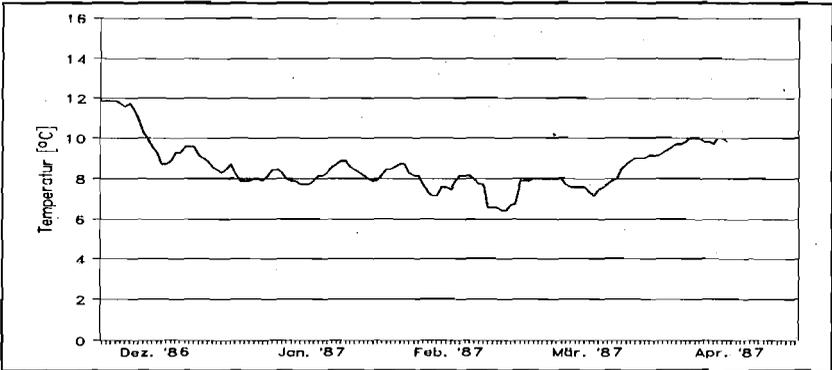
### 3.2 Veranlassung und Zielsetzung der Untersuchungen

Für die Stickstoffelimination aus Abwasser sind biologische Verfahrensweisen weit entwickelt, und es werden unter idealen Bedingungen hohe Wirkungsgrade erreicht. Entscheidende äußere Randbedingungen für die Effizienz der biologischen Stickstoffelimination ist neben der Zusammensetzung des Rohabwassers und dessen Schwankungen insbesondere die Abwassertemperatur. Nitrifikations- und Denitrifikationsprozesse laufen bei niedrigen Temperaturen sehr viel langsamer ab. Verantwortlich hierfür ist die Temperaturabhängigkeit des Wachstums nitrifizierender wie denitrifizierender Bakterien, die vorzugsweise im mesophilen Temperaturbereich leben und ihr Temperaturoptimum bei 25 - 35 °C aufweisen [1]. Bei den im Bereich der Abwasserbehandlung üblichen Temperaturen von 10 - 20 °C werden nur etwa 20 - 40 % der maximal möglichen Nitrifikationsleistung bei 30 °C genutzt. Ähnliches gilt für die Denitrifikationsraten.

Bei der Bemessung von Abwasserbehandlungsanlagen wird der Reaktionskinetik der Nitrifikanten dahingehend Rechnung getragen, daß die mittlere Verweilzeit der nitrifizierenden Bakterien, das sogenannte aerobe Schlammalter, ein Mehrfaches ihrer Generationszeit beträgt. Grundlagen für die Ableitung allgemeiner Bemessungsansätze (A 131 [3], NRW-Bemessungsprogramm "EPOS" (Algorithmus der Hochschularbeitsgruppe

[4]) bilden dabei die in Laborversuchen ermittelten Temperaturabhängigkeiten des Nitrifikantenwachstums, der Absterberate der Nitrifikanten und der enzymkinetischen Stickstoffoxidation. Für die Reduktion des Nitrats wird der Bemessungsansatz in gleicher Weise abgeleitet.

Die Bemessungstemperatur wird heute im Regelfall auf 10 °C festgelegt, obwohl die Abwassertemperaturen im Winter häufig niedriger sind (siehe Bild 2) [5].



**Bild 2:** Ganglinie der Abwassertemperaturen der Kläranlage Neuss-Süd (100.000 E) im Winterquartal '86/'87

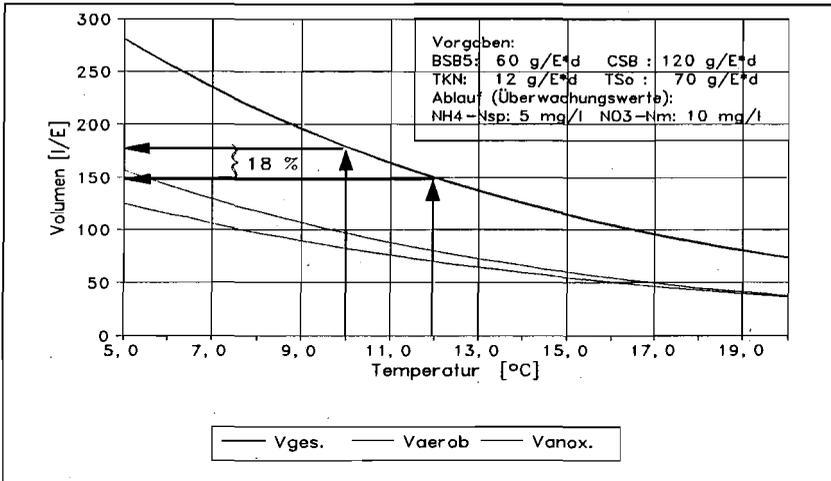
Die Bemessungstemperatur von 10 °C bietet nach allgemeiner Lehrmeinung gleichwohl nicht die Gewähr, daß die Stickstoffelimination immer bei dieser Temperatur stattfindet. Vielmehr wird die Bemessungstemperatur von 10 °C gewählt, damit bei einer Temperatur von 12 °C eine stabile Nitrifikation (und Denitrifikation) gewährleistet ist (s. Bild 3).

### ATV - A131

**"Damit nach Kälteperioden, beim Temperaturanstieg auf 12 °C im Ablauf des Belebungsbeckens, bereits eine stabile Nitrifikation gewährleistet ist, ist es erforderlich, die Bemessungstemperatur auf 10 °C festzulegen."**

**Bild 3:** Bemessung nach ATV - A131

In analoger Weise wird auch verfahren, wenn aufgrund weitergehender Anforderung eine Stickstoffelimination bei niedrigeren Abwassertemperaturen gefordert wird. Dieser "Sicherheitszuschlag von 2 °C" führt, wie die folgende Abbildung zeigt, zu einer deutlichen Vergrößerung des notwendigen Beckenvolumens und damit verbunden auch zu erheblichen zusätzlichen Bau- und Betriebskosten.



**Bild 4:** Belebungsbeckenvolumina in Abhängigkeit von der Bemessungstemperatur

Da im Temperaturbereich zwischen 5 °C und 10 °C nur wenige Betriebsergebnisse vorliegen und insbesondere beim temperaturabhängigen Bemessungsansatz für die Denitrifikation große Unsicherheiten bestehen, ist die aufgrund von Immissionsbetrachtungen im Einzelfall notwendige Vorgabe niedrigerer Bemessungstemperaturen grundsätzlich mit großen Unsicherheiten verbunden. In den im folgenden vorgestellten Untersuchungen sollten deshalb folgende Fragen beantwortet werden:

- Ist im Temperaturbereich zwischen 5 und 12 °C eine prozessstabile Nitrifikation und Denitrifikation möglich ?
- Kann mit dem heute genutzten Bemessungsansatz eine Dimensionierung von Belebungsanlagen erfolgen, die die Temperaturabhängigkeit biologischer Prozesse berücksichtigt ?

- Ist es notwendig, grundsätzlich den Hystereseeffekt zu berücksichtigen, d.h. die Bemessungstemperatur niedriger festzulegen als es die Vorgaben im wasserrechtlichen Bereich erlauben ?

### 3.3 Versuchsdurchführung

#### 3.3.1 Allgemeines

Seit 1990 werden auf der halbtechnischen Versuchsanlage des damaligen Landesamtes für Wasser und Abfall NRW von der RWTH-Aachen mit Förderung der Oswald-Schulze-Stiftung und des Landes NRW Versuche zur Stickstoffelimination bei niedrigen Abwassertemperaturen durchgeführt. Basis der nachfolgend dargestellten Untersuchungsergebnisse sind die ersten drei in Bild 5 aufgeführten Forschungsprojekte. Die Ergebnisse werden genutzt für die Weiterentwicklung des in NRW eingesetzten Kläranlagenbemessungsprogrammes "EPOS".

#### **Stickstoffelimination bei niedrigen Temperaturen**

##### Basis der Untersuchungsergebnisse

- Untersuchung über die Leistungsfähigkeit der Stickstoffelimination bei niedrigen Temperaturen.  
FE-Vorhaben der RWTH-Aachen, 1990 - 1993 (Oswald-Schulze-Stiftung)
- Praktische Überprüfung des in NRW gültigen Bemessungsansatzes zur Dimensionierung der Nitrifikation und Denitrifikation.  
FE-Vorhaben der RWTH-Aachen, 1992 (NRW)
- Gewinnung von Daten zur Bemessung der Belebungsstufe der Kläranlage Neuss-Süd.  
Gutachten der RWTH-Aachen, 1991 (Stadt Neuss)
- Weiterentwicklung und Betreuung des Kläranlagenbemessungsprogrammes "EPOS" in Zusammenarbeit mit dem LWA/RWTH-Ausschuß  
FE-Vorhaben der RWTH-Aachen, 1992/1993 (NRW)

**Bild 5:** Basis der Untersuchungsergebnisse

### 3.3.2 Aufbau der Versuchsanlage

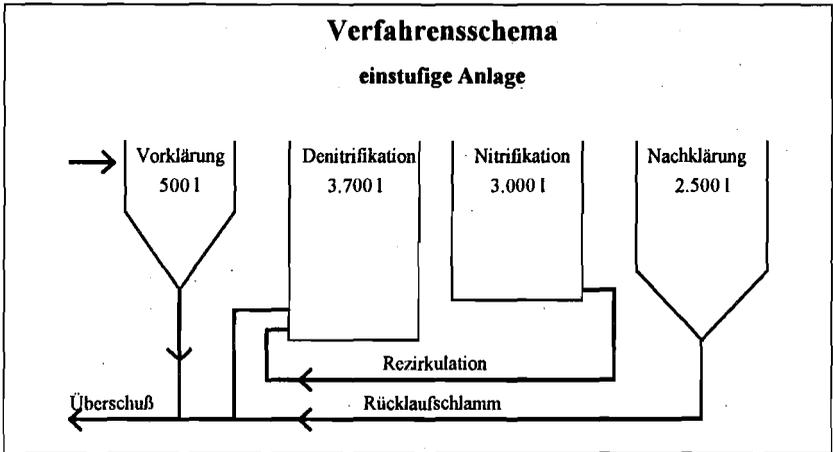
Die halbtechnische Versuchsanlage (HTK) des Landesumweltamtes NRW besteht aus zwei getrennten Straßen zur biologischen Abwasserreinigung. Die hier beschriebenen Versuche wurden mit der Straße 2, einer einstufigen biologischen Abwasserreinigungsanlage, durchgeführt. Da die hier dargestellten Untersuchungen im niederen Temperaturspektrum durchgeführt wurden, wurden sowohl die Denitrifikation als auch die Nitrifikation mittels eines Kühlaggregates gekühlt.

Die HTK steht auf der Kläranlage Neuss-Süd und wird mit Rohabwasser beschickt, welches für diese Versuche vor der Vorklärung der Großanlage entnommen wurde. Dieses Rohabwasser hat bis dorthin schon einen Teil der mechanischen Reinigungsstufe mit Rechen, Sand- und Fettfang durchlaufen.

Die Prozeßwässer der Großanlage, Überschußschlamm aus der biologischen Stufe und Zentrat aus der Schlammentwässerung werden nach dem Fettfang dem Abwasserstrom zugeführt. Somit enthält der Zulauf der Versuchsanlage auch Anteile der oben aufgeführten Prozeßwässer.

Die Straße 2 der HTK wurde als einstufige Biologie mit Vorklärung betrieben, welche etwa 500 l faßt. Beschickt wird die einstufige Anlage mittels einer regelbaren Exzenter-schneckenpumpe.

Der Zulauf erfolgt in die vorgeschaltete Denitrifikationsstufe mit einem Fassungsvermögen von  $3,7 \text{ m}^3$ . Die Nitrifikationsstufe hat ein Volumen von  $3,0 \text{ m}^3$ . In beiden Becken sind Rührwerke installiert, um die Sedimentation des Schlammes zu verhindern. Als Nachklärung ( $2,5 \text{ m}^3$ ) wird ein vertikal durchströmtes Rundbecken mit Trichterboden verwendet.



**Bild 6:** Verfahrensschema der einstufigen Versuchsanlage (Volumina variabel)

### 3.3.3 Installierte Online-Meßgeräte

Auf der Versuchsanlage waren folgende Geräte zur Online-Messung verschiedener wichtiger Prozeßparameter installiert:

- |                           |   |
|---------------------------|---|
| <u>Zulauf</u>             | - BSB <sub>5</sub> -Meßgerät<br>- NH <sub>4</sub> -N Meßgerät<br>- Induktive Durchflußmessung (IDM)<br>- pH-Messung<br>- Temperatur-Messung<br>- Leitfähigkeits-Messung |
| <u>Denitrifikation</u>    | - Sauerstoff-Messung<br>- Trockensubstanzgehalt-Messung<br>- Temperatur-Messung   |
| <u>Nitrifikation</u>      | - Sauerstoff-Messung<br>- Trockensubstanzgehalt-Messung<br>- IDM zur Ermittlung der Rücklaufschlammmenge<br>- IDM zur Erfassung der internen Rezirkulation              |
| <u>Ablauf Nachklärung</u> | - pH-Messung<br>- NH <sub>4</sub> -N- Messung   |

- NO<sub>3</sub>-N-Messung
- PO<sub>4</sub>-P-Messung

Die Beschickung des BSB<sub>5</sub>-Meßgerätes im Zulauf erfolgte mittels einer Tauchpumpe direkt aus dem Vorlagebehälter (etwa 4m<sup>3</sup>/h). Aus diesem Abwasserstrom wird durch ein Sieb der Probenstrom für das Meßgerät entnommen. Die in den Abläufen installierten Autoanalyser werden aus Ultrafiltrationseinheiten beschickt.

Die Meßwerte der Online-Meßgeräte waren ausreichend genau, um eine ständige Überwachung und Steuerung der Versuchsanlage zu gewährleisten. Alle installierten Sonden, Durchflußmeßgeräte und Autoanalyser waren hinsichtlich Handhabung und Betriebssicherheit unproblematisch.

### 3.3.4 Steuerung der Versuchsanlage

Die Daten aller oben aufgeführten Meßgeräte werden in der Meßwarte zentral durch ein Datenerfassungsgerät aufgenommen, als Stundenmittelwerte gespeichert und auf einem Drucker protokolliert.

Parallel dazu werden die anfallenden Daten ebenfalls von einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) erfaßt. Mittels dieser Steuereinheit ist es möglich alle anfallenden Meßsignale, soweit zweckmäßig, zu Steuerung der Versuchsanlage heranzuziehen. Während der hier behandelten Versuche wurden folgende Funktionen auf der HTK automatisch gesteuert:

- Überschußschlammabfuhr aus allen Belebungsbecken mittels der dort installierten Trübungs-/Feststoffsonden
- Überwachung der Funktion und der Fördermengen aller installierten Pumpen
- Steuerung der Rührer und des Räumers der Nachklärung.

Der Sauerstoffgehalt in allen aeroben Becken wurde nicht automatisch geregelt. Die Belüftung dieser Becken wurde statt dessen so eingestellt, daß Sauerstoff immer im Überfluß vorhanden war.

### 3.3.5 Bemessung der Versuchsanlage

Die Bemessung der Versuchsanlage wurde anhand des Bemessungsansatzes der Hochschulgruppe (HSG) mit Hilfe des Bemessungsprogrammes EPOS durchgeführt. Die Vorgaben können der Tabelle 3 entnommen werden. Um konkrete Eingangsgrößen zu erhalten, wurden die Analysen des Zulaufes der Versuchsanlage von September '88 bis September '91 gesammelt und insgesamt 360 Analysenwerte statistisch ausgewertet.

Das der Kläranlage Neuss-Süd zulaufende Abwasser ist überwiegend kommunalen Ursprungs mit einem Industrieanteil von etwa 30 Prozent. Angeschlossen ist eine Tankwagenreinigung, eine Brauerei und mehrere Betriebe der lebensmittelverarbeitenden Industrie. Daneben fallen relativ große Mengen von Abwässern aus der Landwirtschaft an, welche eventuell die Ursache für die verhältnismäßig hohe Stickstoffzulaufkonzentration sein könnten. Außergewöhnliche und teilweise stoßartige Belastungen resultieren aus der Behandlung von Abwässern einer Sauerkrautfabrik sowie von Fäkalschlamm und Deponiesickerwasser. Auf der Kläranlage werden wochentäglich etwa 60 bis 80 m<sup>3</sup> Deponiesickerwasser mittels Tankfahrzeugen von einer Hausmülldeponie angeliefert. Das Sickerwasser wird hier in Tanks gelagert und dem Abwasserstrom kontinuierlich zugegeben. Die Deponiesickerwassermitbehandlung hat, wie vorhergehende Versuche zeigten, keinen entscheidenden Einfluß auf die Abwasserzusammensetzung [5].

Während der Sauerkrautsaison werden Abwässer der Sauerkrautfabrik ebenfalls mittels Tankwagen angeliefert. Diese werden jedoch nicht dem Abwasserstrom zugegeben sondern direkt in die Faulbehälter eingebracht. Dies führt zu einer saisonal bedingten höheren Belastung der Prozeßwässer und somit auch zu einer Erhöhung der Zulaufbelastung der biologischen Stufe.

Die auf der Kläranlage anfallenden Prozeßwässer (Abwässer der Schlammbehandlung und der Schlammentrifugen) werden vor der Vorklärung dem Abwasserstrom zugeführt und gehen somit in den Zulauf der Versuchsanlage.

Um den Einfluß der Prozeßwässer auf die Zusammensetzung des Zulaufes der Versuchsanlage festzustellen, wurden jeweils etwa 90 Analysenergebnisse aus Proben vom Ablauf

Sandfang und etwa 240 Proben aus dem Zulauf Vorklä rung statistisch ausgewertet. Die Ergebnisse hieraus sind in der Tabelle 2 zusammenfassend für das 85%-Percentil aufgeführt.

**Tabelle 2:** Konzentrationen der wichtigsten Zulaufparameter mit und ohne Prozeßabwasser in mg/l für das 85%-Percentil

Parameter	BSB <sub>5</sub> mg/l	CSB mg/l	N <sub>ges.</sub> mg/l
mit Prozeßabw.	250	640	80
ohne Prozeßabw.	270	670	70

Bei der Auswertung dieser Daten fällt auf, daß die Proben mit Prozeßwässern grundsätzlich niedrigere Konzentrationen von BSB<sub>5</sub> und CSB aufweisen als die Proben ohne Prozeßwässer. Lediglich für den N<sub>ges.</sub> Gehalt ergibt sich für die prozeßwasserhaltigen Proben ein höherer Wert als für die Proben ohne Prozeßwassereinfluß. Dies hat jedoch zur Folge, daß durch die Zugabe der Prozeßwässer das ohnehin schon recht niedrige C/N Verhältnis im Zulauf der Biologie noch weiter abgesenkt wird.

**Tabelle 3: Vorgaben für die Bemessung der Versuchsanlage nach EPOS**

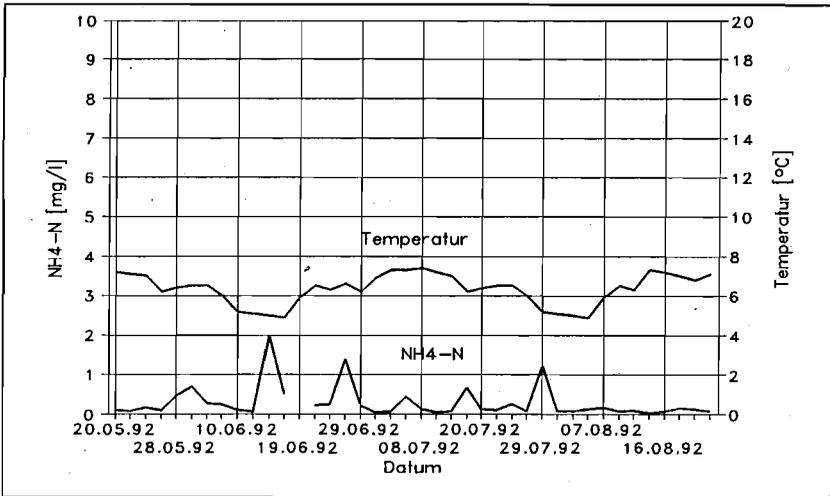
<b>Vorgaben für die Bemessung der Versuchsanlage mit EPOS</b>					
<b>Schmutzwasseranfall:</b>					
Qt: 240 [l/E*d]    Qm: 240 [l/E*d]					
<b>Zulauf (85%-Perzentile):</b>					
BSB <sub>5</sub> : 250 [mg/l]    TKN: 80 [mg/l]    P <sub>ges.</sub> : 12,0 [mg/l]    TSo: 150 [mg/l]					
<b>Ablauf VK:</b>					
BSB <sub>5</sub> : 200 [mg/l]    TKN: 68 [mg/l]    P <sub>ges.</sub> : 8,0 [mg/l]					
TSo/So: 0,3 [mgTS/mgO <sub>2</sub> ]					
<b>Ablaufvorgabe:</b>					
NH <sub>4</sub> -N <sub>sp</sub> : 5,0 [mg/l]    NO <sub>3</sub> -N <sub>m</sub> : 10,0 [mg/l]    ⇒    N-Elimination: ≥ 85 %					
<b>Schwankungsfaktor (S):</b> 1,5					
<b>Sicherheitsfaktor (F):</b> 1,25					
<b>Versuchsreihe</b>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Bemessungstemperatur	°C	15,0	11,0	10,0	8,0
TS	g/l	2,6	3,4	3,8	4,1
<b>Ergebnisse</b>					
V <sub>nitri.</sub>	l/E	62,3	69,6	68,4	76,6
V <sub>deni.</sub>	l/E	89,6	93,6	90,8	96,6
V <sub>ges.</sub>	l/E	151,9	163,4	159,2	175,2
t <sub>TS(aerob)</sub>	d	6,1	9,1	10,1	12,3
t <sub>TS(anaerob)</sub>	d	8,8	13,3	13,4	15,9
B <sub>TS</sub>	kg/kg*d	0,122	0,066	0,079	0,067

### 3.4 Ergebnisse und Diskussion

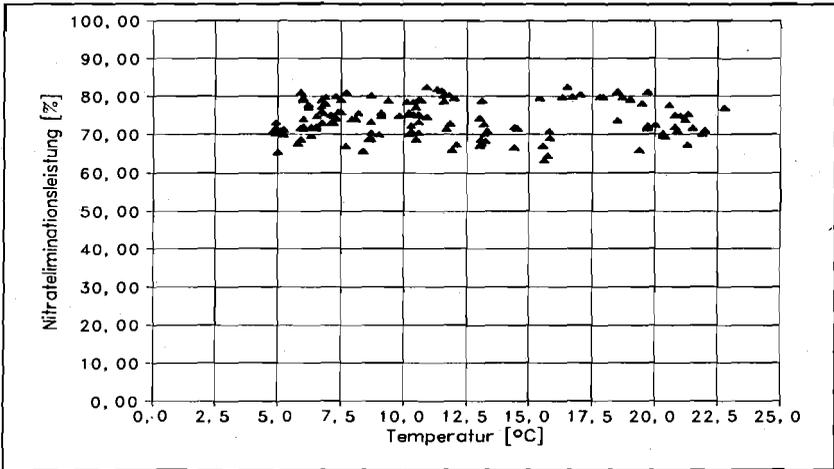
#### 3.4.1 Nitrifikation und Denitrifikation bei niedrigen Temperaturen

In diesem Versuchsabschnitt (Bemessung siehe Versuchsreihe 4) sollte geprüft werden, ob bei sehr niedrigen Abwassertemperaturen eine stabile Nitrifikation und Denitrifikation

aufrecht erhalten werden kann. Über den gesamten Versuchsabschnitt wurde eine etwa gleichbleibende Abwassertemperatur von 5 - 6 °C angestrebt. Der gesamte Zeitraum, in dem die Belebungsanlage mit diesen niedrigen Temperaturen betrieben wurde, betrug 3 Monate. Geringe Temperaturschwankungen sind auf technische Probleme mit dem Kühlaggregat zurückzuführen. In den durchgeführten Versuchen konnte durchgängig eine vollständige Nitrifikation mit Ammoniumablaufwerten von weniger als 2 mg/l erzielt werden (s. Bild 7). Diese Ablaufergebnisse setzen allerdings eine sehr großzügige Dimensionierung voraus (s. Tabelle 3) und erfordern zudem einen hohen Energieaufwand für die Belüftung [6].



**Bild 7:** Ganglinie der Belebungstemperatur und NH<sub>4</sub>-N Ablaufkonzentration



**Bild 8:** Nitratelimination in Abhängigkeit von der Temperatur

Auch die Denitrifikation erwies sich als prozeßstabil. In Bild 8 wird die Nitratelimination in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. In diesem Bild sind die Ergebnisse anderer Versuchsreihen mit eingeflossen. Es wird deutlich, daß sich im gesamten Temperaturspektrum zwischen 5 °C und 25 °C die Nitratelimination zwischen 70 % und 80 % bewegte. Bei den hohen Zulaufkonzentrationen führt die zu Ablaufkonzentrationen von 10 - 20 mg/l. Es zeigte sich in den Versuchen, daß die Prozeßstabilität der Denitrifikation weniger von der Temperatur abhängig war (bei ausreichender Dimensionierung) als von anderen betrieblichen Aspekten, wie teilweise einem unerwünschten Sauerstoffeintrag in die Denitrifikationszone durch die hohe erforderliche Rezirkulation.

### 3.4.2 Überprüfung des Bemessungsprogramms EPOS

Die Überprüfung des Bemessungsprogramms EPOS erfolgte in vier Versuchsschritten. Hierbei wurde die Bemessungstemperatur auf 8 °C, 10 °C, 11 °C und 15 °C festgelegt. Es wurde überprüft, ob bei dieser Temperatur Nitrifikations- und Denitrifikationsprozesse wie prognostiziert stattfinden [4].

