



3. VDI-Fachkonferenz

Optimierung industrieller Kläranlagen

Sulzbach, 24. und 25. April 2018

Bildquelle: © Cylonphoto - fotolia.com

VDI-BERICHTE

Herausgeber:

VDI Wissensforum GmbH

Bibliographische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter www.dnb.de abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek (German National Library)

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliographie (German National Bibliography); detailed bibliographic data is available via Internet at www.dnb.de.

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2018

Alle Rechte vorbehalten, auch das des Nachdruckes, der Wiedergabe (Photokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, auszugsweise oder vollständig.

Der VDI-Bericht, der die Vorträge der Tagung enthält, erscheint als nichtredigierter Manuskriptdruck.

Die einzelnen Beiträge geben die auf persönlichen Erkenntnissen beruhenden Ansichten und Erfahrungen der jeweiligen Vortragenden bzw. Autoren wieder. Printed in Germany.

ISSN 0083-5560

ISBN 978-3-18-092329-1

Inhalt

Der Gewässerschutzbeauftragte im Betrieb 1
H. H. Moll, Stadtentwässerungsbetriebe Köln AöR, Köln

► **Spurenstoffelimination und Anaerob-Behandlung**

Entfernung von Spurenstoffen und Mikroplastik aus Industrieabwasser –
Ansätze und Praxiserfahrungen 21
O. Brandenburg, Enviro Chemie GmbH, Rossdorf

Einfluss industrieller Sondereinleiter auf die weitergehende CSB- und
Aktivkohlefiltration des Verbandsklärwerks „Obere Lutter“ 37
K. Alt, Hydro-Ingenieure GmbH, Düsseldorf;
G. Bruhn, Abwasserverband Obere Lutter, Gütersloh

Synergien und Potenziale der Zusammenarbeit zwischen kommunaler
und industrieller Abwasserbehandlung 63
H. Herbst, U. Schulze-Hennings, S. Ante, Sweco GmbH, Köln

► **Aerobe biologische und chemisch-physikalische Abwasserreinigung**

Industrielles Wasserrecycling und ZLD: Möglichkeiten und Umsetzung 79
M. Weissroth, WEHRLE Umwelt GmbH, Emmendingen

► **Vorstellung und Besichtigung der Abwasserreinigungsanlage der
Infraserv GmbH & Co. Höchst KG**

Abwasserreinigungsanlage der Infraserv GmbH & Co. KG im
Industriepark Höchst/Frankfurt 83
K. Vercammen, Infraserv GmbH & Co. Höchst KG, Frankfurt am Main

► **Aerobe biologische und chemisch-physikalische Abwasserreinigung**

Vorbehandlung von Einzelströmen einer industriellen Kläranlage für chemische Prozessabwässer	95
---	-----------

L. Moesgen, Fachbereich für Siedlungswasser und Abfallwirtschaft
Universität Duisburg-Essen

Abwasserreinigung in der Milchindustrie – Erarbeitung kundenspezifischer Lösungen zur Direkt- und Indirekteinleitung	105
---	------------

T. Hackner, T. Pohlers, Huber SE, Berching;
A. Carozzi, Ingenieurbüro Dr. Steinle, Weyarn;
S. Stein, Milchwerk Jäger GmbH, Haag i. Obb.

Automatisierte, frachtabhängige Beschickung von SB-Reaktoren	113
---	------------

S. Nordbruch, GELSENWASSER AG, Gelsenkirchen

► **Neue Entwicklungen in der Messtechnik für Industrieabwasser**

Optimierung industrieller Kläranlagen – Die Relevanz der organischen Parameter CSB und TOC für die Optimierung	121
---	------------

S. Häck, Hach Lange GmbH, Düsseldorf

H₂S und POC/VOC als Kombinationsmessung mit TOC – Wasseranalytik in der Abwasserüberwachung	139
---	------------

M. Glittenberg, LAR Process Analysers AG, Berlin

(Ab)Wasser 4.0 in der Praxis – Das moderne Abwassermanagement des Chemieparks Bitterfeld-Wolfen	151
--	------------

A. Gahr, Endress+Hauser Conducta GmbH & Co. KG, Gerlingen

Verlässliche Probenvorbereitung in schwierigen Probenmatrices als Voraussetzung zur Anlagensteuerung	163
---	------------

D. Schlak, Deutsche METROHM Prozessanalytik GmbH & Co. KG, Filderstadt

Der Gewässerschutzbeauftragte (GSB) im Betrieb

Dipl.-Ing. **Hans Helmut Moll**,
Stadtentwässerungsbetriebe Köln AöR, Köln

DER GEWÄSSERSCHUTZBEAUFTRAGTE IM BETRIEB

Vortragsinhalte

- Vorstellung der Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR
- Umsetzung der Kontroll- und Betreiberpflichten
- Einbindung in Planung, Bau und Betrieb
- Unterstützung durch die Unternehmensleitung
- Mitwirkung in Betriebs- (Unternehmens) Gremien
- Berichtswesen
- Fazit

UNTERNEHMENS DATEN DER STADTENTWÄSSERUNGS- BETRIEBE KÖLN, AÖR

- Gegründet am 1. Mai 2001
- Bilanzsumme rd. 2 Mrd. Euro
- Investitionssumme rd. 48 Mio. Euro
- Umsatz rd. 212 Mio. Euro
- Auftragsvergaben rd. 88 Mio. Euro
- Mitarbeiter 641



Integriertes Qualitäts-, Umwelt- und Risikomanagement
nach DIN EN ISO 9001, 14001 und EMAS

AUFGABEN UND ORGANISATION DER STADTENTWÄSSERUNGSBETRIEBE KÖLN, AÖR



Abwasser-
entsorgung



Unterhaltung und
Entwicklung der
Fließgewässer und
Parkweiher



Hochwasser-
schutz und
-vorsorge



Straßen-
entwässerung

The screenshot shows a complex organizational chart for the 'Verband Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR'. It details the hierarchy from the 'Vorstand' (Board) down to various departments and their respective responsibilities, including areas like 'Abwasserentsorgung', 'Hochwasserschutz', and 'Straßenentwässerung'.

DATEN ZU DEN STADTENTWÄSSERUNGSBETRIEBEN KÖLN, AÖR

- angeschlossene Anwohner 1.060.891
- Fläche des Kölner Stadtgebietes 405 km²
- Einzugsgebiet der Kanalisation 155 km²
- Kanalnetzlänge 2.373 km
- angeschlossene Grundstücke (ca.) 133.080
- Wasserschutzzonen im Stadtgebiet 49,8 %



DATEN ZU DEN STADTENTWÄSSERUNGSBETRIEBEN KÖLN, AÖR

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| ▪ Klärwerke 5 | ▪ Betriebsschieber 260 |
| ▪ Kanalnetzlänge 2.373 km | ▪ offene Bäche 71 km |
| – begehbar* 605 km | ▪ verrohrte Bäche 20 km |
| – nicht begehbar** 1.768 km | ▪ Hochwasseranlagen am |
| ▪ Straßenabläufe 97.071 | Rhein: Uferlänge rd. 70 km |
| ▪ Kanalschächte 58.054 | – Schutzziele 11,30 m/11,90 m |
| ▪ Pumpanlagen 149 | Kölner Pegel |
| ▪ Regenbecken 199 | ▪ Messstellen Indirektein- |
| | leiterüberwachung: 2.732 |

* = Profilhöhe > = 1,20 m /

** = Profilhöhe < 1,20 m

DATEN ZU DEN STADTENTWÄSSERUNGSBETRIEBE KÖLN, AÖR

Klärwerk	EWG*	Verfahren
Großklärwerk Stammheim	1.570.000	Hochlast- und Schwachlastbelebung (SLB) mit Nitrifikation u. vorgeschalteter Denitrifikation, Biologische Prozesswasserbehandlung (Anamox-Verfahren), alkalische Überschussschlamm-desintegration, Cofermentation
Klärwerk Rodenkirchen	88.000	Belebung (SLB) mit Nitrifikation u. vorgeschalteter Denitrifikation
Klärwerk Weiden	80.000	Belebung (SLB) mit Nitrifikation u. vorgeschalteter Denitrifikation
Klärwerk Langel	130.000	Belebung (SLB) mit Kaskaden-Nitrifikation u. vorgeschalteter Denitrifikation
Klärwerk Wahn (Betriebsführung StEB)	92.000	Belebung (SLB) mit Nitrifikation u. vorgeschalteter Denitrifikation, Biologische Prozesswasserbehandlung (Anamox-Verfahren) im Bau



* *Einwohnergleichwerte = Einwohner + Industrie- und Gewerbeunternehmen*

DER GEWÄSSERSCHUTZBEAUFTRAGTE IM BETRIEB

Umsetzung der Kontroll- und Betreiberpflichten (§ 65 WHG)

Umsetzung der Kontroll- und Betreiberpflichten (§ 65 WHG)

Umsetzung der gesetzlichen Anforderungen durch den GSB mit dem Ziel der Stärkung der Selbstüberwachung im Abwasseranlagenbetrieb!

Themenfelder:

- Planung und Bau von Abwasseranlagen
- Betrieb von Abwasseranlagen

Instrumente:

- Kontrolle der Abwasseranlagen
- Beratung des Betriebes und der Betriebsführung
- Stellungnahmen zu Investitionsentscheidungen
- Berichtswesen des GSB

Umsetzung der Kontroll- und Betreiberpflichten

Rahmenbedingungen

▪ Gesetzliche und technische Anforderungen für

- » Planung und Bau von Abwasseranlagen
- » Betrieb von Abwasseranlagen
- » Einsatz von Betriebsstoffen (REACH, GHS)

↪ Techn. und kaufm. **Controlling**

↪ **Berichtswesen** (gesetzlich gefordert, betrieblich notwendig)

↪ **Anforderungen von Managementsystemen** (9001, 14001, EMAS)

↪ **Reststoffe** (Sand, Rechengut, Klärschlamm)

Ziele: Rechtssicherheit, Wirtschaftlichkeit, Effizienz

Umsetzung der Kontroll- und Betreiberpflichten

Umsetzung der Betriebs- und Einleitungsgenehmigungen der Klärwerke und Sonderbauwerke im Kanalnetz

- o Umsetzung der Anforderungen, inkl. Nebenbestimmungen
- o Betriebsdokumentation (Betriebstagebücher, Regelungsdokumente)

Betrieb und Funktionsfähigkeit nach § 60 WHG

- o Normalbetrieb
- o Betriebsstörungen
- o außergewöhnliche Einleitungen
- o Bau- und Inbetriebnahmen (Großprojekte)
- o Wartung und Instandhaltung
- o Reinigungsarbeiten (inkl. In- und Außerbetriebnahme)

Umsetzung der Kontroll- und Betreiberpflichten

Basis: § 61 WHG Selbst- bzw. Eigenüberwachung bei Abwassereinleitungen und Abwasseranlagen (NRW: SöwV-Kom.)

- o Betriebsanalytik (Parameterumfang, Qualitätssicherung, Dokumentation)
- o Onlinemesstechnik (Parameterumfang, Qualitätssicherung)
- o Berichtswesen nach SöwV-Kom

Umsetzung der Kontroll- und Betreiberpflichten

Lagerung von und Umgang mit wassergefährdenden Stoffen

Basis: AwSV, wasserrechtliche Genehmigungen, Organisation der Umsetzung **wiederkehrender Prüfpflichten** inkl. Prüfberichte etc.

- o Heizöl- und Dieseltanks (Betriebsstandorte und Pumpwerke)
- o Öl- und Altöllager
- o Fällmittel- und Polymerdosieranlagen
- o Chemikalienlager und Tankanlagen für Schwefelsäure, Natronlauge, Wasserstoffperoxid im Betrieb
- o Fahrzeugwaschplätze mit Koaleszenzabscheider
- o Brunnenanlagen

Umsetzung der Kontroll- und Betreiberpflichten

Strukturierung / Hilfsmittel

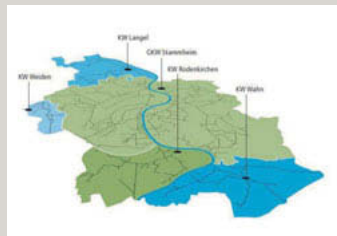
- ↗ Jährlich aktualisierter Kontroll- und Begehungsplan abgestimmt auf die internen Audits
- ↗ Kontrollchecklisten für die Abwasseranlagen
- ↗ Erstellung von Ergebnis- und Besprechungsprotokollen
- ↗ Maßnahmenverfolgung mittels Checklisten inkl. Zuständigkeiten, Termine etc.
- ↗ Stellungnahmen zur Planung von Abwasseranlagen

=> Einbindung der Ergebnisse in den Jahresbericht



DER GEWÄSSERSCHUTZBEAUFTRAGTE IM BETRIEB

Einbindung in Planung, Bau und Betrieb



Einbindung in Planung, Bau und Betrieb

§ 65 WHG: Aufgaben von Gewässerschutzbeauftragten

Hier existiert keine Regelung bzgl. der Einbindung des GSB in die Investitionsentscheidungen bzw. in Planungs- und Bauaktivitäten des Unternehmers / Gewässerbenutzers

§ 66 WHG: Weitere anwendbare Vorschriften

Auf das Verhältnis zwischen dem Gewässerbenutzer und den GSB finden die **§ § 55 bis 58 des BlmSchV** entsprechende Anwendung.

Einbindung in Planung, Bau und Betrieb

- **Investitionen sind für den Gewässerschutz** dann bedeutsam, wenn konkrete Auswirkungen auf die Schädlichkeit des Abwassers erwartet werden können.
- **Grundsätzlich entscheidet der Benutzer** ob die Investition für den Gewässerschutz bedeutsam ist. Verneint er dies, kann der GSB trotzdem eine Stellungnahme abgeben.
- Stellt die **Wasserbehörde** fest, dass eine Stellungnahme zu einer gewässerschutzrelevanten Investition nicht eingeholt wurde, kann sie anordnen, dass der Benutzer nachträglich eine Stellungnahme einholt. => Die Wasserbehörde kann auch anordnen, künftig rechtzeitig die notwendige Stellungnahme einzuholen.

Einbindung in Planung, Bau und Betrieb

Großprojekte

- GKW Stammheim
- KW Langel
- KW Weiden
- KW Rodenkirchen
- KW WBV Wahn

Projektphasen

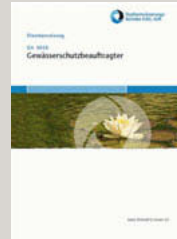
- Grundlagenermittlung
- Vorplanung
- Entwurfsplanung
- Genehmigungsplanung
- VOF - Verfahren



Einbindung in Planung, Bau und Betrieb

Interne Regelung zu Planungs- und Bauaktivitäten

- ▶ **Dienstanweisung** „Gewässerschutzbeauftragter
- ▶ **Projektorganisationshandbücher** mit konkreten Projektzielen im Bereich der Klärwerke
- ▶ **Projektsitzungen / Unternehmensgremien** (z. B. Lenkungsausschuss, Vorstandssitzung)
- ▶ **Berichtswesen** an den Bauherrn (laufende Information über Stand der Kosten, Termine und Beauftragungen, Kurzerläuterung im Falle von Abweichungen zu den Projektzielen).
- ▶ **Vergabeanweisungen** (z. B. VOF, VOB)
- ▶ **Ing.-Verträge** (Vordrucke) => HOAI konform!



Einbindung in Planung, Bau und Betrieb

Fachbereiche, Gremien und Gewässerschutzbeauftragter

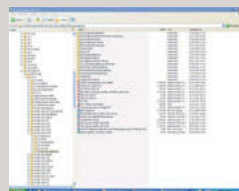
- » Frühzeitige **Projektanmeldung über das ABEKO** und Prüfung der Realisierbarkeit u. a. mit Blick auf die Finanzierbarkeit.
- » Das Projekt inkl. geschätztem Investitionsvolumen wird vom Vorstand freigegeben => **Vorstandssitzung!**
- » **Projektleiter** wird durch den Fachvorgesetzten benannt
- » Projektleiter bestimmt mit Fachvorgesetzten die **Projektmitglieder** aus den übrigen Fachbereichen
- » **Generalplanerauswahl** nach VOF
- » **Konstituierende Sitzung** zum Projektstart => In der Regel wird der GSB hierzu eingeladen

Einbindung in Planung, Bau und Betrieb

- **Projektvereinbarung** konkretisiert die Aufgaben, Zuständigkeiten, die Zusammenarbeit der Projektmitglieder, den Projektablauf mit Zeit- und Maßnahmenpläne, Budgetkontrolle etc.
- **Projektorganisationshandbücher** (POHB) der Klärwerke beschreiben vertieft die Projektschwerpunkte und -details
- **Projektsitzungen / Lenkungsausschuss** mit festgelegten Rhythmen (z.B. zweiwöchig)
- StEB - Interne Sitzungen und Sitzungen mit Ing. – Büros
- **Vorstandssitzung** zur Freigabe von Planungsergebnisse und Grundsatzentscheidungen
- **Projektdokumentation** (z. B. POHB, Planungsergebnisse, Sitzungsprotokolle, Schriftverkehr)

Einbindung in Planung, Bau und Betrieb

- **Zugriff auf den Projektordner** auf dem gemeinsamen Laufwerk
- **Teilnahme an Planungsgesprächen und an Lenkungsausschusssitzungen**
- **Prüfung der Entwurfs- und Genehmigungsplanung**



DER GEWÄSSERSCHUTZBEAUFTRAGTE IM BETRIEB

Unterstützung durch die Unternehmensleitung (§ 66 WHG)

Unterstützung durch die Unternehmensleitung

Bestellungsurkunde

- Wer
- Ab wann
- Anlagenzuständigkeit
- Einbindung in die Organisation / Ablauforganisation
- Unterstützung
- Stellungnahmen zu Investitionen
- Adressat des Jahresberichtes

The document is a formal order certificate for a Water Protection Officer (Gewässerschutzbeauftragte) issued by the company 'Künzle & Co. AG'. It includes the following details:

- Header:** Logo of 'Künzle & Co. AG' and the title 'Bestellungsurkunde'.
- Section 1: Auftraggeber (Ordering Party):** Künzle & Co. AG, Gewässerschutzbeauftragte.
- Section 2: Auftragnehmer (Contractor):** Künzle & Co. AG, Gewässerschutzbeauftragte.
- Section 3: Auftrag (Order):** The order is issued pursuant to § 66 WHG (Water Pollution Control Act) and § 66 WHG (Water Pollution Control Act) for the purpose of ensuring the protection of water bodies.
- Section 4: Aufgaben, Rechte und Pflichten (Tasks, Rights and Duties):** The tasks, rights and duties of the Water Protection Officer are defined in the company's internal regulations.
- Section 5: Unterschriften (Signatures):** The document is signed by the company representative and the Water Protection Officer.
- Section 6: Stempel (Stamps):** The document is stamped with the company seal and the official seal of the Water Protection Officer.

Unterstützung durch die Unternehmensleitung

Dienstanweisung:

Im Sinne einer rechtskonformen und effektiven Unternehmensführung und aus den Anforderungen des WHG sowie der DIN EN ISO 14001 und die EMAS besteht der Anspruch zur Regelung der Zusammenarbeit des Gewässerschutzbeauftragten mit den Führungskräften und Mitarbeitern der StEB Köln. Die Regelungen ergänzen oder konkretisieren die gesetzlichen Bestimmungen.



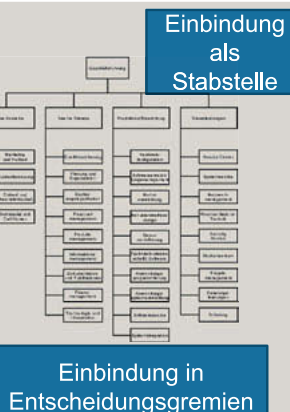
Unterstützung durch die Unternehmensleitung

► Allgemein ► Organisatorisch



Bereitstellung
Büroarbeitsplatz

Fortbildung



DER GEWÄSSERSCHUTZBEAUFTRAGTE IM BETRIEB

Mitwirkung in Betriebs- (Unternehmens) Gremien

MITWIRKUNG IN BETRIEBS- (UNTERNEHMENS) GREMIEN

Bei Bedarf:

- Vorstands- und Abteilungssitzungen
- Planungs- und Baubesprechungen
- Hochwasserschutz

Regelmäßig (Quartalsweise):

- Verbandssitzung (Wasser- und Bodenverband)
- Arbeitskreis Wasser- und Umweltrecht der StEB
- Arbeitskreis Qualität, Umwelt und Arbeitssicherheit
- Arbeitsschutzausschuss
- Managementreview (jährlich)

Bereitstellung der Sitzungs- bzw.
Ausschussunterlagen und Protokolle!