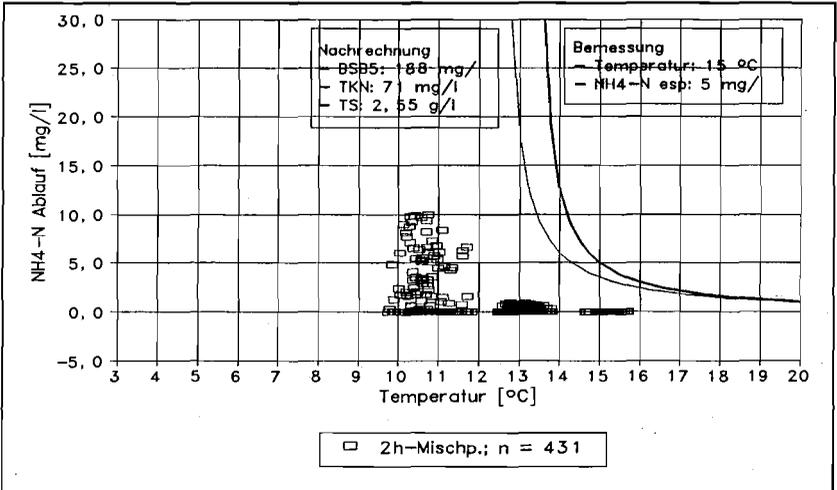
Für alle Versuchsabschnitte wurden anhand der Eingangswerte (s. Tabelle 3) die spezifischen Volumina der Nitrifikations- und Denitrifikationsstufe in 1/E ermittelt und als Vorgabe in die Berechnung übernommen. Anschließend wurde eine Variation der Abwasser-

temperatur im Bereich zwischen 20 und 5 °C in 0,5 °C Schritten vorgenommen. Die daraus erhaltenen Ablaufkonzentrationen der Stickstoffparameter Ammonium und Nitrat wurden anschließend als Kurven in Abhängigkeit von der Abwassertemperatur in den nachfolgenden Bildern 9 bis 11 aufgetragen (dicke Linie).

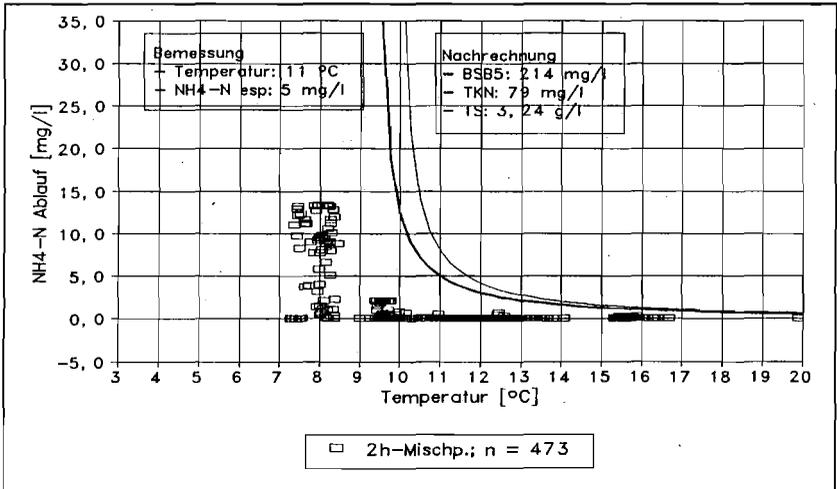
Die Berechnungen des Bemessungsansatzes ergeben einen sehr steilen Anstieg der Ammoniumablaufkonzentrationen bei Unterschreitung eines jeweils anlagenspezifischen Temperaturgradienten. D.h. die Nitrifikationsleistung fällt nach Unterschreitung dieses Temperaturgradienten spontan ab und bricht bei Unterschreitungen von mehr als 1 °C fast vollständig zusammen.

Die Meßergebnisse bestätigen diesen Kurvenverlauf. Die Messungen zeigen auch, daß das Bemessungsprogramm Sicherheiten aufweist. Der Anstieg der Ammoniumkonzentrationen erfolgt deutlich unterhalb der jeweils vom Bemessungsprogramm prognostizierten kritischen Temperatur.

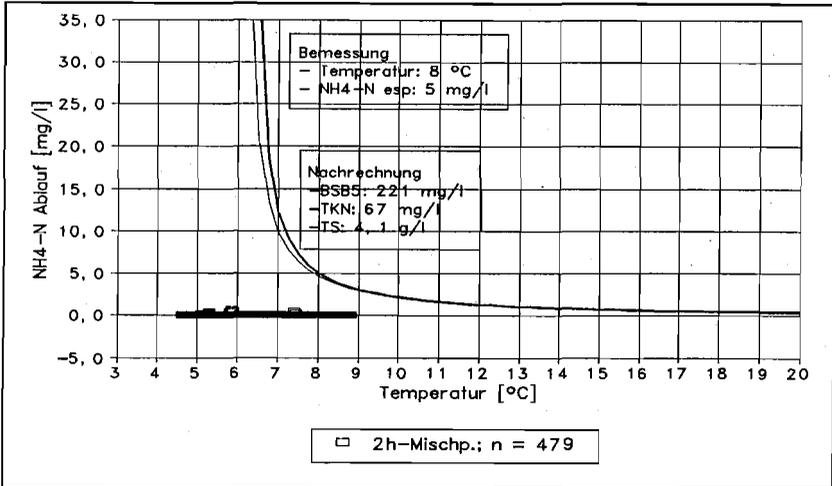
Um zu überprüfen, inwieweit Veränderungen der Abwasserbeschaffenheit für diese Abweichungen verantwortlich sind, wurde jeweils nach Ende der Versuchsabschnitte eine Nachrechnung mit der während dieses Abschnittes vorliegenden Abwasserzusammensetzung (Zulaufkonzentrationen, Fracht, Schwankungen) durchgeführt. Da sich hierbei naturgemäß Differenzen zu den Annahmen für die ursprüngliche Bemessung ergaben, ändert sich der Kurvenverlauf gegenüber den "Bemessungskurven". Ferner wurde im Laufe der Versuchsdurchführung festgestellt, daß die TSo-Konzentration im Zulauf statt den angenommenen 150 mg/l mit 250 mg/l weit höher lag. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind ebenfalls in den Bildern 9 bis 11 dargestellt (dünne Linie). Es zeigt sich, daß das Bemessungsprogramm tatsächlich die bereits beschriebenen Sicherheitsreserven aufweist. Wird das Erreichen des vorgegebenen Grenzwertes von 5 mg/l Ammonium im Ablauf betrachtet, so ergibt sich eine Temperaturdifferenz von 2,0 - 2,5 °C. Hierbei fällt auf, daß sich diese Differenz mit sinkender Bemessungstemperatur tendenziell vergrößert, d.h. die Sicherheiten der Bemessung vergrößern sich mit abnehmender Temperatur.



**Bild 9:** Vergleich der praktisch erreichten Ammoniumablaufkonzentrationen mit den Ergebnissen der Berechnung des Bemessungsprogrammes EPOS



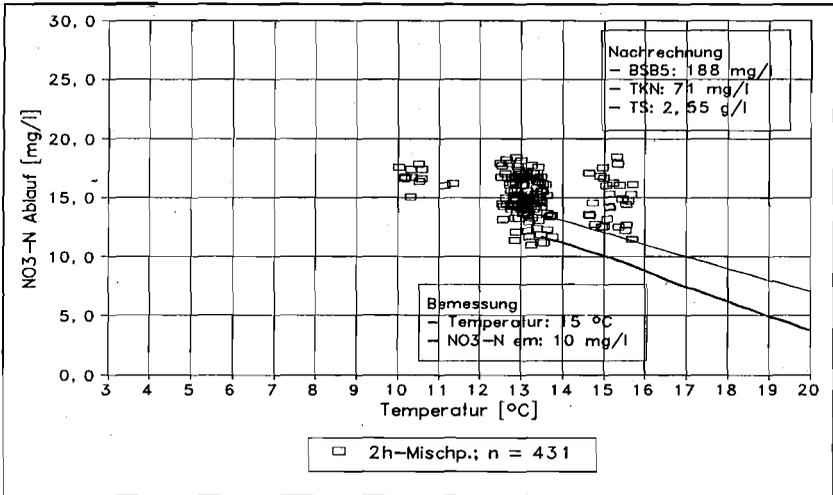
**Bild 10:** Vergleich der praktisch erreichten Ammoniumablaufkonzentrationen mit den Ergebnissen der Berechnung des Bemessungsprogrammes EPOS



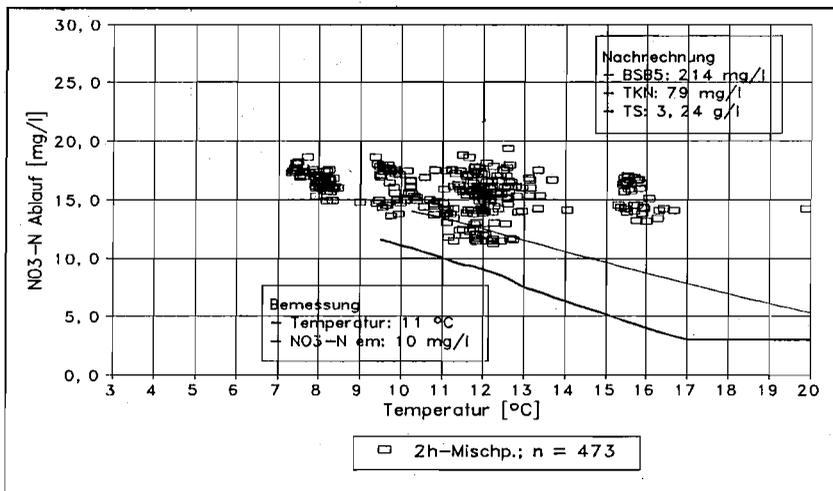
**Bild 11:** Vergleich der praktisch erreichten Ammoniumablaufkonzentrationen mit den Ergebnissen der Berechnung des Bemessungsprogrammes EPOS

Die für die Nitrifikation durchgeführten Vergleichsrechnungen wurden in gleicher Art und Weise für die Denitrifikation vorgenommen. Auch hierbei sind für jede Versuchsreihe die Daten aus der online-Messung als 2h-Mischprobe den von EPOS errechneten Verläufen der NO<sub>3</sub>-N Ablaufkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur gegenübergestellt, wobei ebenfalls zwischen der Dimensionierung (dicke Linie) und der Nachdimensionierung unter Berücksichtigung der tatsächlichen Abwasserhältnisse der einzelnen Versuchsabschnitte (dünne Linie) unterschieden wurde. Aus den Bildern 12 - 14 wird deutlich, daß teilweise wesentlich höhere Ablaufkonzentrationen im Versuch auftraten, als dies nach den Ergebnissen des Bemessungsprogrammes zu erwarten gewesen wäre. Die Differenzen in den gemessenen Nitratlaufkonzentrationen der einzelnen Versuchsreihen resultieren hierbei im wesentlichen aus den normalen Schwankungen der Zulaufmengen. Offensichtlich beschreibt das Bemessungsprogramm die Denitrifikationsprozesse zu optimistisch. Eine Überprüfung aller Meßwerte zeigte, daß dies unter anderem auf die Vorgabe eines zu optimistischen C/N-Verhältnisses zurückzuführen ist. Dies resultiert daraus, daß bei der Bemessung die Zulaufkonzentrationen nicht praxisgerecht berücksichtigt werden. Die Verwendung des 85 % Percentils sowohl für Stickstoff als auch für Kohlenstoff (BSB<sub>5</sub>) vernachlässigt den relativ häufig auftretenden, für die Denitrifikation ungünstigen Fall des Zusammentreffens hoher Stickstoffkonzentrationen und verhältnismäßig niedriger BSB<sub>5</sub>-Konzentrationen. Aus diesem Grund wurde eine zweite

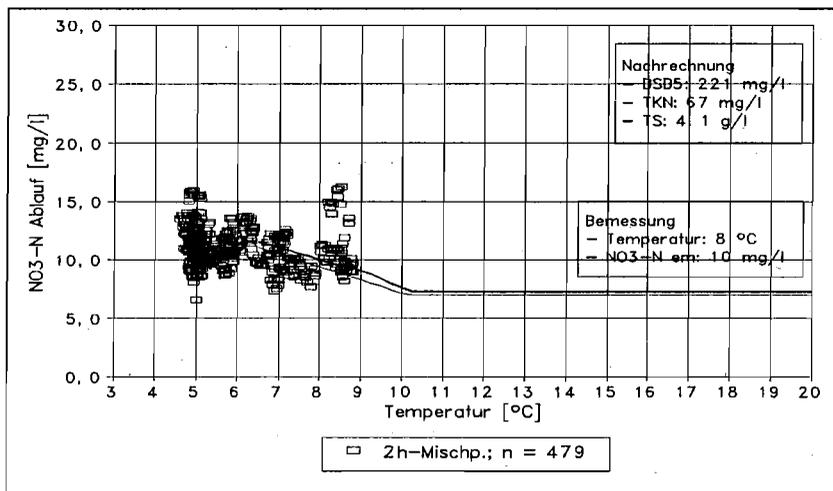
Nachrechnung durchgeführt, bei der der 50 % - Wert für den BSB<sub>5</sub> herangezogen wurde. Die mit Hilfe dieser Eingangsdaten ermittelte Kurve ist aus Bild 15 zu erkennen. Mit Hilfe dieser praxisgerechten Dimensionierung kann sichergestellt werden, daß das Bemessungsprogramm die zu erwartenden Ablaufkonzentrationen in erster Näherung berechnet und einen notwendigen "Sicherheitszuschlag" berücksichtigt.



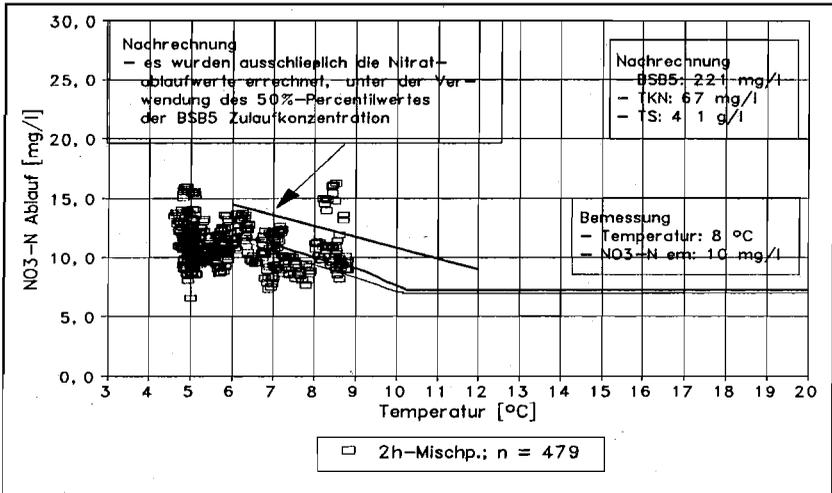
**Bild 12:** Vergleich der praktisch erreichten Nitratblaufkonzentrationen mit den Ergebnissen der Berechnung des Bemessungsprogrammes EPOS



**Bild 13:** Vergleich der praktisch erreichten Nitratblaufkonzentrationen mit den Ergebnissen der Berechnung des Bemessungsprogrammes EPOS



**Bild 14:** Vergleich der praktisch erreichten Nitratblaufkonzentrationen mit den Ergebnissen der Berechnung des Bemessungsprogrammes EPOS



**Bild 15:** Vergleich der praktisch erreichten Nitratblaufkonzentrationen mit den Ergebnissen der Berechnung des Bemessungsprogrammes EPOS für eine Versuchsreihe unter Verwendung des 50%-Perzentilwertes der BSB5-Zulaufkonzentration

### 3.5 Zusammenfassung und Konsequenzen der Untersuchungsergebnisse

Die Ergebnisse und Konsequenzen der durchgeführten Untersuchungen lassen sich stichpunktartig wie folgt zusammenfassen:

- Die Nitrifikation ist bis zu Temperaturen von 5 °C beherrschbar.
- Die Denitrifikation ist bis zu Temperaturen von 5 °C beherrschbar.
- Bei einer Bemessung mit dem derzeit gültigen Bemessungsansatz ergibt sich für die Nitrifikation eine Sicherheitsreserve von bis zu 3 °C.
- Für die Bemessung der Denitrifikation ergeben sich bei ungünstiger Abwasserzusammensetzung (unabhängig von der Temperatur) keine Sicherheitsreserven.
- Für die Bemessung der Denitrifikation ist die Charakterisierung des Abwassers entscheidend.
- Bei der Fortschreibung des in NRW eingesetzten Bemessungsprogrammes "EPOS" wird der Wert für die Halbgeschwindigkeitskonstante (Kn-Wert) von  $K_n = 1,0$  auf

$K_n = 0,7 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$  geändert. Dies führt zu einer Reduzierung des Nitrifikationsvolumens von ca. 5 %.

- Bei der Fortschreibung des in NRW eingesetzten Bemessungsprogrammes soll zukünftig abweichend von den Vorgaben des ATV A131 von folgenden Percentilwerten für die Denitrifikation ausgegangen werden:

$$\text{BSB}_5 = 50 \%$$

$$\text{TKN} = 85 \%$$

- Es muß geprüft werden, ob die grundsätzliche Vorgabe einer Bemessungstemperatur von 10 °C sinnvoll ist. Denkbar ist, in vielen Fällen, eine Bemessung auf 12 °C. Eine diesbezügliche Entscheidung sollte von der Auswertung von Temperaturganglinien abhängig gemacht werden.
- Die Forderung nach einem  $\text{O}_2$ -Gehalt von  $> 2 \text{ mg/l}$  in der Belebung muß geprüft werden. Sie kann zu einer erheblichen Sauerstoff-Verschleppung in die Denitrifikation führen mit der Folge erhöhter Nitratblaufkonzentrationen.

### 3.6 Literatur

- [1] G. Rheinheimer et. al. Stickstoffkreislauf im Wasser  
R. Oldenburg Verlag, München (1988)
- [2] N.N. Technischer Leitfaden für Nitrifikation und Denitrifikation in kommunalen Kläranlagen  
LWA Merkblatt Nr.6, Düsseldorf, 1990
- [3] N.N. Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen ab 5000 Einwohnerwerten.  
ATV Arbeitsblatt A131, Februar 1991
- [4] B. Böhnke Bemessung der Stickstoffelimination in der Abwasserreinigung.  
Korrespondenz Abwasser, Bd. 9, Jahrgang 36,  
S. 1046 - 1061, 1989

- [5] J. Tränkler Gewinnung von Daten zur Bemessung der Belebungsstufe der Kläranlage Neuss-Süd.  
Unveröffentlichtes Gutachten des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH-Aachen im Auftrag der Stadt Neuss, 1991
- [6] J. Tränkler, D. Bruszies Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit der Stickstoffelimination bei niedrigen Temperaturen.  
Unveröffentlichter Untersuchungsbericht des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, gefördert durch die Oswald-Schulze-Stiftung, 1993
- [7] D. Bruszies Praktische Überprüfung des in NRW gültigen Bemessungsansatzes zur Dimensionierung der Nitrifikation und Denitrifikation.  
Unveröffentlichter Untersuchungsbericht des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen im Auftrag des LWA-NRW, 1993

#### **4 Optimierung der Stickstoffelimination bei einstufigen Abwasserreinigungsanlagen mit vorgeschalteter Denitrifikation durch Regelung des Sauerstoffeintrages in die Belebung unter Berücksichtigung der internen Rezirkulation**

Dipl. Ing. A. Montazem, Dipl. Ing. A. Sack

##### **Zusammenfassung**

Aufgrund der bekannten umweltschädigenden Folgen eines überhöhten Stickstoffeintrages in Gewässer wurden die gesetzlichen Mindestanforderungen an Abwasserreinigungsanlagen in letzter Zeit drastisch verschärft. Eine sichere Einhaltung der hier geforderten Ablaufgrenzwerte wird in vielen Fällen nur mit Hilfe einer meß- und regeltechnischen Optimierung der Verfahren der Stickstoffelimination möglich sein.

Ziel der hier dargestellten Untersuchungen war die Optimierung der Stickstoffeliminationsleistung einer halbtechnischen, einstufigen Abwasserbehandlungsanlage mit vorgeschalteter Denitrifikation anhand einer Sauerstoffeintragsregelung (Nitrifikation) und der Regelung der Rezirkulationsmenge (Denitrifikation).

Durch Regelung des Sauerstoffeintrages ins Nitrifikationsbecken, abhängig vom Ammoniumgehalt der Belebung, konnte die Sauerstoffzufuhr auf das zur vollständigen Nitrifikation benötigte Minimum beschränkt werden. Die damit verbundene Anpassung der Sauerstoffmenge an die sich ständig verändernden Zulaufparameter vermied die in unregulierten Anlagen üblichen Überkapazitäten bei Schwachlastbetrieb (nachts, Wochenende).

Neben einer nicht unbedeutenden Energieeinsparung konnte durch die angepaßte Sauerstoffzufuhr der unerwünschte Sauerstoffeintrag in die vorgeschaltete Denitrifikation vermindert werden. Dadurch war es möglich, die interne Rezirkulation deutlich zu erhöhen und damit die Nitrateliminationsleistung der vorgeschalteten Denitrifikationszone ohne Volumenänderung signifikant zu steigern.

Die zur Steuerung und Regelung benötigten Meßgeräte zur kontinuierlichen Aufnahme der Sauerstoff-, Ammonium-, und Nitrat-Konzentrationen wurden auf die Kriterien Meßgenauigkeit und Ansprechzeit getestet. Bei vergleichbarer Meßgenauigkeit der Geräte wurden teilweise große Unterschiede in der Ansprechzeit festgestellt. Die Auswahl der Meßgeräte mit der kürzeren Ansprechzeit im Verbindung mit den PID-Algorithmen der speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) führten zu guten Regelergebnissen sowie der Einhaltung der vorgeschriebenen Ablaufparameter.

#### 4.1 Einführung

Für die Denitrifikationsleistung einer Anlage mit vorgeschalteter Denitrifikation ist die Größe der internen Rezirkulation von entscheidender Bedeutung. So erfordert zum Beispiel eine Denitrifikationsleistung von 80% bei einem angenommenen Rücklaufschlammverhältnis von 100 % der zufließenden Abwassermenge eine interne Rezirkulation von 300 %, wohingegen eine Denitrifikationsleistung von 95% bereits eine interne Rezirkulation von 1800 % der zufließenden Rohabwassermenge erforderlich macht.

Diese hohen Raten der internen Rezirkulation führen jedoch auf Anlagen mit volldurchmischten Becken dadurch zu Schwierigkeiten, daß Sauerstoff durch die interne Rezirkulation in die Denitrifikation verschleppt wird und dort die Denitrifikationsleistung negativ beeinflusst. Bei niedrigen Abwassertemperaturen (Winterbetrieb) wird diese Problematik noch weiter dadurch verschärft, daß die Gaslöslichkeit im Wasser mit abnehmender Temperatur zunimmt.

Im Zuge der hier dargestellten Untersuchungen wurde eine Optimierung der Stickstoffeliminationsleistung der einstufigen Versuchsanlage mit vorgeschalteter Denitrifikation der HTK (halbtechnische Versuchskläranlage des Landesumweltamtes NRW) durch Regelung und Steuerung der internen Rezirkulation und des Sauerstoffeintrages in die Belebung durchgeführt. Dabei sollten folgende Ablaufgrenzwerte eingehalten werden:

$\text{NO}_3\text{-N} < 6,5 \text{ [mg/l]}$

$\text{NH}_4\text{-N} < 1,0 \text{ [mg/l]}$

## 4.2 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Zunächst wurde ein Konzept zur Regelung des Sauerstoffeintrages entworfen und optimiert. Dazu sollte durch eine ständige Anpassung der in das Belebungsbecken eingeblasenen Sauerstoffmenge an die sich verändernden Betriebsbedingungen ein vorgegebener Sauerstoffgehalt konstant eingehalten werden (**Sauerstoffregelung**). Die hierbei erhaltenen Daten wurden zur Konzeption der Regelung des Sauerstoffeintrages, unter Verwendung des  $\text{NH}_4\text{-N}$  Gehaltes in der Belebung als Führungsgröße, verwendet (**Ammoniumregelung**). Diese Regelstrategie bewirkte eine Verringerung der Gelöst-Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken Folge und ermöglichte dadurch eine Steigerung der internen Rezirkulation zur Optimierung der Denitrifikationsleistung (**Nitratregelung**).

### 4.2.1 Sauerstoffregelung

Die den Nitrifikationsbecken zugeführte Sauerstoffmenge wurde bis dato über ein Kugelventil manuell so eingestellt, daß ständig eine ausreichende Sauerstoffkonzentration (2 - 3  $\text{mgO}_2/\text{l}$ ) in der Belebung meßbar war. Eine automatische Anpassung der zugeführten Sauerstoffmenge an Schwankungen der Zulaufparameter und der Druckluftversorgung wurde nicht vorgenommen.

Um eine Regelung der Sauerstoffzufuhr zu ermöglichen, wurde das Kugelventil mit einem Analogmotor zum Stellglied des Regelkreises umgebaut. Dieser Umbau ermöglichte ein durch die SPS gesteuertes, analoges Öffnen oder Schließen des Ventils und damit eine Regelung der eingetragenen Sauerstoffmenge.