DER GEWÄSSERSCHUTZBEAUFTRAGTE IM BETRIEB

Berichtswesen (§ 65, Absatz 2 WHG)



Berichtswesen (§ 65, Absatz 2 WHG)

Das Berichtswesen im Umweltschutz dient als steuerndes Element

- ↳ strukturierte Informationsbereitstellung
- ↳ Stärkung des Unternehmensdialogs
- ↳ Erhöhung der Planungssicherheit und Rechtskonformität, Verbesserung der strategischen Betriebsführung
- ↳ Verbesserte Darstellung der Umweltschutzleistungen nach Innen und Außen
- ↳ Klare Verantwortlichkeiten, definierte Berichtsinhalte, zielgerichtete Informationen für die unterschiedlichen Zielgruppen (Informationsbedarf)



Berichtswesen (§ 65, Absatz 2 WHG)

Im § 65 Abs. 2 WHG wird der Gewässerschutzbeauftragte wie folgt zur Aufstellung eines Berichtes verpflichtet:

“Der Gewässerschutzbeauftragte erstattet dem Benutzer jährlich einen schriftlichen Bericht über die nach Absatz 1 Satz 2 Nummer 1 bis 4 getroffenen und beabsichtigten Maßnahmen“

- ↪ Es gibt keine gesetzlichen Vorgaben für Form und Inhalt des Berichtes. Dies obliegt allein dem GSB. Er legt auch den Umfang und die Schwerpunkte fest.
- ↪ Der Bericht muss der Bedeutung des GSB entsprechend schriftlich abgefasst sein.

Berichtswesen (§ 65, Absatz 2 WHG)

Wesentliche Eckpunkte:

- ↪ Im Berichtswesen ist der Adressat des Jahresberichtes festzulegen
- ↪ Bezüglich der Inhalte eines Jahresberichtes sind mit dem Adressaten Absprachen zu treffen um möglichst zielgenau zu berichten.
- ↪ Diese Regelungen erfolgen durch unternehmerische Regelungen für das Berichtswesen.
 - **Hierbei werden die darzustellenden Bereiche, der Termin der Vorlage des Berichtes sowie die zu beteiligenden Abteilungen und evtl. einzubindenden Gremien oder Ausschüsse festgelegt.**

Berichtswesen (§ 65, Absatz 2 WHG)

- Er gibt in einem Jahresbericht eine Übersicht über alle seine Tätigkeiten im zurückliegenden Zeitraum und stellt sein Arbeitsprogramm für die Zukunft vor.
- Der Jahresbericht sollte zugleich ein Statusbericht über das Abwasserwesen sein.
- Es empfiehlt sich vor allem, die Mängel aufzulisten, die zum Zeitpunkt des Berichtes noch nicht abgestellt waren.
- Die schriftliche Darstellung aller wichtigen Vorgänge, Hinweise, Vorschläge u. ä. sollte - nicht zuletzt im Interesse des GSB selbst - nie unterbleiben, insbesondere wenn eine einheitliche Meinung nicht zu erreichen war.

Berichtswesen (§ 65, Absatz 2 WHG)**Wegen der Ambivalenz**

- ▶ Tätigkeitsnachweis einerseits, Dokumentation der betrieblichen wasserrechtlichen und wasserwirtschaftlichen Missstände andererseits
- ▶ kommt dem GSB - Bericht sowohl für den Gewässerbenutzer als auch für den GSB große Bedeutung zu:
 - ↳ Information und Sensibilisierung des Gewässerbenutzers über die anstehenden wasserwirtschaftlichen Probleme
 - ↳ Nachweisbare Information im Sinne des Ordnungswidrigkeiten- und Strafrechts

Berichtswesen (§ 65, Absatz 2 WHG)

- ▶ wasser- und sonstige ordnungsrechtliche Regelungen zur Ausräumung dieser Missstände stellen dann keine überraschende und unerwartete Situation mehr dar und sind dem gemäß nicht per se unverhältnismäßig.
- ▶ Der GSB entgeht mit seinem ordnungsgemäßen Bericht nicht nur einem etwaigen gegen ihn gerichteten Vorwurf mangelnder Zuverlässigkeit und Fachkunde, sondern auch einem hierauf gestützten Absetzungsbegehren der Wasserbehörde.

DER GEWÄSSERSCHUTZBEAUFTRAGTE IM BETRIEB

Fazit

Fazit

- Überwachung der Einhaltung von Vorschriften, Bedingungen und Auflagen
 - regelmäßige Kontrolle der Abwasseranlagen (**Fokus:** Funktionsfähigkeit, ordnungsgemäßer Betrieb, Wartung, Instandhaltung)
 - Mitteilung von festgestellten Mängel inkl. Maßnahmen zu deren Beseitigung an den Benutzer
 - Anwendung geeigneter Abwasserbehandlungsverfahren
- ➔ **Wasserrechtliche Entwicklungen gehören in den Fokus des GSB**
 - ➔ **Nutzung der im Betrieb eingesetzten Steuerungssysteme und des Berichtswesens**
 - ➔ **Strukturierung der Mitteilungen an den Benutzer erleichtern die Kommunikation**
 - ➔ **Prüfung im Rahmen von Um- und Neubaumaßnahmen**

Fazit

- Aufklärung der Betriebsangehörigen über die in dem Betrieb verursachten Gewässerbelastungen und deren Verhinderung
 - jährlicher Bericht über Ergebnisse und Aktivitäten des GSB an den Benutzer
- ➔ **Nutzung der Betriebsbegehungen und persönliche Gespräche**
 - ➔ **Strukturierter jährlicher Bericht an den Benutzer und Präsentation im Entscheidungsgremium**

Fazit

- ↪ Er hat eine rein **innerbetriebliche Funktion**. Er unterstützt und stärkt die Selbst- bzw. Eigenüberwachung im Bereich der Abwasseranlagen.
- ↪ Er hat nicht die Aufgabe oder Befugnis an Stelle des Unternehmers oder gar gegen ihn in Fragen der Abwasserbeseitigung zu entscheiden.
- ↪ Er ist auch kein "verlängerter Arm der Behörden" und besitzt keine vom Staat verliehenen hoheitlichen Befugnisse.

Entfernung von Spurenstoffen und Mikroplastik aus Industrieabwasser – Ansätze und Praxiserfahrungen

Oliver Brandenburg, EnviroChemie GmbH, Rossdorf

Kurzfassung

Spurenstoffe wie Arzneimittelwirkstoffe werden zunehmend im Abwasser nachgewiesen und sind in der Regel nur schwer biologisch abbaubar. Advanced Oxidation Processes (AOP) stellen eine Möglichkeit dar die anfallenden Abwasserkonzentrate vorzubehandeln. Ziel ist es toxische in nicht-toxische Stoffe und schwer abbaubare in biologisch verwertbare Substanzen umzuwandeln. Die Oxidationsreaktion mit OH-Radikalen erfolgt hierbei in der Regel sehr schnell. Im Text wird auf die OH-Radikal-Bildung und Spurenstoffentfernung mittels Ozon, UV/H₂O₂ sowie der Fentons- und Photo-Fentons-Reaktion näher eingegangen und Praxisbeispiele beschrieben.

Mikroplastik wird meist als Plastikpartikel mit Korngrößen kleiner 5 mm definiert. Die Kunststoffe bzw. deren Polymere weisen eine hohe Persistenz gegenüber biologischer Abbaubarkeit auf, was zur Anreicherung in verschiedenen Umweltkompartimenten führt.

Derzeit sind nur wenige Daten zur Eliminationsleistungen von Mikroplastik durch Abwasserbehandlungsanlagen verfügbar. Als Alternative zur Membrantechnik wurde im Rahmen einer Studie die gezielte Flockung von Mikroplastik mit anschließender Abtrennung untersucht. Für industrielle Abwässer erforscht zudem das Verbundprojekt EmiStop unter Federführung der EnviroChemie GmbH seit Januar 2018 wie viele dieser Kleinstteilchen tatsächlich in den Abwässern unterschiedlicher Industriebranchen enthalten sind. Daneben wollen die Projektpartner nachhaltige Technologien und Lösungsansätze entwickeln, um industrielle Mikroplastik-Einträge in die Umwelt zu verhindern. Das Projekt wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) mit 1,9 Mio. Euro gefördert.

1. Spurenstoffentfernung mittels Advanced Oxidation Processes (AOP)

Hochaktive organische Substanzen, wie zum Beispiel Arzneimittelwirkstoffe, Biozide, Pestizide und deren Metabolite, werden zunehmend im Abwasser nachgewiesen und sind im Fokus der öffentlichen Diskussion. Bei Herstellungsprozessen in der pharmazeutischen und chemischen Industrie fallen Spül- und Abwässer an, welche diese und andere kritische Substanzen in unterschiedlichen Konzentrationen beinhalten können. Die Behandlung der Abwässer wird in der Regel dadurch erschwert, dass die Inhaltsstoffe nur schwer biologisch abbaubar sind und damit nicht über eine biologische Behandlungsstufe eliminiert werden können. Oftmals müssen die Abwässer durch thermische Verbrennung extern entsorgt werden, was mit hohen Kosten für das Unternehmen verbunden ist. Physikalische

Behandlungsoptionen wie Membrantechnik oder Aktivkohle, die Rückstände abtrennen oder adsorbieren, sind aufwändig und teuer. Es entstehen hierbei Reststoffe, die kostenpflichtig entsorgt werden müssen. Eine in der Regel kosteneffizientere Alternative stellt die Vorbehandlung der anfallenden Abwasserkonzentrate mittels Advanced Oxidation Processes (AOP) dar. Hierzu gehören Oxidationsverfahren bei denen hochreaktive Verbindungen wie Hydroxyl-Radikale gebildet werden. Die Oxidation der schwer abbaubaren Verbindungen führt zu einer Zerstörung der hochaktiven Substanzen bzw. der Entstehung von in der Regel biologisch gut abbaubaren Zwischenprodukten. Das vorbehandelte Abwasser kann im Anschluss indirekt eingeleitet bzw. falls vorhanden einer betriebseigenen biologischen Behandlungsstufe zugeführt werden.

Typische Branchen und Anwendungsbereiche im Bereich der Industrieabwasserbehandlung für AOP sind in Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1: Typische Branchen und Anwendungsbereiche für AOP im Bereich der Industrieabwasserbehandlung

Typische Branchen	Typische Anwendungsbereiche
Chemische Industrie Pharmazeutische Industrie Biotechnologie Stahl-, Metall-, Oberflächenbehandlung Life Science Textilindustrie Papierindustrie	Eliminierung: <ul style="list-style-type: none"> • Toxische Stoffe (z.B. Pestizide) • Persistente Stoffe • Aktive Pharmazeutische Inhaltsstoffe (API) • Komplexbildner • Anorganische Verbindungen (z.B. Nitrit, Cyanid, THS, Hydrazin) Verbesserung biologische Abbaubarkeit (BSB ₅ /CSB-Verhältnis) Reduzierung CSB- bzw. TOC-Konzentration Entfärbung Entkeimung Geruchsneutralisation

1.1 Grundlagen

Ziel der unterschiedlichen Oxidationsverfahren ist es toxische in nicht-toxische Stoffe und schwer abbaubare in biologisch verwertbare Substanzen umzuwandeln. Im Nachgang dieser chemischen Behandlung kann das Abwasser einer nachgeschalteten biologischen Reinigungsstufe zugeführt werden. Eine vollständige Oxidation der Substanzen unter Entstehung von CO₂, Wasser und gegebenenfalls Salzen ist in vielen Fällen aufgrund des hohen Verbrauchs an Oxidationsmitteln und Energie unwirtschaftlich. Daher hat die oxidative Vorbehandlung das Ziel die Oxidation nur so weit auszuführen, dass eine weitergehende Behandlung mit biologischen Methoden möglich wird. Dies stellt aus ökonomischen Gesichtspunkten einen entscheidenden Vorteil dar. In Tabelle 2 sind typische Veränderungen der Abwasserparameter DOC (gelöster organischer Kohlenstoff), CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) und BSB₅ (biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen) bei der vollständigen und teilweisen Oxidation dargestellt. Bei der teilweisen Oxidation lässt sich die Oxidation organischer Substanzen (Molekülspaltung) sowie eine Oxidation anorganischer Verbindungen wie z.B. Fe²⁺, Mn²⁺ in höhere Oxidationsstufen unterscheiden. Eine Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit ergibt sich insbesondere bei einer

Verringerung des CSB/BSB₅-Verhältnisses bzw. Erhöhung der BSB₅-Konzentration, wie sie bei einer teilweisen Oxidation über Molekülspaltung erfolgt.

Tabelle 2: Veränderung Abwasserparameter nach Oxidation (↔ gleichbleibend, ↑ ansteigend, ↓ abnehmend) (Quelle: Kreuzinger, N., Schaar, H. (2011), Darstellung verändert)

Reaktion		DOC	CSB	BSB ₅	CSB/BSB ₅
Teilweise Oxidation	Erhöhung der Oxidationszahl	↔	↓	↔	↓
	Molekülspaltung	↔	↔	↑	
Vollständige Oxidation	Abspaltung von CO ₂	↓	↓	↓↔	↔

Für ausgewählte Oxidationsmittel sind in Tabelle 3 die Standardelektrodenpotentiale gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode im wässrigen Medium aufgeführt. Je größer das Potential eines Stoffes, desto größer ist seine oxidierende Wirkung. Die stärkste Oxidationskraft der in Tabelle 3 genannten Oxidationsmittel besitzt das OH-Radikal. Im Vergleich zu Ozon oder Wasserstoffperoxid reagiert das OH-Radikal in der Regel um den Faktor 10⁶ bis 10⁹ (eine Million bis eine Milliarde mal) schneller.

Tabelle 3: Standardelektrodenpotentiale ausgewählter Oxidationsmittel

Oxidationsmittel	Standardelektrodenpotential E ⁰ [V] (pH-Wert = 0)
Hydroxylradikal (OH-Radikal)	+2,80
Sauerstoff (atomar)	+2,42
Ozon	+2,07
Wasserstoffperoxid	+1,77
Hypochlorit	+ 1,49

Wird die Erzeugung der OH-Radikale durch gewisse Parameter wie zum Beispiel ultraviolette Strahlung (UV) verstärkt, spricht man von Advanced Oxidation Processes (AOP). Nachfolgend wird auf die OH-Radikal-Bildung mittels Ozon, UV/H₂O₂ sowie der Fentons- und Photo-Fentons-Reaktion näher eingegangen.

1.1.1 Ozon

1.1.1.1 Allgemeines

Ozon (O_3) ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, welches bei Standardbedingungen gasförmig ist. Es wird in der Wassertechnik (insbesondere Trink- und Schwimmbadwasseraufbereitung) zur Desinfektion schon seit langem eingesetzt. Die Wasserlöslichkeit und Stabilität von Ozon wird bei technischen Anwendungen von einer Reihe von Faktoren beeinflusst, hierzu gehören Druck, Wassertemperatur, Ozonkonzentration und pH-Wert (siehe Tabelle 4)

Tabelle 4: Einflussfaktoren für Wasserlöslichkeit und Stabilität von Ozon

Druck	höherer Druck = höhere Ozonlöslichkeit in Wasser
Wassertemperatur	geringere Temperatur = höhere Ozonlöslichkeit in Wasser
Ozonkonzentration	höhere Ozonkonzentration = höhere Ozonlöslichkeit in Wasser
pH-Wert	geringer pH-Wert = saures Milieu = höhere Stabilität von Ozon (direkte Ozonreaktion überwiegt) höherer pH-Wert = alkalisches Milieu = geringere Stabilität von Ozon (Bildung von Hydroxylradikalen überwiegt)

1.1.1.2 Direkte / Indirekte Ozonreaktion

Ozon kann mit Substanzen auf zwei Arten reagieren:

- direkt
- indirekt über Bildung von Hydroxyl-Radikalen ($OH\bullet$).

Damit sind die Reaktionswege sowie die Wirkung von Ozon komplex.

Die direkte Ozonreaktion überwiegt im sauren bis neutralen pH-Bereich und ist selektiv, d.h. mit unterschiedlichen Abbaugeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Reaktionspartners. Es werden bevorzugt gesättigte Doppel- oder Dreifachbindungen, aromatische Ringverbindungen oder Aminogruppen angegriffen. Damit bewirkt Ozon insbesondere eine teilweise Oxidation, in der die Molekülgröße verringert und somit Zwischenprodukte gebildet werden. Die biologische Abbaubarkeit der Substanzen wird hierdurch in vielen Fällen verbessert. Eine gegebenenfalls toxikologische Wirkung der gebildeten Transferprodukte ist zu beachten.

Die indirekte Ozonreaktion über OH -Radikale überwiegt hingegen im alkalischen Bereich. Die kurzlebigen OH -Radikale reagieren mit fast allen Bindungstypen, wodurch sie nicht selektiv wirken. Der Vorteil ist, dass dadurch auch Verbindungen oxidiert werden, die von Ozon nur schlecht abgebaut werden. Der Nachteil ist, dass die OH -Radikale auch mit Radikalfängern (Scavenger) reagieren, damit „verbraucht“ und somit der Reaktion entzogen werden. Radikalfänger können zum Beispiel Huminstoffe, Wasserhärte (HCO_3^-/CO_3^{2-}) oder auch Orthophosphat sein.

1.1.1.3 Reaktionsgeschwindigkeiten

Tabelle 5 zeigt für ausgewählte Spurenstoffe die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten mit Ozon und Hydroxyl-Radikalen. Grundsätzlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroxyl-Radikale mit stoffabhängigen Reaktionskonstanten zwischen 10^8 und $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ deutlich höher als die von Ozon. Hierbei hat die chemische Struktur der zu behandelnden Substanz den entscheidenden Einfluss. Allgemein lässt sich sagen, dass Ozon mit Alkanen, Alkoholen und Ketonen mit nur sehr niedrigen Reaktionsraten reagiert. Auch Aromaten wie Benzol reagieren deutlich langsamer mit Ozon als mit Hydroxylradikalen.

Tabelle 5: Reaktionsgeschwindigkeiten ausgewählter Substanzen mit Ozon und Hydroxylradikalen (Quelle: Gunten, 2003; Abegglen et al., 2009, Darstellung verändert)

Liganden Desinfektions- nebenprodukte	Lösungsmittel, Kraftstoffzusätze	Anorganische Substanzen	Pharmazeutika Pestizide, medizinische Anwendungen	Reaktion mit Ozon $k_{O_3} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	Reaktion mit OH- Radikalen $k_{OH} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
NTA ³⁻ CaEDTA ²⁻ HEDTA ³⁻	Chlorethen	Nitrit (NO ₂ ⁻) Cyanide (CN ⁻) H ₂ S S ²⁻	Bisphenol A Carbamazepin Clarithromycin Diclofenac Dinoseb Estron Propranolol Sulfamethoxazol Trimetoprim	schnell ($k_{O_3} \geq 10^4$)	sehr schnell ($k_{OH} \geq 10^9$)
EDTA ⁴⁻		Eisen (Fe ²⁺)		schnell ($k_{O_3} \geq 10^4$)	schnell ($10^5 \leq k_{OH} < 10^9$)
Zn(HDTPA ²⁻ / H ₂ DTPA)	Cis-1,2- Dichlorethen	Bromid (Br ⁻)	Atenolol Benzotriazol Bezafibrat Carbofuran Methoxychlor Mecoprop Sotalol	mittelschnell ($10^2 \leq k_{O_3} < 10^4$)	sehr schnell ($k_{OH} \geq 10^9$)
FE(III)EDTA				mittelschnell ($10^2 \leq k_{O_3} < 10^4$)	schnell ($10^5 \leq k_{OH} < 10^9$)
		Mangan (Mn ²⁺)		mittelschnell ($10^2 \leq k_{O_3} < 10^4$)	mittelschnell ($10^7 \leq k_{OH} < 10^8$)
Fe(III)(DTPA ²⁻ / HDTPA) Iodoform	Benzol Chlorbenzol p-Dichlorbenzol Ethanol MTBE Toluol Trichlorethen Tetrachlorethen o-Xylol	Arsenit (H ₂ AsO ₃ ⁻)	Atrazin Alachlor Endrin Diuron Ibuprofen Iopromid	langsam ($k_{O_3} < 10^2$)	sehr schnell ($k_{OH} \geq 10^9$)
Bromoform	t-BuOH			langsam ($k_{O_3} < 10^2$)	schnell ($10^8 \leq k_{OH} < 10^9$)
Chloroform Trichloracetat		Ammonium (NH ₃ /NH ₄ ⁺)		langsam ($k_{O_3} < 10^2$)	mittelschnell ($10^7 \leq k_{OH} < 10^8$)

1.1.1.4 Technische Anwendung

Ozon ist aufgrund seiner hohen Reaktivität sehr instabil. Daher erfolgt die Erzeugung am Ort der Anwendung. Im Gegensatz zu anderen Oxidationsverfahren entfallen damit der Transport und die Frage der Verfügbarkeit von Chemikalien am Standort. Industriell wird Ozon durch Einsatz elektrischer Energie aus Luft oder technischem Sauerstoff erzeugt. Der

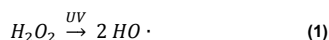
Ozonanteil im Reaktionsgemisch liegt zwischen 20 – 50 g/m³ beim Einsatz von Luft und 100 – 200 g/m³ beim Einsatz von Sauerstoff. Entsprechende Sicherheitsmaßnahmen sind aufgrund der gesundheitsschädlichen Wirkung von Ozon durchzuführen. Hierzu gehört, dass die Abluft aus den Reaktionsbecken vor Abgabe an die Umwelt behandelt wird. Dies erfolgt über Restozonvernichter, die mit thermisch/katalytischen oder thermischen Verfahren arbeiten. Neben der Abluft ist die Raumluft kontinuierlich zu überwachen sowie das Bedienpersonal entsprechend zu schulen.

Die Investitionskosten für eine Anlage zur Ozonoxidation sind vergleichsweise hoch und die Ozonerzeugung selber ist relativ energieaufwändig. Wenn technischer Sauerstoff als Prozessgas eingesetzt wird werden ca. 8 – 10 kWh/kg O₃ benötigt. Da Verluste in Form von Wärme auftreten muss der Ozonerzeuger gekühlt werden.

1.1.2 UV/ H₂O₂

1.1.2.1 Allgemeines

Wasserstoffperoxid ist ein vergleichsweise preisgünstiges Oxidationsmittel, welches im Handel als wässrige Lösung in verschiedenen Konzentrationen erhältlich ist. Das Oxidationspotential von H₂O₂ allein reicht jedoch zur Zerstörung organischer Spurenstoffe meist nicht aus, so dass eine Aktivierung notwendig ist. Die photolytische Aktivierung erfolgt mittels spezieller UV-Strahler. Durch den Energieeintrag erfolgt die Spaltung (Photolyse) des Wasserstoffperoxid-Moleküls, was zur Bildung von zwei OH-Radikalen führt:



Das Oxidationspotential der hochreaktiven OH-Radikale liegt deutlich über dem von Wasserstoffperoxid und Ozon (vergleiche Tabelle 3).

Die Effektivität der UV/H₂O₂-Oxidation wird maßgeblich von den Faktoren H₂O₂-Konzentration, pH-Wert, Temperatur, Radikalfänger-Konzentration, Eigenabsorption des Abwassers sowie der Reaktionszeit beeinflusst (siehe Tabelle 6).

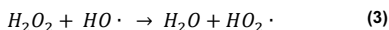
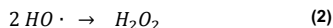
Tabelle 6: Einflussfaktoren UV/H₂O₂-Oxidation

H ₂ O ₂ -Konzentration	Zu hohe H ₂ O ₂ -Konzentration nicht sinnvoll (siehe Kapitel 1.1.2.2) Optimale H ₂ O ₂ -Konzentration sollte für jeden Oxidationsprozess angepasst werden
pH-Wert	Oxidation im sauren Milieu am effektivsten
Temperatur	Höhere Temperaturen begünstigen den Abbauprozess
Radikalfänger-Konzentration	z.B. Konzentration Huminstoffe, Orthophosphat, Wasserhärte (HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻)
Eigenabsorption Abwasser	hohe Absorption bzw. geringe Transmission des Abwassers hinderlich
Reaktionszeit	Optimale Reaktionszeit über Versuche bestimmen

1.1.2.2 H₂O₂-Konzentration

Für den technischen Einsatz ist die hohe Löslichkeit von Wasserstoffperoxid in Wasser sowie seine einfache Dosiermöglichkeit von Vorteil. Eine zu hohe H₂O₂-Konzentration ist jedoch nicht sinnvoll. Zwar wird die Radikalbildung verbessert, jedoch kann durch

Radikalfänger-Reaktionen die Oxidationswirkung des Prozesses erniedrigt werden. Zu diesen Reaktionen gehört die Rekombination der OH-Radikale sowie die Bildung des Hydroperoxylradikals (HO_2^\bullet), welches ein schwächeres Oxidationsmittel als das OH-Radikal darstellt:



Die optimale H_2O_2 -Konzentration sollte für jeden Oxidationsprozess angepasst werden, um entsprechende Radikalfänger-Reaktionen des H_2O_2 zu reduzieren.

1.1.2.3 UV-Strahler, Eigenabsorption Abwasser

Zur Photolyse von H_2O_2 ist ein UV-Spektrum von $< 280 \text{ nm}$ erforderlich. Für die Abwasseroxidation werden in der Regel UV-Mitteldrucklampen eingesetzt, welche im Bereich von $\lambda = 200 - 400 \text{ nm}$ emittieren.

Zu beachten ist, ob das Abwasser eine hohe Eigenabsorption im Bereich von $\lambda = 200 - 280 \text{ nm}$ besitzt (sogenannter „inner filter effekt“), da hierdurch die Effektivität des UV/ H_2O_2 -Verfahrens deutlich herabgesetzt werden kann. Dieser Effekt kann z.B. durch Nitrat- und Nitrit-Ionen hervorgerufen werden, welche auch während der Oxidation von stickstoffhaltenden organischen Molekülen gebildet werden können. Grundsätzlich ist eine geringe Transmission des Abwassers hinderlich für eine Behandlung mit UV-Strahlung, da die UV-Strahlen gegebenenfalls nicht tief genug in die Lösung eindringen können. In diesem Fall kann eine hohe Turbulenz über dem UV-Strahler die Abbauleistung erhöhen.

1.1.2.4 Technische Anwendung

Wasserstoffperoxid wird in der Regel als wässrige Lösung mit meist 35 Gew.-% H_2O_2 verwendet. Die Chemikalie ist unter Beachtung üblicher Vorsichtsmaßnahmen für ätzende Chemikalien gut und gefahrlos zu handhaben. Eine Lagerung in sauberen Liefergebinden ist in der Regel ohne nennenswerte Verluste an wirksamer Substanz monatelang möglich. Durch die nicht selektive oxidative Wirkung der OH-Radikale ergibt sich eine breite Anwendbarkeit der Technologie (vergleiche Tabelle 5). Dies ist insbesondere für Anwendungen mit wechselnden Abwasserzusammensetzungen von Vorteil. Eine Nachrüstung des Systems (z.B. bei Erhöhung der Abwassermenge im Vergleich zur ursprünglichen Auslegung) ist relativ einfach möglich, durch

- Erhöhung der Dosage an Wasserstoffperoxid
- Nachrüstung von UV-Strahlern
- Verwendung eines Reaktionsbeschleunigers wie Titandioxid oder Eisen → Vorteile des Photo-Fenton-Prozesses können genutzt werden, siehe Kapitel 1.1.4

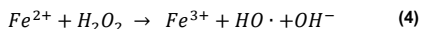
Damit kann die vorhandene Anlage bei sich ändernden Randbedingungen mit nur geringen baulichen Änderungen genutzt werden. Diese Flexibilität stellt einen Vorteil des Verfahrens

gegenüber der Oxidation mit Ozon dar, bei der der Ozongenerator in der Regel auf eine bestimmte Größe ausgelegt wird.

Bei kleinen Abwasservolumina (bis $\sim 50 \text{ m}^3/\text{d}$) bietet sich eine batchweise Behandlung an, bei größeren Abwasservolumina eine kontinuierliche Behandlung. Über den Betrieb der UV-Lampen wird Wärmeenergie eingetragen, so dass bei einer batchweisen Behandlung des Abwassers in der Regel ein Kühlungssystem notwendig ist. Um die Lebenszeit der UV-Lampen zu erhöhen sollte ein häufiges An- und Abschalten der Lampen vermieden werden. Die UV-Bestrahlung ist mit einem vergleichsweise hohen Energiebedarf verbunden, welcher stark von der Abwasserzusammensetzung sowie dem gewünschten Reinigungsziel abhängt.

1.1.3 Fenton-Reaktion ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Die Fenton-Reaktion bewirkt in wässriger Lösung die Bildung von OH-Radikalen. Sie ist eine durch Eisensalze katalysierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid und kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden:



Als Eisensalz wird meist Eisen(II)-Sulfat (FeSO_4) verwendet. Das Verfahren ist im Bereich der Abwasserbehandlung weit verbreitet, technisch erprobt und einfach zu beherrschen (einfaches Equipment und Betrieb der Anlage). Gefärbte oder getrübbte Abwässer stellen kein Problem dar, da die Reaktion nicht photolytisch aktiviert wird. Damit erfordert die Fenton-Reaktion keinen Eintrag an Energie und ist damit weniger energieintensiv.

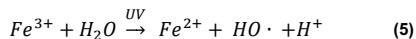
Beim Fenton-Prozess erfolgen Oxidation und Flokkulation simultan, was zur Entfernung von organischen Substanzen/Material führt ohne Entstehung toxischer Abbauprodukte. Nicht-Abbaubare organische Komponenten können entfernt und die Toxizität kann durch die Radikalreaktion erniedrigt werden.

Der optimale pH-Wert für den Fenton-Prozess liegt bei pH 2 - 4. Somit ist in vielen Fällen eine Absenkung des pH-Werts im Abwasser notwendig.

Nachteilig sind die Produktion von hohen Schlammengen (\rightarrow hohe Entsorgungskosten), ein gegebenenfalls hoher Säurekonsum um den pH-Wert zu senken sowie hohe Konzentrationen an Chloriden und Sulphat-Ionen (abhängig vom eingesetzten Eisensalz).

1.1.4 Photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

Bei der Photo-Fenton-Reaktion findet wie in Gleichung (4) beschrieben eine OH-Radikalbildung entsprechend dem Fenton-Prozess statt. Durch den Einsatz von UV-Strahlung erfolgt eine Regenerierung von Fe^{2+} (vergleiche Gleichung (5)), hierdurch kann die eingesetzte Menge an Fe^{2+} herabgesetzt werden.



Durch den Einsatz von UV-Strahlung wird der Fenton-Prozess beschleunigt, was zu höheren Reaktionsraten führt.

Hauptvorteil des Photo-Fenton-Verfahrens im Vergleich zum Fenton-Verfahren (Kapitel 1.1.3) sind insbesondere:

- Deutlich geringerer Chemikalienkonsum
- Höhere Reaktionsraten
 - Verbesserung Abbauleistung
 - Verbesserung Raum-Zeit-Ausbeute
- gute Chemikalienausbeute bei hoher Abbauleistung
- Geringere Schlammmentstehung

1.2 Praxisbeispiele

Nachfolgend werden Praxisbeispiele aus der pharmazeutischen und chemischen Industrie vorgestellt, bei denen die Abwässer mit unterschiedlichen Oxidationsverfahren behandelt wurden.

1.2.1 Praxisbeispiel Pharmaindustrie (UV/H₂O₂)

Bei einem deutschen Unternehmen aus der Pharmaindustrie wurde eine modulare Abwasseraufbereitungsanlage für Produktionsspülwässer aus der Tablettenproduktion realisiert. Die Abwässer sind mit unterschiedlichen aktiven pharmazeutischen Inhaltsstoffen (API) belastete. Für die Abwasserbehandlung war es wichtig ein Verfahren zu wählen, was mit den unterschiedlichen Wirkstoffen im Abwasser zurechtkommt, die Wirkstoffe ohne Rückstände aus dem Wasser entfernt, einfach erweiterbar ist und keine aufwändigen Sicherheitsvorkehrungen erfordert. Daher entschied man sich für eine Oxidation mittels UV/H₂O₂. Ohne Behandlung musste das Abwasser zuvor einer kostenintensiven Entsorgung zugeführt werden. Durch die Abwasseraufbereitung mittels Oxidation über UV/H₂O₂ wurde eine Indirekteinleitung möglich.

Die tägliche Abwassermenge beträgt bis zu 25 m³/d, die API-Konzentration schwankt zwischen 2.000 – 10.000 µg/l. Als Reinigungsziel ist ein Limit von 10 µg/l API zu unterschreiten. Die Tagesabwassermenge wird hierzu in einem Abwasserpuffer aufgefangen und anschließend im Rahmen einer Chargenbehandlung unter Zugabe von H₂O₂ über einen kompletten Zyklus von 24 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Das behandelte Abwasser kann im Anschluss mit dem restlichen Abwasser gemischt und in die Kanalisation eingeleitet werden. Die exakt benötigte Dosis an Wasserstoffperoxid und UV-Strahlern wurde zuvor im Labor berechnet und getestet. Auch ungewöhnlich hohe Belastungen und damit der Worst Case wurden im Rahmen der Messreihen berücksichtigt.

Die genaue Bestimmung der Konzentration an Arzneimittelnrückständen im Abwasser ist nicht trivial, da jeder Wirkstoff andere Messmethoden benötigt. Für den täglichen Betrieb der Behandlungsanlage wäre die jeweilige Bestimmung zu aufwändig. Daher behilft man sich mit den Summenparametern TOC (Total Organic Carbon) und CSB (Chemischer

Sauerstoffbedarf). Im Rahmen einer Korrelationsstudie wurde jeweils der Abbau der pharmazeutischen Inhaltsstoffe mit der Reduktion des CSB bzw. TOC dargelegt, um im täglichen Betrieb der Anlage ein schnelles und gesichertes Analyseverfahren nutzen zu können. Auf diese Weise kann zum Beispiel sehr exakt bestimmt werden, dass bei einem bestimmten CSB die im Wasser befindlichen Wirkstoffe zu 99,9% beseitigt sind (siehe Abbildung 1).

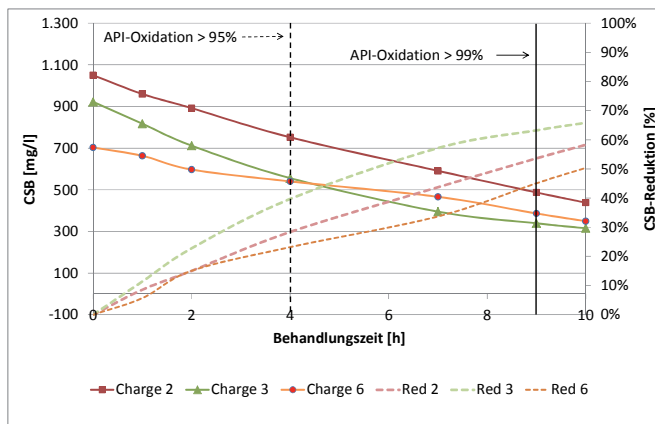


Abbildung 1: API-Oxidation in Korrelation zur CSB-Reduktion

Durch die modulare Bauweise kann die Behandlungsanlage separat vor der Produktionshalle platziert werden und ist baulich einfach erweiterbar. Vorgesehen ist ein Ausbau bis auf ein Abwasservolumen von 50 m³/d. Die modulare Bauweise ersparte dem Pharmaunternehmen einen Neubau mit dem entsprechenden Aufwand für zum Beispiel Bau- und Brandschutzgenehmigung.



Abbildung 2: Modulare Anlagenbauweise mit Platz für Erweiterung

1.2.2 Praxisbeispiel Pharmaindustrie (Ozon)

Bei einem großen Unternehmen aus der Pharmaindustrie wurde in einem Werk in Mexiko eine neue Produktionsanlage gebaut, um hochwirksame Medikamente zur Behandlung von Krebserkrankungen zu formulieren. Analysen zeigten, dass die beiden verwendeten hochaktiven organischen Wirkstoffe (APIs) ökotoxikologisch kritisch sein könnten und vorsichtshalber nicht ins Abwasser gelangen sollten. Während der Produktion entsteht täglich ein Abwasservolumen von ca. 10 m³/d, welches behandelt werden muss. Im Rahmen von Laboruntersuchungen wurden im Vorfeld die Verfahren UV/H₂O₂, Ozon-Oxidation sowie Adsorption an Aktivkohle getestet und unter ökologischen und ökonomischen Aspekten bewertet.

Die Resultate der Laboruntersuchungen zeigten, dass mit allen drei Verfahren die beiden Wirkstoffe grundsätzlich aus dem Abwasser entfernt werden können. Neben der zuverlässigen Wirkstoffentfernung hatte das Pharmaunternehmen unter anderem die folgenden Kriterien zur Verfahrensauswahl vorgegeben:

- Hoher Grad an Automation
- Kompakte Gesamtkonstruktion
- Möglichst kein Chemikalienhandling
- Möglichst wenig Abfälle erzeugen

Die Ozonbehandlung erfüllte im vorliegenden Fall die vorgegebenen Kriterien am besten. Beispielhaft wird in Abbildung 3 die Oxidation eines der beiden API mit Ozon dargestellt. Hierzu wurde eine Probe mit einer Wirkstoffkonzentration von 200 mg/l hergestellt. Der Oxidationsprozess war innerhalb von 20 Minuten abgeschlossen und erforderte insgesamt 18,33 g Ozon.

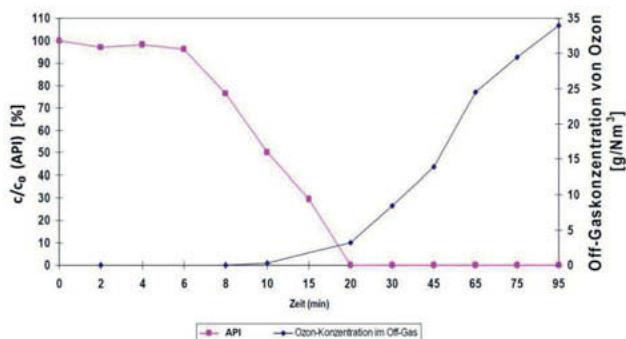


Abbildung 3: Ozonierung eines aktiven pharmazeutischen Inhaltsstoffs (API) im Laborversuch

Die erzielten Daten wurden zugrunde gelegt, um eine individuell angepasste Abwasseraufbereitungsanlage zu entwickeln, die allen Anforderungen gerecht wird. Das

resultierende System wurde komplett in einem sechs Meter langen Container untergebracht und so konzipiert, dass es 24 Stunden am Tag vollautomatisch läuft, und das Abwasser in einem kontinuierlichen Prozess behandelt werden kann. Ziel war eine Reduktion der Wirkstoffkonzentration von 99,9%.

Die Ozonerzeugung erfolgt über einen Ozongenerator mittels Umgebungsluft. Das Konzept sieht vor, dass das Ozon mittels eines Injektionssystems bei leichtem Überdruck mit dem Abwasser vermischt wird. Da der Ozonbedarf von den chemischen Eigenschaften und der Konzentration der jeweiligen Medikamente im Abwasser abhängig ist, wurden Sensoren zur Messung der gelösten Ozonkonzentration nach der Behandlung vorgesehen. Damit kann die Anlage die Leistung des Ozongenerators vollautomatisch regulieren, so dass immer eine definierte Ozonkonzentration von z.B. 2 mg/l eingestellt werden kann.

Zur Restozonvernichtung durchläuft das behandelte Wasser einen Aktivkohlefilter. Um ausreichende Sicherheit zu gewährleisten wurde im Container ein Ozondetektor installiert, der Alarm auslöst, wenn Ozon in der Raumluft detektiert wird.

1.2.3 Praxisbeispiel Feinchemie (UV/H₂O₂)

Bei einem deutschen Unternehmen aus der Feinchemie fallen bei der Herstellung von organischen und anorganischen Spezialchemikalien hochbelastete, phenolhaltige, stark saure Abwässer an (pH < 1, CSB > 25.000 mg/l). Diese toxischen Abwässer von bis zu 5 m³/d wurden bislang extern entsorgt. Über eine Laborstudie mittels UV/H₂O₂ konnte gezeigt werden, dass neben einer Oxidation des CSB die Bioverfügbarkeit soweit erhöht werden konnte, dass das Abwasser in eine betriebseigene Abwasserreinigungsanlage zur weiteren biologischen Behandlung eingeleitet werden kann (siehe Abbildung 4).

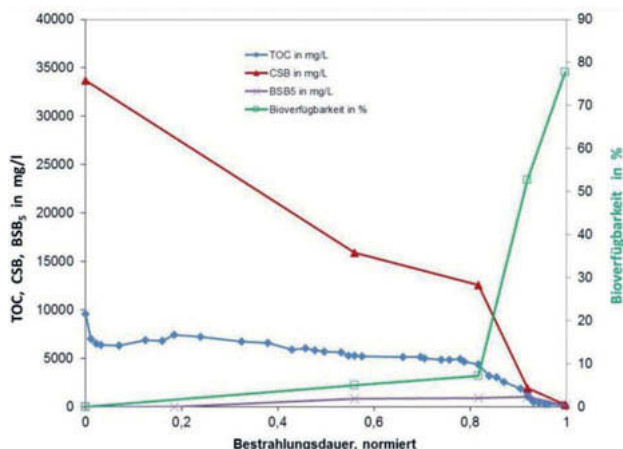


Abbildung 4: Zunahme der Bioverfügbarkeit mit UV/H₂O₂-Oxidation bei Abwasser aus der Feinchemie

Abbildung 4 zeigt den Abbau der organischen Inhaltsstoffe anhand der Parameter TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) und CSB. Zudem ist die Konzentration an BSB₅ sowie die resultierende Bioverfügbarkeit aufgetragen. Es ergaben sich zunächst typische Abbaukurven, die die zunehmende Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffs widerspiegeln. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer wurden immer mehr Zwischenprodukte zu Kohlendioxid oxidiert und damit mineralisiert. Nachdem der Abbau nahezu stagnierte wurden die Oxidationsbedingungen variiert, bis eine deutliche Beschleunigung des Abbaus stattfand. Über BSB₅-Messungen konnte eine Erhöhung der Bioverfügbarkeit bis ca. 80% belegt werden.