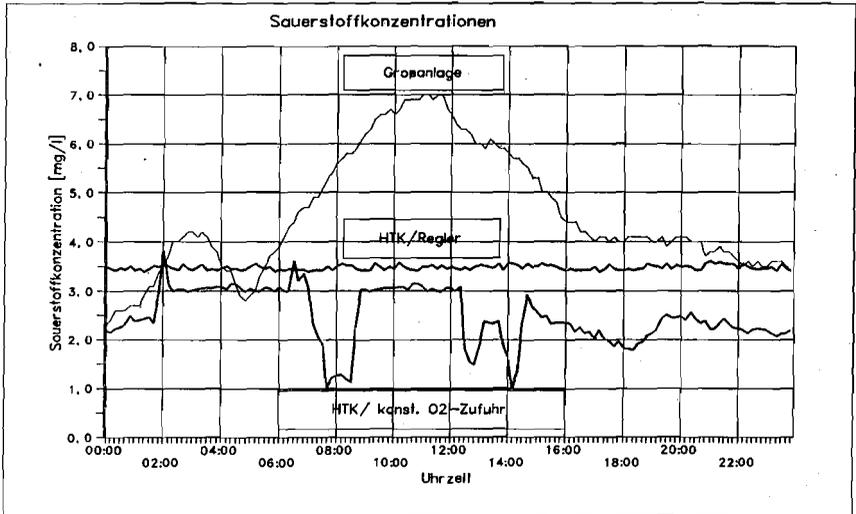
Als Meßglied standen Sauerstoffsonden der Firmen Conducta, WTW und Züllig zur Verfügung. Nach mehreren Vorversuchen kam aufgrund der schnelleren Ansprechzeit die Sauerstoffsonde der Firma Züllig zum Einsatz.

Bei der auf der Versuchsanlage verwendeten SPS handelt es sich um den Logistaten A 350 der Firma AEG mit der Softwareversion DOLOG AKF 6.0. Diese Softwareversion ermöglicht die Erstellung von Regelkreisen mit stetigen Reglern in Form von Standard-Funktionsbausteinen. Nach Eingabe der entsprechenden Regler-Parametern und dem

vorgegebenen Sollwert berechnet der Standard-Funktionsbaustein über einen Algorithmus die erforderliche Stellgröße und bestimmte damit die Einstellung des Sauerstoffregelventils.

Für alle hier dargestellten Untersuchungen kamen PID-Algorithmen mit den entsprechenden Parametern (proportionaler Übertragungsbeiwert  $K_p$ , Nachstellzeit  $T_n$  und Vorstellzeit  $T_v$ ) zur Anwendung.

Zur Verdeutlichung der Vorteile einer aktiven Sauerstoffregelung sind in der Bild 1 die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen im Belebungsbecken mit und ohne Sauerstoffregelung aufgetragen. Die einzelnen Tagesganglinien sind repräsentativ ausgewählt und zum Vergleich in einem Diagramm zusammengefasst. Die dieser Grafik zugrundeliegenden Daten der Sauerstoffkonzentrationen wurden nicht am gleichen Tag aufgenommen.



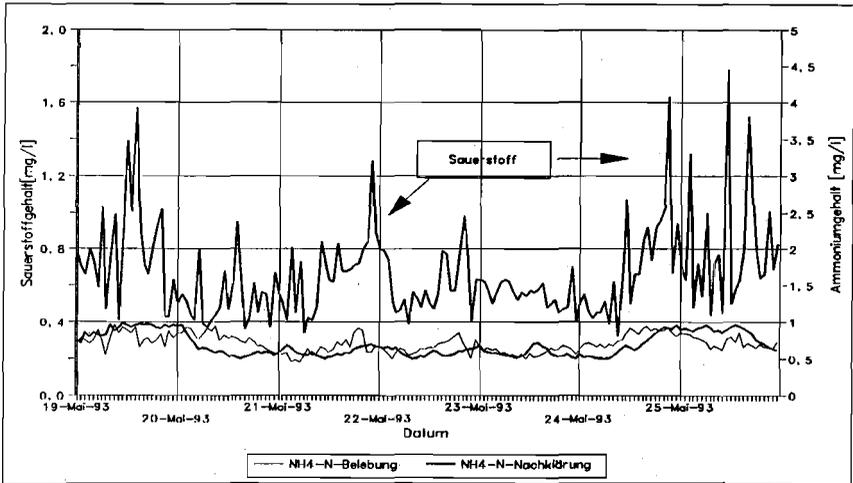
**Bild 1:** Tagesganglinien der Gelöst-Sauerstoffkonzentrationen für die Versuchsanlage und die Großanlage Neuss-Süd

Während bei der "ungeregelten" Großanlage Neuss-Süd und dem Belebungsbecken der HTK vor Einführung der Regelung die Sauerstoffkonzentrationen um bis zu 5 mg/l am Tag schwankten, konnte durch die Sauerstoffregelung die eingestellte Sauerstoffkonzentration von 3,5 mg/l mit geringen Schwankungen von  $\pm 0,2$  mg/l eingehalten werden.

#### 4.2.2 Ammoniumregelung

Nach den zufriedenstellenden Ergebnissen zur Sauerstoffregelung konnte nun durch Veränderung der vorgegebenen Sauerstoffkonzentration Einfluß auf die Ammoniumkonzentration im Belebungsbecken genommen werden. Da durch die zuerst durchgeführte Sauerstoffregelung auch Spitzenbelastungen abgedeckt werden mußten, waren im Normalbetrieb oder bei Schwachlastbetrieb Überkapazitäten vorhanden, d.h., die durch die Regelung konstant gehaltene Sauerstoffkonzentration war zu hoch. Um weitere Energieeinsparungen zu erreichen, erschien es daher sinnvoll, die Sauerstoffzufuhr in Abhängigkeit von der Ammoniumkonzentration zu regeln. Um dies zu erreichen, wurde der in den vorhergehenden Versuchen fest vorgegebene Sollwert der Sauerstoffregelung durch einen Führungsregler ersetzt, wobei als Führungsgröße der Ammoniumgehalt in der Belebungsbecken diente.

Hierzu mußte neben der Züllig-O<sub>2</sub>-Sonde als Meßglied der Sauerstoffregelung, für den Führungsregler ein NH<sub>4</sub>-N Online-Meßgerät in der Nitrifikationszone eingesetzt werden. Hierfür standen Geräte der Firmen Dr.Lange und WTW zur Verfügung. Beide Online-Meßgeräte benötigen zu Probenaufbereitung eine Ultrafiltrationseinheit. Im Verlauf von mehreren Tagen wurden bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen die Meßergebnisse der beiden Geräte anhand von Küvettentests auf ihre Genauigkeit hin untersucht, und gleichzeitig eine Ermittlung der Reaktionszeit durchgeführt. Die Meßgenauigkeit beider Geräte war zufriedenstellend, aufgrund der signifikant kürzeren Reaktionszeit wurde jedoch das Gerät der Firma WTW zur Meßwertaufnahme für den Führungsregler gewählt.



**Bild 2:** Wochenganglinie der Ammoniumkonzentration und der Sauerstoffkonzentration

Aus Bild 2 wird ersichtlich, daß nur durch ständige Anpassung der Sauerstoffkonzentration eine durchschnittlich gleichbleibende Ammoniumkonzentration im Belebungsbecken einzuhalten war. Die im Belebungsbecken noch auftretenden Schwankungen der Ammoniumkonzentration wurden durch die Nachklärung weiter vergleichmäßigt, was zu einer weitgehend gleichbleibenden Ammoniumablaufkonzentration führte.

Da es sich bei der Nitrifikation der einstufigen Anlage der HTK um einen theoretisch volldurchmischten Rührkessel handelt, war die  $\text{NH}_4\text{-N}$  Konzentration in der Belegung zumindest theoretisch identisch mit der Konzentration im Ablauf der Nitrifikation. Es sollte eine Ammoniumkonzentration von 1 mg/l im Ablauf der Nitrifikationszone nicht deutlich überschritten werden, daher wurde der Ammonium-Sollwert des Führungsreglers auf einen Wert von 0,8 mg/l eingestellt. Durch diese Vorgehensweise war es möglich, im Ablauf eine  $\text{NH}_4\text{-N}$  Konzentration von weniger als 1 mg/l kontinuierlich einzuhalten (Bild 2).

Die ständigen Schwankungen der Sauerstoffkonzentration waren hauptsächlich von den Zulaufmengen sowie der Stickstoffkonzentration im Zulauf abhängig (Bild 3 und 4).

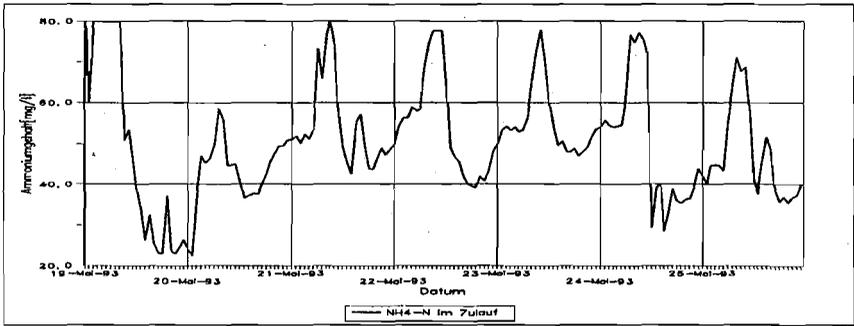


Bild 3: Wochenganglinie der Ammoniumkonzentration im Zulauf

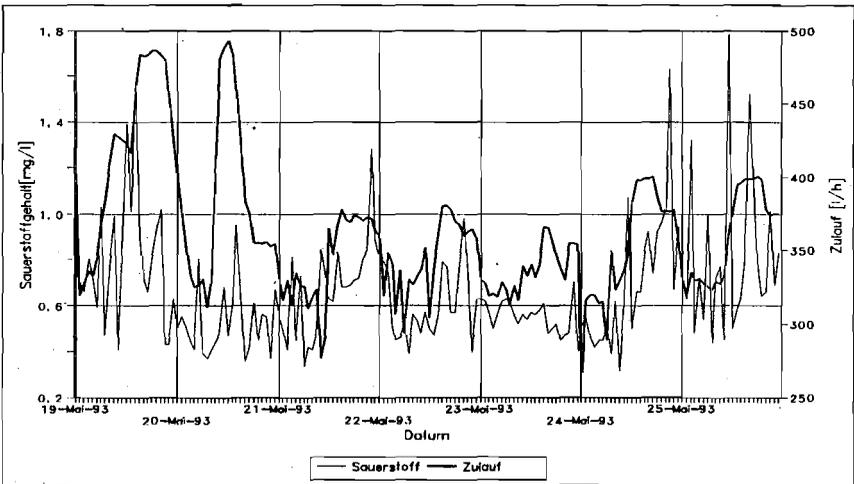


Bild 4: Wochenganglinie der Sauerstoffkonzentration und der Zulaufmenge

#### 4.2.3 Nitratregelung

Die Regelung der Sauerstoffzufuhr nach der Ammoniumkonzentration hatte eine durchschnittliche Verringerung der Sauerstoffkonzentration im Nitrifikationsbecken zur Folge. Dadurch konnte der, durch die erforderliche interne Rezirkulation bedingte, ungewollte Sauerstoffeintrag in den denitrifizierenden Teil der Versuchsanlage stark reduziert werden. Unter diesen Randbedingungen war es möglich, die interne Rezirkulation zu ver-

größern und dadurch eine deutliche Leistungssteigerung der Denitrifikation zu erzielen. Um jedoch in Schwachlastzeiten keine unnötig hohe Pumpleistung für die interne Rezirkulation aufzuwenden, wurde in einem dritten Schritt eine Regelung der Rezirkulationsmenge anhand der Nitratkonzentration durchgeführt.

Es sind hierbei grundsätzlich zwei Vorgehensweisen möglich:

1. Die Messung der Nitratkonzentration erfolgt im Ablauf der Nachklärung oder der Nitrifikationszone. Bei Überschreitung einer vorgegebenen Ablaufkonzentration erfolgt eine Vergrößerung der internen Rezirkulation. Diese Regelung ist aufgrund großer Totzeiten recht träge.
2. Die Messung der Nitratkonzentration erfolgt in der Denitrifikationszone. Bei Überschreitung des vorgegebenen Nitratgrenzwertes wird die interne Rezirkulation verringert. Aufgrund kleinerer Reaktionszeiten ist diese Regelung schneller, daher wurde diese Variante in diesen Untersuchungen eingesetzt.

Als Stellglied der Nitratregelung stand eine regelbare Exzentrerschneckenpumpe mit Durchflußmengenmeßgerät zur Verfügung. Abhängig vom Ausgang der SPS, der Stellgröße, konnte die Pumpmenge verändert werden. Dies führte zu einer Veränderung des Nitratgehaltes im Denitrifikationsbecken. Als Meßglied wurde für die Nitratregelung wurde ein Nitrat Online-Meßgerät der Firma Dr. Lange in der Denitrifikationszone verwendet.

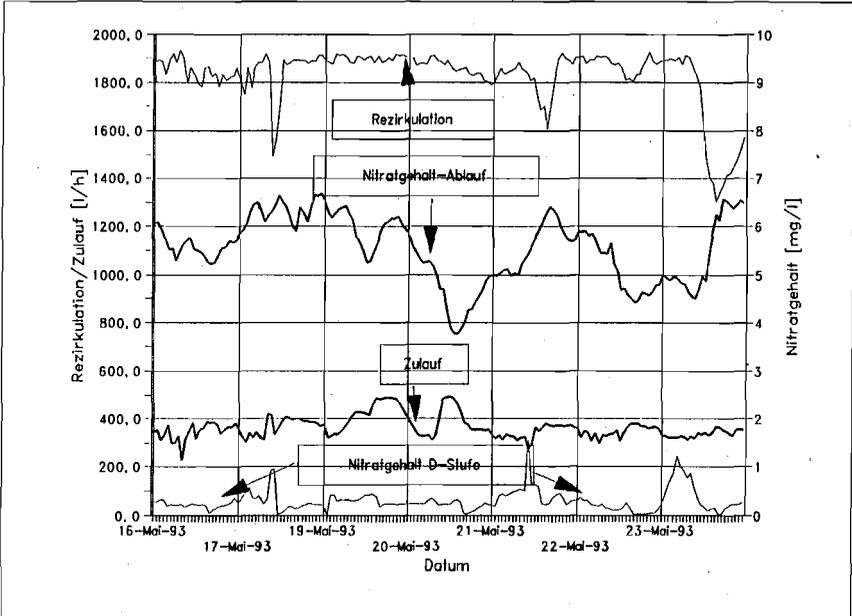
Zur Kontrolle wurde neben dem Nitrat-Meßgerät auch eine Sauerstoffsonde im Denitrifikationsbecken angeordnet. Der Sauerstoffgehalt wurde als Kontrollsignal in die Nitratregelung eingebunden. Bei Überschreitung eines vorgegebenen Sauerstoffgrenzwertes im Denitrifikationsbecken wurde eine weitere Steigerung der Rezirkulationsmenge unterbunden. Um eine unnötig hohe interne Rezirkulation zu vermeiden, wurde gleichzeitig eine Nitrat Online-Messung im Ablauf der Nachklärung installiert; wurde ein vorgegebener Ablaufgrenzwert unterschritten, wurde eine weitere Vergrößerung der internen Rezirkulationsmenge unterbunden.

Eine Vergrößerung der Rezirkulation bis an die Leistungsgrenze der Pumpe konnte also nur unter folgenden Randbedingungen erfolgen:

Nitratgehalt im Denitrifikationsbecken unter 0,5 mg/l

Sauerstoffkonzentration im Becken unter 0,2 mg/l

Nitratgehalt im Ablauf über 6,0 mg/l



**Bild 5:** Abhängigkeit der Nitratkonzentrationen von der Rezirkulation und dem Zulauf

In Bild 5 ist mehrfach ein Anstieg des Nitratgehaltes im Denitrifikationsbecken über 0,5 mg/l zu erkennen, welcher zur Absenkung der Rezirkulationsmenge führte. Die Erhöhung der Rezirkulationsmenge war erst nach Senkung des Nitratgehaltes im Denitrifikationsbecken unter 0,5 mg/l und einem Nitratgehalt im Ablauf über 6,0 mg/l möglich.

Durch diese Vorgaben konnte ein Nitratgehalt von  $\text{NO}_3\text{-N} < 6,5 \text{ mg/l}$  im Ablauf sicher eingehalten werden.

## **5 Probenaufbereitung für die online-Prozeßanalytik**

Dipl. Ing. D. Bruszies, Dipl. Ing. A. Montazem

Veröffentlicht in: EIGEN- und PROZESS-KONTROLLE in KLÄRANLAGEN;  
Hrsg.: Prof. Dr. Peter M. Kunz, VCH-Verlag, Weinheim, 1994

### **5.1 Einführung**

Die ständig steigenden Anforderungen des Gesetzgebers an die Leistungsfähigkeit von Kläranlagen erfordert von den Betreibern eine ständige Überwachung sowohl der Kläranlagenabläufe als auch der Prozesse innerhalb der Anlage. Viele Überwachungsgeräte benötigen eine vorgeschaltete Probenaufbereitung, um eine korrekte und zuverlässige Messung zu ermöglichen.

Derzeit wird eine Vielzahl von unterschiedlichen Probenaufbereitungssystemen von der einfachen Grobsiebung bis hin zur ultrafeinen Membranfiltration angeboten. Die Auswahl der richtigen Probenaufbereitung ist im wesentlichen abhängig vom nachgeschalteten Online-Meßgerät, dem zu bestimmenden Abwasserparameter, dem vorgesehenen Einsatzort und dem Einsatzzweck.

### **5.2 Anforderungen an die Probenaufbereitung**

Neben den bekannten Prozeßsonden zur kontinuierlichen Erfassung der Sauerstoffkonzentration, des Trockensubstanzgehaltes der Belebung oder des pH-Wertes, werden heute zur Prozeßkontrolle vor allem Online-Analysatoren zur Ammonium-, Nitrat-, Phosphat-, BSB- oder TOC-Bestimmung eingesetzt.

Die Online-Messung der Parameter Ammonium, Nitrat und Phosphat erfolgt entweder photometrisch (Prozeßphotometer) oder mittels ionenselektiver Elektroden. Die Online-TOC-Messung erfordert im allgemeinen die tropfenweise Verdampfung der Probe in einem Ofen. Da in diesen Geräten zumeist sehr kleine Schlauchdurchmesser verwendet werden, wird ein weitgehend suspensafreier Probenstrom und damit eine Probenaufbereitung benötigt. Die Messung des BSB hingegen kommt in den meisten Anwendungsfällen

ohne eine aufwendige Probenaufbereitung aus, es wird allenfalls ein Grobsiebung erforderlich um grobe Verunreinigungen zurückzuhalten.

Online-Meßgeräte werden häufig zur Steuerung und Regelung von Klärprozessen eingesetzt. Die hierbei erhaltenen Meßdaten sind als Regelgröße von entscheidender Bedeutung für die Regel- und Steuerkreise einer Abwasserreinigungsanlage und somit für deren Leistungsfähigkeit. Ein Ausfall dieser Geräte oder fehlerhafte Meßergebnisse können zu einer erheblichen Verschlechterung der Reinigungswirkung und somit zu Grenzwertüberschreitungen führen. Deshalb sind an die Probenaufbereitung folgende Anforderungen zu stellen:

- Es ist ein unterbrechungsfreier, repräsentativer und unverfälschter Probenstrom zu gewährleisten.
- Es muß jederzeit eine ausreichende Probenmenge zur Verfügung gestellt werden.
- Eventuell verwendete Reinigungsmittel aus der Probenaufbereitung dürfen nicht in die nachgeschalteten Online-Meßgeräte gelangen. (Meßwertverfälschung und/oder Beschädigung der angeschlossenen Geräte)

Durch jede Probenvorbereitung (gleichgültig ob mittels Filtration oder Siebung) wird die Zusammensetzung der Probe verändert. Bei der Messung gelöster Abwasserinhaltsstoffe (Ammonium, Nitrat, ortho-Phosphat) ist diese Veränderung jedoch vernachlässigbar gering. Sollen jedoch gelöste und ungelöste Stoffe (Gesamt-Phosphat, TOC, BSB<sub>5</sub>) analysiert werden, so kann durch die Probenvorbereitung eine mehr oder minder große Verfälschung der Meßergebnisse erfolgen. Besonders deutlich wird dies bei der Messung des Parameters TOC (gesamter-organischer-Kohlenstoff). Eine „echte“ Online-Messung dieses Parameters ist mit den im Moment erhältlichen Geräten nicht möglich, da sie alle eine Probenaufbereitung benötigen, die einen Teil der Probe separiert. Je nach dem Grad der Probenaufbereitung wird ein Wert gemessen, der zwischen dem eigentlichen TOC und dem DOC (gelöster-organischer-Kohlenstoff) liegt. Ob nun dieser Wert näher am TOC oder näher am DOC liegt, hängt im wesentlichen von der Art der verwendeten Probenvorbereitung ab. Ähnliches gilt auch sowohl für den BSB als auch für das Gesamt-Phosphat.

## 5.3 Probenaufbereitungssysteme

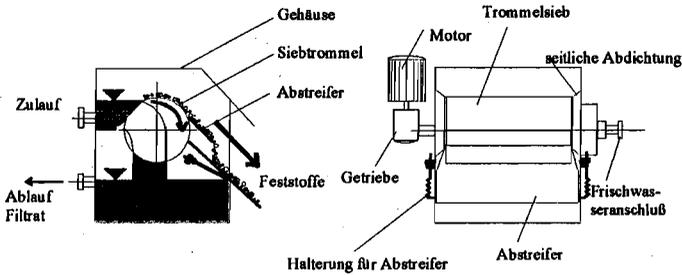
Die hier betrachteten Probenaufbereitungssysteme können grob in zwei Gruppen gegliedert werden: zum einem in Siebe und zum anderen in Filter, wobei hier noch zwischen den herkömmlichen Filtern und den Membranfiltern zu unterscheiden ist. Die Siebe besitzen eine größere Poren- oder Spaltweite als die Membranfilter und halten somit einen geringeren Feststoffanteil zurück. Dies führt bei der Messung gelöster und ungelöster Abwasserinhaltsstoffe zu „richtigeren“ Ergebnissen, kann aber bei einigen Online-Messgeräten auch zu falschen Ausschnitten aus dem Probenfenster und damit zu Meßwertverfälschungen führen.

### 5.3.1 Trommelsieb

#### - Aufbau

Die Abscheidung der in der Probe vorhandenen ungelösten Grobstoffe erfolgt bei einem Trommelsieb durch einen horizontal liegenden, langsam drehenden Zylinder (s Bild 1). Der Zylinder besteht aus einem spiralförmig gewickelten Draht mit einem dreieckigen Querschnitt, wobei die Dreiecksspitze nach innen weist. Der lichte Abstand zwischen den einzelnen Windungen ist die sogenannte Spaltweite. Sie sollte zum Zweck der Probenaufbereitung, je nach Einsatzort und -zweck, zwischen 20 und 200  $\mu\text{m}$  betragen. Der Siebzylinder wird von der verunreinigten Probe tangential angeströmt, wobei die gereinigte Probe durch die Spalten in das Innere der Trommel eindringen kann. Die enthaltenen Feststoffpartikel werden von der rotierenden Siebtrommel zurückgehalten. Die aufbereitete Probe wird entweder innerhalb der Siebtrommel aufgefangen und abgeführt, oder sie tritt an der Unterseite der Trommel wieder aus, gelangt in den Probensammelraum und wird von dort zu den angeschlossenen Meßgeräten geführt.

Auf der Rückseite der Trommel befindet sich ein Abstreifer, welcher die anhaftenden Feststoffpartikel entfernt. Dieser Abstreifer ist so ausgelegt, daß die Feststoffe von dort direkt in einen separaten Auffangbehälter gelangen können. Zusätzlich ist noch eine Rückspülung der Siebtrommel mittels Frischwasser durch innen angeordnete Düsen möglich. Zur Spülung kann Leitungswasser verwendet werden, der Druck sollte jedoch mindestens 3 bar betragen.



**Bild 1:** Schematischer Aufbau eines Trommelsiebes (AKO GmbH)

Im Zuge von Versuchen mit unterschiedlichen Probenaufbereitungssystemen auf der halbtechnischen Versuchskläranlage des Landesumweltamtes in Neuss wurden die Abscheideraten dieser Systeme bezüglich der relevanten Abwasserinhaltsstoffe untersucht [1]. Stellvertretend seien an dieser Stelle die Abscheideraten für den CSB dargestellt. Qualitativ gelten ähnliche Werte jedoch auch für den TOC, den BSB oder das Gesamtphosphat. Abhängig von der verwendeten Spaltweite werden von einem Trommelsiebssystem CSB-Abscheideraten zwischen 7,5 und 9,6 % erreicht, d.h., es erfolgt nur eine geringe Verfälschung der gereinigten Probe (s. Tabelle 1).

**Tabelle 1:** CSB-Abscheideraten eines Trommelsiebes [1]

Probenahmestelle	Spaltweite	CSB-Zulauf (mg/l)	CSB-Permeat (mg/l)	abs. Abscheidung (mg/l)	proz. Abscheidung (%)
KA-Zulauf	20 µm	728	658	70	9,63
KA-Zulauf	50 µm	762	704	58	7,65
KA-Zulauf	100 µm	921	853	68	7,45

**- Betriebserfahrungen und Einsatzmöglichkeiten**

Trommelsiebe sind für die Aufbereitung von Rohabwasser bzw. mechanisch vorgereinigtem Abwasser gut geeignet; daher sollten sie primär im Zulauf einer Kläranlage verwendet werden. Der Einsatz von Trommelsieben bei schlammhaltigen Abwasserproben (z.B. aus der Belebung) ist nicht sinnvoll, da feinere Belebtschlammanteile nicht entfernt werden können, was zu Meßwertverfälschungen oder Meßgeräteausfällen führen kann. Ebenso wenig sinnvoll ist der Einsatz dieser Geräte bei Proben aus dem Ablauf der Nachklärung einer Abwasserreinigungsanlage, da die hier eventuell noch enthaltenen ungelö-

sten Trübstoffe aufgrund ihrer geringen Größe die Siebtrommel ungehindert passieren würden.

Trommelsiebe können als Probenaufbereitung für photometrisch arbeitende Online-Meßgeräte nicht zum Einsatz kommen, da in der aufbereiteten Probe in der Regel noch ein zu hoher Feststoffanteil enthalten ist. Sinnvoll hingegen ist der Einsatz als Probenaufbereitung für TOC-Meßgeräte. Sofern die Bauart der TOC-Online-Messgeräte dies zuläßt, sollten hierfür Trommeln mit einer großen Spaltweite (ca. 100 bis 200 µm) verwendet werden. In diesem Fall sollte es möglich sein, eine gute Korrelation zwischen dem unfiltrierten TOC nach DIN und dem online gemessenen TOC zu finden.

Problematisch ist die Probenaufbereitung mittels Trommelsieb bei stark faserhaltigen Abwässern (hoher Zellstoffanteil, Haare). Diese setzen sich in den Spalten der Siebtrommel fest und sind weder durch das Abstreifblech noch durch die Rückspülung wieder zu entfernen. Sie führen somit zu Verstopfungen und damit verbunden zu einem Überlaufen des Trommelsiebes, wobei in der Folge unbehandelte Probenströme in den Probensammelraum gelangen können. Entfernt werden können diese Verstopfungen nur durch eine mechanische Reinigung mittels Kratzer oder Ähnlichem.

Ein weiterer Schwachpunkt der Trommelsiebung ist die Abdichtung zwischen verunreinigter Probe, Siebtrommel und gereinigter Probe. Hier befindet sich ein Spalt, der gegen die rotierende Siebtrommel hin nur mittels einer Gummilippe abgedichtet ist. Hier kann es zu Undichtigkeiten kommen, so daß ungereinigte Probe in den Probensammelraum gelangen kann.

### 5.3.2 Bandfilter

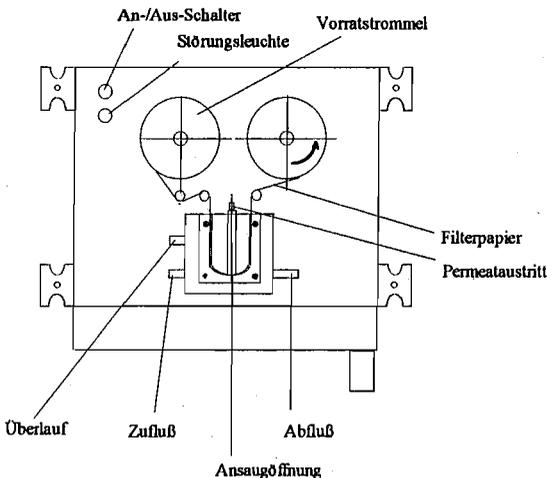
#### - Aufbau

Bei der Bandfiltration über Papier-Bandfilter wird ein Streifen Filterpapier durch eine durchströmte Kammer transportiert, wobei die durch das Papierfilter hindurchtretende gereinigte Probe an der Oberseite der Durchflußkammer abgezogen wird (s. Bild 2). Während des Betriebs wird der Wasserstand in der Durchflußkammer stets so eingeregelt, daß ein kleiner Teil des Rohwasserstroms durch einen Überlauf abfließt. Der Was-

serpegel kann durch ein Schauglas kontrolliert werden. Zu hoch oder zu niedrig eingestellte Wasserstände führen zu Betriebsstörungen.

Die eingesetzten Papierrollen haben eine Länge von ca. 40 m und sind serienmäßig mit Porengrößen zwischen 20 und 100  $\mu\text{m}$  erhältlich. Sie werden auf einer Seite des Gerätes montiert, durch die Durchflußkammer geführt und auf einer motorgetriebenen Rolle auf der anderen Seite des Gerätes aufgewickelt. Der Vorschub des Papierfilters erfolgt schubweise in einstellbaren Zeitintervallen mit variabler Geschwindigkeit. Dadurch wird gewährleistet, daß sich das Filterpapier nicht zusetzen kann und somit ständig eine ausreichende Filtratmenge zur Verfügung steht.

Durch die Einstellmöglichkeit von sowohl Zeitintervall als auch Vorschubgeschwindigkeit ist eine optimale Anpassung an die Probenzusammensetzung (Feststoffgehalt, Öl-, Fettanteil) möglich. Weiterhin besteht damit die Möglichkeit, den Vorschub an den verwendeten Porendurchmesser des Filterpapiers anzupassen.



**Bild 2:** Schematischer Aufbau eines Bandfilters (Maihak AG)

Die CSB-Abscheideraten eines Papier-Bandfilters liegen zwischen 36 und 60 % der zu fließenden CSB-Konzentration, die Werte für den BSB, TOC und das Gesamt-Phosphat liegen qualitativ gleich (s. Tabelle 2).

**Tabelle 2:** CSB-Abscheideraten eines Bandfilters [1]

Probenahmestelle	Porenweite	CSB-Zulauf (mg/l)	CSB-Permeat (mg/l)	abs. Abschei- dung (mg/l)	proz. Abschei- dung (%)
KA-Zulauf	1-3 $\mu\text{m}$	721	393	328	45,5
KA-Zulauf	20 $\mu\text{m}$	897	569	328	36,5
KA-Ablauf	1-3 $\mu\text{m}$	127	64	63	49,7
KA-Ablauf	20 $\mu\text{m}$	102	40	62	60,7

- Betriebserfahrungen und Einsatzmöglichkeiten

Der Einsatz eines Bandfilters zur Probenaufbereitung ist sowohl im Zulauf als auch im Ablauf einer Abwasserreinigungsanlage möglich. Ein Einsatz zur Aufbereitung von Schlamm-Wasser-Gemischen (z.B.: Belebtschlamm) ist zwar möglich, jedoch nicht empfehlenswert, da durch die hierfür erforderliche hohe Vorschubgeschwindigkeit ein unverhältnismäßig hoher Verbrauch von Filterpapier auftritt.

Die meisten Online-Analysatoren können mit einem Bandfilter als Probenaufbereitung beschriftet werden. Es ist jedoch bei der Auswahl des Papierbandfilters (Porengröße) auf den Einsatzzweck zu achten. So wird für die Versorgung eines photometrisch arbeitenden Online-Analysators die Verwendung einer Porenweite von 20  $\mu\text{m}$  empfohlen [1].

Die erforderliche Vorschubgeschwindigkeit und -intervall sind für den jeweiligen Einsatzzweck durch Versuche zu ermitteln. Sie sind im Wesentlichen abhängig von der Probenzusammensetzung, der Porenweite und der erforderlichen Filtratmenge. Werden Vorschubgeschwindigkeit und -intervall zu gering gewählt, besteht die Gefahr einer Verstopfung des Papierfilters. Werden sie zu hoch gewählt, entsteht ein unnötig hoher Papierverbrauch.

Das Einsetzen einer neuen Papierrolle in das Bandfiltergerät bedarf einer gewissen Übung und Fingerfertigkeit, da das feuchte Papierband während des Einlegens in die Durchflußkammer leicht zerreißt.

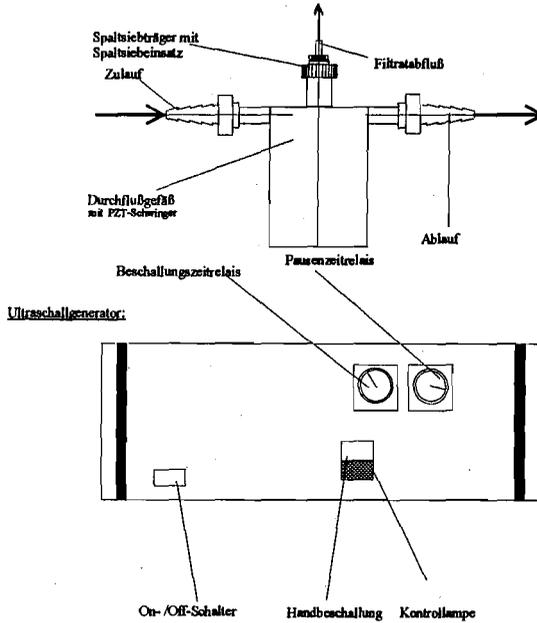
### 5.3.3 Ultraschallfiltration

#### - Aufbau

Die Ultraschallfiltration besteht im wesentlichen aus zwei Teilen. Zum einen aus dem eigentlichen Filter und zum anderen aus einer Ultraschallgenerator/Steuereinheit (s. Bild 3). Das Filter besteht aus einem Durchflußgefäß aus Edelstahl, in welchem ein sogenannter PZT-Schwinger und ein Spaltsieb untergebracht sind. Dieses Spaltsieb ist etwa marktstückgroß und so angeordnet, daß der zu filternde Probenstrom an ihm vorbeiströmt und nur ein kleiner Teil durch das Spaltsieb hindurchtreten kann. Um einen kontinuierlichen, unterbrechungsfreien Probenstrom zu gewährleisten, ist hier eine Schlauchpumpe anzuschließen, welche die Probe von der Ultraschallfiltrationseinheit zum nachgeschalteten Messgerät fördert. Die Edelstahlspaltsiebe sind erhältlich in Spaltweiten von 25 bis 200  $\mu\text{m}$ , weiterhin ist statt des Spaltsiebes auch der Einsatz von monofilen Geweben mit Porengrößen zwischen 1 und 20  $\mu\text{m}$  möglich.

Die untersuchte Ultraschallgenerator/Steuereinheit ist in einen 19"-Einschub montiert, an seiner Frontseite sind die Bedienelemente untergebracht, die eine Einstellung von Beschallungszeit und -pause ermöglichen.

Der eingesetzte Ultraschall mit einer Frequenz von 40 kHz dient nicht der Filtration/Siebung, sondern lediglich der Reinigung eingesetzten Filters/Siebes. Dieser Reinigungseffekt beruht darauf, daß die durch das Koppelmedium Wasser auf die Filter-/Sieboberfläche übertragenen Schallwellen dort starke Druckspitzen und -senken hervorrufen. Durch diese mit hoher Frequenz ausgelösten Druckwechsel treten Kavitationseffekte auf, wodurch anhaftende Verschmutzungen sich lösen.



**Bild 3:** Schematischer Aufbau einer Ultraschallfiltration (IPU)

Die ermittelten CSB-Abscheideraten liegen mit Werten zwischen 18 und 23 % deutlich unter denen der Papier-Bandfiltration [1].

**Tabelle 3:** CSB-Abscheideraten eines Ultraschallfilters [1]

Probenahmestelle	Spaltweite	CSB-Zulauf (mg/l)	CSB-Permeat (mg/l)	abs. Abschei- dung (mg/l)	proz. Abschei- dung (%)
KA-Zulauf	20 µm	859	656	203	23,6
KA-Zulauf	25 µm	954	786	168	17,7
KA-Ablauf	20 µm	96,7	65,9	30,8	31,9

**- Betriebserfahrungen und Einsatzmöglichkeiten**

Die Ultraschallfiltration kann als Probenaufbereitung sowohl im Zulauf als auch im Ablauf einer Kläranlage zum Einsatz kommen. Ein Einsatz zur Aufbereitung eines Schlamm-Wasser-Gemisches kann aufgrund der Verstopfungsgefahr nicht empfohlen werden.

Bei entsprechender Auswahl des einzusetzenden Filtergewebes bzw. Spaltsiebtes können die meisten auf dem Markt befindlichen Online-Analysatoren mit diesem Probenaufbereitungssystem beschickt werden.

Die Beschallung kann Partikel und Schlammbestandteile soweit zerschlagen, daß sie das Filter/Sieb passieren und damit in das nachgeschaltete Meßgerät gelangen können. Durch eine individuell mögliche Einstellung der Beschallungszeit und -pause ist zwar eine Adaption an die vorliegende Probenzusammensetzung möglich, ein Durchschlagen der Partikel kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden.

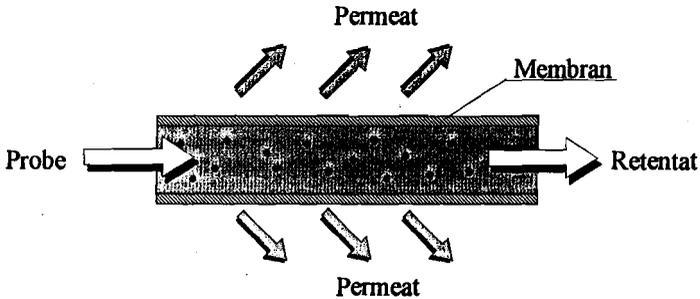
Der Filtratmenge ist im wesentlichen abhängig von der Probenzusammensetzung, der gewählten Porengröße/Spaltweite, der Beschallungsdauer und dem Betriebsalter des Filters/Siebtes. Besonders beim Einsatz eines Metallsiebtes konnten bei länger andauerndem Betrieb starke Ablagerungen in den Spalten beobachtet werden, welche auch durch die Ultraschallreinigung nicht zu entfernen waren. Hierdurch kommt es zu einer starken Verminderung der erzielbaren Filtratmenge. Diese Ablagerungen sind nur durch Reinigung des Filters/Siebtes mit einer Bürste zu entfernen.

#### 5.3.4 Ultrafiltration

##### - Aufbau

Bei der Ultrafiltration wird eine unter geringer Druckdifferenz ablaufende mechanische Abscheidung von suspendierten und kolloidal gelösten Stoffen sowie von Materialien mit hohem Molekulargewicht aus Flüssigkeiten über eine quer angeströmte, selektive, semi-permeable Membran erreicht, die nur für Materialien mit geringem Molekulargewicht und Wasser durchlässig ist. Im Gegensatz zur kuchenbildenden Filtration wird bei einer Ultrafiltration der Schmutzwasserstrom parallel zur Membranoberfläche geführt (Cross-Flow-Filtration; siehe Bild 4), so daß nicht die gesamte Probe den Filter passieren muß, sondern nur ein Teilstrom. Dieses Verfahren ermöglicht einen Abtransport der zurückgehaltenen Schmutzstoffe mit dem ständig fließenden Schmutzwasserstrom und verhindert so den Aufbau eines Filterkuchens auf der Membran, womit die Gefahr einer Verstopfung des Filters wesentlich verringert wird.

Das hierbei erhaltene Filtrat, das sogenannte Permeat, ist nahezu frei von suspendierten Stoffen und kann direkt als analysefähiger Probenstrom an die Prozeßphotometer weitergeleitet werden. Die Filtrationsrückstände, das Retentat, werden verworfen.



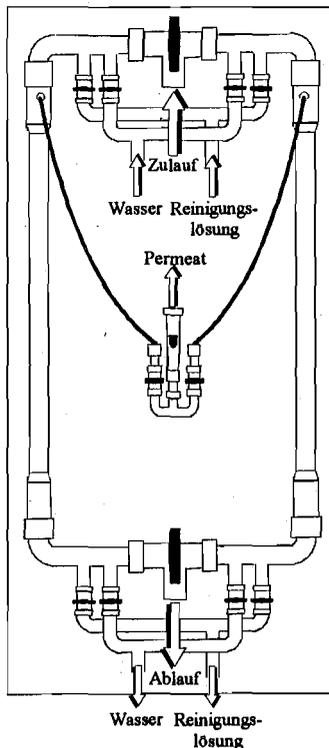
**Bild 4:** Funktionsschema einer Ultrafiltrationsmembran

Im Bereich der Abwasserreinigung kommen Ultrafiltrationen zur Probenaufbereitung zumeist in Form von Rohrmodulen aus Kunststoff und/oder Edelstahl zum Einsatz. Die innenliegende, semipermeable Membran wird beispielsweise durch ein Stützrohr aus porösem Keramikmaterial stabilisiert. Dieses Membranstützrohr dient aufgrund seiner Materialbeschaffenheit gleichzeitig als Probensammelraum. Nach außen hin wird dieses Keramikrohr durch eine Hülle aus Glasfaserkunststoff oder Edelstahl abgedichtet.

Obwohl das Verfahren der Cross-Flow-Filtration das Risiko der Verstopfung und Verschmutzung der Ultrafiltrationsmembran erheblich vermindert, ist eine regelmäßige Wartung und Reinigung der betreffenden Filter notwendig, um ständig über einen ausreichend großen Probenstrom zu verfügen. Da eine unterbrechungsfreie Versorgung mit einem suspensafreien Probenstrom unverzichtbar ist, müssen in der Regel Einheiten von zumindest zwei Modulen, welche im Wechsel betrieben werden können, vorgesehen werden. Auf diese Weise wird eine Unterbrechung des Probenstromes während der Reinigung und Wartung eines Rohrmodules vermieden. Die Zeitintervalle für Reinigung und Wartung eines Rohrmodules sind entscheidend vom Einsatzort der Filtration (Zulauf / Ablauf, Belegung, Schlammbehandlung) und der Abwasserzusammensetzung abhängig. Der jeweils erforderliche Zeitaufwand für eine Wartung oder Reinigung ist dahingegen weitestgehend unabhängig vom Einsatzort und allein von der Bauart der verwendeten Ultrafiltrationseinheit beeinflusst. Hier ist zu unterscheiden zwischen Einheiten, bei denen

zur Spülung und Reinigung ein Ausbau des betreffenden Rohrmoduls erforderlich wird, und Einheiten, bei denen die Module in der Einheit verbleiben können. Bei letztgenannter Bauart ist noch zwischen handbedienter und vollautomatisierter Einheit zu unterscheiden.

Im folgenden soll kurz die Funktionsweise einer Einheit, bei welcher die Module im System verbleiben, erläutert werden (s. Bild 5). Die Probenaufbereitung erfolgt mit einem der beiden Rohrmodule, wobei das andere Modul in Bereitschaft gehalten wird. Wird keine ausreichende Permeatmenge mehr erhalten, wird auf das in Bereitschaft gehaltene zweite Modul umgeschaltet. Das erschöpfte Modul wird anschließend zunächst mit Wasser gespült, dann mit einer im Kreislauf geführten Reinigungslösung (Chlorbleichlauge, Ameisensäure o.ä.) gereinigt und wiederum mit Frischwasser gespült, um so Reste der Reinigungslösung aus dem Probensammelraum zu entfernen. Das auf diese Weise gereinigte Modul ist dann bereit für eine erneute Umschaltung.



**Bild 5:** Schematischer Aufbau einer Ultrafiltrationseinheit (ZÜLLIG AG)

Eine Ultrafiltrationseinheit scheidet fast alle ungelöst vorliegenden Stoffe ab, so daß eine vollständig suspensafreie Probe zur Verfügung steht. Sollen jedoch Meßgeräte zur Erfassung von Summenparametern gelöster und ungelöster Stoffe angeschlossen werden, führt dies zu großen Minderbefunden. Dies wird durch die hohe erreichbare CSB-Abscheideleistung von bis zu 80 % deutlich (s. Tabelle 4).

**Tabelle 4:** CSB-Abscheideraten einer Ultrafiltration [1]

Probenahmestelle	Porenweite	CSB-Zulauf (mg/l)	CSB-Permeat (mg/l)	abs.Abschei- dung (mg/l)	proz. Abschei- dung (%)
KA-Zulauf	0,09	956	335	621	65,0
KA-Ablauf	0,09	100,3	21,9	78,4	78,1

**- Betriebserfahrungen und Einsatzmöglichkeiten**

Eine Probenaufbereitung mittels Ultrafiltration ist sowohl im Zulauf und Ablauf einer Kläranlage als auch direkt in der Belebung möglich. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß aufgrund der geringen Porengröße eine Messung von ungelösten Abwasserinhaltsstoffen in der aufbereiteten Probe nicht möglich ist. Dies ist insbesondere im Falle der TOC-Messung und der Messung von Gesamt-Phosphat von Bedeutung.

Abwässer mit hohen Fett- bzw. Ölanteilen führen zu einer schnellen Verstopfung der Membran und erfordern eine häufige Reinigung. Es ist darauf zu achten, daß im Anschluß an die Reinigung eine gründliche Spülung der betreffenden Filter mit Frischwasser durchgeführt wird. Das bei Reinigung und Spülung anfallende Permeat ist dabei so abzuführen, daß es nicht in die angeschlossenen Online-Messgeräte gelangen kann, da es zu Beschädigungen dieser Geräte führen könnte.

Wird zur Spülung der Filtrationseinheit Trinkwasser verwendet, so ist aus wasserrechtlichen Gründen ein Leitungstrenner vorzusehen, um eine Verschleppung der Reinigungslösung in die Trinkwasserleitung auszuschließen.

Ist aufgrund der Probenentnahmestelle (z.B. Zulaufabwasser, Belebtschlamm) eine häufige Reinigung der Filter erforderlich, kann die Anschaffung einer automatischen Ultrafiltrationseinheit mit Umschaltung und Reinigung trotz des wesentlich höheren Anschaf-

fungspreises gegenüber einer einfachen Einheit mit Handumschaltung von Vorteil sein, da der erforderliche Wartungsaufwand und somit die anfallenden Personalkosten deutlich geringer sind.

#### 5.4 Zusammenfassung

Aufgrund der hohen Anforderungen an die Ablaufqualität von Kläranlagen wird die Online-Meßtechnik in Zukunft an Bedeutung gewinnen. Die Qualität dieser Messungen wird entscheidend von der vorgeschalteten Probenaufbereitung beeinflusst. Allgemeingültige Empfehlungen zum Einsatz bestimmter Probenaufbereitungssysteme können nicht gegeben werden, da für jeden Einzelfall eine Abstimmung der Probenaufbereitung auf die Anforderungen der Meßstelle und der nachgeschalteten Meßgeräte zu erfolgen hat. Es sollten dabei die folgenden Kriterien berücksichtigt werden:

- Probenbeschaffenheit (Zulauf/ Ablauf, schlammhaltige Wässer)
- Erforderliche Probemenge
- Erforderlicher Reinheitsgrad der aufbereiteten Probe
- Veränderung der Probenzusammensetzung
- Wartungsaufwand
- Betriebskosten

#### 5.5 Literatur

- [1] Escher M., *Vergleichende Untersuchungen von Probenaufbereitungssystemen für Online-Meßgeräte*, Diplomarbeit Fachhochschule Aachen, 1994

## 6 Online N- und P-Analytik

Dipl. Ing. A. Montazem; Dipl. Ing. D. Bruszies

Veröffentlicht in: EIGEN- und PROZESS-KONTROLLE in KLÄRANLAGEN;  
Hrsg.: Prof. Dr. Peter M. Kunz; VCH-Verlag, Weinheim, 1994

### 6.1 Einleitung

Die kontinuierliche Einhaltung von Überwachungswerten, umfangreiche Dokumentation der Betriebsdaten und nicht zuletzt ein möglichst geringer Energieverbrauch, - dies sind heute die Anforderungen an den Betrieb von Kläranlagen, die sowohl vom Betreiber, wie auch vom Gesetzgeber gestellt werden. Einen entscheidenden Beitrag zur Erfüllung dieser Anforderungen kann hier die analytische Überwachung und Optimierung des Klärprozesses anhand des Einsatzes modernster Online-Meßtechnik leisten.

Grundanforderungen an die eingesetzten Online-Prozeßmeßgeräte sind die Repräsentativität, Zuverlässigkeit, Vollständigkeit, Genauigkeit und die sofortige Verfügbarkeit der erhaltenen Meßdaten. Darüber hinaus können weitere Anforderungen an die Daten von Interesse sein, die zur weiteren Verarbeitung, zur Steuerung oder auch zur Fernübertragung erforderlich sind.

Zu den wichtigsten Parametern für die Überwachung, Steuerung und Regelung einer Abwasserreinigungsanlage gehören die Ammonium-, die Nitrat- und die Phosphatkonzentration. Der Kläranlagenbetreiber kann hier inzwischen aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Online-Prozeßanalytoren wählen. Da die Meßgenauigkeit und die Betriebssicherheit dieser Geräte entscheidenden Einfluß auf die sicheren und stabilen Betrieb einer Kläranlage haben kann, werden auf der halbertechnischen Versuchskläranlage (HTK) des Landesumweltamtes NRW (LUA) in Zusammenarbeit von LUA und RWTH Aachen seit einiger Zeit Online-Prozeßanalytoren auf ihre Praxistauglichkeit hin untersucht. Aufgrund des schnellen technischen Fortschrittes und der großen Anzahl der Anbieter soll hier jedoch kein Anspruch erhoben werden alle derzeit erhältlichen Geräte zu untersuchen. Die untersuchten Meßgeräte wurden kostenlos von den Herstellerfirmen

zur Verfügung gestellt, wobei die Auswahl und Spezifikationen den jeweiligen Firmen überlassen war.

## 6.2 Untersuchte Online-Prozeßanalytoren

Die auf der HTK untersuchten Online-Prozeßanalytoren zur Bestimmung der anorganischen abwasserrelevanten Parameter ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$ ) arbeiteten entweder nach dem **photometrischen Verfahren** oder nach dem **potentiometrischen Verfahren**.

Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht der untersuchten Geräte wieder, unterschieden wurde hier zusätzlich nach permanenter (kontinuierlicher) und nicht permanenter (diskontinuierlicher) Probenahme. Ferner wurden die Geräte, die zur Probenaufbereitung eine Ultrafiltration benötigen, gesondert gekennzeichnet.

**Tabelle 1: Übersicht der untersuchten Geräte [1, 2]**

Gerätebezeichnung	Hersteller	Probenahme:	Takt	Ultrafiltration
<b>Photometrische Nitrat Online Analysatoren</b>				
Nitrax	Dr. Lange	kontinuierlich		ja
App 5003	ME Instrument	diskontinuierlich	22 min	ja
<b>Potentiometrische Nitrat Online-Analysatoren</b>				
Nitrate Analyzer	Contronic	diskontinuierlich	15 min	nein
<b>Photometrische Phosphat Online Analysatoren</b>				
Phosphax	Dr. Lange	kontinuierlich		ja
App 5003	ME Instrument	diskontinuierlich	8 min	ja
<b>Photometrische Ammonium Online Analysatoren</b>				
Amtax	Dr. Lange	kontinuierlich		ja
Amtax Inter	Dr. Lange	diskontinuierlich	5 min	ja
Adi 2015	Deutsche Metrohm	diskontinuierlich	11 min	ja
App 5003	ME Instrument	diskontinuierlich	17 min	ja
<b>Potentiometrische Ammonium Online Analysatoren</b>				
Genion NH	Stip	kontinuierlich		nein
Analyser A100	WTW	kontinuierlich		ja
8810 Analyser	Zellweger	diskontinuierlich	8 min	nein
ADI 2013	Deutsche Metrohm	diskontinuierlich	10 min	ja
Ammonia Analyzer	Contronic	diskontinuierlich	10 min	ja

## 6.3 Meßverfahren

### 6.3.1 Photometrische Analyse

Bei der photometrischen Analyse erfolgt die Bestimmung der Konzentration farbiger oder im UV/VIS-Bereich absorbierender Lösungen durch Messung der Extinktion bei feststehenden Wellenlängen mittels photoelektrischer Detektoren (z.Bsp.: Photozellen). Der auf der Photozelle auftreffende Lichtstrahl erzeugt einen Strom, dessen Stromstärke proportional der Lichtintensität ist und mit einem Amperometer gemessen wird.