1.2.4 Praxisbeispiel Feinchemie (Photo-Fenton)

Bei einem deutschen Unternehmen aus der Feinchemie fallen bei der Herstellung von Spezialchemikalien hochbelastete, stark saure Abwässer mit $\text{pH} < 1$ an, welches einen CSB $> 100.000 \text{ mg/l}$ aufweist sowie eine tiefschwarze Farbe besitzt (Abbildung 5, linke Probe). Das krebserregende Substanzen beinhaltende Abwasser von bis zu $3 \text{ m}^3/\text{d}$ musste bislang extern entsorgt werden. Über eine Laborstudie konnte im Rahmen eines Zahn-Wellens Test gezeigt werden, dass mittels Photo-Fenton-Oxidation die Bioverfügbarkeit der Abwasserinhaltsstoffe soweit erhöht werden konnte, dass das Abwasser nach Neutralisation in eine betriebseigene Abwasserreinigungsanlage zur weiteren biologischen Behandlung eingeleitet werden kann. Der Abbau an organischen Inhaltsstoffen konnte neben analytischen Messungen auch optisch anhand einer Entfärbung des behandelten Abwassers erkannt werden. Auf Grundlage der Ergebnisse erfolgt aktuell die Konzepterstellung für eine großtechnische Behandlung des Abwassers.



Abbildung 5: Entfärbung des Abwassers während Abwasserbehandlung

2. Mikroplastik

2.1 Begriffsbestimmung: Was ist Mikroplastik?

Mikroplastik wird meist als Plastikpartikel mit Korngrößen kleiner 5 mm definiert. Hierbei kann es sich um Fragmente handeln, die durch die Zersetzung größerer Kunststoffteile wie Plastikmaterialien oder Plastikmüll entstehen oder als Fasern aus Textilien ausgewaschen werden. Es können jedoch auch primäre Kunststoffpartikel sein, welche in kleiner Partikelgröße als Mikrokügelchen und Pellets für Körperpflegemittel und industrielle Zwecke hergestellt werden.

Alle diese Polymere weisen eine hohe Persistenz gegenüber biologischer Abbaubarkeit auf, was zu Halbwertszeiten in der Umwelt von wenigen Monaten bis hin zu mehreren hundert Jahren führt. Als Folge wird Mikroplastik in verschiedenen Umweltkompartimenten angereichert und ist de facto nicht mehr entfernbar, sobald es einmal in die Umwelt eingetragen wurde.

2.2 Vorkommen und Eintragswege

Mikroplastik ist weltweit omnipräsent sowohl in Ozeanen wie auch in Süßwassersystemen. Weltweit ist China gefolgt von Europa und den NAFTA-Ländern der größte Kunststoffproduzent.

Schätzungen von Bansch-Baltruschat und Koschorreck (2017) zufolge stammen die Plastikfragmente, die in europäischen Gewässern gefunden werden, neben Reifenabrieb zu großen Teilen aus Pellets und Kunstfasern aus Textilien. Pellets werden als Grundmaterial für die Herstellung von Kunststoffgütern eingesetzt. Sie können bei der Produktion, dem Transport und der Weiterverarbeitung in Industrieabwässer und, je nach Rückhalt in der industriellen Abwasserreinigungsanlage, in Gewässer gelangen. Daneben stellt der Abrieb von Kunstfasern beim Wäschewaschen (auch industrielle Waschprozesse) eine weitere wichtige Quelle der in Gewässern gefundenen Plastikpartikel dar. Es ist anzunehmen, dass auch bei der Produktion und insbesondere der Weiterverarbeitung von Kunstfasern und -textilien Mikrofasern freiwerden und ins Abwasser und somit in die umliegenden Gewässer gelangen.

Zum Mikroplastikgehalt von Industrieabwasserströmen oder zur Abscheideleistung industrieller Abwasserreinigungsanlagen liegen bislang noch keine bzw. nur wenige Daten vor. Nach der oben genannten Schätzung macht der Eintrag durch Pellets und Textilien bis zur Hälfte der Mikroplastikfracht der bekannten Eintragspfade aus (ohne Berücksichtigung der nicht bezifferbaren Verwitterung von unsachgemäß entsorgten Abfällen). Mikroplastikpartikel aus Körperpflege- und Kosmetikprodukten spielen eine wichtige, aber in der Gesamtbetrachtung der Umweltbelastung mit Kunststoffabfällen eher untergeordnete Rolle.

2.4 Eliminationsleistung von Abwasserbehandlungsanlagen

Derzeit sind nur wenige Daten zur Eliminationsleistungen von Abwasserbehandlungsanlagen verfügbar. Die vorhandene Datenlage weist auf Eliminationsleistungen von mehr als 90 Prozent für alle Partikelgrößen hin. Der Großteil der Elimination findet durch die mechanische Feststoffabscheidung und den Schlammabzug statt. Um das im Ablauf verbliebene Mikroplastik zu entfernen, wurden z.B. erfolgreich Tuchfilter eingesetzt, die die Mikroplastikfracht um 97 Prozent reduzierten. Aufgrund der Tatsache, dass Mikroplastik als Partikel vorliegt, bieten sich auch Membrane zur Filtration an, was energetisch jedoch sehr aufwändig ist. Beispielsweise können beim Einsatz einer Ultrafiltration Mikroplastikpartikel bis zu einer Größe von $0,01\ \mu\text{m}$ abgetrennt werden, allerdings beträgt der Energiebedarf einer solchen Membrananlage ca. $3 - 6\ \text{kWh/m}^3$ Abwasser. Flotationsanlagen können zur Behandlung des gleichen Abwassers mit ca. $1\ \text{kWh/m}^3$ betrieben werden. In der nachfolgend beschriebenen Studie wurde daher die Abtrennung von Mikroplastikpartikeln über Flotation untersucht und bewertet.

2.2 Untersuchungen zur gezielten Flockung und Abtrennung von Mikroplastik

Im Rahmen einer Kooperation zwischen der EnviroChemie GmbH und der TU Darmstadt (Fachgebiet Abwasserwirtschaft) wurde eine initiale Studie mit den folgenden Zielen durchgeführt:

- Gezielte Flockung von Mikroplastik(-sorten) für eine effiziente Elimination
- Anschließende Abscheidung durch Filtration und Flotation
- Verringerung des Energiebedarfs auf kleiner $1\ \text{kWh/m}^3$ Abwasser

Die Versuche wurden mit anorganischen Modellabwässern durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass sich die Kunststoff-Partikel aus PE, PA und PVC mittels Flockungs- und Flockungshilfsmitteln gut in stabile Flocken einbinden lassen. Über Flockungsflotation bzw. Flockungssedimentation kann mit Abscheidegraden von mindestens 90 % gerechnet werden. Durch gezielte Entwicklung von Flockungsmitteln könnte dieser Abscheidegrad vermutlich noch deutlich verbessert werden. Diese Entwicklungsanstrengungen werden im nachfolgend beschriebenen Verbundforschungsprojekt EmiStop fortgesetzt.

2.2 Mikroplastik in Industrieabwasser - Verbundforschungsprojekt EmiStop

Industrielle Abwässer gehören zu den Eintragspfaden für Mikroplastik in die Umwelt. Wie viele dieser Kleinstteilchen tatsächlich in den Abwässern unterschiedlicher Industriebranchen enthalten sind, erforscht seit Januar 2018 das Verbundprojekt EmiStop. Partner aus Industrie und Wissenschaft erfassen unter Federführung der EnviroChemie GmbH Kunststoffemissionen in industriellen Abwasserströmen mit innovativen Nachweisverfahren. So werden erstmals belastbare Aussagen zu den Plastiksorten, deren Konzentrationen sowie der Anzahl an Einzelpartikeln vorliegen. Bis Ende 2020 ist zudem die Entwicklung

nachhaltiger Technologien und Lösungsansätze vorgesehen, um industrielle Mikroplastik-Einträge in die Umwelt zu verhindern.

Für die Technologieentwicklung werden bekannte Verfahren zur Abwasserreinigung analysiert und bewertet. Ein Tracertest wird eigens für diesen Zweck angepasst. Er ermöglicht es, Versuche mit verschiedenen Industrieabwässern – z.B. von kunststoffproduzierenden und -verarbeitenden Industrieunternehmen, Industrieparks oder Großwäschereien – durchzuführen. So kann nachgewiesen werden, wie effektiv unterschiedliche Reinigungsverfahren in Abwasserbehandlungsanlagen Mikroplastik entfernen können und welche Bedeutung industrielle Mikroplastik-Einträge tatsächlich haben.

Neben der verfahrenstechnischen Optimierung steht die gezielte Entwicklung von spezifischen Flockungsmitteln, die den Rückhalt von Mikroplastik verbessern sollen, im Fokus. Die optimierten bzw. neu entwickelten Technologien und Flockungsmittel sollen auch auf bestehenden Kläranlagen einsetzbar sein.

Die Projektpartner beziehen in ihre Arbeiten zudem sozioökonomische Aspekte ein. In Zusammenarbeit mit den Industrieunternehmen prüfen sie Maßnahmen zur Vermeidung des Mikroplastikeintrags in Industrieabwasser bzw. zur innerbetrieblichen Rückgewinnung von Plastik und bewerten diese unter Einbeziehung von Stakeholdern aus Wissenschaft, Verbänden und anderen Interessensgruppen. Ziel ist es herauszufinden, ob und wie diese Maßnahmen umgesetzt werden können. Eine begleitende Expertenbefragung zur künftigen Entwicklung von technischen und regulativen Rahmenbedingungen soll zusätzlich für mehr Übersicht in der aktuellen Diskussion um Mikroplastik sorgen.

Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) fördert das Projekt EmiStop mit 1,9 Mio. Euro.

Literatur:

- [1] Abegglen C., Escher B. I., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., Von Gunten U., Zimmermann S. G., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R. und Rensch D. (2009); Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf; EAWAG; 16. Juni 2009.
- [2] Kreuzinger N., Schaar H. (2011); KomOzon – Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunale Abwasser, Heranführung an den Stand der Technik – Endbericht; Lebensministerium Österreich; Juni 2011
- [3] Von Gunten U. (2003); Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation; Water Research; 37: 1443 -1467
- [4] Bansch-Baltruschat, E, Koschorreck, J. (2017); Plastics in European Freshwater Environments, Issue Paper (Final Version); Dessau-Roßlau; Umweltbundesamt

Einfluss industrieller Sondereinleiter auf die weitergehende CSB- und Aktivkohlefiltration des Verbandsklärwerkes „Obere Lutter“

K. Alt, Hydro-Ingenieure GmbH, Düsseldorf;

G. Bruhn, Abwasserverband Obere Lutter, Gütersloh

Referententeam



Dipl.-Ing. Guido Bruhn

- Tech. Geschäftsführer Abwasserverband „Obere Lutter“
- 9 Jahre Berufserfahrung in der energetischen / prozess-technischen Optimierung der Kläranlage „Obere Lutter“



Dipl.-Ing. Klaus Alt

- Geschäftsführer / Gesellschafter Hydro-Ingenieure GmbH
- Mehr als 25 Jahre Berufserfahrung in der Planung von kommunalen und industriellen Kläranlagen
- Mitglied DWA KEK „*Schlammbehandlungskonzepte für kleine und mittlere Kläranlagen, P-Recycling, Aktivkohle*“
- Mitglied DWA Fachausschuss 6 „*Biologische Abwasserreinigung*“

Kurzworstellung



Hydro-Ingenieure GmbH

- Beratendes und unabhängiges Ingenieurbüro
- Gründung im Jahre 1982
- Heute ca. 50 Mitarbeiter
- Sitz: Düsseldorf
- Beteiligungen: HYDRO-Ingenieure Energie & Wasser GmbH, HI-Nord GmbH
- Umsatz ca. 5 Mio. € / Jahr
- Ingenieurkammer Bau (Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen)
- Zertifiziert nach DIN EN ISO 9001:2015 seit dem 6. September 2017



Gliederung

- Einleitung und Veranlassung
- Kurzworstellung des Verbandsklärwerkes „Obere Lutter“
- Spurenstoffelimination
 - Betriebserfahrungen
 - Kosten
- Weitergehende CSB- und Aktivkohlefiltration
 - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung
 - CSB-Elimination der letzten Jahre
 - Fazit und Steuerungskonzepte
- Zusammenfassung

Gliederung

- Einleitung und Veranlassung
- Kurzvorstellung des Verbandsklärwerkes „Obere Lutter“
- Spurenstoffelimination
 - Betriebserfahrungen
 - Kosten
- Weitergehende CSB- und Aktivkohlefiltration
 - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung
 - CSB-Elimination der letzten Jahre
 - Fazit und Steuerungskonzepte
- Zusammenfassung

Einleitung und Veranlassung



1882 verfasste eine Bürgerinitiative einen Bericht an den preußischen Landtag, der die belästigenden Umstände beschrieb:

„Der schöne, liebliche Emscherfluss von damals ist vollständig verschlammmt und voller Morast, eine dunkle, chaotische, jauchige, stinkige Masse kriecht träge durch das Emscherbett dahin, und fortwährend aufsteigende Blasen verpesten mit ihren verderblichen Hauchen fortwährend die Luft, besonders feste Stoffe, Koth und Dünger, Küchenabfälle, Kehricht, Schutt, Asche, feuer- und explosionsgefährliche Stoffe ...“.

„Alles fließt: Das Wasser der Emscher“, Heimat Dortmund, /

Einleitung und Veranlassung



deine-isar.de



Lachs-Saison 2013 an Agger und Sieg erfolgreich!



Der Traum vom Baden in der Ruhr - derwesten.de



Als sie noch gemeinsam in der Emscher baden gingen: Die Wege der Ex ... tagesspiegel.de

Einleitung und Veranlassung

11. Juli 2012 13:10 Hormone in Gewässern

Umweltverschmutzung lässt Fische fremdgehen

Drastische Folgen hat der hormonähnliche Stoff Bisphenol A in Gewässern in den USA: Weit verbreitete Karpfenfische bandeln unter seinem Einfluss mit fremden Arten an. Und diese Seitensprünge sind nicht harmlos.

Von Thomas Wagner-Nagy

Hormonähnliche Chemikalien in Flüssen beeinflussen das Fortpflanzungsverhalten von Fischen. Mitunter erkennen die Tiere ihre eigenen Artgenossen nicht mehr und paaren sich mit fremden Arten. Zu diesem Ergebnis kommt eine Studie amerikanischer Forscher um Jessica Ward von der University of Minnesota (*Evolutionary Applications*, online).



ARD - Bakterien und Antibiotika im Wasser

Antibiotika-Resistenzgene im Trinkwasser

Immer häufiger kämpfen Ärzte auf Intensivstationen gegen übermächtige Gegner, Bakterien, gegen die auch Antibiotika nicht helfen. Resistente Bakterien werden so zu einer tödlichen Bedrohung.

Wie die Resistenzen sich verbreiten, ist noch immer nicht geklärt. Allerdings gibt es erste Hinweise, dass ausgerechnet Trinkwasser dabei eine Rolle spielen könnte. Bakterien, gegen die zahlreiche Antibiotika wirkungslos sind, vermehren sich weiter und können kaum bekämpft werden.

<http://www.trinkwasser-report.de/presseberichte/ardbakterienundantibiotikaimwasser.html>



Forellen in Berliner Flüssen werden weiblich

Doch im Tierreich ist die verweiblichende Wirkung von Hormonen nachgewiesen. «Statt strammer Fischjungs nur noch impotente Schwächlinge», so warnt das *Anglermagazin Exor* und schlägt Alarm: «Sterben unsere Fische aus?» Nachweise im Fischsegment gibt es viele. So wurde etwa die Feminisierung von Forellen in Berliner Flüssen nachgewiesen. Leben die Fische in der Nähe eines Klärwerks, werden die männlichen Forellen fast vollständig ausgerottet. Nur noch Weibchen schwimmen umher, haben die Wissenschaftler Hansen und Dizer 1999 herausgefunden. Vor allem die Sommermonate seien schwierig, weil dann die Abwasserkonzentration in den Binnengewässern durch die Trockenheit besonders hoch ist. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Wissenschaftler bei der Untersuchung von Brassen im Rhein.

<http://www.news.de/panorama/855116563/macht-trinkwasser-maenner-impotent/1/>

Spurenstoffelimination - Herkunft von Spurenstoffen

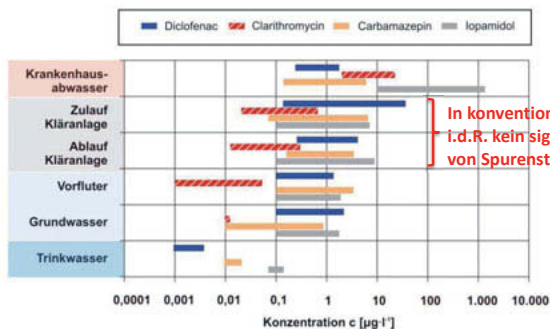


- Human- und Veterinärpharmazie (Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, ...)
- Röntgenkontrastmittel (Amidotrizoesäure, ...)
- Pestizide (Herbizide, Insektizide, Fungizide, Rodentizide, ...)
- Pflegeprodukte (Duftstoffe in Shampoo, Cremes, ...)
- Spezialchemikalien (Flammschutzmittel, Komplexbildner, Weichmacher, ...)
- Nanopartikel

Spurenstoffelimination - Herkunft von Spurenstoffen

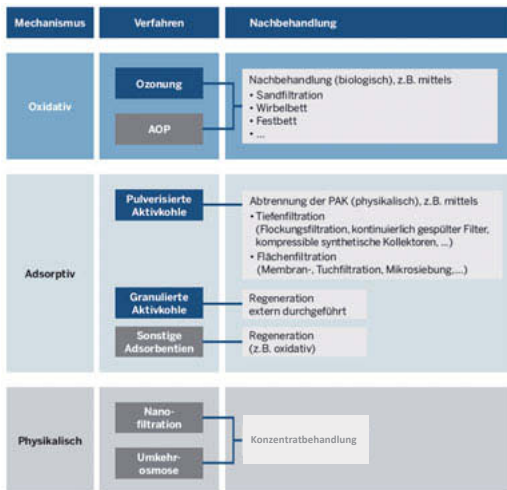
- Beispiel für Spannweite gemessener Arzneimittelkonzentrationen in der aquatischen Umwelt

- Diclofenac (Analgetikum)
- Clarithromycin (Antibiotikum)
- Carbamazepin (Antiepileptikum)
- Iopamidol (Röntgenkontrastmittel)

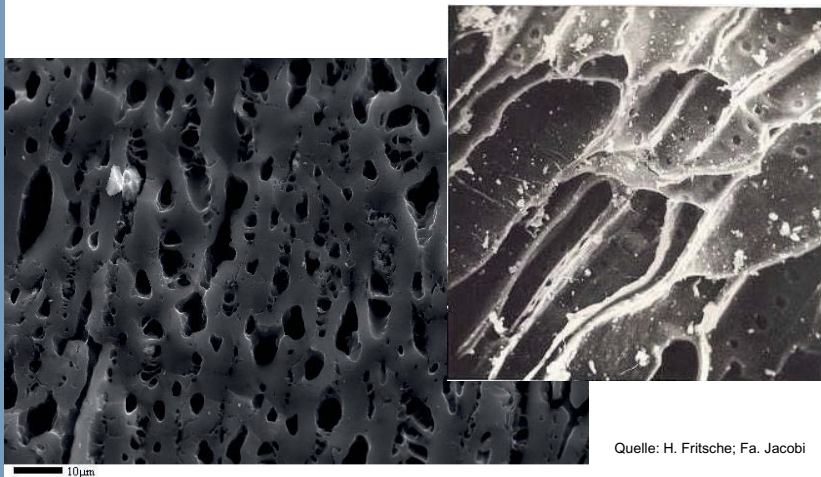


Quelle: Beier 2010

Spurenstoffelimination auf der Kläranlage

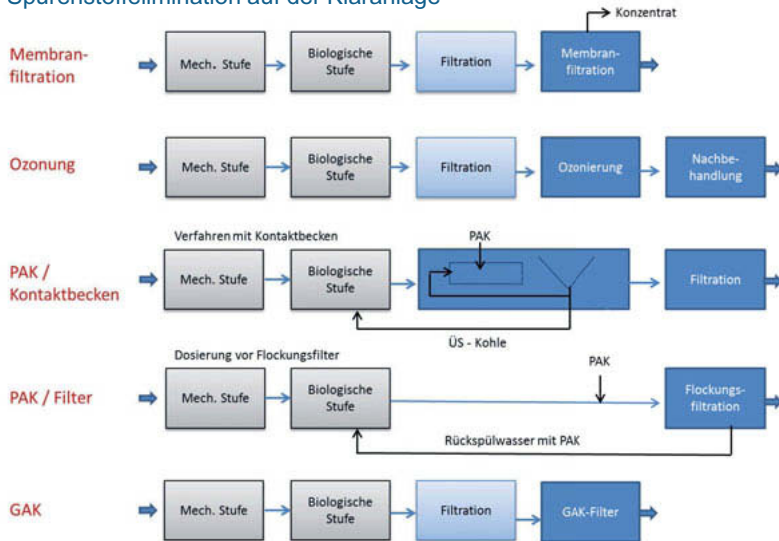


Mikroskopische Aufnahme von Aktivkohle



Quelle: H. Fritsche; Fa. Jacobi

Spurenstoffelimination auf der Kläranlage



Gliederung

- Einleitung und Veranlassung
- Kurzvorstellung des Verbandsklärwerkes „Obere Lutter“
- Spurenstoffelimination
 - Herkunft von Spurenstoffen
 - Betriebserfahrungen
 - Kosten
- Weitergehende CSB- und Aktivkohlefiltration
 - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung
 - CSB-Elimination der letzten Jahre
 - Fazit und Steuerungskonzepte
- Zusammenfassung