Die mathematisch-physikalische Grundlage für diese Methode ist das LAMBERT-BEERSSCHE Gesetz:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Legende:

- E: Extinktion
- $I_0$ : Eingestrahlte Lichtenergie
- I: Lichtintensität nach Absorption
- $\epsilon$ : Extinktionskoeffizient der absorbierten Verbindung
- c: Konzentration
- d: Schichtdicke

Sind in einer Lösung Ionen oder Moleküle enthalten, die im UV/VIS-Bereich kein Absorptionspektrum haben, sind diese Substanzen durch chemische Reaktionen in Substanzen mit Absorptionspektrum zu überführen, um sie für die Photometrie meßbar zu machen.

- **Ammonium**

Nach Alkalisierung auf pH 13 reagiert Ammoniak mit Hypochlorit zu Monochloramin, das in einer katalysierten Zweistufenreaktion mit Thymol ein blaues Indophenol bildet.

- **Nitrat**

Nitrat wird im alkalischen mit Hydrazin in Gegenwart des Katalysators Kupfersulfat zu

Nitrit reduziert. Nitrit wird unter Verwendung von Salzsäure bestimmt. Nitriten diazotieren dabei durch Sulfanilamid in saurer Lösung. Zusammen mit N-(1-Naphtyl)-ethyldiamin bildet das Diazoniumsalz einen pinkfarbenen Farbstoff dessen Konzentration photometrisch erfaßt wird. Der photometrischen Messung des Nitrax (Dr. Lange) legt keine chemische Reaktion zugrunde, vielmehr wird hier die UV-Absorption der Probe bei zwei Wellenlängen oberhalb von 200 nm gemessen.

- **Phosphat**

Orthophosphat-Ionen reagieren in stark saurem Bereich mit Vanadat zu Ammoniumphosphorvanadat.

### 6.3.2 Potentiometrische Analyse

Zur potentiometrischen Erfassung von Ammonium und Nitrat werden gassensitive Elektroden eingesetzt. Darunter werden potentiometrische Meßketten verstanden, deren elektrische Spannung das Maß für eine Gaskonzentration ist.

Freie Gase enthalten bei Zimmertemperatur keine Ionen. Sie sind deshalb mit potentiometrischen Methoden nur meßbar, wenn sie mit Wasser Ionen-Gleichgewichte bilden. So wird zur Messung der Ammoniumkonzentration im Wasser das Ionen-Gleichgewicht des Ammoniaks verwendet, wobei das Ammonium in meßbares Ammoniak überführt wird.

## 6.4 Untersuchungen

Die Meßwerte der Online Geräte wurden regelmäßig durch stichprobenartige Vergleichsmessungen überprüft. Die Proben wurden dazu jeweils direkt dem Zulauf der Geräte entnommen. Die Ablesung der zugehörigen Meßdaten erfolgte anschließend um die einzelnen Ansprech- bzw. Reaktionszeiten zeitversetzt.

Zusätzlich zu den Messungen im Online-Betrieb mit Abwassermatrix wurden alle Meßgeräte zusätzlich mit Standardlösungen überprüft. Die Konzentrationen der hierbei verwendeten Standardlösungen lagen zwischen 5 bis 90 mg  $\text{NH}_4\text{-N/l}$ , 2 bis 40 mg  $\text{NO}_3\text{-N/l}$  und 1 bis 15 mg  $\text{PO}_4\text{-P/l}$ . Die vergleichenden Bestimmungen der Stickstoff- und Phosphor-Parameter wurden teilweise mittels Küvettenschnelltests vorgenommen. Eine

Überprüfung der Schnelltestmethoden mittels genormter Verfahren erbrachte eine weitgehende Übereinstimmung von Schnelltest- und Normverfahren.

#### **6.4.1 Meßgenauigkeit**

Hinsichtlich der Meßgenauigkeit von Online-Meßgeräten sind die Anforderungen in Abhängigkeit vom Einsatzbereich und den dort zu erwartenden Konzentrationen sowie dem Einsatzzweck zu definieren. Es ist hierbei zwischen einer Überwachungs- und/oder Steuer-/Regelfunktion zu unterscheiden. Bei einem Einsatz als Meßglied in einer Steuerung/Regelung sind Anforderungen an die Genauigkeit in der Regel nicht so hoch anzusetzen wie bei einer Verwendung als Überwachungsgerät.

Im allgemeinen werden Meßergebnisse durch zufällige und/oder systematische Abweichungen verfälscht, d.h., die Überprüfung der Online-Geräte durch ein gleichfalls mit Fehlern behaftetes Meßverfahren erbringt nur eine relative Aussage zur Genauigkeit. Bei Betrachtung der Daten in Tabelle 2 sollte diese Tatsache berücksichtigt werden. Angegeben sind hier jeweils der mittlere absolute Meßfehler in mg/l und der mittlere relative Meßfehler bezogen auf den jeweiligen Meßbereichsendwert.

Alle untersuchten Geräte zeigen eine gute bis sehr gute Meßgenauigkeit, die in der Regel sowohl für die Überwachung einer Kläranlage als auch für die Steuerung und Regelung durchaus ausreichend sind.

**Tabelle 2: Mittlere Meßfehler der untersuchten Online-Prozeßanalytoren [1, 2]**

Gerätebezeichnung	Hersteller	mittl. Meßfehler [%]	mittl. Meßfehler** [mg/l]
<b>Photometrische Nitratmessung</b>			
Nitrax	Dr. Lange	2,4	0,6
App 5003	ME Instrument	2,5	0,5
<b>Potentiometrische Nitratmessung</b>			
Nitrate Analyzer	Contronic	4,5	1,8
<b>Photometrische Phosphatmessung</b>			
Phosphax	Dr. Lange	2,9	0,4
App 5003	ME Instrument	2,5	0,3
<b>Photometrische Ammoniummessung</b>			
Amtax	Dr. Lange	1,5	0,6
Amtax Inter	Dr. Lange	2,1	0,4
Adi 2015	Deutsche Metrohm	1,4	1,4
App 5003	ME Instrument	5,7	1,1
<b>Potentiometrische Ammoniummessung</b>			
Genion NH	Stip	1,2	0,6
Analyser A100	WTW	1,4	1,0
8810 Analyser	Zellweger	2,1	2,1
ADI 2013	Deutsche Metrohm	8,3	6,6
Ammonia Analyzer	Contronic	6,8	6,8

bezogen auf den Meßbereichsendwert

\*\* absolute Abweichung (Vorzeichenneutral)

Die bisher getroffenen Aussagen bezogen sich auf den Vergleich von Einzelwerten innerhalb eines recht kurzen Zeitraumes. Für die Genauigkeit von Meßsystemen ist jedoch in gleicher Weise zu fordern, daß dieses Kriterium auch über einen langen Zeitraum erfüllt wird. Inwieweit dies tatsächlich der Fall ist, konnte anhand der Vergleichsuntersuchungen nicht durchgängig beantwortet werden.

## 6.4.2 Reaktionszeiten

Jedes kontinuierlich arbeitende Meßsystem besitzt eine entsprechende Reaktionszeit, die geräte- und meßprinzipspezifisch ist. Das heißt für Online-Prozeßanalytoren, daß Konzentrationsänderungen erst mit einem Zeitversatz registriert werden können. Dabei ist in Summe diese Zeitverzögerung von mehreren Faktoren abhängig, nämlich von der Zuleitungslänge, von der Probenaufbereitung, sowie schließlich von dem jeweiligen Gerätetyp. Die Prozeßanalytensysteme sollten möglichst nahe bei der Meßstelle eingesetzt werden, um lange Zuleitungen zu vermeiden und die daraus resultierende Reaktionszeit zu minimieren, bzw. auch mögliche unerwünschte chemische/biochemische Umsetzungen zu verhindern.

In der Regel wird für den Betrieb von Online-Prozeßanalytensystemen auf Kläranlagen der Einsatz von vorgeschalteten Probenaufbereitungseinheiten vorausgesetzt. Einige der hier untersuchten Geräte kommen jedoch ohne Probenaufbereitung aus. Für die Gesamtreaktionszeit des Systems Probenaufbereitung-Online-Gerät kann die Reaktionszeit der Probenaufbereitung von entscheidender Bedeutung sein. Da die jeweils erforderliche Probenaufbereitung auf den Einsatzzweck auszulegen ist, werden in Tabelle 3 nur die reinen Gerätereaktionszeiten angegeben. Zur Ermittlung der Gesamtreaktionszeit ist im Einzelfall die entsprechende Reaktionszeit der evtl. erforderlichen Probenaufbereitung zu addieren.

Eine Bewertung dieser Gerätereaktionszeit ist abhängig vom Einsatzort und Einsatzzweck. Dabei ist entweder eine reine Überwachungsfunktion des Gerätes in Betracht zu ziehen oder aber ein Einsatz als Meßwertgeber in Steuer-/Regelkreisen zu berücksichtigen. Für den ersten Einsatzbereich ist maßgebend, daß Konzentrationsschwankungen lediglich registriert werden und keine weitere Reaktion auslösen, folglich die Reaktionszeit eine untergeordnete Rolle spielt. Im Gegensatz dazu sind die Meßgeräte zu sehen, über die die Verfahrenstechnik gesteuert/geregelt wird, denn hierzu werden generell relativ kurze Ansprechzeiten benötigt. Andererseits gilt es auch hier in Abhängigkeit von der Verfahrenskonfiguration ein geeignetes, dem System und dem Steuer/Regelalgorithmus angepaßtes sowie hinreichend "schnelles" Meßsystem auszuwählen. Bei der Erstellung

von Steuerungs-/Regelungsstrategien ist deshalb zu berücksichtigen, daß keine Echtzeitsysteme gegeben sind.

Es wurden sowohl die Reaktionszeiten bis zur ersten Anzeige einer Konzentrationsänderung als auch die  $t_{90}$ -Zeiten ermittelt, wobei die  $t_{90}$ -Zeit die Zeitdauer bis zur Anzeige von 90 % der Endkonzentration einer sprunghaften Konzentrationsänderung umfaßt.

**Tabelle 3: Mittlere Reaktions- und  $t_{90}$ -Zeiten der untersuchten Online-Prozeßanalytoren [1, 2]**

Gerätebezeichnung	Hersteller	mittl. Reaktionszeit [min]	mittl. $t_{90}$ -Zeit [min]
<b>Photometrische Nitratmessung</b>			
Nitrax	Dr. Lange	3	6
App 5003	ME Instrument*	22	44
<b>Potentiometrische Nitratmessung</b>			
Nitrate Analyzer	Contronic*	15	30
<b>Photometrische Phosphatmessung</b>			
Phosphax	Dr. Lange	10	16
App 5003	ME Instrument*	8	16
<b>Photometrische Ammoniummessung</b>			
Amtax	Dr. Lange	14	22
Amtax Inter	Dr. Lange*	5	5
Adi 2015	Deutsche Metrohm*	11	22
App 5003	ME Instrument*	17	34
<b>Potentiometrische Ammoniummessung</b>			
Genion NH	Stip	7	25
Analyser A100	WTW	4	6
8810 Analyser	Zellweger*	8	8
ADI 2013	Deutsche Metrohm*	8	16
Ammonia Analyzer	Contronic*	10	19

diskontinuierliche Messung, daher Totzeit = 1 Taktzeit

## 6.5 Verfügbarkeit

Neben der Meßgenauigkeit und der Reaktionszeit ist die Verfügbarkeit der Meßsysteme von entscheidender Bedeutung. Eine genaue und schnelle Messung ist von geringem Nutzen, wenn aufgrund der Ausfallfähigkeit von Meßgeräten die Betriebssicherheit bzw. die Dauereinsatztauglichkeit nicht garantiert ist.

Im Vergleich zu einem normalen Betrieb auf einer Kläranlage mit definierten Randbedingungen waren die Geräte im Versuchsbetrieb mit wechselndem Einsatzort und unterschiedlichen Beanspruchungen härteren Anforderungen ausgesetzt. Im allgemeinen lag bei den Geräten aus der Serienproduktion eine hohe Verfügbarkeit mit über 90 % vor. Bei einigen Geräten waren über einen Zeitraum von mehr als einem halben Jahr keine Ausfälle zu verzeichnen. Bedenkt man, daß gerade bei den naßchemisch arbeitenden Meßsystemen komplexe Reaktionen ablaufen, dann beweist dies, daß solche Geräte durchaus ausgereift sind und einen hohen technischen Standard verkörpern, mithin den Anforderungen der Praxis gerecht werden. Gegenüber den Geräten aus der Produktion wiesen die Vorseriengeräte bzw. Sonderausführungen einen deutlichen Abfall im Hinblick auf die Verfügbarkeit auf. Dennoch konnte mit solchen Meßgeräten zumindest über 80 % des Untersuchungszeitraums kontinuierlich gemessen werden. Nahezu ohne Ausnahme traten sowohl bei den Serien- wie Vorseriengeräten die Störungen, die zu Betriebsunterbrechungen führten, in längeren Zeitabständen auf und konnten relativ schnell behoben werden.

## 6.6 Betriebserfahrungen

- **Nitrax (Dr.Lange)**

Das Verfahren benötigt eine Ultrafiltration. Durch den Druck der Ultrafiltration wird die Probe in die Küvette gefördert, eine Pumpe ist nicht erforderlich. Es besteht die Möglichkeit, Laborflüssigkeiten (z.B.Standard) manuell über die integrierte Dosierpumpe in die Meßküvette zu fördern; der Probenzufluß aus der Ultrafiltration wird in dieser Zeit automatisch unterbrochen. Die Kombination von Amtax, Phosphax und Nitrax ist generell möglich. Das Gerät Nitrax sollte in diesem Fall als letztes Gerät geschaltet sein, da bei der automatischen Reinigung die HCl-Lösung die Probe verändert und nachgeschaltete Geräte in ihrer Messung beeinträchtigt werden.

Das Gerät ist praktisch wartungsfrei; es ist lediglich etwa alle 30 Tage ein Auffüllen der Standard/Reinigungslösung (5 %ige HCL) erforderlich. Zu beachten ist ferner, daß das im Gerät liegende Trockenmittel bei Bedarf regeneriert wird, um ein Beschlagen der Meßküvette zu verhindern.

• **APP 5003 (ME Instrument)**

Der Analysator APP 5003 der Firma ME Instrument GmbH ist ein diskontinuierlich arbeitender und vielseitig einsetzbarer Überwachungsautomat, der unter anderem NO<sub>x</sub> (Nitrat und Nitrit), Phosphat und Ammonium bestimmt. Pro Gerät kann nur je einer der drei Parameter NO<sub>x</sub>, Phosphat oder Ammonium bestimmt werden. Der mechanische Aufbau der Geräte ist identisch, lediglich die Software und die Reagenzien sind den unterschiedlichen Parametern anzugleichen. Die hier dargestellten Betriebserfahrungen gelten für alle getesteten APP 5003.

Bei kontinuierlichem Betrieb reicht der Reagenzienvorrat für 14 Tage. Die erforderlichen Reagenzien werden von der Firma ME fertig angesetzt dem Betreiber zugeschickt; sie können jedoch auch selbst angesetzt werden.

Es wird eine Ultrafiltration benötigt. Das Permeat kann aufgrund der diskontinuierlichen Messung und dem daraus resultierenden großen Probenvolumen nicht direkt von der Ultrafiltration genommen werden. Es ist ein Vorratsgefäß erforderlich, um ausreichend Probe für die Messung bereitzustellen. Die Größe dieses Gefäßes ist von der Anzahl der an eine gemeinsame Ultrafiltration angeschlossenen Geräte abhängig, sie sollte jedoch nicht zu groß gewählt werden, da sie einen negativen Einfluß auf die Reaktionszeit hat.

Die Geräte sind nicht spritzwassergeschützt, müssen deshalb an einem trockenen Ort aufgestellt werden. Hierzu sei angemerkt, daß im Verlauf der Untersuchungen durch Spritzwasser die Displays des Ammonium- und des Nitratgerätes irreparabel beschädigt wurden. Inzwischen verwendet der Hersteller jedoch andere Displays.

Der Versuch, die Geräte direkt an die Ultrafiltration anzuschließen, ließ sich nicht realisieren, da der hohe Unterdruck der Kolbenpumpen zur Zerstörung der

Ultrafiltrationsmembran führte.

• **Nitrate Analyzer (Contronic)**

Der Nitrate Analyzer der Firma Contronic arbeitet diskontinuierlich nach dem Prinzip der potentiometrischen Messung. Obwohl von Hersteller nicht vorgesehen, sollte zur Messung von Rohabwasser eine Ultrafiltration zur Probenaufbereitung vorgesehen werden. Bei Messungen im Ablauf einer Kläranlage kann bei entsprechender Ablaufqualität auf eine Ultrafiltration verzichtet werden.

Das Gerät ist in einem Kunststoffgehäuse montiert, recht klein und leicht. Es ist ausschließlich eine Wandmontage möglich. Unterhalb des Gerätes sind die Kanister mit Reagenz und Standard (10 l) zu plazieren.

Der Nitrate Analyzer ist einfach und robust aufgebaut, die Handhabung ist im allgemeinen recht unproblematisch. Notwendige Reinigungsarbeiten am Gerät können leicht durchgeführt werden.

Die Kalibrierung ist manuell anhand einer Zwei-Punkt-Kalibrierung durchzuführen. Die Überwachung dieses Vorganges ist vom Bediener vorzunehmen, da eine Fehlererkennung oder -anzeige bei falschen Kalibrierdaten nicht automatisch erfolgt. Dadurch ist die ständige Kontrolle des Kalibriervorganges durch den Bediener unbedingt erforderlich. Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchungen, daß die Kalibrierung teilweise öfter wiederholt werden mußte, bis ein korrekter Wert erreicht werden konnte. Dies erforderte einen recht großen Zeitaufwand.

- **Phosphax (Dr. Lange)**

Das Reagenz kann nur bei Dr. Lange bestellt werden, da die genaue chemische Zusammensetzung seitens der Firma nicht veröffentlicht wird. Geliefert wird die Chemikalie in einem 10-l-Kanister der gebrauchsfertig angesetzt ist und direkt in das Meßgerät gestellt werden kann.

Phosphax benötigt eine Ultrafiltration. Das Ultrafiltrat wird in ein Überlaufgefäß befördert, und eine Schlauchpumpe versorgt das Gerät über einen Bypass mit Probe. Überschüssige Probe kann für nachgeschaltete Geräte verwendet werden.

Das Gerät besitzt eine hohe Betriebssicherheit. Gerätebedingte Ausfälle im Verlauf der Untersuchungen waren sehr selten.

- **Amtax 30/80 (Dr. Lange)**

Der Online-Prozeßanalysator Amtax 30/80 arbeitet kontinuierlich und bestimmt Ammoniumstickstoff in Anlehnung an DIN 38405-E5-1.

Amtax 30 und 80 sind baugleich und werden lediglich durch einen Epromwechsel auf die alternativen Meßbereichsendwerte 30 und 80 mg/l  $\text{NH}_4\text{-N}$  eingestellt.

Amtax benötigt eine Ultrafiltration. Das Ultrafiltrat gelangt in ein Überlaufgefäß, eine Schlauchpumpe versorgt das Gerät über einen Bypass mit Probe. Überschüssige Probe kann für nachgeschalteten Geräte verwendet werden.

Die Reagenzien können nur bei Dr. Lange bestellt werden, da die genaue chemische Zusammensetzung seitens der Firma nicht veröffentlicht wird. Geliefert werden diese in 5-l-Kanistern, die nach Zugabe der Zusatzkomponenten gekühlt werden müssen und in dem dafür vorgesehenen, unter dem Gerät befindlichen Kühlschrank Platz finden. Die Reagenzien sind nach 23 Tage verbraucht. Der Standard und die Nulllösung sind bei einer täglichen Kalibrierung für einjährigen Betrieb ausgelegt.

Das Gerät hat eine hohe Betriebssicherheit. Ausfälle, die auf das Gerät zurückzuführen sind waren selten und beschränkten sich auf verstopfte Schläuche und defekte Photometerlampen. Dosierschläuche sind alle 3 Monate zu wechseln, was durch Steckverbindun-

gen zu den einzelnen Elementen einfach durchzuführen ist. Des häufigeren traten Verstopfungen der Schläuche durch Rotalgenbildung auf, begünstigt durch den Lichteinfall der Photometerlampe auf den Probenschlauch. Durch Abdeckung mit einem lichtundurchlässigen Schlauch ließ sich diese Reaktion unterbinden.

- **Amtax Inter (Dr. Lange)**

Amtax Inter arbeitet im Gegensatz zu Amtax 30/80 diskontinuierlich. Der Geräteaufbau ist dem Amtax 30/80 sehr ähnlich, so daß die Aussagen hinsichtlich der Betriebserfahrungen auch für den Amtax Inter Gültigkeit haben.

Im Vergleich zu Amtax 30/80 sind die Tot- und t90-Zeiten des Amtax Inter wesentlich verkürzt, ähnliches gilt auch für die Dauer der Kalibrierung. Ebenfalls wurde der Reagenzienverbrauch deutlich verringert, so daß ein Wechsel hier erst nach etwa 30 Tagen notwendig wird.

- **ADI 2015 (Deutsche Metrohm)**

Der Analysator ADI 2015 der Firma Metrohm ist ein diskontinuierlich arbeitendes, vielseitig einsetzbares Prozeßanalyzesystem.

Alle erforderlichen Reagenzien und Flüssigkeiten werden über zeitgesteuerte Ventile pumpenlos dem Reaktionsgefäß zugeführt. Zusätzlich befinden sich Glasfaserlichtleiter, Temperaturfühler, Heizung und Rührer in dem 50-ml-Reaktionsgefäß. Der Rechner ist im oberen Teil des spritzwassergeschützten Stahlschranks mit Glastür, abgetrennt vom Naßteil, untergebracht. Das 60 kg schwere Gerät läßt sich an eine Wand anschrauben oder auf ein Gestell mit Rollen montieren. Die Reagenzien A,B, Standard und der Sammelbehälter für deionisiertes Wasser müssen sich über dem Reaktionsgefäß befinden, da die Flüssigkeiten lediglich über den hydrostatischen Druckunterschied gefördert werden.

Das Display hat 40 Zeichen, gibt Probennummer, momentane Analysenzeit und ca.1 Minute lang die zuletzt ermittelte Konzentration wieder. Die Tastatur ist mit 48 Tasten ausgestattet. Jedes der Elemente, wie Ventile, Rührer, Photometer u.s.w, kann einzeln angesteuert werden.

Das Verfahren benötigt eine Ultrafiltration. Der Permeatvolumenstrom der Ultrafiltration

ist für die Strömungsgeschwindigkeiten in den Probeleitungen verantwortlich. Die Probeabmeßsysteme erlauben es, zwei Probeströme nacheinander zu untersuchen. Vor Zugabe der Reagenzien wird die Probe mit deionisiertem Wasser verdünnt.

Bei kontinuierlichem Betrieb sind 2 l Reagenz für 7 Tage ausreichend. Reagenzien und Zusatzkomponenten können bestellt oder selbst angesetzt werden. Temperaturen  $> 40^{\circ}\text{C}$  wirken sich negativ auf die Haltbarkeit nach Zugabe der Salze aus, die sonst ca. 14 Tage beträgt. Der Standard ist einmal im Monat zu erneuern. Nach Reinigung und Auffüllen der Behälter ist darauf zu achten, daß die Reagenzienschläuche gefüllt sind, da sonst die Heberwirkung ausbleibt. Des weiteren ist das mit einer Klammer befestigte Reaktionsgefäß alle 14 Tage zu säubern. Gleichzeitig müssen Heizung, Temperaturfühler, Spiegel und Lichtquelle mit einem geeigneten Reinigungsmittel gereinigt werden.

Die freie Programmierung gestattet es, das Gerät auf Probleme „maßzuschneidern“.

- **Genion NH (STIP)**

Das Online-Prozeßanalysensystem Genion NH der Firma Stip arbeitet kontinuierlich und bestimmt die Ammoniumstickstoffkonzentration anhand einer potentiometrischen Messung.

Das Gerät ist in einem Metallschrank untergebracht, wobei Rechner und Naßteil voneinander getrennt sind. Lauge und Standard sind innerhalb des Gerätegehäuses untergebracht. Das Gerät benötigt eine Frischwasserzufuhr für Spülzwecke. Eine Wandmontage ist nicht möglich, da die Geräterückwand für Anschlüsse und Wartungsarbeiten frei zugänglich bleiben muß.

Eine separate Probenaufbereitung mittels Ultrafiltration ist für den Betrieb dieses Gerätes nicht erforderlich. Ein Rundsieb mit einer Porenweite von 0,1 mm ist in das Gerät integriert, durch welches ein Abwasserstrom von ca.  $3 \text{ m}^3/\text{h}$  mittels einer Tauchpumpe zu fördern ist.

Die zwei übereinander angeordneten Zellen, Verdünnungs- und Meßzelle sind über einen Tellerrührer, dessen Bohrung (Rotationspalt) etwas größer ist als der Durchmesser des Tellerrührers, verbunden. Durch Fettablagerungen auf der Innenwand der Verdünnungs-

zelle kann sich die Reibung des Rührers soweit vergrößern, daß er zum Stillstand kommt und somit keine Probe in die Meßzelle gelangen kann. Dieser Fehler ließ sich im Verlauf der Untersuchungen kontinuierlich alle 4-5 Tage beobachten. Die Firma STIP vergrößerte daraufhin den Spalt zwischen der Auflagefläche des Rührers und der Verdünnungszelle, indem der Rührer auf eine Spitze gesetzt wurde und dadurch einer geringeren Reibung unterlag. Allerdings konnte das Problem durch den Rührertausch nicht behoben, sondern die fehlerfreie Laufzeit des Gerätes lediglich auf 7 Tage verlängert werden. Dieses Problem sollte allerdings nur bei stark fetthaltigen Abwässern auftreten, wie sie aufgrund des stark überlasteten Fettfangs der Großanlage im Zulauf der Versuchsanlage vorlagen.

Zur Betrieb des Gerätes ist eine Frischwasserleitung anzuschließen. Kommt es hier zu starken Druckschwankungen, kann die Membrane der ionenselektiven Elektrode beschädigt werden.

Der Ablauf der Abwasserprobe hat drucklos zu erfolgen, da überschüssiges Probenwasser nach dem Prinzip der Wasserstrahlpumpe aus der Verdünnungszelle entfernt wird. Ist ein druckloser Abfluß nicht gewährleistet, baut sich ein Überdruck in der Verdünnungszelle auf der verhindert, daß neue Probe zudosiert werden kann.

- **Analyser A100 (WTW)**

Der Analysator Analyser A100 der Firma WTW arbeitet kontinuierlich. Bei dem auf der HTK untersuchten Gerät handelte es sich um ein Vorserienmodell, trotzdem konnte eine hohe Betriebssicherheit festgestellt werden.

Das Gerät ist in ein Metallgehäuse eingebaut. Rechner und Display sind vom Naßteil getrennt. Unter dem Gerät stehen drei 10-l-Kanister, gefüllt mit Standard A, B und Lauge/EDTA in einer Auffangwanne.

Das Display gibt die Konzentration in mg/l  $\text{NH}_4\text{-N}$  an. Mit Hilfe von verschiedenen Tastenkombinationen lassen sich einstellbare Parameter einrichten und Servicefunktionen auslösen.

Das Gerät der Firma WTW benötigt eine Ultrafiltration und arbeitet mit einem nach oben

offenem Überlaufgefäß. Über einen Bypass wird von einer Schlauchpumpe Probe in den Reaktionsblock befördert.

Die Meßzelle hat ein Volumen von 1 ml und ist leicht geneigt. In die Meßzelle ist die Elektrode eingelassen und luftdicht verschlossen. Treten im Probenstrom Luftblasen auf, so können sie an der Kante zwischen Membrane und Elektrodenkappe hängenbleiben und zu Fehlmessungen führen.

- **8810 Analyser (Zellweger)**

Der Analysator 8810 Analyser der Firma Zellweger arbeitet diskontinuierlich mit einer ionenselektiven Elektrode

Das Gerät ist in ein Kunststoffgehäuse eingebaut und steht auf einem Ständer. 3 Kanister mit 10 l Inhalt versorgen das Gerät mit Lauge, Standard und Salzsäure (chemische Reinigung), Display und Rechner sind im oberen Teil untergebracht. Frischwasser wird für Spülzwecke benötigt.

Eine Probenaufbereitung ist nicht erforderlich. Eine Ringleitung mit Bypass zum Reaktionsgefäß zieht permanent und direkt eine unveränderte Probe.

Die Kalibrierung ist manuell auszuführen, indem zwei Standardlösungen eingefüllt werden und denselben Prozeß durchlaufen wie die Probe. Das Programm sieht eine automatische Aufstockkalibrierung vor die allerdings nicht einwandfrei arbeitete. Die notwendige Zeit zur manuellen Kalibrierung beträgt ca. 15 min.

Das Gerät ist sehr robust verarbeitet. Der Kunststoff des Gehäuses ist resistent gegen die verwendete Natronlauge.

Schlauchprobleme wie Verstopfung oder Leckagen traten bei diesem Gerät aufgrund der verwendeten großen Schlauchdurchmesser nicht auf. Lediglich die Ringleitung ist einmal wöchentlich mit Frischwasser gegenzuspülen.

- **ADI 2013 (Deutsche Metrohm)**

Das Gerät der Deutschen Metrohm arbeitet diskontinuierlich mit einer ionenselektiven

Elektrode. Der Aufbau ist sehr ähnlich dem ADI 2015. Es wird ebenfalls eine Ultrafiltration benötigt.

Positiv hervorzuheben ist, daß das Gerät außer den monatlich zu wechselnden Membranen keinerlei regelmäßig auszutauschenden Verschleißteile benötigt, was den erforderlichen Wartungsaufwand deutlich reduziert. Eine regelmäßige Reinigung des Gerätes sollte allerdings erfolgen.

- **Ammonia Analyzer (Contronic)**

Der Ammonia Analyzer der Firma Contronic arbeitet diskontinuierlich nach dem Prinzip der potentiometrischen Messung. Obwohl von Hersteller nicht vorgesehen, sollte zur Messung von Rohabwasser eine Ultrafiltration zur Probenaufbereitung vorgesehen werden. Bei Messungen im Ablauf einer Kläranlage kann bei entsprechender Ablaufqualität auf eine Ultrafiltration verzichtet werden.

Wie auch der Nitrate Analyzer ist dieses Gerät in einem kleinen Kunststoffgehäuse zur Wandmontage untergebracht, wobei die Kanister mit Reagenz und Standardlösung unter dem Gerät zu positionieren sind.

Da Gerät ist sehr robust aufgebaut, Störungen traten im Versuch nicht auf. Die Kalibrierung des Ammonia Analyzers ist analog zu der des Nitrate Analyzers durchzuführen und somit sehr zeitaufwendig.

## **6.7 Personaleinsatz und Wartungsaufwand**

Grundlage für einen störungsfreien Betrieb und die damit verbundene hohe Verfügbarkeit ist eine sachgerechte Bedienung und Wartung der Online-Prozeßanalytoren und der eventuell zugehörigen Probenaufbereitung. Dies erfordert einen entsprechenden Personaleinsatz.

Für die Bedienung und Wartung der getesteten Geräte bedurfte es neben durchschnittlichem handwerklichen Geschick und etwas technischem Sachverstand auch Kenntnisse und Erfahrungen zur Überprüfung der jeweils gemessenen Werte mittels Schnelltests

oder anderen Methoden. Diese Kriterien dürften durch einen ausgebildeten Ver- und Entsorger erfüllt sein.

Die Anforderungen der jeweils notwendigen Wartungs- und Unterhaltungsarbeiten sind recht unterschiedlicher Natur. Der minimale Zeitaufwand für die Wartung ist abhängig von der Häufigkeit der Wartungsintervalle, sowie dem Umfang der dabei zu erledigenden Arbeiten und umfaßt pro Jahr zwischen 15 und 120 Arbeitsstunden. Die Betreuung der ebenfalls erforderlichen Peripherie (Pumpen, Probenaufbereitung etc.), die Ergebnisauswertung oder die Qualitätssicherung sind hierbei nicht enthalten.

## **6.8 Zusammenfassung**

Durch die ständig steigenden Anforderungen an die (Eigen-) Überwachung sowie die Notwendigkeit Steuer- und Regelungstechniken für einen optimierten Kläranlagenbetrieb einzusetzen, wird der Einsatz von Online-Prozeßanalytoren in Abwasserbehandlungsanlagen in Zukunft an Bedeutung gewinnen. Der Markt hat auf die daraus resultierende starke Nachfrage reagiert, so daß inzwischen eine Vielzahl von Meßgeräten erhältlich ist. Die hier dargestellten Vergleichsuntersuchungen zur Praxisreife von Online-Prozeßanalytoren können aufgrund der rasanten technischen Entwicklung und der Vielzahl der erhältlichen Meßgeräte nur einen einen Ausschnitt des Angebotes darstellen.

Alle untersuchten Geräte funktionierten technisch einwandfrei. Es traten lediglich kleinere, leicht zu behebbende Störungen auf. Als problematischer erwies sich dagegen die eigentliche Messung, vor allem bei temperaturabhängigen chemischen Reaktionen oder bei Geräten, die ohne Probenvorbereitung arbeiten. Eine automatische Kalibrierung mit Fehlererkennung ist zwingend erforderlich und sollte Standard sein. Die ermittelten Genauigkeiten waren im allgemeinen für die spezifischen Anwendungsfälle auch unter Berücksichtigung des Langzeitverhaltens tolerabel.

## 6.9 Literatur

- [1] Wohlfel Stefan, *Totzeitbestimmung von Online-Messungen abwasser-relevanter Parameter auf kommunalen Kläranlagen*, Diplomarbeit an der Fachhochschule Aachen, 1994
  
- [2] Würdemann Ortrud, Tränkler Josef, *Untersuchungen zum Einsatz von Online-Geräten*, Abschlußbericht, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen, 1992

## **7. TOC- und TNb-Online-Messungen kommunalen Abwassers bei besonderer Betrachtung der ungelösten Stoffe**

Dipl. Ing. A. Montazem, Dipl. Ing. M. Löhr

### **Zusammenfassung**

Zur Steuerung von Kläranlagen sind die Kohlenstoff- und die Stickstoffgehalte des Zulaufabwassers von besonderem Interesse. Für eine Steuerung müssen diese kontinuierlich erfaßt werden. Als Maß für den Kohlenstoffgehalt eines Abwassers wurde bislang hauptsächlich der CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) bestimmt. Als Stickstoffparameter wird für die Steuerung einer Kläranlage oft die Ammoniumkonzentration bestimmt.

Andere Parameter, die eine Aussage über den Kohlenstoff- und den Stickstoffgehalt eines Abwassers machen, sind der TOC (gesamter organisch gebundener Kohlenstoff) und der TN<sub>b</sub> (gesamter gebundener Stickstoff). Seit einiger Zeit sind nun Online-Meßgeräte auf dem Markt, die in der Lage sind, gleichzeitig den TOC und den TN<sub>b</sub> zu bestimmen.

Auf der Versuchskläranlage des Landesumweltamtes wurde deshalb die Einsatzfähigkeit von TOC- bzw. TOC/TN<sub>b</sub>-Online-Meßgeräten von verschiedenen Herstellern in kommunalen Kläranlagen untersucht.

Hierbei ergab sich, daß die Online-Meßgeräte bei der Messung von Standardlösungen eine hohe Meßgenauigkeit aufweisen. Weiterhin ist es möglich, über die Online-Messung von aufbereitetem Abwasser hinreichend genaue Aussagen über den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt im nicht aufbereiteten Originalabwasser zu treffen. Es wurden verschiedene Probenaufbereitungssysteme verwendet, die den gerätespezifischen Anforderungen entsprechen.

### **7.1 Veranlassung und Untersuchungsumfang**

Um die verschärften Ablaufgrenzwerte nach der Abwasserverwaltungsvorschrift einhalten zu können und um die Sicherheiten in der Bemessung von Kläranlagen nicht zu umfangreich und damit zu kostspielig gestalten zu müssen, gewinnt die Steuerung/Regelung

von Kläranlagen immer mehr an Bedeutung. Als wesentliche Parameter sind hier die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte des Abwassers des Zu- und Ablaufes von Bedeutung. Dabei sind zur Überwachung/Steuerung immer die Gesamtgehalte einschließlich des Anteils der abfiltrierbaren Stoffe von Bedeutung. Die Bestimmung aus der Gesamtprobe wird nach DIN durchgeführt; hierbei wird die Probe vorher homogenisiert, deshalb werden die Feststoffanteile miterfaßt.

Die Bestimmungen nach DIN sind sehr aufwendig, außerdem ist hiermit keine Steuerung erreichbar. Deshalb ist die Bestimmung mit Online-Meßgeräten notwendig. Hierbei ergibt sich das Problem der Probenaufbereitung. Je nach Hersteller werden dabei unterschiedliche Anforderungen an den maximalen Durchmesser der Partikel, die in der Probe vorliegen dürfen, gestellt. Dabei unterscheidet sich der Online-Meßwert von dem Gesamtgehalt der Probe umso mehr, je mehr ungelöste Stoffe durch die Probenaufbereitung abgetrennt werden. Um aus dem Online-Meßwert eine Aussage über den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt des nicht aufbereiteten Abwassers machen zu können, muß eine Vergleichbarkeit des Online-Meßwertes mit dem Wert, der nach DIN aus dem unaufbereiteten Wasser bestimmt wird, gegeben sein. Der Nachweis dieser Vergleichbarkeit wird über die Bestimmung entsprechender Korrelationen geführt. Er teilt sich in zwei Einzelschritte auf, die untersucht werden müssen:

1. die Korrelation  $\text{DIN-TOC}_{\text{aufbereitet}} - \text{Online-Meßwert}$
2. die Korrelation  $\text{DIN-TOC}_{\text{original}} - \text{DIN-TOC}_{\text{aufbereitet}}$

Um eine weitere Aussage im Vergleich zum bisher benutzten CSB machen zu können, wurde die Korrelation  $\text{TOC}_{\text{original}} - \text{CSB}_{\text{original}}$  ebenfalls untersucht. Mit diesen Korrelationen läßt sich eine Aussage darüber machen, mit welcher Sicherheit folgender Schluß möglich ist:

$$\text{TOC}_{\text{Online}} \rightarrow \text{DIN} - \text{TOC}_{\text{Aufbereitet}} \rightarrow \text{DIN} - \text{TOC}_{\text{Original}} \rightarrow \text{CSB}_{\text{Original}}$$

Für verschiedene Probenaufbereitungssysteme, die den Herstellervorgaben genügen, wurde dies untersucht.

## 7.2 Ergebnisse

### 7.2.1 Ermittlung der Meßgenauigkeit

Die Messung von Standardlösungen zur Ermittlung der Meßgenauigkeit ergab folgende Ergebnisse.

**Tabelle 1:** Messung von Standardlösungen

Gerät	mittlere Abweichung (bez. auf den Meßbereichsendwert) [%]	
	TOC-Messung	TN <sub>t</sub> -Messung
GO-TOC P	1,9	7,1
TOCAS	0,6	4,4
TOCOR 2	1,3	-
TOC-5000	1,4	-

#### 7.2.1.1 TOC-Messung

Bispielhaft werden hier die Ergebnisse der Meßreihen „Probenaufbereitung Ultrafiltration bzw. 50-µm-Trommelsieb“ aufgeführt. Die Ergebnisse der Trommelsieb-Meßreihen (20, 50, 100 µm) unterscheiden sich jeweils beim Vergleich der Gerätemeßwerte mit den DIN-Bestimmungen kaum. Deshalb wird auf die Darstellung der anderen Trommelfilter-Meßreihen verzichtet.

##### - Probenaufbereitung Ultrafiltration

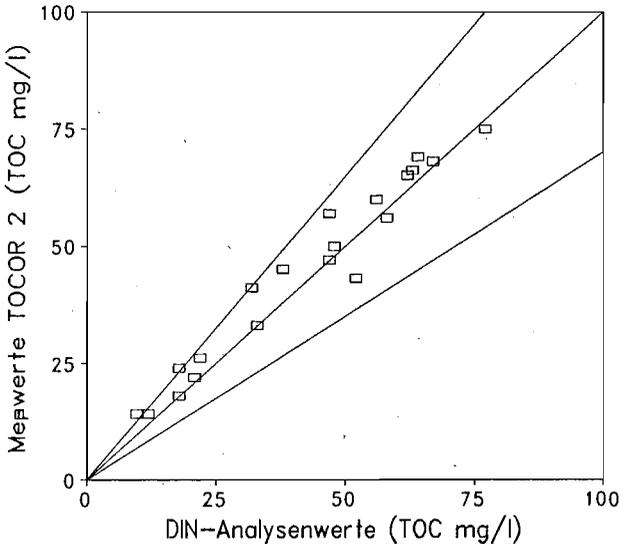
Hier ergaben sich zusammenfassend bei den einzelnen Online-Meßgeräten die folgenden Ergebnisse.

**Tabelle 2:** Mittlere Abweichungen, Korrelation TOC-Gerätewert/TOC-DIN-Bestimmung (Messung im Zulauf mit vorgeschalteter Ultrafiltration)

Gerät Nr.	mittlere prozentuale Abweichung* [%]	mittlere absolute Abweichung [mg/l]	mittlere prozentuale Abweichung** [%]	Anzahl der Meßwerte [n]	Korrelationskoeffizient [r]
GO-TOC P	1,2	4,9	13,0	20	0,92
TOCAS	1,3	6,7	23,8	17	0,92
TOCOR 2	1,2	3,7	11,9	20	0,98
TOC-5000	1,2	6,2	20,3	20	0,93

\*bezogen auf den Meßbereichsendwert

\*\*bezogen auf den DIN-Meßwert



**Abbildung 1:** Vergleich TOC-Meßwerte Gerät TOCOR / TOC-DIN-Bestimmungen (Zulauf mit vorgeschalteter Ultrafiltration)

In Abbildung 1 sind die Gerätemeßwerte des Gerätes TOCOR 2 gegen die Ergebnisse der DIN-Bestimmung aufgetragen. Dieses Gerät wies bei dieser Meßreihe die besten Ergebnisse auf.

- Probenaufbereitung-50-µm-Trommelfilter

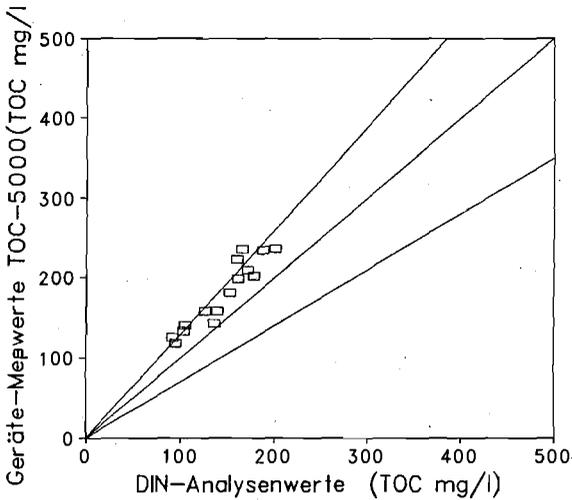
Zusammenfassend ergaben sich hier folgende Ergebnisse.

**Tabelle 3:** Mittlere Abweichungen, Korrelation TOC-Gerätewert/TOC-DIN-Bestimmung (Messung im Zulauf mit vorgeschalteter Filtration durch ein 50-µm-Trommelfilter)

Gerät Nr.	mittlere prozentuale Abweichung* [%]	mittlere absolute Abweichung [mg/l]	mittlere prozentuale Abweichung** [%]	Anzahl der Meßwerte [n]	Korrelationskoeffizient [r]
GO-TOC P	11,2	44,9	25,1	20	0,93
TOCAS	12,5	62,5	32,8	15	0,94
TOCOR 2	9,3	28,0	15,0	19	0,95
TOC-5000	7,0	35,0	24,6	15	0,94

\*bezogen auf den Meßbereichsendwert

\*\*bezogen auf den DIN-Meßwert



**Abbildung 2:** Vergleich TOC-Meßwerte Gerät TOC-5000/TOC-DIN-Bestimmungen (Zulauf mit vorgeschalteter Filtration durch 50-µm-Trommelfilter)

In Abbildung 2 sind hier beispielhaft die Gerätemeßwerte des Gerätes TOC-5000 gegen die Ergebnisse der DIN-Bestimmung aufgetragen.

- Zusammenfassung

Die mittleren prozentualen Abweichungen der Geräte von den jeweiligen DIN-Bestimmungen liegen bei den ultrafiltriertem Abwasser im Bereich 10 bis 25 %; bei mit Trommelfilter aufbereitetem Wasser im Bereich 15-30 %.

### 7.2.1.2 TN<sub>b</sub>-Messung

Auch hier werden beispielhaft wieder die Ergebnisse der Meßreihen Ultrafiltration und 50-µm-Trommelfilter beschrieben.

- Probenaufbereitung Ultrafiltration

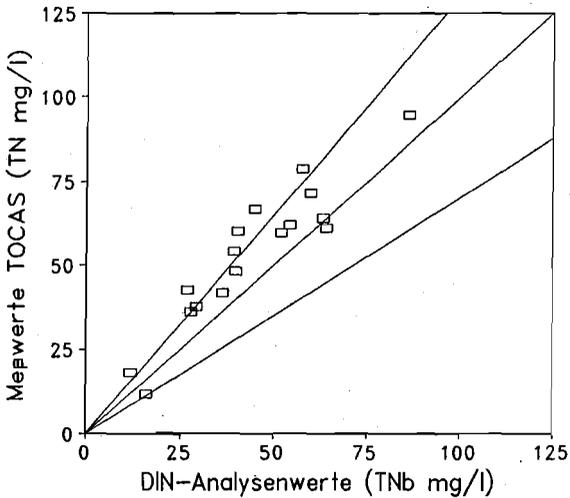
Zusammenfassend ergaben sich hier folgende Ergebnisse.

**Tabelle 4:** Mittlere Abweichungen, Korrelationen TN<sub>b</sub>-Gerätemeßwerte/TN<sub>b</sub>-DIN-Bestimmung (TN<sub>b</sub>-Messung im Zulauf bei vorgeschalteter Ultrafiltration)

Gerät Nr.	mittlere prozentuale Abweichung* [%]	mittlere absolute Abweichung [mg/l]	mittlere prozentuale Abweichung** [%]	Anzahl der Meßwerte [n]	Korrelationskoeffizient [r]
GO-TOC P	16,2	16,2	45,1	20	0,88
TOCAS	5,1	10,2	27,6	17	0,93

\*bezogen auf den Meßbereichsendwert

\*\*bezogen auf den DIN-Meßwert



**Abbildung 3:** Vergleich  $TN_b$ -Meßwerte Gerät TOCAS/ $TN_b$ -DIN-Bestimmungen (Messung im Zulauf bei vorgeschalteter Ultrafiltration)

In Abbildung 3 sind hier beispielhaft die Gerätemeßwerte des Gerätes TOCAS gegen die Ergebnisse der DIN-Bestimmung aufgetragen.

- Probenaufbereitung 50- $\mu$ m-Trommelfilter

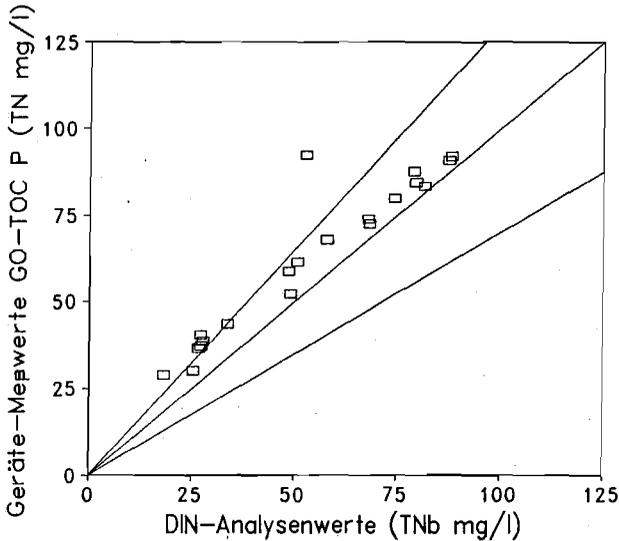
Zusammenfassend ergaben sich hier folgende Ergebnisse.

**Tabelle 5:** Mittlere Abweichungen, Korrelationen  $TN_b$ -Gerätemeßwerte/  $TN_b$ -DIN-Bestimmung ( $TN_b$ -Messung im Zulauf bei vorgeschalteter Filtration mit dem 50- $\mu$ m-Trommelfilter)

Gerät Nr.	mittlere prozentuale Abweichung* [%]	mittlere absolute Abweichung [mg/l]	mittlere prozentuale Abweichung** [%]	Anzahl der Meßwerte [n]	Korrelationskoeffizient [r]
GO-TOC P	9,0	9,0	22,8	20	0,94
TOCAS	5,7	11,4	22,8	17	0,98

\*bezogen auf den Meßbereichsendwert

\*\*bezogen auf den DIN-Meßwert



**Abbildung 4:** Vergleich  $TN_b$ -Meßwerte Online-Meßgeräte/ $TN_b$ -DIN-Bestimmungen (Messung im Zulauf bei vorgeschalteter Filtration mit-50  $\mu\text{m}$ -Trommelfilter)

- Zusammenfassung

Die mittleren prozentualen Abweichungen der Gerätemeßwerte von den Ergebnissen der DIN-Bestimmungen liegen bei der Meßreihe Ultrafiltration im Bereich 30-45%. Wenn man die Höhe der Meßergebnisse im Vergleich zum Meßbereich der Geräte betrachtet, so bedeutet diese Abweichungen in bezug auf den Meßbereichsendwert im Bereich von 5 - 15 %.

Bei der Meßreihe 50- $\mu\text{m}$ -Trommelsieb liegen die prozentualen Abweichungen der Gerätemeßwerte von den jeweiligen DIN-Meßwerten im Bereich 23%.

Die Gerätemeßwerte beider Geräte liegen bei beiden Meßreihen im gesamten Bereich über den Ergebnissen der DIN-Bestimmung. Dies liegt wahrscheinlich an der Kalibrierung des Online-Gerätes, die mit Stickstoff-Standards vorgenommen wurde, deren Stickstofffracht nur aus Ammoniumionen besteht. Das DIN-Gerät wird dagegen mit Stick-

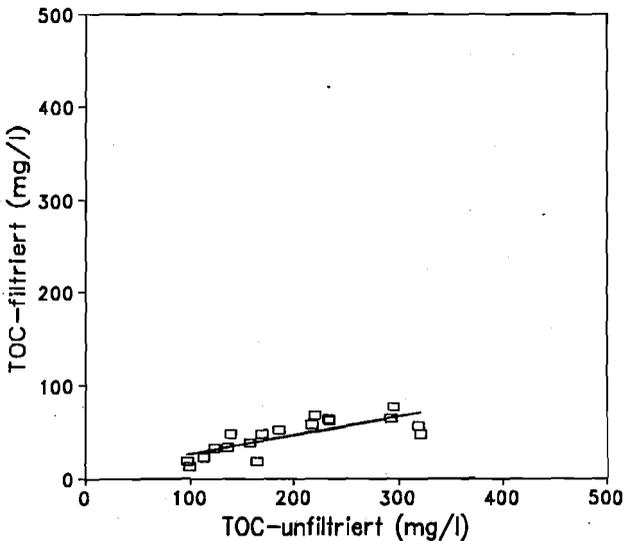
stofflösungen kalibriert, deren Stickstofffracht zu 50 % aus Ammonium- und zu 50 % aus Nitrationen besteht.