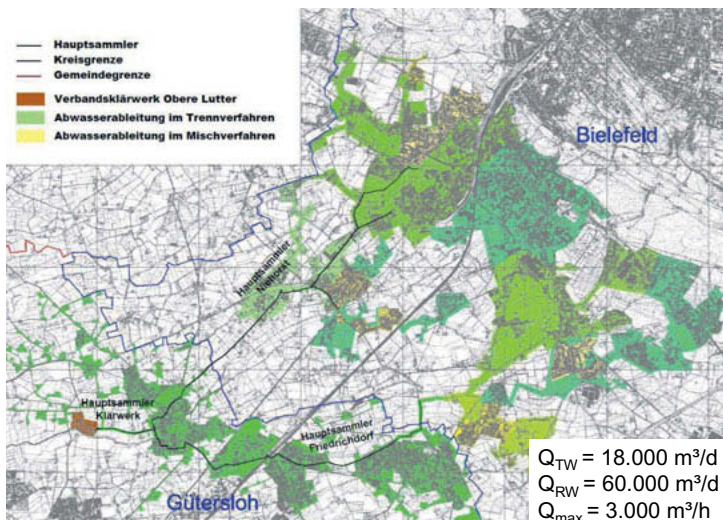
Kurzvorstellung des Verbandsklärwerkes „Obere Lutter“

- öffentlich-rechtliche Körperschaft
- Mitgliedsgemeinden:

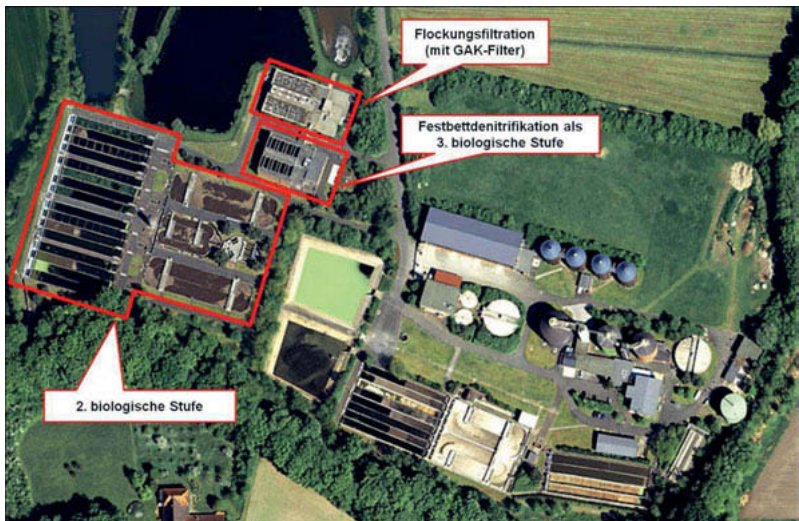
Stadt Bielefeld	86 %
Stadt Gütersloh	14 %
- Verbandsgründung: 1965
- KW-Inbetriebnahme: 1967 50 Jahre
- Beschäftigte: 20
- Einzugsgebiet: 21,5 km²
- Hauptsammler: 17,4 km
- Ausbaugröße: EW 380.000 E
- Belastung zur Zeit: EW 200.000
- Gewässer:
 - Ems-Lutter
 - Ems
 - Nordsee



Kurzvorstellung des Verbandsklärwerkes „Obere Lutter“

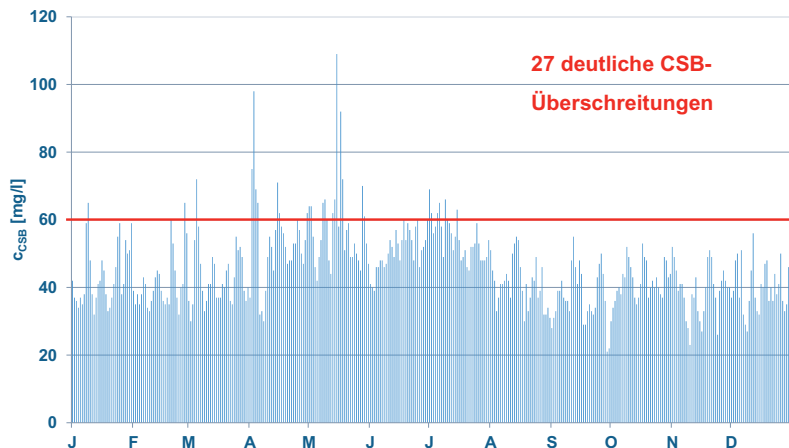


Kurzvorstellung des Verbandsklärwerkes „Obere Lutter“



Betriebserfahrungen CSB

CSB-Ablaufwerte 2010 (nach SöwV-kom)



GAK-Kläranlage Gütersloh „Obere Lutter“

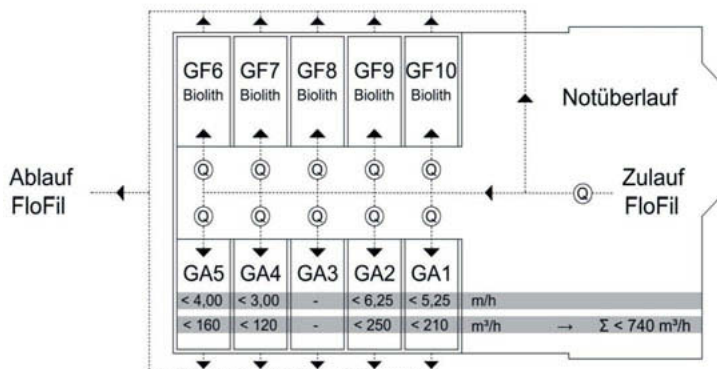
Ausbaugröße 380.000 EW

- Inbetriebnahme 01.11.2010
→ über 7 Jahre Betriebserfahrung
- 5 Filterzellen à 40 m²
- Betriebskosten 220.000 €/a
- CSB-Reduktion um 50 %,
Phosphor-Reduktion um ca. 25%



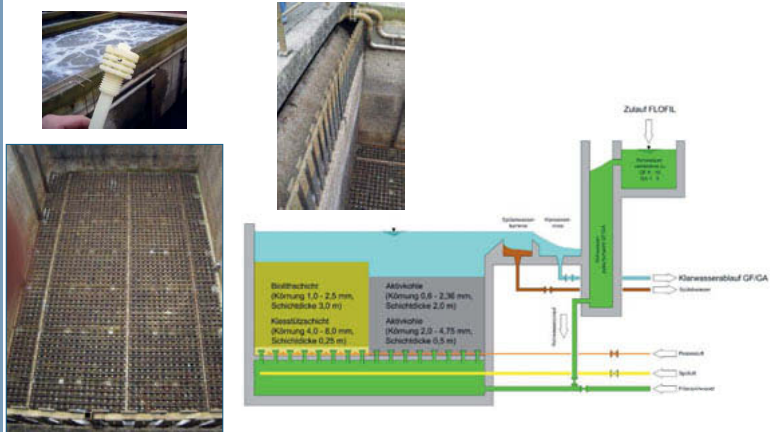
GAK-Kläranlage Gütersloh „Obere Lutter“

Übersicht GAK-Umbau

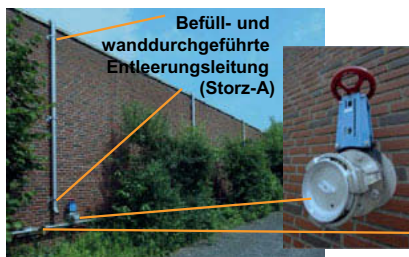


GAK-Kläranlage Gütersloh „Obere Lutter“

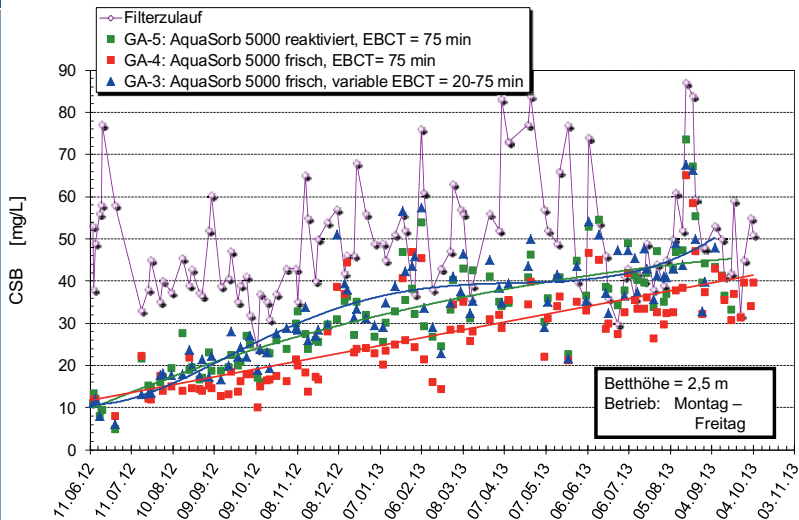
- GAK-Stützschiicht ($d_k = 4 - 8 \text{ mm}$)
für Düsenschlitzweite 2 mm



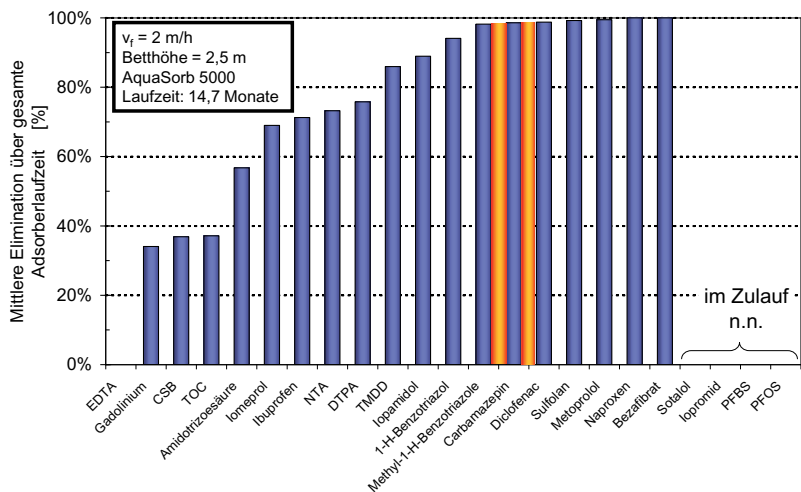
GAK-Kläranlage Gütersloh „Obere Lutter“



GAK-Kläranlage Gütersloh „Obere Lutter“



GAK-Kläranlage Gütersloh „Obere Lutter“



Gliederung

- Einleitung und Veranlassung
- Kurzvorstellung des Verbandsklärwerkes „Obere Lutter“
- Spurenstoffelimination
 - Betriebserfahrungen
 - Kosten
- Weitergehende CSB- und Aktivkohlefiltration
 - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung
 - CSB-Elimination der letzten Jahre
 - Fazit und Steuerungskonzepte
- Zusammenfassung

Spurenstoffelimination - Betriebserfahrungen



- Bettvolumina (BVT)
(Standardparameter Diclofenac und Carbamazepin, 85 % Eliminationsrate, Durchbruch < 15 %)

- „Frische“ GAK / variabel $V_f = 2 - 8 \text{ m/h}$
→ 13.000 BVT
- „Frische“ GAK / konstant $V_f = 2 \text{ m/h}$
→ 14.000 - 16.000 BVT
- Reaktivierte GAK / konstant $V_f = 2 \text{ m/h}$
→ 8.000 - 12.000 BVT



Spurenstoffelimination - Betriebserfahrungen

PN	BVs	Betablocker		sonstige Humanpharmaka			Industrie	
		Bisoprolol [µg/l]	Metoprolol [µg/l]	Bezafibrat [µg/l]	Diclofenac [µg/l]	Carbamazepin [µg/l]	TMDD [µg/l]	1H-Benzotriazol [µg/l]
Zulauf	-	0,45	1,80	0,99	2,66	0,68	96,60	32,17
GA 5	389	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,06	0,08
GA 4	-							
GA 3	10.503	0,04	0,36	0,81	2,26	0,28	37,20	23,30
GA 2	6.053	0,07	0,26	0,66	1,63	0,12	38,10	7,49
GA 1	1.871	<0,01	<0,01	0,01	0,06	<0,01	2,75	0,09

Spurenstoffelimination - Betriebserfahrungen

PN	BVs	Betablocker		sonstige Humanpharmaka			Industrie	
		Bisoprolol [µg/l]	Metoprolol [µg/l]	Bezafibrat [µg/l]	Diclofenac [µg/l]	Carbamazepin [µg/l]	TMDD [µg/l]	1H-Benzotriazol [µg/l]
Zulauf	-		2,17		2,19	0,85		48,60
GA 5	1.410		<0,01		0,02	<0,01		0,38
GA 4	-							
GA 3	12.884		1,42		0,90	0,57		23,70
GA 2	8.070		1,08		1,07	0,37		9,27
GA 1	2.891		0,05		0,15	0,02		0,37

Spurenstoffelimination - Betriebserfahrungen

PN	BVs	Betablocker		sonstige Humanpharmaka			Industrie	
		Bisoprolol [µg/l]	Metoprolol [µg/l]	Bezafibrat [µg/l]	Diclofenac [µg/l]	Carbamazepin [µg/l]	TMDD [µg/l]	1H-Benzotriazol [µg/l]
Zulauf	-		2,5		3,9	0,79		24,0
GA 5	5.315		0,17		1,1	0,14		2,7
GA 4	2.563		<0,01		0,1	0,01		1,0
GA 3	754		<0,01		<0,02	<0,01		0,2
GA 2	-							
GA 1	7.571		0,49		1,1	0,29		5,4

Spurenstoffelimination - Betriebserfahrungen

PN	BVs	Betablocker		sonstige Humanpharmaka			Industrie	
		Bisoprolol [µg/l]	Metoprolol [µg/l]	Bezafibrat [µg/l]	Diclofenac [µg/l]	Carbamazepin [µg/l]	TMDD [µg/l]	1H-Benzotriazol [µg/l]
Zulauf	-		4,3		3,5	1,1		
GA 5	7.827		0,96		3,9	0,31		
GA 4	4.437		0,30		0,8	0,12		
GA 3	1.138		< 0,05		0,6	< 0,05		
GA 2	-							
GA 1	10.338		1,5		4,5	0,45		

Spurenstoffelimination - Gesamtkostenübersicht (brutto)

	Gesamtkosten	Zuschüsse	AOL-Kosten ³⁾
1. F + E Vorhaben ¹⁾ (2011-2013)	262.557,94 €	169.460,24 €	93.097,70 €
2. F + E Vorhaben ¹⁾ (2014-2015)	356.683,65 €	285.173,73 €	71.509,92 €
Umbauarbeiten ²⁾	481.627,97 €	290.149,74 €	191.478,23 €
Summe	1.100.869,56 €	744.783,71 €	356.085,85 €

¹⁾ 80 % Förderung durch das MKULNV NRW

²⁾ 70 % Förderung durch „Investprogramm Abwasser NRW“ (IPA) Förderbereich 3.2 Öffentliche Kläranlagen - innovative Technologien (über die NRW Bank)

³⁾ Abrechnung über § 10 Abs. 3 AbwAG

Spurenstoffelimination - Jährliche Plankosten (brutto) pro Filter

- Regeneration

Entleeren/Befüllen des Adsorbers	→ 1 Person á 18 Stunden	→ 720 €
Regeneration der Aktivkohle	→ 1.300 €/Mg (für 30 Mg)	→ 39.000 €
		~ 40.000 €

- Erforderliche Spülungen

2 Spülvorgänge pro Woche	→ 1 Person á 1 Stunde	→ 80 €
	→ 52 Wochen pro Jahr	~ 4.000 €

- Energie: keine Mehrkosten

- Analytik: je nach Probenumfang und Häufigkeit 6.000 €

→ **Gesamtkosten (brutto) pro Jahr 50.000 €**

→ bei 5 Großadsorbern: 250.000 € pro Jahr

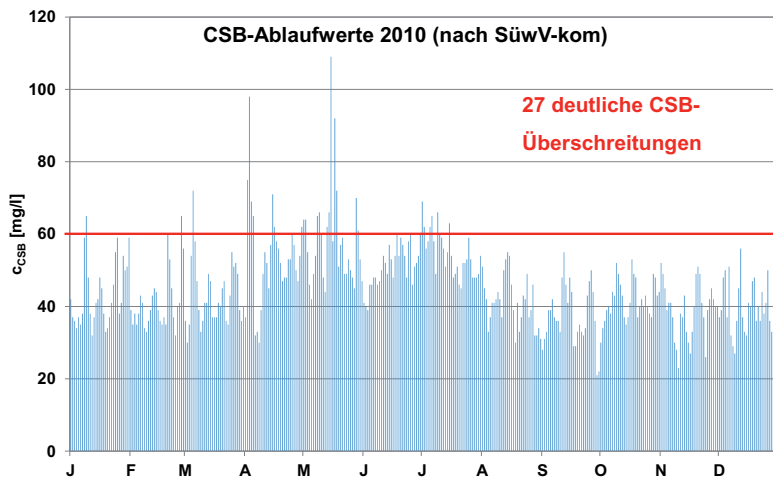
→ bei 6,5 Mio. m³ Abwasser: 0,038 € pro m³

→ pro Einwohner: ~ 4,000 € pro Jahr

Gliederung

- Einleitung und Veranlassung
- Kurzvorstellung des Verbandsklärwerkes „Obere Lutter“
- Spurenstoffelimination
 - Betriebserfahrungen
 - Kosten
- Weitergehende CSB- und Aktivkohlefiltration
 - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung
 - CSB-Elimination der letzten Jahre
 - Fazit und Steuerungskonzepte
- Zusammenfassung

Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung

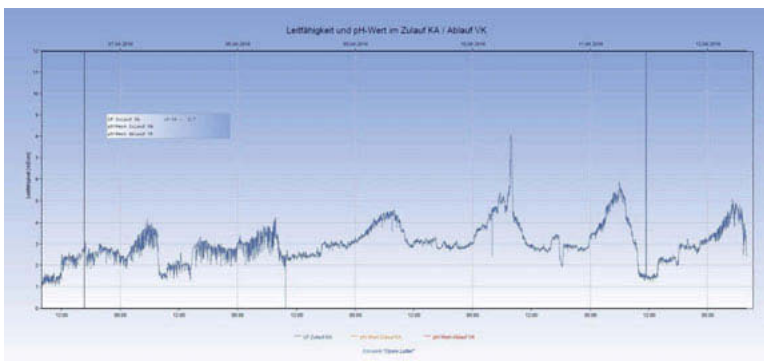


Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung

- Hohe Salzfrachten: Leitfähigkeit von 30 - 80 mS/cm
- Spezifische CSB-Frachten (bis 30 % der täglichen Zulaufbelastung) mit einem schwer bis nicht abbaubarem BSB₅-Anteil
- Teils erhöhte PFT-, Schwermetall und Tensid-Einleitungen
- Teils toxische Abwasserinhaltsstoffe mit hemmender Wirkung auf die Mikroorganismen in den biologischen Stufen
- Nachts ungünstiges Verdünnungsverhältnis mit kommunalem/häuslichem Abwasser (1:10)

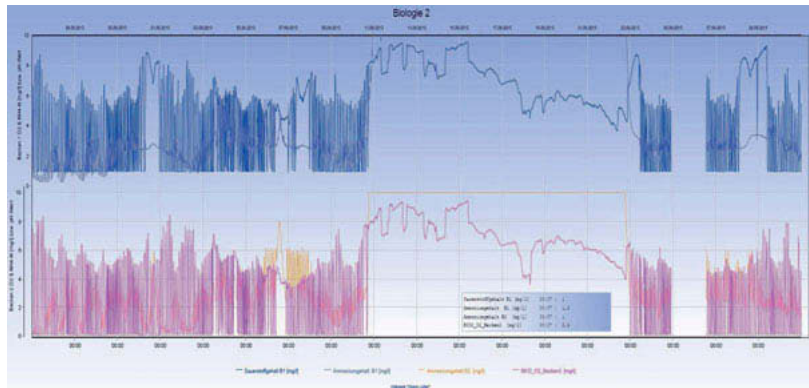
Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung

- Leitfähigkeitsganglinie



Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung

- Verlauf von $\text{NH}_4\text{-N}$ und O_2 -Konzentration in den Biostufen



Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung

- Bildung von Schwimmschlamm in Absetzbecken

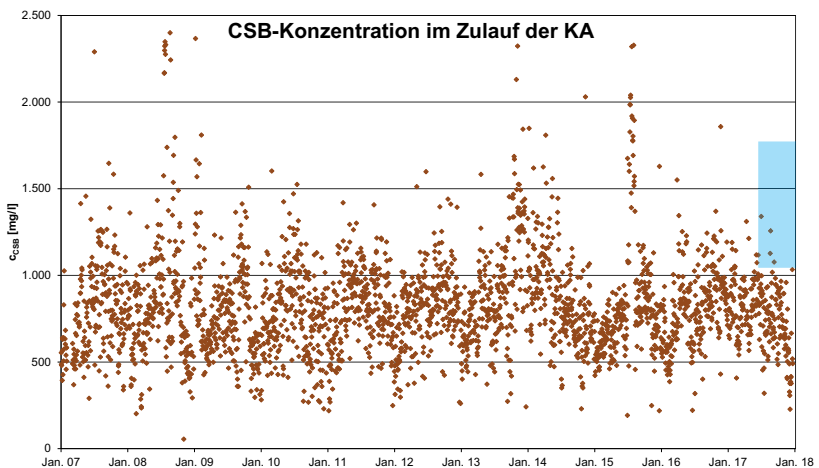


Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung

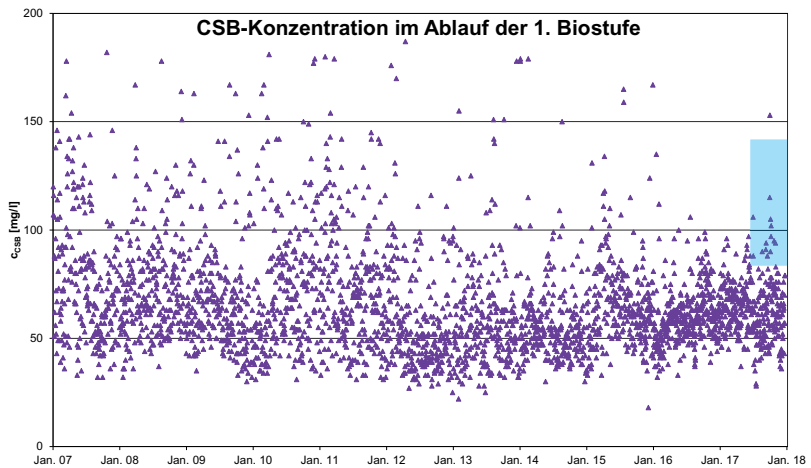
- Störungen in den Belebungsbecken



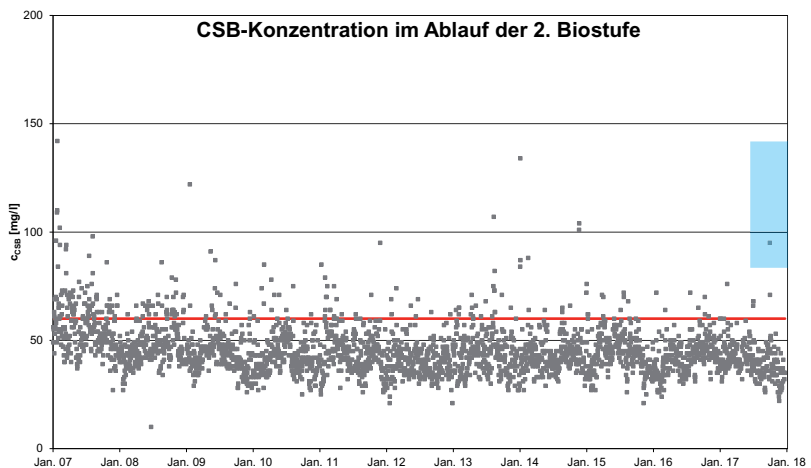
Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - CSB-Elimination der letzten Jahre



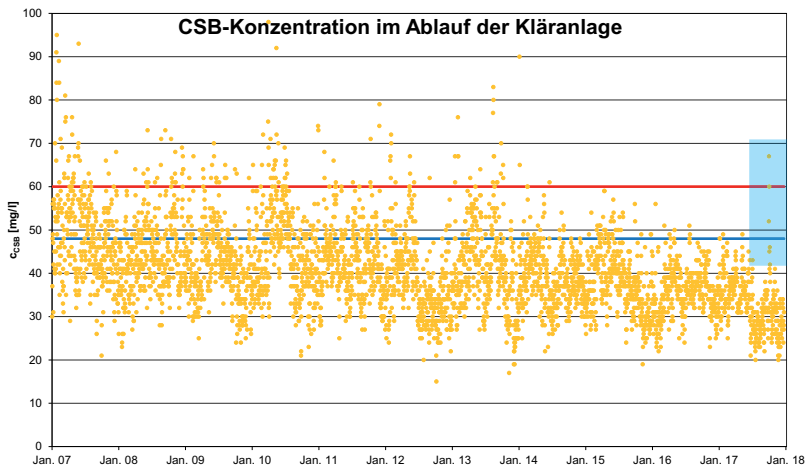
Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - CSB-Elimination der letzten Jahre



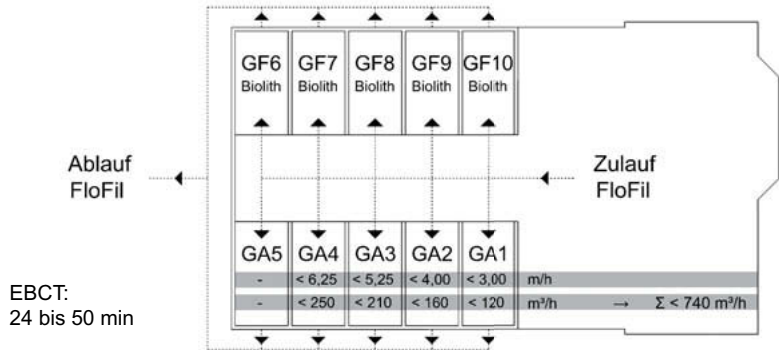
Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - CSB-Elimination der letzten Jahre



Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration -
CSB-Elimination der letzten Jahre

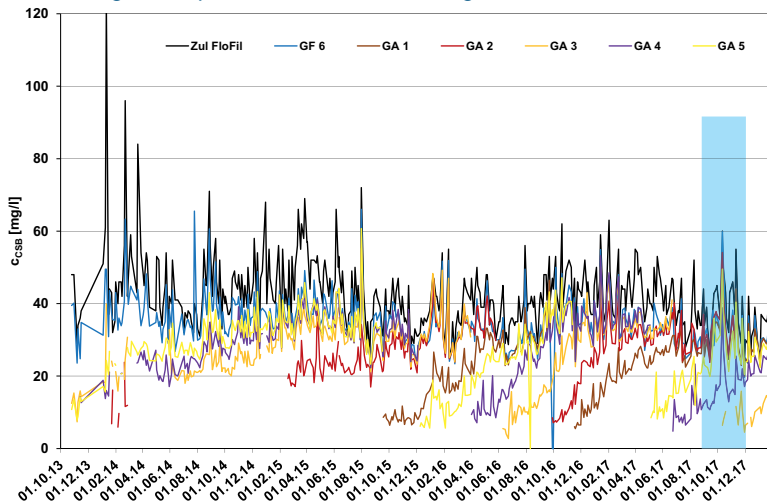


Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration -
Steuerungskonzept und Eliminationsleistung

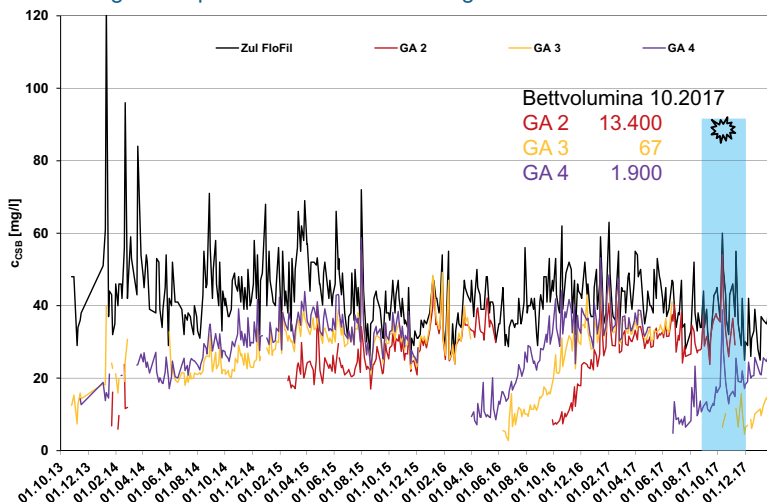


	GA 5	GA 4	GA 3	GA 2	GA 1
Erstbefüllung	11.2010	04.2012	06.2012	12.2013	06.2014
Priorität (von 1 abnehmend)	Stand-by	1	2	3	4
Anzahl an Reaktivierungen	4	3	3	2	1

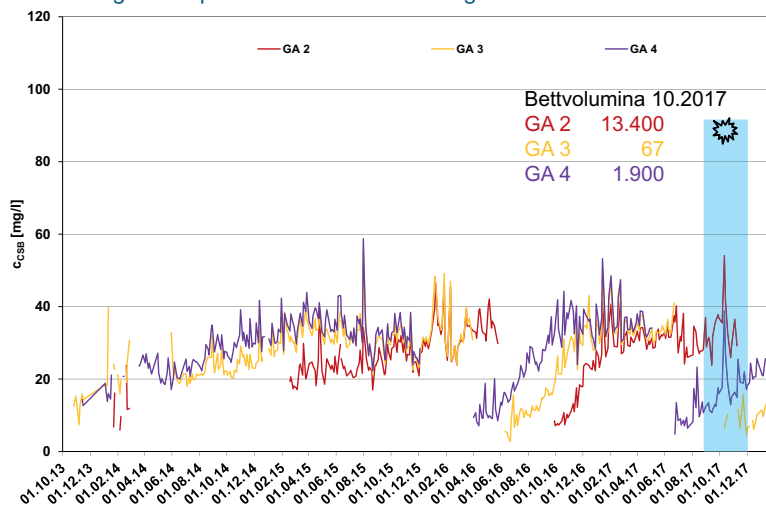
Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Steuerungskonzept und Eliminationsleistung



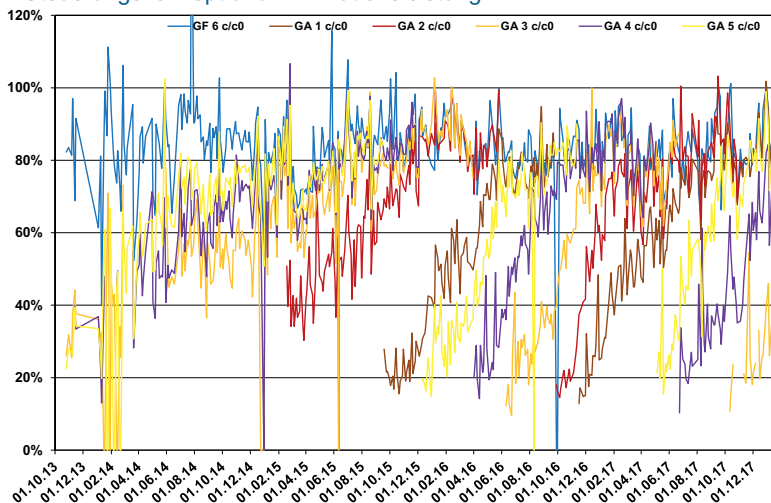
Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Steuerungskonzept und Eliminationsleistung



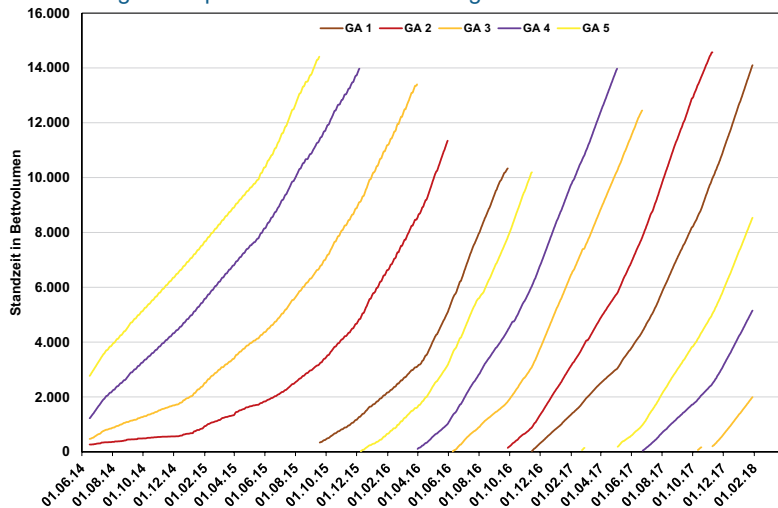
Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Steuerungskonzept und Eliminationsleistung



Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Steuerungskonzept und Eliminationsleistung



Weitergehende CSB-Elimination durch Aktivkohlefiltration - Steuerungskonzept und Eliminationsleistung



Gliederung

- Einleitung und Veranlassung
- Kurzvorstellung des Verbandsklärwerkes „Obere Lutter“
- Spurenstoffelimination
 - Betriebserfahrungen
 - Kosten
- Weitergehende CSB- und Aktivkohlefiltration
 - Sondereinleiter / spez. Abwasserzusammensetzung
 - CSB-Elimination der letzten Jahre
 - Fazit und Steuerungskonzepte
- Zusammenfassung

Synergien und Potenziale der Zusammenarbeit zwischen kommunaler und industrieller Abwasserbehandlung

Heinrich Herbst, Ulf Schulze-Hennings, Sandra Ante,
Sweco GmbH, Köln

Einleitung

Die Mitbehandlung von Industrieabwässern in kommunalen Kläranlagen ist in Deutschland weit verbreitet und etabliert. Aufgrund der Besonderheiten industrieller Abwässer ergeben sich aber immer wieder Fragestellungen, welche an die jeweiligen Bedingungen angepasste Lösungen bedürfen.

Im Folgenden wird dargelegt, welche Besonderheiten bei der gemeinsamen Behandlung von industriellem und kommunalem Abwasser bestehen und für welche Industrieabwässer eine gemeinsame Behandlung mit kommunalem Abwasser geeignet ist. Darüber hinaus wird anhand von Fallbeispielen dargelegt, wie durch eine gemeinsame Behandlung industrieller und kommunaler Abwässer Synergien und Potenziale genutzt werden können, um z. B. die Energiebilanz zu verbessern und Kosten bei der Abwasserbehandlung einzusparen..

Rechtliche Grundlagen

Das Einleiten von Abwasser in Gewässer ist in Deutschland durch die Abwasserverordnung geregelt. Dabei gelten für Abwässer aus industriellen Produktions- und Verarbeitungsprozessen sowie aus der Lebensmittelindustrie spezifische Anforderungen, die in den jeweiligen Anhängen der Abwasserverordnung formuliert sind. Für eine Direkteinleitung in das Gewässer sind in der Regel spezielle und aufwendige Reinigungsverfahren erforderlich. Diese stellen nicht selten für den jeweiligen Betrieb einen erheblichen Kostenfaktor dar.

Eine Alternative zur Direkteinleitung stellt die Indirekteinleitung in eine kommunale Kläranlage zwecks gemeinsamer Behandlung der Industrieabwässer mit kommunalen Abwässern dar. Aus rechtlicher Sicht ist zu beachten, dass neben dem Wasserrecht die in den Gemeinden geltenden kommunalen Abwassersatzungen zu beachten sind (Bild 1).

Aus dem Wasserrecht ergeben sich durch das Wasserhaushaltsgesetz und die Landeswassergesetze Vorgaben, die sich aus etwaigen Anforderungen der Abwasserverordnung zur Vermischung von Abwasser ergeben. Daneben gilt das Satzungsrecht, in dem die Benutzungsbedingungen für die Abwassereinleitung in die Kanalisation geregelt sind. Wie bereits erwähnt, gelten i. d. R. sowohl das Wasser- als auch das Satzungsrecht, wobei die jeweils schärfere Anforderung einzuhalten ist.

Um die Bedingungen zur Einleitung von Abwasser in die Kanalisation zu erfüllen, ist gegebenenfalls eine Vorbehandlung des Industrieabwassers durch den Betrieb notwendig. Werden die vorgeschriebenen Werte nicht eingehalten, kann die Einleitung in die Kanalisation verwehrt werden. Den Betreibern der öffentlichen Kanalisation (z. B. Städte oder Gemeinden) stehen durch das Satzungsrecht weitgehende Befugnisse zu. So können z. B. das Genehmigungsverfahren, die Antragsunterlagen, die Art der Überwachung und die Abwasservorbehandlung festgelegt werden. Häufig ergeben sich aus den jeweiligen Strukturen in den Gemeinden Einzelfallregelungen zwischen den Kommunen und den einleitenden Betrieben.

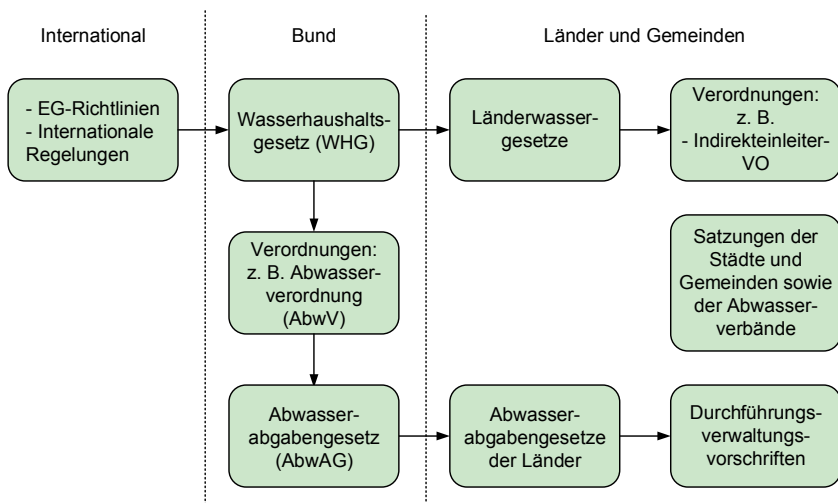


Bild 1: Struktur der rechtlichen Anforderungen an Indirekteinleiter

Vor- und Nachteile einer Zusammenarbeit

Die Entscheidung Industrieabwasser indirekt einzuleiten kann vielfältige Gründe haben. Bei der Entscheidung, industrielle und kommunale Abwässer gemeinsam zu behandeln sollten die Vor- und Nachteile dezidiert betrachtet werden. Im Folgenden werden wichtige Punkte für die Abwägung einer gemeinsamen oder getrennten Behandlung aufgeführt.

Vorteile.

- Zentrale Abwasserbehandlung an einem einzigen Standort mit geschultem Personal.
- Synergien zwischen Industrie- und kommunalem Abwasser nutzbar (Wärmenutzung, Verstromung von Faulgas etc.).
- Bestehende und etablierte Strukturen können genutzt werden.
- Industriebetriebe können sich durch die Auslagerung der Abwasserbehandlung auf Produktion konzentrieren (Konzentration auf Kernkompetenzen).

Nachteile.

- Evtl. keine innerbetriebliche Rückgewinnung von Wertstoffen für die Industrie möglich.
- Evtl. keine innerbetriebliche Wasserwiederverwendung für die Industrie möglich.
- Verdünnung hoch konzentrierter Abwässer, wodurch die spezifischen Behandlungskosten ansteigen können.
- Problemstoffe aus Industrieabwässern können die Prozesse in der kommunalen Kläranlage negativ beeinflussen.
- Verantwortungsbewusstsein kann leiden („Aus den Augen aus dem Sinn“)

Die Entscheidung, ob eine gemeinsame Behandlung sinnvoll ist, kann nur für jeden Fall individuell getroffen werden. Wie aus obiger Aufzählung ersichtlich wird, sind dabei nicht nur ökonomische Aspekte zu beachten. So kann z. B. auch ein Wassermangel bei sehr wasserintensiven Betrieben (z. B. Papierfabriken) dazu führen, dass eine Vor-Ort-Behandlung und Wasserwiederverwendung nötig wird. Ein weiteres Beispiel ist die Textilindustrie, bei der Abläufe aus Farbwaschbädern aufbereitet und zurückgeführt werden. Grundlegend für die gemeinsame Behandlung ist neben dem Willen aller Beteiligten aber auch eine Kompatibilität zwischen dem industriellen und kommunalen Abwasser.

Vergleich industrieller und kommunaler Abwässer

Aufgrund der Vielzahl an Industriebetrieben mit ihren jeweils individuellen Produktionsprozessen ergibt sich eine Vielzahl industrieller Abwässer, die bezüglich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften äußerst unterschiedlich sind.

Um dennoch eine Kategorisierung vornehmen zu können, werden Industrien mit überwiegend organisch belasteten von Industrien mit überwiegend anorganisch belasteten Abwässern unterschieden. Beispiele werden im Folgenden aufgeführt.

- Industrien mit überwiegend organischen Abwasserinhaltsstoffen
 - o Nahrungsmittelproduktion
 - o Reststoffverwertung aus der Tierverwertung
 - o Papier- und Zellstoffherstellung
 - o Textilindustrie
 - o Pharmazeutische und chemische Industrie
- Industrien mit überwiegend anorganischen Abwasserinhaltsstoffen
 - o Schwerindustrie
 - o Metallindustrie
 - o Mineralölindustrie
 - o Chemische Industrie

Bezüglich der Behandlung von Industrieabwässern ist eine weitergehende Einordnung bzgl. der Inhaltsstoffe sinnvoll. Bild 2 zeigt ausgehend von den im Abwasser enthaltenen Stoffen Verfahren auf, die sich zur Behandlung der jeweiligen Stoffe eignen. Beachtenswerter Weise stehen auf kommunalen Kläranlagen eine Vielzahl von Verfahren zur Verfügung, die eine Industrieabwasserbehandlung prinzipiell ermöglichen. Allerdings muss im Einzelfall sorgsam geprüft werden, ob die auf der kommunalen Kläranlage vorhandenen Verfahrensstufen aufgrund der sich durch das Industrieabwasser verändernde Abwasserzusammensetzung für eine gemeinsame Behandlung von kommunalem und industriellem Abwasser tatsächlich geeignet sind. Nach einer Nachbemessung können z. B. Ergänzungen der vorhandenen Strukturen oder Verfahrensumstellungen nötig sein. Für anorganische Abwässer sind auf kommunalen Kläranlagen i. d. R. keine Behandlungsstufen vorhanden. Eine Behandlung anorganischer Abwässer ist auf kommunalen Kläranlagen daher kritisch zu prüfen.

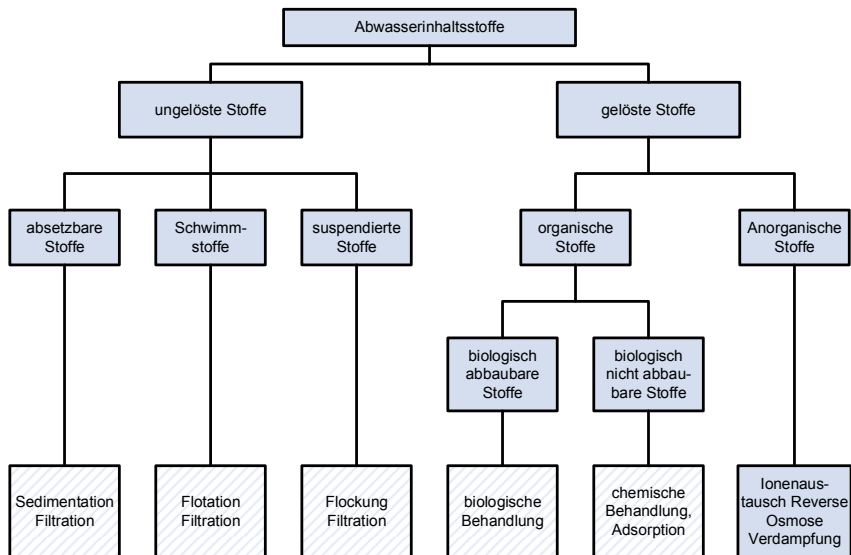


Bild 2: Systematik von Abwasserinhaltsstoffen und Verfahren zur Abwasserbehandlung.
Auf kommunalen Kläranlage umsetzbare Verfahren sind schraffiert dargestellt.

Obschon ein direkter Vergleich von industriellem und kommunalem Abwasser schwierig ist, gelten für organisch belastete Industrieabwässer häufig die in Tabelle 1 genannten Unterschiede zu kommunalen Abwässern. Besondere Unterschiede ergeben sich aus großen Konzentrations- und Mengenschwankungen industrieller Abwässer und häufig extremen pH-Werten oder Störstoffen. Beispiele für die Ergänzung kommunaler Kläranlagen bzw. für eine sinnvolle Vorbehandlung der Industrieabwässer für die jeweiligen Parameter sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Wirtschaftlich interessant ist der oftmals höhere Energiegehalt industriellen Abwassers, durch den eine erhöhte Faulgasproduktion und somit eine erhöhte Strom- und Wärmegewinnung möglich wird.

Tabelle 1: Unterschiede zwischen industriellen und kommunalen Abwässern

Parameter	Industrielles Abwasser	Kommunales Abwasser	Beispiel für Ergänzung kommunaler Abwasserbehandlung
Nährstoffangebot	Häufig Über- oder Unterangebot	Überangebot an P und N	Kohlenstoffdosierung, Nährstoffdosierung
Kohlenstoff	Häufig rel. hohe Konzentrationen	Moderate Konzentrationen	(An-)Aerobe Behandlung
Zeitlicher Mengenanstieg	Starke Schwankungen (Produktionsbedingt)	Moderate Schwankungen (Nacht/Tag/Regen)	Mischbecken
Zeitlicher Konzentrationsanstieg	Häufig diskontinuierlich mit starken Schwankungen	Moderate Schwankungen (Nacht/Tag/Regen)	Ausgleichsbecken
pH-Wert	Häufig extreme pH-Werte mit starken Schwankungen	Neutraler pH-Wert	Neutralisation
Temperatur	Häufig rel. hohe Temperatur	ca. 10-20°C (Winter/Sommer)	Wärmetauscher
Störstoffe	Häufig in rel. hohen Konzentrationen vorhanden	-	Individuelle Anpassung nötig
Abwasserzusammensetzung	Individuell je nach Betrieb	Geringe regionale Unterschiede	-

Das primäre Ziel kommunaler Kläranlage besteht darin, Schäden vom Gewässer abzuwenden. Vor der Indirekteinleitung von Industrieabwässern muss daher sichergestellt werden, dass die vorhandenen Verfahren auf der Kläranlage durch z. B. giftige Stoffe, die die biologische Abwasserbehandlung beeinflussen, nicht nachhaltig gestört werden. Ansonsten besteht die Gefahr immenser ökologischer und ökonomischer Schäden.

Auf kommunalen Kläranlagen können Industrieabwässer mit überwiegend leicht abbaubaren organischen Inhaltsstoffen i. d. R. sehr gut in der biologischen Stufe mitbehandelt werden. Bei hohen Schmutzfrachtkonzentrationen empfiehlt sich die Mitbehandlung in mehrstufigen Anlagen. Weisen die Industrieabwässer schwer abbaubare organische Inhaltsstoffe auf, kann eine Behandlung in kompakten Anlagen wie z. B. Hochleistungsbioreaktoren erfolgen. Häufig wird hier eine Verfahrenskombination eingesetzt, um möglichst hohe Abbauraten zu erzielen. Industrieabwässer mit einer besonders hohen Fracht an organischen Inhaltsstoffen können sehr gut anaerob behandelt werden mit dem Ziel der Faulgaserzeugung bzw. der Energiegewinnung. Die anaerobe Behandlung kann am Standort des Unternehmens erfolgen. Sofern die örtlichen Bedingungen (Entfernung, Kanalisation etc.) es zulassen, ist auch eine anaerobe Mitbehandlung auf einer kommunalen Kläranlage möglich. Wie bereits

beschrieben, stellt dagegen die Mitbehandlung von überwiegend anorganisch belasteter Industrieabwässer in einer herkömmlichen kommunalen Kläranlage eine größere Herausforderung dar, da die zur Behandlung nötigen Verfahren häufig nicht vorhanden sind (vgl. Bild 2) bzw. eine Teilstrombehandlung vor der Vermischung mit kommunalem Abwasser stattfinden sollte.

Beispiele für die Zusammensetzung organischer Abwässer gegenüber kommunalem Abwasser sind in Tabelle 2 dargestellt. Hervorzuheben sind die hohen CSB-Werte, die eine anaerobe Behandlung ermöglichen. Des Weiteren sind Schwankungen im Nährstoffgehalt auffällig, die bei der biologischen Behandlung von Papierfabriksabwasser eine Zudosierung von Nährstoffen nötig macht.

Tabelle 2: Beispiele für die Zusammensetzung unterschiedlicher Abwässer

Branche	CSB [mg/l]	BSB ₅ [mg/l]	N _{ges} [mg/l]	NH ₄ -N [mg/l]	P _{ges} [mg/l]
Kommunal	600	300	55	35	12,5
Brauerei	1.800-4.000	1.100-1.500	30-100		10-30
Papier	20-5.680	10-3.000	-	-	-
Zucker	6.000-30.000	3.300-18.000	50-180	-	10

Beispiel für die Mitbehandlung von Industrieabwässern aus der Zuckerindustrie

In einer landwirtschaftlich geprägten Region in Nordrhein-Westfalen wurden über Jahre in einer kommunalen Kläranlage (70.000 EW) das Abwasser aus der Rübenreinigung (Erdtransportwasser, ETW) und das stickstoffhaltige Überschusskondensat (UEK) einer Zuckerfabrik aerob mitbehandelt. Die Abwasserzusammensetzung des hochkalorischen ETW ($Q_d = 581 \text{ m}^3/\text{d}$) zeichnet sich durch CSB-Konzentrationen von bis zu 25.000 mg/l, ca. 2.000-3.000 mg/l CaOH sowie einer Temperatur zwischen 8 und 10°C aus. Das UEK weist sehr hohe Abwassertemperaturen von bis zu 60°C (im Mittel 48°C) auf. Gleichzeitig ist bei einer Wassermenge von $Q_d = 2.760 \text{ m}^3/\text{d}$ eine hohe Stickstofffracht enthalten ($B_{N_{ges}} = 290 \text{ kg/d}$). Die relativ kleine Zuckerfabrik hat bislang keine eigene Abwasserbehandlungsanlage, so dass für den wirtschaftlichen Betrieb der Zuckerfabrik eine ökonomische Abwasserentsorgung, entweder am Standort der Fabrik oder im Verbund mit der kommunalen Kläranlage, nötig war. In einem unter Mitwirkung von Sweco erarbeiteten Gutachten wurde die Empfehlung ausgesprochen, auf dem Gelände der kommunalen Kläranlage eine anaerobe Verfahrenstechnik gemäß dem „Anaeroben Belebungsverfahren“ zu errichten. Ziel ist es, den Klärschlamm der Kläranlage sowie einer benachbarten Kläranlage zukünftig während der Rübenerntekampagne gemeinsam mit dem ETW der Zuckerfabrik anaerob zu behandeln. Diese neu konzipierte Anlagenstrategie ist deutschlandweit einzigartig.

Damit das anaerobe Belebungsverfahren realisiert werden kann, müssen folgende Anlagen neu gebaut werden:

- maschinelle Überschussschlammeindickung
- Vorversäuerung für das Erdtransportwasser
- Faulbehälter/ anaerober Reaktor geeignet für Klärschlamm und ETW
- Vakuummentgasung
- anaerobe Nachklärung
- Gasspeicherung und Blockheizkraftwerk inkl. hierfür erforderlicher Maschinenhalle

Das Verfahren der geplanten Anaerobbehandlung ist in Bild 3 dargestellt. Zunächst wird das ETW in einem Wärmetauscher (WT 1) durch das Überschusskondensat auf ca. 42° C erwärmt, um eine Temperatur von ca. 37° C im Anaerobreaktor sicherzustellen, da das ETW bis zur Einleitung in den Anaerobreaktor kein weiteres Mal erwärmt wird. Da zu diesem Zeitpunkt noch keine pH-Wert-Anpassung erfolgt, ist an dieser Stelle noch nicht mit starken Kalkausfällungen zu rechnen. Das abgekühlte Überschusskondensat kann anschließend in die Belebung geleitet werden. Um das komplette Wärmepotential des Überschusskondensats nutzen zu können, ist eine getrennte Leitung aus der Zuckerfabrik für das Überschusskondensat direkt zur Kläranlage geplant. In den Übergangsmonaten der Kampagne, in denen kein Überschusskondensat zur Kläranlage geleitet wird, erfolgt die Erwärmung durch die Abwärme der BHKWs.

Über eine Dosierung von NaOH wird der pH-Wert des ETWs in der Vorversäuerung optimal eingestellt. In der Vorversäuerung werden hochmolekulare Inhaltsstoffe des ETW abgebaut und die monomeren Bausteine anschließend versäuert. Die Trennung der Hydrolyse von der Methanisierung ermöglicht geringe Reaktordolumina, da die Reaktionsbedingungen für die beiden Prozesse optimal eingestellt werden können.

Im Anaerobreaktor erfolgt die Mischung von ETW mit den kommunalen Klärschlämmen, die über den WT 2 (Rohrwärmetauscher aus dem Bestand) auf 37° C erwärmt werden. Dem Anaerobreaktor folgt die Entgasung, in der restliches, sich im Reaktorablauf noch befindliches Biogas entfernt wird, so dass die Schlammabsetzeigenschaften für die Nachklärung verbessert werden. Im Rücklaufschlammkreislauf ist eine Teilstrombehandlung in einem Hydrozyklon vorgesehen. Dadurch soll dem System ausgefallener Kalk entzogen werden. Der entfernte Kalkschlamm wird als Überschussschlamm im Nacheindicker zwischengespeichert, bevor dieser in der Schlamm entwässerung und -trocknung weiterbehandelt wird.

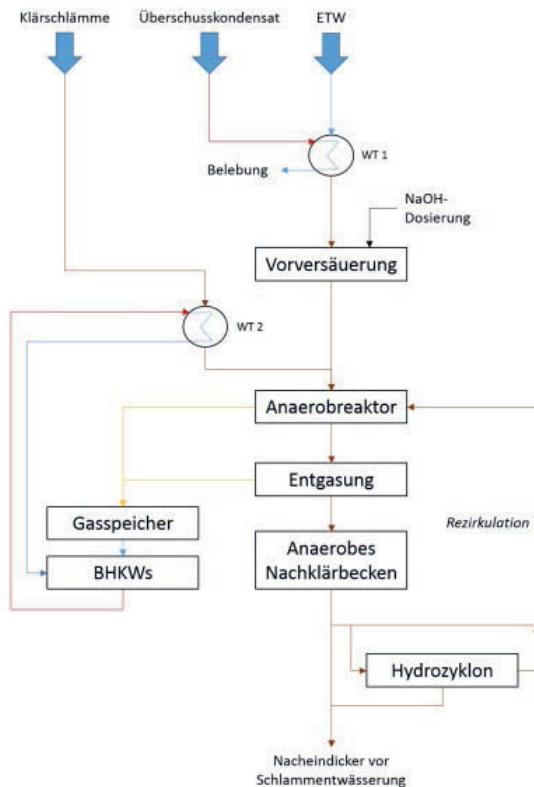


Bild 3: Verfahrensschema der Anaerobbehandlung von Erdetransportwasser (ETW) und Klärschlamm während der Kampagne

Durch die Mitbehandlung des Erdtransportwassers erhöht sich der Gasertrag. Im zur Anlage gehörenden Blockheizkraftwerk kann somit mehr Strom und Wärme erzeugt werden. Der Strom wird auf der Kläranlage zur Deckung des Energiebedarfs eingesetzt, die Wärme kann u. a. für die thermische Behandlung des Klärschlamms in Form einer Solartrocknung genutzt werden (Bild 4). Die große Wärmemenge, die während der Rübenkampagne in den Wintermonaten anfällt, kann optimal zur Unterstützung des Trocknungsprozesses verwendet werden. Die zu entsorgende Klärschlammmenge kann so um ca. 30 % deutlich reduziert werden, wodurch sich die Entsorgungskosten verringern.

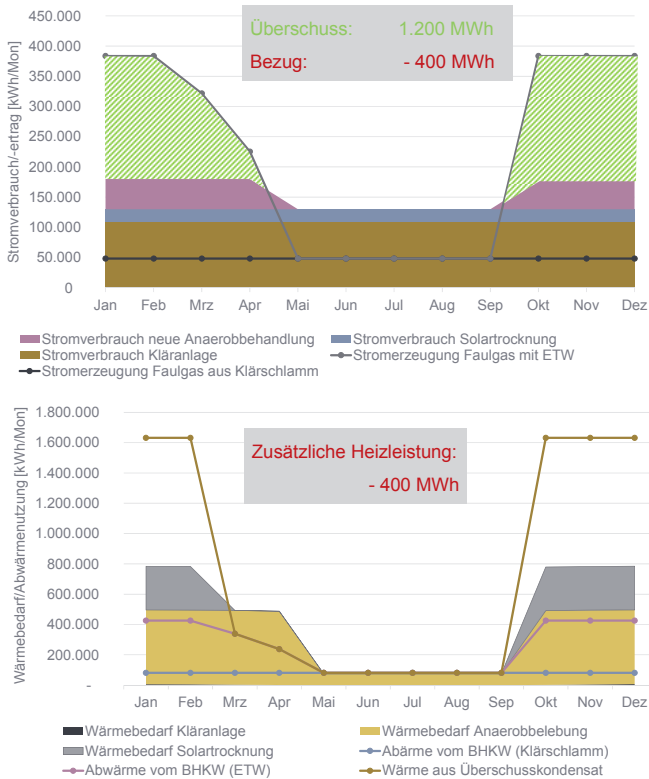


Bild 4: Strom- und Wärmenutzung

Das neue Kläranlagenkonzept bietet gleich mehrere Vorteile, sowohl für die Kommune als auch für die Zuckerfabrik, die nachfolgende dargestellt sind:

- Zuckerfabrik
 - o Die gesicherte langfristige Abwasserentsorgung durch Abgabe der Abwasserströme an die Kommune und Beschränkung auf das Kerngeschäft der Zuckerproduktion
 - o Reduzierte Aufwendungen der Abwasserbeseitigung beim Überschussschlammkondensat, da dieses Wasser zur Einleitung in den Kanal nicht noch zusätzlich gekühlt werden muss.

- Kläranlage
 - Optimale Nutzung von vorhandenem freien Faulraumvolumen
 - Hoher Gasertrag steigert die Eigenversorgung der Kläranlage bis hin zur Energieautarkie bezüglich des Parameters Strom
 - Die hohe BHKW-Abwärme (578 kW_{th}) und die Nutzung der Wärme des Überschusskondensates (ca. 4 Mio. kWh/a) ermöglichen es aufgrund des hohen Wärmeüberschusses im Winter, eine solare Klärschlamm-trocknung ganzjährig zu betreiben.
 - Reduzierung der zu entsorgenden Klärschlamm-mengen (Kostenreduzierung um ca. 110.000 €/a)

Das Konzept sichert eine zukunftsfähige, effiziente, ökologische und gleichzeitig kostengünstige Schlammbehandlung. Über das Jahr gerechnet soll die Kläranlage energieautark arbeiten. Dies führt im Vergleich zu heute zu einer Reduzierung der Betriebskosten. Nachfolgend sind die Investitionskosten für die erforderlichen Maßnahmen zusammengestellt:

Tabelle 3: Investitionskosten für den Umbau der Kläranlage mit einer Schlammbehandlung nach dem „Anaeroben Belebungsverfahren“

Maßnahme	Gesamtinvestition
1) Anaerobes Belebungsverfahren (Abbrucharbeiten, Umrüstung Faulbehälter zur Vorversäuerung, Neubau Anaerobreaktor und anaerobes Nachklärbecken, Gasanlage BHKW und Maschinenhalle)	6.124.383,84 €
2) Schlamm-speicherung und -eindickung (Maschinelle Überschuss-Schlamm-eindickung, Faulschlamm-entwässerung; Prozesswasserspeicher, Vor- und Nacheindicker)	2.144.382,17 €
3) Solare-regenerative Trocknung	2.300.920,90 €
4) Erdverlegte Rohrleitungen	300.000,00 €
5) Straßenbau	360.000,00 €
6) Sonstiges (Rechenanlage, Maschinenhaus und Betriebsgebäude, 2 Druckrohrleitungen der Teilströme der Zuckerfabrik zur Kläranlage)	2.362.800,00 €
Summe netto	13.592.487 €
MwSt. (19 %)	2.582.573 €
Summe brutto	16.175.059 €

Beispiel für die Mitbehandlung von Industrieabwasser aus einer Brauerei

In einer kommunalen Kläranlage (Ausbaugröße 170.000 EW, $Q_K = 22.000 \text{ m}^3/\text{d}$) wird seit Jahren das Abwasser einer örtlichen Brauerei ($Q_B = 9.500 \text{ m}^3/\text{d}$) nach einer aeroben Vorbehandlung mitbehandelt. Die Behandlung auf der Kläranlage findet vornehmlich biologisch durch eine Hoch- und Schwachlastbelebung statt. Aufgrund schwankender Belastungen im Brauereiabwasser kommt es immer wieder zu betrieblichen Problemen auf der kommunalen Kläranlage, die sich z. B. durch Schlammabtrieb, Schaumbildung und Geruchsemissionen bemerkbar machen können. Aufgrund eines relativ schwachen Vorfluters kommt es darüber hinaus zu qualitativen Problemen durch Mikroschadstoffe im Gewässer. Weiterhin bedarf die industrielle Vorbehandlungsanlage einer Erneuerung der maschinentechnischen Einrichtung, so dass aufgrund der genannten Randbedingungen nach einem gemeinsamen Anlagenkonzept zur Behandlung des industriellen und kommunalen Abwassers gesucht wurde. Folgende Varianten wurden diesbezüglich betrachtet (s. auch Bild 5):

1. Aerobe Vorbehandlung des Brauereiabwassers am Brauereistandort und aerobe Nachbehandlung in einem Membranbioreaktor (MBR) auf der Kläranlage

Diese Variante bietet eine robuste und zukunftsichere Abwasserbehandlung und stellt eine verfahrenstechnische Lösung für eine Vielzahl der Herausforderungen dar:

- Vorteile durch vollständiger Feststoffrückhalt durch die Membran
 - i. Schlammabtrieb und CSB-Überschreitungen werden verhindert
 - ii. Schaumrückhalt ist gewährleistet
 - iii. Desinfektion des Kläranlagenablaufs
- Sichere Mikroschadstoffentfernung durch Zugabe von Pulveraktivkohle (PAK) im MBR
- Schaffung von Reinigungskapazitäten durch höhere Belastung durch MBR, so dass auch zukünftige Erweiterungen des Industriebetriebes möglich sind

2. Anaerobe Vorbehandlung am Standort der Brauerei, aerobe Nachbehandlung auf der Kläranlage

Eine anaerobe Vorbehandlung am Standort der Brauerei ist technologisch möglich, hat aber aufgrund genehmigungsrechtlicher Probleme und beengten Bauverhältnissen wenig Erfolg auf Realisierung. Bei Umsetzung ist auf der Kläranlage evtl. externer Kohlenstoff zu dosieren, da durch die anaerobe Behandlung vornehmlich Kohlenstoff abgebaut wird, der Stickstoff aber weiterhin zur Kläranlage geleitet wird.