### 7.2.1.3 Korrelation des TOC-Gehaltes in den aufbereiteten Abwässern (DIN-TOC<sub>filtriert</sub>) und des TOC-Gehaltes in den original unaufbereiteten Abwässern (DIN-TOC<sub>unfiltriert</sub>)

- Probenaufbereitung Ultrafiltration

**Tabelle 6:** Korrelationskoeffizienten und Regressionsgeraden für originales und aufbereitetes Wasser (TOC) (Versuchsreihe: Ultrafiltration im Zulauf)

	Korrelationskoeffizient [r]	Anzahl der Meßwerte [n]	Regressionsgleichung
TOC <sub>unfiltriert</sub> /TOC <sub>filtriert</sub>	0,78	20	$y = 0,20x + 6,2$



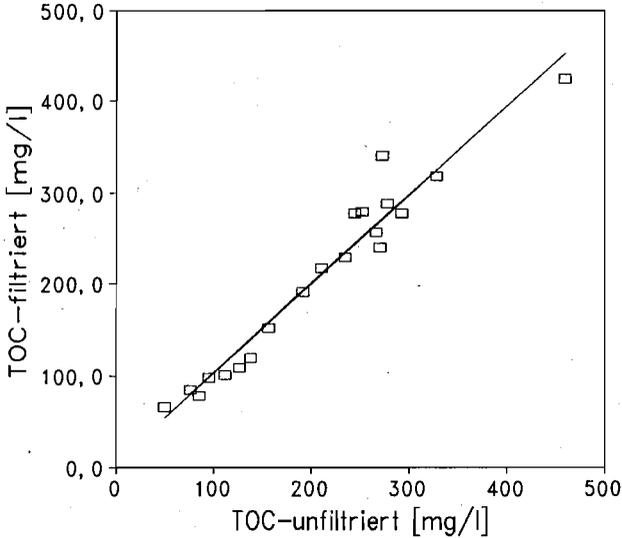
**Abbildung 5:** Graphische Darstellung der Korrelation von filtriertem und unfiltriertem Wasser (Versuchsreihe: Ultrafiltration im Zulauf)

In Tabelle 6 ist die ermittelte Regressionsgerade und der ermittelte Korrelationskoeffizient dargestellt. Der Korrelationskoeffizient  $r$  beträgt 0,78 und ist damit relativ klein. Ein linearer Zusammenhang ist damit zwar noch erkennbar. Der lineare Zusammenhang ist aber nicht sehr streng. Der Schluß vom Gehalt des aufbereiteten Wassers auf den des originalen Abwassers ist damit nicht hinreichend genau.

- Probenaufbereitung 50- $\mu$ m-Trommelfilter

**Tabelle 7:** Korrelationskoeffizienten und Regressionsgeraden für filtriertes und unfiltriertes Wasser (TOC) (Versuchsreihe: Trommelfiltration (50 $\mu$ m) im Zulauf)

	Korrelationskoeffizient [r]	Anzahl der Meßwerte [n]	Regressionsgleichung
TOC <sub>unfilt</sub> /TOC <sub>filt</sub>	0,97	20	$y = 0,97x + 6,8$



**Abbildung 6:** Graphische Darstellung der Korrelation von filtriertem und unfiltriertem Wasser (TOC) (Versuchsreihe: 50- $\mu$ m-Trommelfilter im Zulauf)

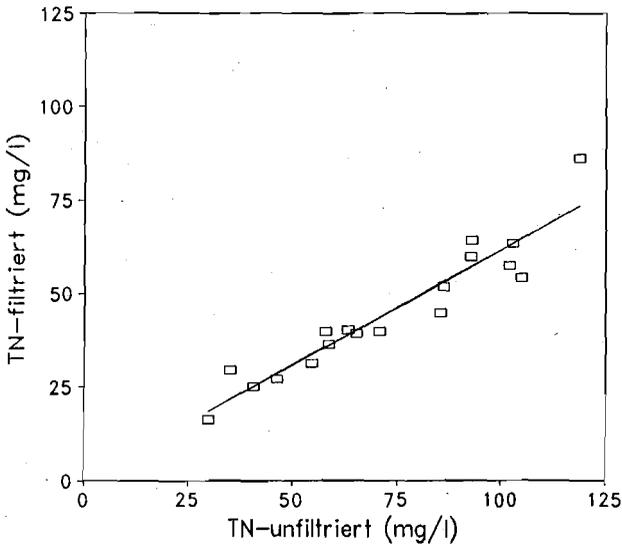
In Tabelle 7 ist die ermittelte Regressionsgerade und der ermittelte Korrelationskoeffizient aufgezeichnet. Der Korrelationskoeffizient  $r$  beträgt 0,97 und ist damit deutlich größer als der entsprechende Korrelationskoeffizient bei der Probenaufbereitung durch die Ultrafiltration. Deshalb und weil die Abtrennung von kohlenstoffhaltigem Material durch das Trommelsieb wesentlich geringer ausfällt, ist der Schluß vom Gehalt des aufbereiteten auf den Gehalt des originalen Abwassers mit wesentlich größerer Genauigkeit möglich.

### 7.2.1.4 Korrelation des TNb-Gehaltes in den aufbereiteten Abwässern (DIN-TN<sub>filtriert</sub>) und des TNb-Gehaltes in den original unaufbereiteten Abwässern (DIN-TN<sub>unfiltriert</sub>)

- Probenaufbereitung Ultrafiltration

**Tabelle 8:** Korrelationskoeffizient und Regressionsgerade für filtriertes und unfiltriertes Wasser (TNb) (Versuchsreihe: Ultrafiltration im Zulauf)

	Korrelationskoeffizient $r$	Anzahl der Meßwerte $n$	Regressionsgleichung
TN <sub>unfiltriert</sub> /TN <sub>filtriert</sub>	0,94	20	$y = 0,61x + 0,1$



**Abbildung 7:** Graphische Darstellung der Korrelation von filtriertem und unfiltriertem Wasser (TNb) (Versuchsreihe: Ultrafiltration im Zulauf)

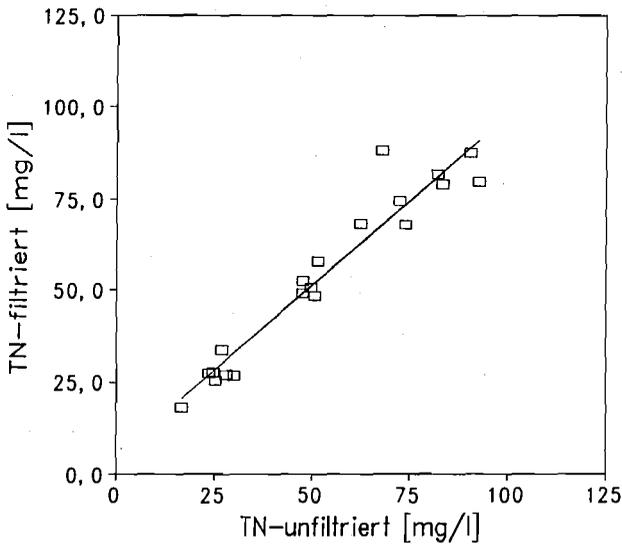
In Tabelle 8 sind die ermittelte Regressionsgerade und der ermittelte Korrelationskoeffizient aufgeführt. Der ermittelte Korrelationskoeffizient  $r$  beträgt 0,94. Hier ist der Schluß

vom TNb-Gehalt des aufbereiteten auf den des originalen Abwassers mit einer hohen Sicherheit möglich.

- Probenaufbereitung 50- $\mu$ m-Trommelfilter

**Tabelle 9:** Korrelationskoeffizienten und Regressionsgeraden für filtriertes und unfiltriertes Wasser (Versuchsreihe: Trommelfiltration (50 $\mu$ m) im Zulauf)

	Korrelationskoeffizient [r]	Anzahl der Meßwerte [n]	Regressionsgleichung
TN <sub>unfilt</sub> /TN <sub>filt</sub>	0,96	20	$y = 0,92x + 5,3$



**Abbildung 8:** Graphische Darstellung der Korrelationen von filtriertem und unfiltriertem Wasser (Versuchsreihe: 50- $\mu$ m-Trommelfilter im Zulauf)

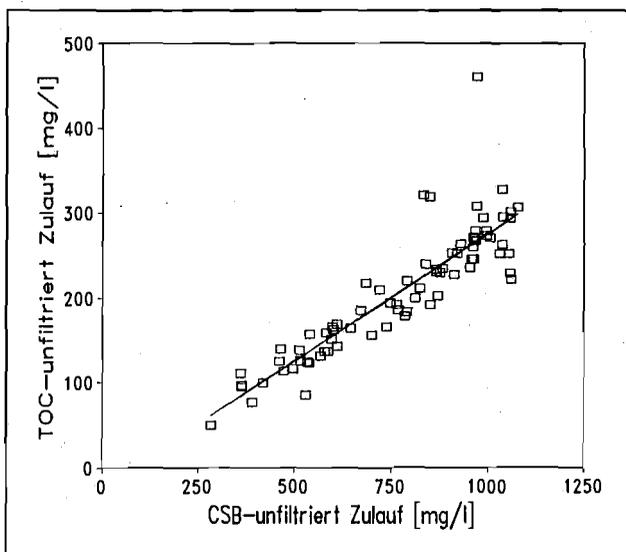
In Tabelle 9 sind die ermittelte Regressionsgerade und der ermittelte Korrelationskoeffizient aufgeführt. Der ermittelte Korrelationskoeffizient  $r$  beträgt 0,96. Hier ist der Schluß vom TNb-Gehalt des aufbereiteten auf den des originalen Abwassers ebenso wie bei der Probenaufbereitung durch Ultrafiltration mit einer hohen Sicherheit möglich.

### 7.2.1.5 Korrelation des TOC-Gehaltes des originalen Abwassers (DIN-TOC<sub>unfiltriert</sub>) mit dem CSB des originalen Abwassers (CSB<sub>unfiltriert</sub>)

**Tabelle 10:** Korrelation TOC und CSB im Zulauf der Kläranlage

	Korrelationskoeffizient $r$	Regressionsgerade
Originales Zulaufwasser	0,89	TOC = 0,30 CSB - (24,3 mg/l)

Die Regressionsgerade besitzt eine deutliche additive Konstante, das heißt, sie verläuft deutlich nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems, wie dies auch in der Abbildung 9 deutlich wird.



**Abbildung 9:** Korrelation TOC<sub>unaufbereitet</sub>/CSB<sub>unaufbereitet</sub> (Zulauf der Kläranlage)

Die Umrechnung über einen Faktor vom TOC auf den CSB ist also bei dem untersuchten Abwasser nicht genau genug. Hier ist die Umrechnung über die Gleichung der Regressionsgerade -um einen hinreichend genauen Wert zu erhalten- vorzuziehen.

### 7.3 Betriebserfahrungen

Bei allen Geräten kam es im laufenden Betrieb mehr oder weniger oft zu Verstopfungen der Flüssigkeitswege bei der Messung partikelbelasteter Zulaufwässer. Ein großer Teil der Feststoffe besteht aus kleinsten Teilchen, die bei der Filtration mit dem Trommelfilter nicht abgetrennt werden. Da die Wässer in den Geräten über unterschiedliche Einbauten geführt und gepumpt werden, wo es zu Verwirbelungen kommen kann, kam es zu häufig zu Verklumpungen.

So war oftmals ein zusätzlicher Arbeitsaufwand erforderlich, um die Geräte wieder freizuspülen.

### 7.4 Diskussion und Ausblick

Die Korrelation zwischen unfiltriertem und filtriertem Wasser war bei der Probenaufbereitung durch eine Ultrafiltration nur für den  $TN_b$  eindeutig ( $r = 0,94$ ), für den TOC wurde nur ein geringerer Grad einer linearen Abhängigkeit gemessen ( $r=0,78$ ). Da durch die Ultrafiltration immer alle ungelösten Stoffe abgetrennt werden, ist das Verhältnis der ungelösten Stoffe zu den gelösten Stoffen im Zulaufwasser und damit das Verhältnis des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs DOC (dissolved organic carbon) zum TOC nicht konstant. Da die ungelösten Stoffe am Gesamt-TOC den größten Anteil haben (mittleres Verhältnis  $TOC_{ungelöst}/TOC_{gelöst} = 3,8$ ), machen sich schon geringe Schwankungen beim Verhältnis von ungelösten und gelösten Stoffen hier sehr deutlich bemerkbar.

Beim  $TN_b$  ist der Anteil der ungelösten Stoffe am Gesamt- $TN_b$  geringer. So muß die Abtrennung der ungelösten Stoffe, unter Berücksichtigung der Schwankung des Verhältnisses von ungelösten zu gelösten Stoffen, einen geringeren Einfluß haben als beim TOC.

Bei der Filtration mit den Trommelfiltern wurden mittlere Abtrennungen des TOC bis etwa 7,5 % (20- $\mu$ m-Trommelsieb) ermittelt. Es wurden gute Korrelationen zwischen den Werten des filtrierten und des unfiltrierten Wassers gemessen. Da die einzelnen untersuchten Konzentrationen der filtrierten Proben sich wegen der geringen Abscheiderate des Filters nur wenig von denen der unfiltrierten Proben unterschieden, sind diese starken linearen Abhängigkeiten zu erwarten.

Bei den Filtrationen mit den 50 µm- und 100 µm-Trommelfiltern waren die Abtrennungen an TOC und  $TN_b$  unter den verwendeten Versuchsbedingungen nicht eindeutig meßbar, da die Abscheidungsrate vermutlich im Bereich der Toleranz der Messung liegt. Diese Abscheideraten weisen einen geringen Betrag auf. Durch die Toleranz der Messung kann bei derartig geringen Unterschieden der Konzentrationen von filtrierten und unfiltrierten Proben die filtrierte Probe das höhere Meßergebnis aufweisen, obwohl der wahre Wert unter dem der unfiltrierten Proben liegen kann.

Zur Probenaufbereitung für eine TOC-Online-Messung eignet sich deshalb die Filtration mit Trommelfiltern gut. Hier sollte die weiteste Spaltweite verwendet werden mit der das Gerät noch störungsfrei läuft. Die Filtration mit Trommelsieben o.ä. ist aber der Ultrafiltration wegen der strengeren Linearität der Abhängigkeit von  $TOC_{\text{filtriert}}$  und  $TOC_{\text{unfiltriert}}$  vorzuziehen. Für eine  $TN_b$ -Online-Messung sind alle drei Trommeln geeignet. Es wurde kein signifikanter Einfluß der Probenaufbereitung mit den Trommelfiltern auf die Stickstoffkonzentration des Meßwassers festgestellt.

Die lineare Korrelation des TOC mit dem CSB ist für das untersuchte Abwasser des Zulaufs eindeutig nachgewiesen. In Abbildung 9, hier wird die Korrelation zwischen dem TOC und dem CSB des unfiltrierten Rohabwasser dargestellt, verläuft die Regressionsgerade nicht durch den Nullpunkt. Unter diesen Versuchsbedingungen erfaßt die CSB-Messung wahrscheinlich einen Anteil der Inhaltsstoffe des Wassers, den die TOC-Messung nicht erfaßt. Dabei handelt es sich unabhängig vom CSB- oder TOC-Gehalt der Probe um einen relativ konstanten Betrag. Dies hat zur Folge, daß für die Umrechnung des TOC in den abwasserrechtlich relevanten CSB beim Rohabwasser die Verwendung des Verhältniszwertes  $CSB/TOC$  eine Vereinfachung darstellt. Um den bei der TOC-Messung nicht erfaßten Anteil zu berücksichtigen, kann zur Umrechnung die ermittelte Regressionsgerade verwendet werden.

## 8 Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes kommunaler Abwässer mittels TOC-Online-Messung und UV-Sonde

Dipl. Ing. A. Montazem; Dipl. Ing. A. Bohnen

### Zusammenfassung

Auf der Versuchsanlage des Landesumweltamtes NRW in Neuss-Weckhoven wurden Untersuchungen durchgeführt mit der Zielsetzung, die Abhängigkeit zwischen spektralem Absorptionskoeffizienten (SAK) und den Summenparametern TOC, DOC, CSB zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde im Zu- und Ablauf der Versuchsanlage je eine UV-Sonde der Firma Dr. Lange eingesetzt

Für den Zulauf der Versuchsanlage konnte ein linearer Koeffizient  $r = 0,80$  für die Korrelation zwischen SAK und TOC, DOC und CSB ermittelt werden. Im Ablauf der Versuchskläranlage konnte keine lineare Korrelation zwischen dem SAK und TOC, DOC, CSB nachgewiesen werden. Hier lag der Korrelationskoeffizient  $r$  in allen Fällen unter 0,55. Bedingt durch die sehr gute Reinigungsleistung der Versuchsanlage waren im Ablauf nur geringe TOC-, DOC- und CSB-Konzentrationen feststellbar, die in der Nähe der Nachweisgrenzen lagen. Dies führte vermutlich zu statistischen Unsicherheiten. Mit steigenden Konzentrationen könnten bessere Korrelationen gefunden werden.

### 8.1 Einleitung

Stoffverbindungen sind in der Lage, ultraviolettes Licht zu absorbieren. Diese Absorption ist ein Maß für die Konzentration dieser Stoffe. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, ist die Messung der UV-Absorption in der DIN genormt. Nach DIN wird die Messung bei der Wellenlänge 254 nm des ultravioletten Lichtes durchgeführt. Die Angabe des Ergebnisses ist der spektrale Absorptionskoeffizient SAK mit der Einheit  $\text{m}^{-1}$ . Die Messung der Absorption bei 254 nm ist für die Abwasseranalyse darum so interessant, weil in diesem Bereich sehr viele Abwasserinhaltsstoffe ein Absorptionsmaximum haben. Zu diesen Inhaltsstoffen gehören unter anderen Huminsäuren, Eiweißverbindungen, Aminosäuren, Carbonsäuren und Kohlenhydrate. Kein Absorptionsmaximum haben dort unter anderen einfache Alkohole und Paraffine.

Im Zulauf der Versuchsanlage wurden Online-Messungen der Trübung, des SAK, des TOC und des DOC durchgeführt. Als Probenaufbereitung für das TOC-Gerät diente ein Rotofilter mit einer Spaltweite von 20  $\mu\text{m}$ . Zur Messung des DOC wurde eine Ul-

trafiltrationsanlage eingesetzt. Im Ablauf der Kläranlage konnte auf eine Probenvorbereitung verzichtet werden, hier wurde eine Online-Messung der Trübung, des SAK und des TOC durchgeführt.

Zusätzlich zu diesen kontinuierlichen Messungen wurden noch Einzelproben aus dem Kläranlagenzu- und -ablauf auf den SAK-Wert und ihren Gehalt CSB und DOC hin analysiert.

## 8.2 Messungen im Zulauf

### 8.2.1 Einzelproben aus dem Zulauf

Es wurden 65 Einzelproben an verschiedenen Tagen untersucht. Anhand dieser Messungen wurden Korrelationen zwischen SAK und DOC, SAK und CSB sowie DOC und CSB bestimmt. Die SAK-Messungen wurden mittels einer UV-Sonde mit einer Schichtdicke von 10 mm durchgeführt.

#### 8.2.1.1 Korrelation zwischen SAK und DOC

In Abbildung 1 ist der Verlauf von 65 Einzelproben aus dem Zulauf aufgezeigt. In der Regel folgen die SAK-Werte den DOC-Werten. Bei den Proben 19, 35, 39 und 49 sind jedoch Trendabweichungen von DOC und SAK festzustellen. Bei diesen Proben waren offensichtlich Stoffklassen in größerer Konzentration vorhanden, die zwar vom DOC erfaßt werden, nicht aber vom SAK.

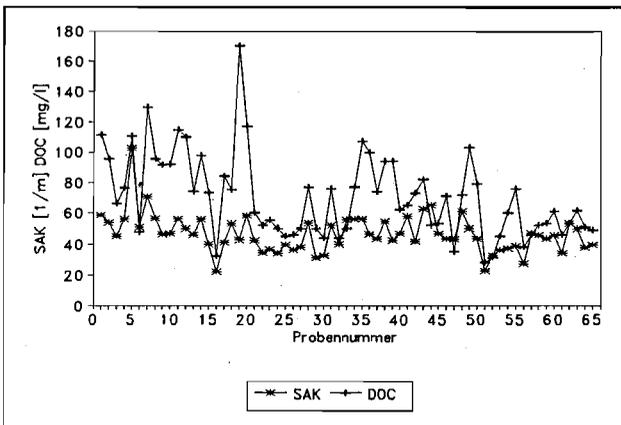


Abbildung 1: Verlauf der 65 SAK- und DOC-Einzelproben

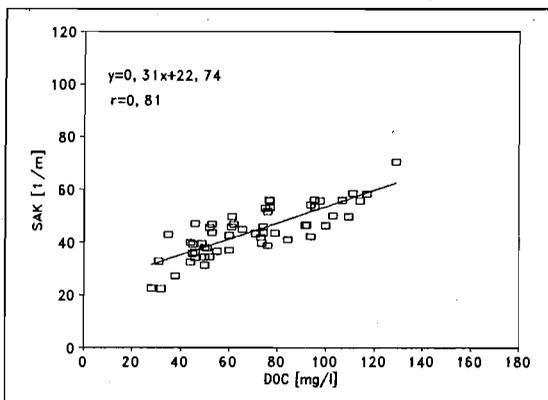


Abbildung 2: Korrelation SAK/DOC nach statistischer Auswertung

Werden o.g. Werte bei der Regressionsanalyse (Abb. 2) vernachlässigt, so ergibt diese einen Korrelationskoeffizienten von  $r = 0,81$ . Die Ausgleichsgerade hat hierbei die Form  $y = 0,31x + 22,74$ . Somit ist ein linearer Zusammenhang von SAK und DOC erkennbar.

### 8.2.1.2 Korrelation zwischen SAK und CSB

Wie schon in Abbildung 1 zeigt sich auch in Abbildung 3 ein insgesamt in der Tendenz gleicher Verlauf der SAK- und CSB-Werte. Unterschiedliche Verlaufsfolgen zeigen sich jedoch bei den Proben 7, 24, 35 und 49. Auch hier kann gefolgert werden, daß in diesen Proben Stoffklassen vorkamen, die für den CSB erfaßbar sind, nicht jedoch für den SAK.

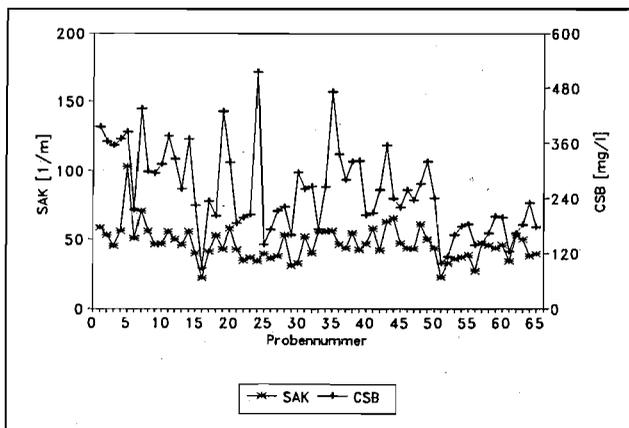


Abbildung 3: Verlauf der 65 SAK- und CSB-Einzelproben

Unter Vernachlässigung der Ausreißer zeigt sich bei Verwendung von 55 Meßwerten der folgende Zusammenhang.

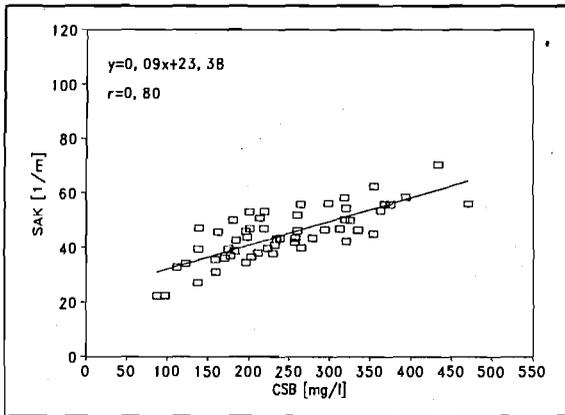


Abbildung 4: Korrelation zwischen SAK/CSB nach statistischer Auswertung

Hier wurde ein Korrelationskoeffizient  $r = 0,80$  gefunden. Die Gleichung der Ausgleichsgeraden beträgt  $y = 0,09x + 23,38$ . Ein linearer Zusammenhang kann auch für diesen Fall festgestellt werden.

### 8.2.1.3 Korrelation zwischen DOC und CSB

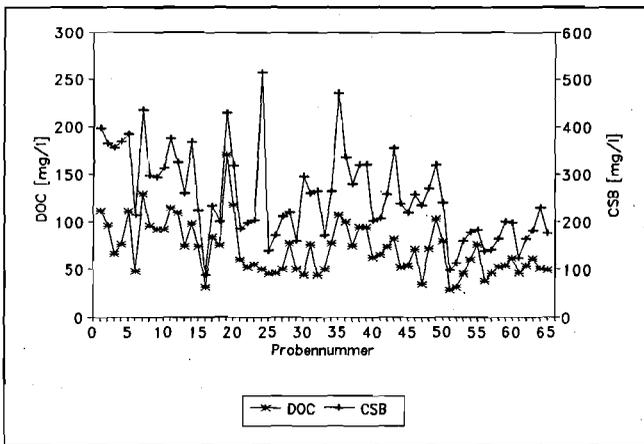
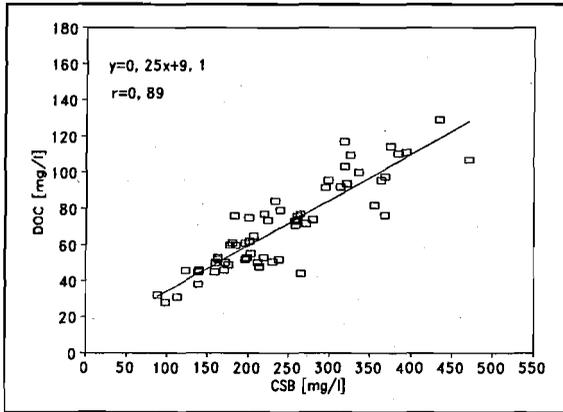


Abbildung 5: Verlauf der 65 DOC und CSB-Einzelproben

Es zeigt sich in Abbildung 5 eine gute Übereinstimmung der Verläufe der gemessenen CSB und DOC-Konzentrationen. Abweichung von diesen Trend sind lediglich bei den Proben 24, 35 und 43 feststellbar.



**Abbildung 6:** Korrelation DOC/CSB nach statistischer Auswertung

Bei der Betrachtung von 60 der 65 Meßwerte ergibt sich ein  $r = 0,89$  und die Geradengleichung zu  $y = 0,25x + 9,1$ .

### 8.2.2 Online-Messungen im Zulauf

Zunächst wurde im Zulauf mit einer UV-Sonde mit 10 mm Schichtdicke gemessen. Die Zusammenhänge von SAK (10 mm), TOC (20  $\mu\text{m}$ ), DOC (ultrafiltr.) und Trübung sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

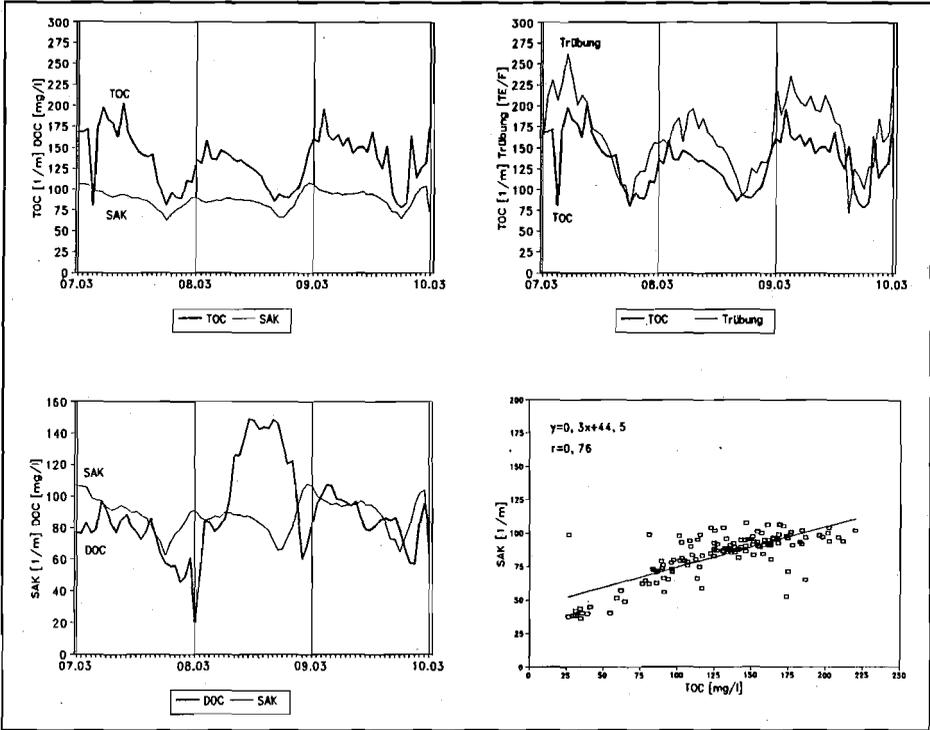
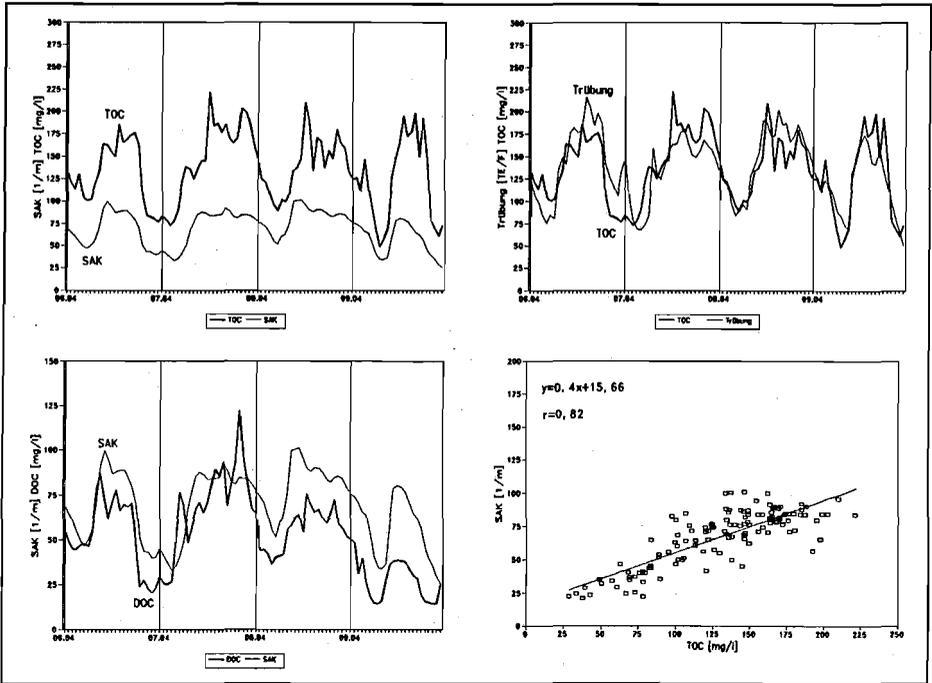


Abbildung 7: Online-Messungen im Zulauf vom März 1994

In Abbildung 7 sind die täglichen Stoßbelastungen mit organischer Fracht deutlich erkennbar. Deutlich sichtbar wird in den Ganglinien TOC/SAK und DOC/SAK, daß die UV-Sonde mit 10 mm Schichtdicke den „Spitzen“ der TOC- bzw. DOC-Kurve nicht folgen kann.

Die Korrelationsanalyse von 130 Online-Daten führt zu einem  $r = 0,76$  für die Korrelation zwischen TOC (20  $\mu\text{m}$ ) und SAK (10 mm).

In Abbildungen 8 sind die Online-Daten aus dem Zulauf analog zur Abbildung 7 zusammengestellt, wobei die Messung des SAK jedoch mit einer Sonde mit 3 mm Schichtdicke erfolgte.



**Abbildung 8:** Online-Messungen im Zulauf vom April 1994

Auch hier lassen sich die Stoßbelastungen der Kläranlage mit organischen Stoffen deutlich anhand der Ganglinien erkennen. Durch die Verwendung der 3 mm Schichtdicke folgt die UV-Sonde besser den „Spitzen“ der TOC- bzw. DOC-Kurven als bei Verwendung der Sonde mit 10 mm Schichtdicke. Bemerkenswert ist hier, daß die TOC- und die Trübungsmessung häufig den gleichen Trend aufzeigen. Dies erklärt sich durch die Feststoffbelastung des Abwassers, von der ein großer Teil aus Kohlenstoffverbindungen besteht, die sich im TOC niederschlagen. Die Korrelation von 130 Online-Daten von TOC (20 µm) und SAK (3 mm) führt zu einem  $r = 0,82$ . Dies unterstreicht noch einmal, daß die Verwendung der UV-Sonde mit 3 mm Schichtdicke im Zulauf am sinnvoller erscheint.

### 8.3 Messungen im Ablauf der Kläranlage

#### 8.3.1 Einzelproben aus dem Ablauf der Nachklärung

Im Ablauf der Versuchskläranlage sind die Konzentrationen der Meßparameter deutlich niedriger als im Zulauf. Auch sind hier geringere Schwankungen feststellbar. Zu erwähnen ist noch, daß im unteren Teil des Meßbereiches die relative Meßgenauigkeit in der Regel geringer ist. Allein schon aus diesen Gründen kann eine Korrelationsanalyse hier zu geringeren Korrelationskoeffizienten führen als im Kläranlagenzulauf, ohne daß die Qualität der Messung niedriger ist. Es wurden 65 Einzelproben an verschiedenen Tagen untersucht. Anhand dieser Messungen wurden die Korrelationen zwischen SAK und DOC, SAK und CSB sowie DOC und CSB ermittelt.

##### 8.3.1.1 Korrelation zwischen SAK und DOC

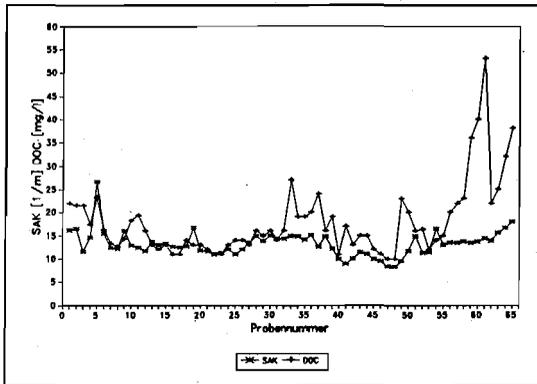


Abbildung 9: Verlauf der 65 SAK- und DOC-Einzelproben

In Abbildung 9 sind teilweise gleiche Verläufe von SAK und DOC zu erkennen. Häufig sind aber auch Gegenläufigkeiten zu erkennen. Die teilweise schlechte Übereinstimmung der Verläufe kommt auch in der Korrelationsanalyse zum Ausdruck (siehe Abbildung 10).

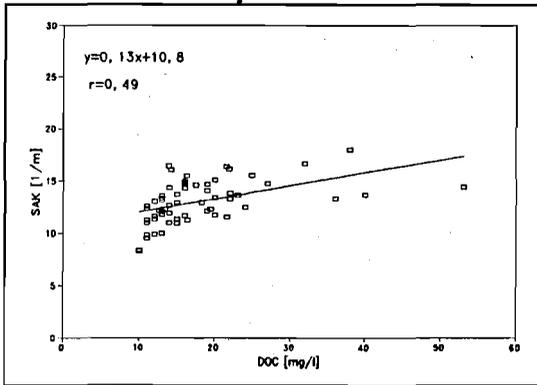


Abbildung 10: Korrelation SAK/DOC nach statistischer Auswertung

Hier wurden 4 Meßwerte nicht in die Korrelationsanalyse aufgenommen. Trotzdem wurde nur ein Korrelationskoeffizient von  $r = 49$  ermittelt (Geradengleichung:  $y = 0,13 x + 10,8$ ). Dies weist auf einen sehr geringe Zusammenhand der beiden Werte hin.

### 8.3.1.2 Korrelation zwischen SAK und CSB

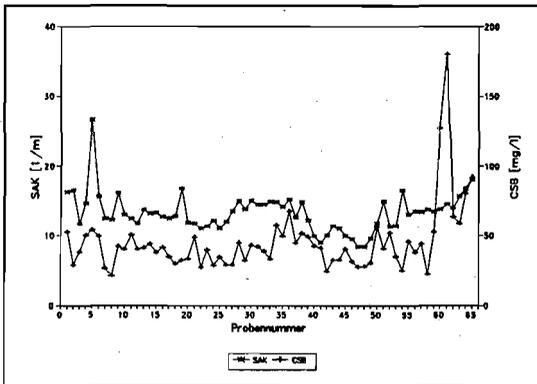


Abbildung 11: Verlauf der 65 SAK und CSB-Einzelproben

Wie schon bei der Korrelation von SAK und DOC zeigt sich auch in Abbildung 11 nur eine geringe Übereinstimmung der Verläufe der beiden Kurven.

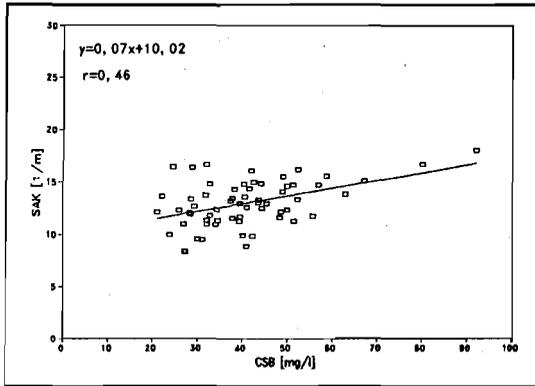


Abbildung 12: Korrelation SAK/CSB nach statistischer Auswertung

Unter Verwendung von 61 Meßwerten konnte in der Regressionsanalyse ein  $r$  von 0,46 bestimmt werden (Geradengleichung:  $y = 0,07 x + 10,02$ ). Auch hier zeigt sich nur ein geringer Zusammenhang der beiden untersuchten Parameter.

### 8.3.1.3 Korrelation zwischen DOC und CSB

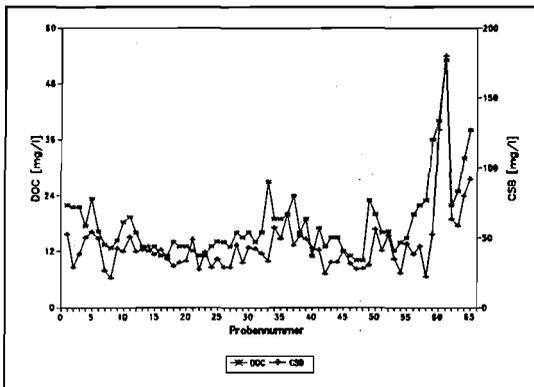
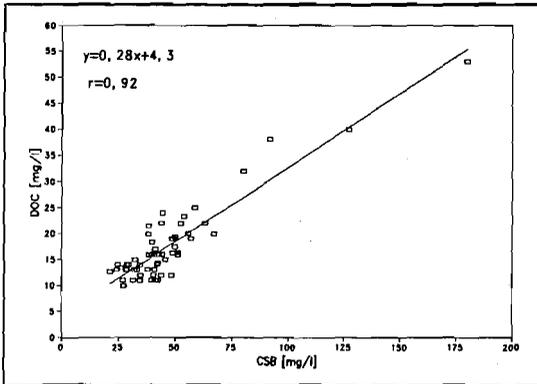


Abbildung 13: Verlauf der 65 DOC und CSB-Einzelproben

Im Gegensatz zu den Abbildungen 9 und 11 zeigen die Verläufe von DOC und CSB in Abbildung 13 bis auf einige Ausnahmen eine gute Übereinstimmung. Dieser Sachverhalt wird durch die Korrelationsanalyse in Abbildung 14 noch deutlicher.



**Abbildung 14:** Korrelation DOC/CSB nach statistischer Auswertung

Nach Elimination der am stärksten „streuenden“ Meßwerte wurde für 60 Meßwerte ein  $r = 0,92$  und eine Ausgleichsgerade mit  $y = 0,28 x + 4,3$  bestimmt. Der hohe Wert für  $r$  weist auf einen direkten Zusammenhang zwischen dem DOC und dem CSB hin.

### 8.3.2 Online-Messungen im Kläranlagenablauf

In der folgenden Abbildungen 15 sind die Verläufe der Stundenmittelwerte aus der online TOC-, SAK- und Trübungsmessung dargestellt.

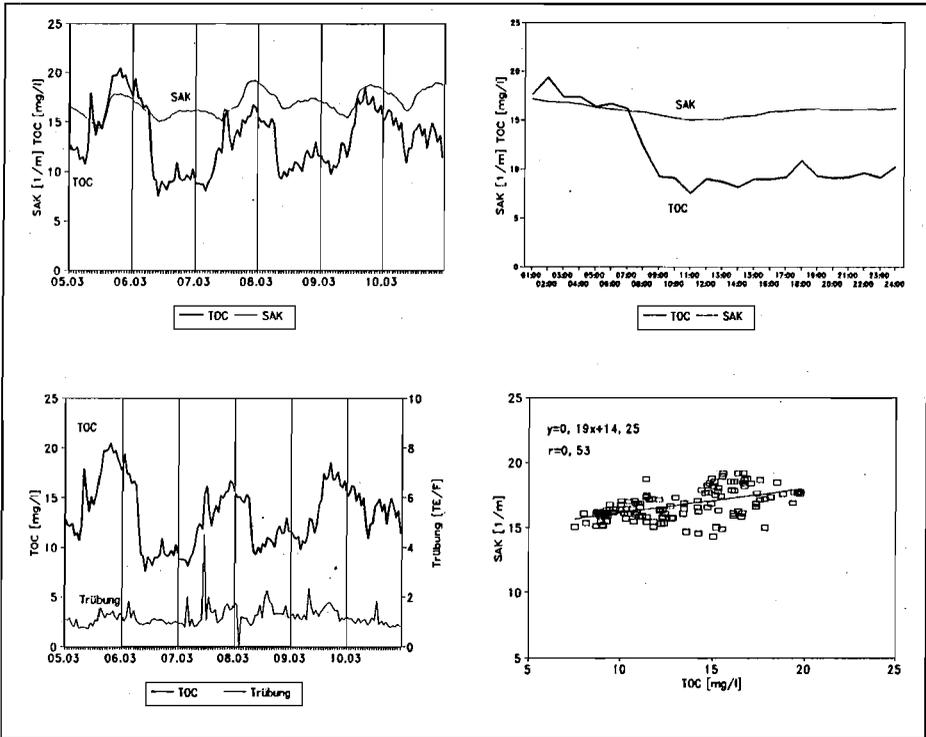


Abbildung 15: Online-Messungen in der Nachklärung vom März 1994

Es ist erkennbar, daß der TOC, der SAK und die Trübung in der Nachklärung nur in einem sehr kleinen Bereich schwanken. Die geringsten Schwankungen zeigt der SAK, während der TOC die deutlichsten Konzentrationsänderungen aufweist. In der Tagesganglinie vom 6. März 1994 ist erkennbar, daß der SAK dem TOC nur im geringen Maße folgt. Die Korrelationsanalyse von 130 TOC und SAK-Werten ergab nur einen Korrelationskoeffizienten von  $r = 0,53$ . Dies weist darauf hin, daß die UV-Sonde nur bedingt in der Lage ist, Schwankungen des TOC-Gehaltes zu registrieren.

## 8.4 Diskussion

### - Zulauf

Zur Auswertung wurden alle Meßwerte zunächst auf lineare Korrelation hin untersucht. Anschließend erfolgte eine statistische Ermittlung der am stärksten streuenden Meßwerte (Ausreißer). Diese Werte wurden für die folgende Korrelationsanalyse nicht berücksichtigt.

In Tabelle 1 sind die im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten Ergebnisse aus den 65-Zulauf-Einzelproben zusammengefaßt.

**Tabelle 1:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Einzelproben aus dem Zulauf

Korrelation	untersuchte Meßwerte	verwendete Meßwerte	Standardabweichung $\sigma$	Regressionsgerade	Korrelationskoeffizient $r$	Verhältnis
SAK/DOC	65	56	0,03	SAK = 0,25 DOC + 28,76	0,81	0,68
SAK/CSB	65	55	0,009	SAK = 0,09 CSB + 23,38	0,80	0,20
DOC/CSB	65	60	0,017	DOC = 0,25 CSB + 9,14	0,89	0,29

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Arbeiten, die ebenfalls auf der Versuchskläranlage durchgeführt wurden.

Im Online-Betrieb zeigte die UV-Sonde im Zulauf eine gute Übereinstimmung mit dem Online-TOC-Gerät. Im Zulauf wurden Korrelationskoeffizienten zwischen SAK und TOC (20  $\mu\text{m}$ ) von  $r = 0,76$  für die Sonde mit 10 mm Schichtdicke und  $r = 0,82$  für die Sonde mit 3 mm Schichtdicke ermittelt. Für Messungen im Kläranlagenzulauf ist eine Schichtdicke von 3 mm aufgrund der besseren Ergebnisse vorzuziehen.

Ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit der TOC-Messung zeigt die Trübungsmessung. Da die Trübung an dieser Stelle zum größten Teil durch organische Kohlenstoffverbindungen hervorgerufen wird, scheint die Trübungsmessung zur einfachen Erfassung von „TOC-Spitzen“ durchaus geeignet.

### - Ablauf

Messungen im Ablauf zeigten nur einen geringen Zusammenhang zwischen SAK/DOC bzw. SAK/CSB. Es wurden Korrelationskoeffizienten von  $r = 0,49$  (SAK/DOC) bzw.  $r = 0,46$  (SAK/CSB) gefunden. Aufgrund dieser kleinen Werte für  $r$  ist ein linearer Zusammenhang nicht erkennbar. Möglich ist, daß Stoffklassen mit Absorptionsmaximum im Bereich von 254 nm (z.B. einige Metallverbindungen) im Ablauf einen höheren Anteil am SAK haben, als die Kohlenstoffverbindungen, die den TOC, DOC und CSB hauptsächlich ausmachen.

Im Gegensatz dazu konnte für den Zusammenhang zwischen DOC und CSB im Kläranlagenablauf ein Korrelationskoeffizient von  $r = 0,92$  gefunden werden. Hier zeigt sich ein deutlicher linearer Zusammenhang zwischen CSB und DOC auch im Kläranlagenablauf.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der 65-Einzelproben im Kläranlagenablauf zusammengefaßt dargestellt.

**Tabelle 2:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Einzelmessungen aus der Nachklärung

Korrelation	untersuchte Meßwerte	verwendete Meßwerte	Standardabweichung $\sigma$	Regressionsgerade	Korrelationskoeffizient $r$	Verhältnis
SAK/DOC	65	61	0,029	SAK = 0,13 DOC + 10,8	0,49	0,81
SAK/CSB	65	61	0,019	SAK = 0,07 CSB + 10,02	0,45	0,34
DOC/CSB	65	60	0,016	DOC = 0,28 CSB + 4,3	0,92	0,39

Die Ergebnisse früherer Arbeiten in bezug auf die Korrelation von DOC/CSB konnten an dieser Stelle ebenfalls bestätigt werden.

Die in diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse weisen darauf hin, daß die UV-Sonde in Verbindung mit einer Trübungssonde durchaus zur Überwachung des Zulaufes auf organische Substanzen und Feststoffe hin eingesetzt werden kann. Durch Kombination dieser Sonden werden die organischen Grundfrachten zum wesentlichen Teil erkannt, so daß eine Steuerung anhand dieser Werte denkbar ist.

Die untersuchten Sonden besitzen gegenüber den Online-TOC-Geräten folgende Vorteile:

- geringer Wartungsaufwand
- Messung direkt im Rohabwasser ohne Probenaufbereitung
- Messung praktisch ohne Tot- bzw. Reaktionszeit
- kein Chemikalienverbrauch
- geringer Anschaffungspreis

Für die Ablaufüberwachung im Rahmen der Abwasserverwaltungsvorschrift ist der Parameter CSB vorgeschrieben. In einigen Bundesländern wird in jüngster Zeit der TOC als Ablaufparameter an Stelle des CSB gemessen. In Anbetracht der in der Regel niedrigen Ablaufkonzentrationen erscheint eine Hochrechnung von online gemessenen SAK-Werten auf diese Überwachungsparameter aufgrund der niedrigen zu erwartenden Korrelationskoeffizienten nicht sinnvoll.

**Seit 1. April 1994 sind bisher folgende „Materialien“ des Landesumweltamtes NRW erschienen:**

- |    |   |          |
|----|---|----------|
| 1  | Der Dynamische Daphnientest<br>– Erfahrungen und praktische Hinweise –<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 44 S.  | 15,00 DM |
| 2  | Umsetzung der TA-Siedlungsabfall bei Deponien<br>2. Abfallwirtschaftliches Fachgespräch<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 99 S.                                       | 15,00 DM |
| 3  | Verwertung von Elektro- und Elektronikgeräten<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 153 S.  | 20,00 DM |
| 4  | Einsatz alternativer Baustoffe in Abdichtungssystemen<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 91 S.   | 15,00 DM |
| 5  | Einwicklung im Bereich der Sonderabfallentsorgung<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 39 S.   | 15,00 DM |
| 6  | Ökologische Auswirkungen von Fischeichen auf Fließgewässer<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 208 S.   | 25,00 DM |
| 7  | Ökologische Effizienz von Renaturierungsmaßnahmen an Fließgewässern<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 462 S.  | 28,00 DM |
| 8  | Vermeidung von Bunkerbränden in Abfallverbrennungsanlagen mit Hilfe<br>der Infrarot-Thermographie<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 53 S.                             | 15,00 DM |
| 9  | Prozeßleittechnik in Anlagen der chemischen Industrie –<br>Anlagenschutz und sicherheitsrelevante Komponenten<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 119 S.                | 20,00 DM |
| 10 | Sicherheitstechnische Hinweise und Anforderungen an Abschott- und<br>Entlastungssysteme aus der Sicht der Störfall-Verordnung<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 40 S. | 15,00 DM |
| 11 | Literaturstudien zum PCDD/F-Transfer vom Boden in die Nahrungskette<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 149 S.  | 25,00 DM |
| 12 | Die verlust- und kontaminationsfreie Probenahme und -vorbereitung<br>von Wässern und Feststoffen<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 203 S.                             | 28,00 DM |
| 13 | Essener Verfahren zur Bewertung von Altlastenverdachtsflächen<br>– Erstbewertung und normierte Charakterisierung –<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 66 S.            | 15,00 DM |
| 14 | Optimierung der thermischen Behandlung organischer chlorhaltiger<br>Problemapfälle<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 132 S.   | 25,00 DM |
| 15 | Entsorgungsbericht 1993 über Sonder- und Massenabfälle in NRW<br>Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 75 S.   | 20,00 DM |

- 16 Begleitende meßtechnische Erfolgskontrolle bei der Sanierung  
einer Textilreinigungsanlage  
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 60 S. 15,00 DM
- 17 Ausgewählte Untersuchungsergebnisse der halbtechnischen Versuchskläranlage  
– Untersuchungen zur Stickstoffelimination –  
– Praxiserprobung von Online-Meßtechnik –  
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 110 S. 20,00 DM