3. Errichtung einer Druckleitung vom Standort der Brauerei zur Kläranlage und anaerobe Behandlung auf der Kläranlage

Diese Ausbauvariante sieht vor, dass am Standort der Brauerei die Vorversäuerung erfolgt, damit am Standort der Kläranlage kein weiteres Beckenvolumen errichtet werden muss. Das anfallende Biogas wird zur Deckung des Strombedarfs der Abwasserbehandlung eingesetzt.

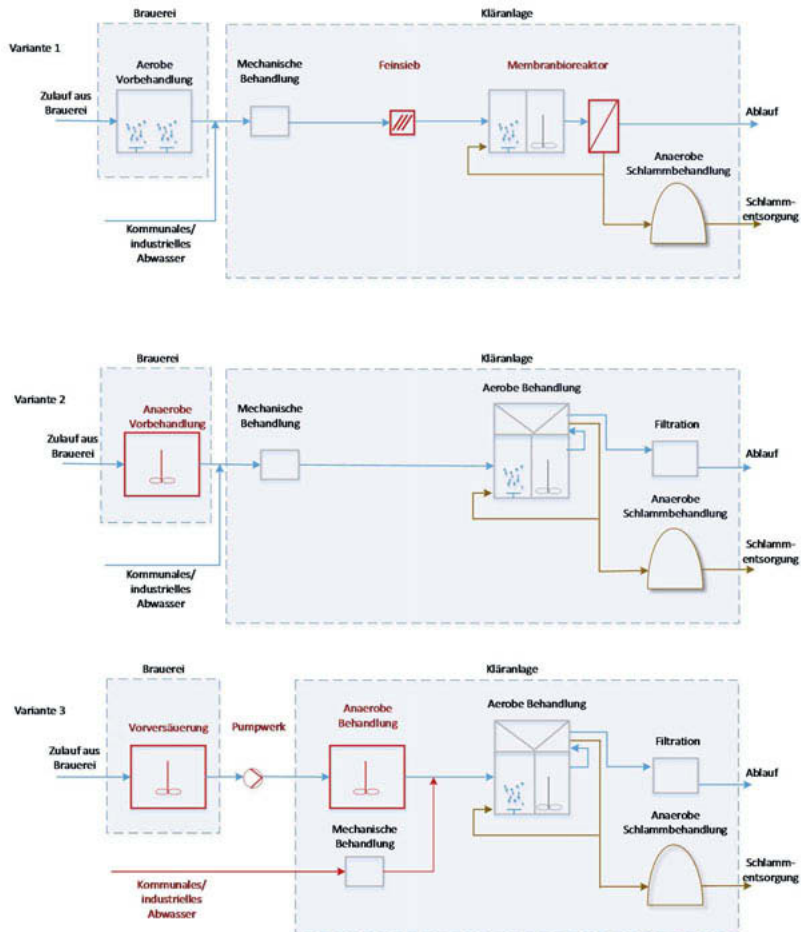


Bild 5: Variantenbetrachtung

Aufgrund eines schwachen Vorfluters, wurden zusätzlich zur konzeptionellen Ausarbeitung Versuche mit einem Membranbioreaktor (MBR) im Pilotmaßstab durchgeführt. In die Belegung des MBR wurde Pulveraktivkohle (PAK) zur Mikroschadstoffelimination zudosiert. Bild 6 zeigt die erzielte Mikroschadstoffelimination bei variierender PAK-Dosis. Die Elimination schwankt für die untersuchten Stoffe zwischen 53 % bei einer PAK-Dosis von 10 mg/l und und 84 % bei einer PAK-Dosis von 30 mg/l. Für eine über 80 %-ige Elimination, wie sie derzeit als Eliminationsziel für Mikroschadstoffe diskutiert wird, ist somit eine relativ hohe PAK-Dosis von ca. 30 mg/l nötig. Die PAK-Dosis liegt höher, als übliche PAK-Dosen für Belebungsbecken kommunaler Kläranlagen und ist auf den hohen Anteil von Industrieabwasser und einen damit einhergehenden höheren Anteil an Störstoffen zurückzuführen. Weiterhin wurde festgestellt, dass der zweistufige Betrieb der biologischen Behandlungsstufen auf einen einstufigen Betrieb herabgesetzt werden kann.

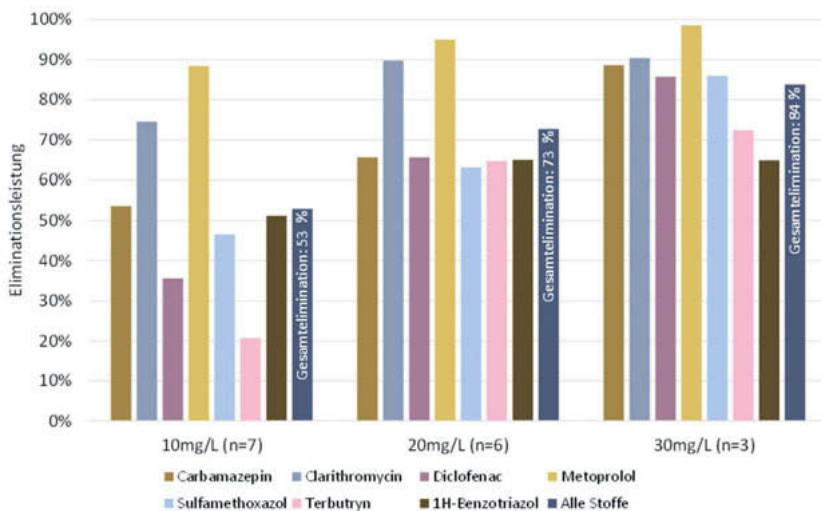


Bild 6: Mikroschadstoffelimination in kommunalem Abwasser mit einem hohen Anteil an Brauereiabwasser durch Pulveraktivkohle (PAK) in einem Membranbioreaktor (MBR)

Durch den MBR wurde jeglicher Schlammabtrieb vermieden, so dass die Betriebsprobleme durch die Schwankende Abwasserzusammensetzung keine Auswirkungen auf das Gewässer hatten. Positiv zu vermerken ist weiterhin, dass durch den MBR eine Desinfektion des Kläranlagenablaufs stattfindet.

Da die Brauerei den bei einer anaeroben Behandlung produzierten Strom und die Wärme nicht nutzen kann und von der Kommune und der Brauerei eine zentrale Abwasserbehandlung durch die Kommune favorisiert wird, kommt eine anaerobe Behandlung auf der Brauerei (Variante 2) nicht in Frage. Um Geruchsprobleme im Stadtgebiet zu vermeiden, wird weiterhin der Bau einer Druckrohrleitung favorisiert. Somit bietet sich Variante 3 zur Umsetzung an. Zwar entstehen hohe Investitionskosten, durch den anaeroben Abbau ist diese Varianten aus ökonomischer und ökologischer Sicht dennoch gegenüber Variante 1 vorzuziehen (Tabelle 3).

Tabelle 4: Kosten der untersuchten Varianten

Kostenpositionen (Alle Angaben sind brutto-Angaben)	Variante 1 Brauerei: aerobe Behandlung Kläranlage: Membranbioreaktor	Variante 2 Brauerei: anaerobe Behandlung Kläranlage: aerobe Behandlung	Variante 3 Leitung von Brauerei zur Kläranlage Kläranlage: anaerobe/ aerobe Behandlung
Investitionskosten	17.780.000 €	9.170.000 €	13.850.000 €
Investiver Anteil der Jahreskosten	1.430.000 €/a	930.000 €/a	860.000 €/a
Betriebskosten	540.000 €/a	-390.000 €/a	-380.000 €/a
Jahreskosten	1.970.000 €/a	540.000 €/a	480.000 €/a
Behandelte Abwassermenge	7.200.000 m³/a	7.200.000 m³/a	7.200.000 m³/a
Spezifische Jahreskosten	0,27 €/m³	0,08 €/m³	0,07 €/m³

Fazit

Bei der gemeinsamen Behandlung von industriellem und kommunalem Abwasser sind eine Vielzahl von Synergien und Potenzial nutzbar. So sind auf der Kläranlage eine Vielzahl von Verfahren bereits vorhanden, die auch zur Industrieabwasserbehandlung genutzt werden können. Andererseits enthält Industrieabwasser häufig das Potenzial die Energiegewinnung auf Kläranlage zu erhöhen.

Um eine sinnvolle Nutzung vorhandener Potenziale zu etablieren, ist eine umfassende Analyse der vorhandenen Systeme nötig. Diese muss ökologische, ökonomische und technische Randbedingungen berücksichtigen. Darüber hinaus ist eine intensive Kommunikation zwischen dem Industriebetrieb und dem Kläranlagenbetreiber nötig, um die Abwasserbehandlung bei sich ändernden Zulaufbedingungen anpassen zu können. Im Zuge dieser Absprachen ist eine sinnvolle Wahl und Kontrolle der Überwachungsparameter wichtiger indirektein-

leitender Betriebe sicherzustellen. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Kläranlage alle anfallenden Abwässer erfolgreich behandeln kann.

Die obigen Beispiele verdeutlichen, dass eine intensive Kommunikation zwischen Industriebetrieben und Kommune oft dazu führen, dass Synergien bei der Abwasserbehandlung geschaffen werden können. So ist insbesondere bei hochkalorischen Industrieabwässern zu prüfen, ob eine direkte anaerobe Mitbehandlung dieser Abwässer in den Faulraumvolumina einer kommunalen Kläranlage realisiert werden kann. Die dabei entstehenden Potenziale an Biogas können auch ggf. zur Errichtung und Unterstützung einer Klärschlamm-trocknung, sei es mechanisch oder solar, genutzt werden. Insgesamt werden durch diese Kombination zwischen industrieller und kommunaler Abwasserbehandlung ökologische Potenziale und Synergieeffekte gehoben, die zu einer deutlichen Reduzierung des Energieverbrauchs und damit der CO₂-Belastung führen können.

Literaturverzeichnis

- DWA-M 713. (2007). *Abwasser aus der Zuckerindustrie*. Hennef: DWA.
- DWA-M 732. (2010). *Abwasser aus Brauereien*. Hennef: DWA.
- DWA-M-731. (2011). *Abwasser und Abfälle aus der Papierindustrie*. Hennef: DWA.
- ISA. (2011). *Vorlesung Industrieabwasserbehandlung*. Aachen: Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Siedlungsabfallwirtschaft der RWTH Aachen.
- Sattler, K. (2001). *Thermische Trennverfahren*. Weinheim: Wiley-VCH.

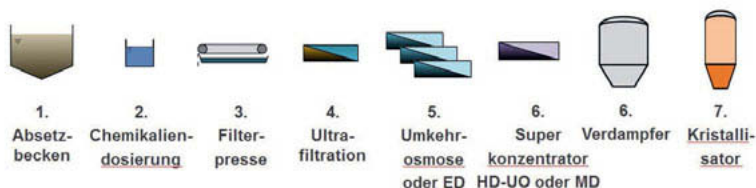
Industrielles Wasserrecycling und ZLD: Möglichkeiten und Umsetzung

Dr. Miriam Weissroth, WEHRLE Umwelt GmbH, Emmendingen

Zero Liquid Discharge (ZLD) bedeutet im strengen Sinn, dass an einer industriellen Produktionsstätte keine flüssigen Rückstände mehr anfallen. Stattdessen fallen nur noch trockene Abfälle an, die leichter und kostengünstiger zu entsorgen sind, da gering an Volumen. Jedoch geht es bei ZLD noch um mehr: idealerweise wird die Recyclingquote optimiert, Abwasser in Wasser verwandelt, das direkt in Flüsse und Bäche eingeleitet werden darf und wertvolle Stoffe werden zurückgewonnen und wiedergenutzt. Auf Wikipedia findet sich folgende Definition des ZLD: "ZLD is a process that is beneficial to industrial organizations as well as the environment because it saves money and no effluent („discharge“) is left over. ZLD employs the most advanced WW treatment technologies to help to meet stringent discharge requirements, recover valuable products from waste streams and to better manage produced water."

Dieser Definition nach wäre ZLD nicht nur für die Umwelt, sondern auch für die produzierenden Betriebe ein überaus erstrebenswerter Prozess, da er doch hohe Umweltsprüche mit Kosteneinsparungen zu kombinieren scheint. Leider ist die Implementierung von Verfahren, die in Richtung ZLD gehen, viel vertrackter als es Wikipedia glauben lässt – weswegen die Umsetzung auch bisher nur in Ansätzen gelungen ist.

Woran liegt das? Bei ZLD muss dem Abwasser (= Stoffgemisch) das Wasser entzogen werden. Dazu werden meistens Verfahren kombiniert, die erst aufkonzentrieren, also Wasser durch Filtration oder/und Verdampfung vom Gemisch abscheiden, so dass der verbleibende Rest des Gemisches hochkonzentriert ist und getrocknet werden kann (Bild 1).



Quelle: Samco Technologies Inc. 2017



Bild 1: Klassische Verfahren für den Einsatz bei ZLD

Bei Abwässern, die nur wenige oder sehr ähnliche Komponenten enthalten, können solche Verfahren aus technologischer Sicht noch recht gut eingesetzt werden, weil die einzelnen Technologien passend zu den – wenigen – Abwasserinhaltsstoffen ausgewählt bzw. an die Komponenten angepasst werden können *und* weil es nur der Kombination sehr weniger Einzelprozesse bedarf (Bsp.: Aufbereitung ölhaltiger Abwässer in der Automobilindustrie durch Verdampfertechnologien).

Häufig jedoch enthalten Industrieabwässer eine Vielzahl an unterschiedlichen Stoffen, die zudem meist in ihrer Zusammensetzung (Art und Konzentration der Einzelstoffe) und in ihrem Volumen schwanken. Bei vielen dieser Abwässer handelt es sich um Gemische aus Feststoffen, Salzen und gelösten organischen Verbindungen, in denen häufig noch Stickstoffverbindungen als weitere Schwierigkeit anzutreffen sind. Da die Einzelstoffe völlig unterschiedliche Eigenschaften haben, „behindern“ sie sich bei der Abwasserbehandlung gegenseitig, das gilt vor allem für Salze und Organik:

Will man beispielsweise eingangs den pH regulieren, muss Säure/Lauge zugesetzt werden, wodurch die Salzkonzentration steigt.

Müssen Partikel abgetrennt werden, bedarf es i.d.R. einer Dosierung von Polymeren oder/und Koagulantien (Metallsalzen), wodurch es zu einer weiteren Aufsalzung und einer Anreicherung von Polymeren im vorbehandelten Abwasser kommen kann.

Will man anschließend die Salze durch die Umkehrosmose abtrennen, hat die vorangehende Aufsalzung bestensfalls „nur“ einen höheren osmotischen Druck in der Umkehrosmose (= höherer Energiebedarf) zu Folge, schlechtestensfalls wird die Gefahr von Scaling, der Ausfällung von Salzen an der Membranoberfläche, deutlich erhöht. Um diese Probleme zu umgehen wird in der Praxis gerne die Ausbeute der Umkehrosmose gesenkt, also deren Effizienz gemindert. Zudem stören die organischen Inhaltsstoffe und die Polymere, weil sie Fouling auf den Membranen verursachen.

Soll das in der Umkehrosmose entstandenen Konzentrat, in dem sich alle Stoffe in 3 bis max. 10-facher Konzentration wiederfinden, mittels Verdampfern weiter eingeeengt werden, verursachen Chloride Korrosion und die mehrwertigen Ionen/Moleküle können zu Ausfällungen (z.B. CaSO_4 , Gips) führen. Die organischen Stoffe sorgen für zähe, schwer ablösbare Beläge und eine insgesamt hohe Viskosität des Verdampfer-konzentrats, wodurch der Wärmeübergang verschlechtert und die Effizienz stark gemindert wird.

Im Kristallisator stören die organischen Substanzen, aber auch Zusatzstoffe wie z.B. Antiskalantien, die Kristallbildung empfindlich. Zudem verhindern sie, dass ein verwertbares oder gar vermarktungsfähiges Produkt entsteht.

Es ist verständlich, dass die Kombination dieser und vieler weiterer hier nicht genannter Effekte dazu führt, dass ZLD in der Industrie bislang selten umgesetzt wird. Je mehr Stoffe ein Abwasser enthält, desto mehr Arbeitsschritte sind erforderlich, um das Abwasser zu behandeln, desto stärker steigt der Chemikalien- und der Energiebedarf und auch die Anfälligkeit (Wartungs- und Reinigungsaufwand) des ganzen Systems (Bild 1), so dass die Wirtschaftlichkeit in den allermeisten Fällen (noch) nicht gegeben ist.

Auch wenn ZDL im strengen Sinn bislang kaum umsetzbar und noch weniger wirtschaftlich ist, so können schon heute auch bei sehr schwierigen Abwässern erfolgreich Prozesse integriert werden, die zumindest ein Wasserrecycling erlauben. Hierbei können sehr hohe Recyclingraten von bis zu 90 % erzielt werden bei einem gleichzeitig stabilen und wirtschaftlichen Betrieb der Anlagen. Dabei ist es jedoch ganz wesentlich, dass die organischen Inhaltsstoffe soweit als

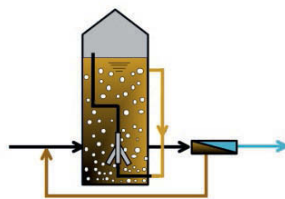


Bild 2: Kombination eines Bioreaktors mit einer Ultrafiltration in einem MBR des BIOMEMBRAT®-Typs

irgendwie möglich eliminiert werden, weil dadurch alle nachfolgenden Prozesse stark entlastet werden und viel effektiver & wirtschaftlicher arbeiten können. Gleichzeitig ist es für die empfindlichen wasserreduzierenden Prozesse (Umkehrosmose, Elektrodialyse, Membrandestillation, Verdampfer usw.) wichtig, dass die Abwässer feststofffrei sind. Aus diesen zwei Gründen sollte bei komplexen Abwässern, für die hohe Reinigungsanforderungen (Recycling/ZLD) gestellt werden, mit den sogenannten MembranBioReaktoren (MBR) gearbeitet werden. Es handelt sich dabei um eine optimierte biologische Reinigung der Abwässer in Kombination mit einer Ultrafiltration (UF) (Bild 2). In MBRs werden *alle* biologisch abbaubaren organischen Substanzen in CO_2 verwandelt, also eliminiert. Ein positiver Nebeneffekt der biologischen Behandlung ist die gleichzeitig mögliche Elimination von Stickstoffverbindungen, die als N_2 in die Luft abgegeben werden können. Alle Partikel werden durch die UF vollständig zurückgehalten. Somit sind die Abwässer nach dem MBR feststofffrei. Sie enthalten jedoch noch einen Anteil an organischer Substanz, der je nach Branche zwischen $< 1\%$ (Molkerei) und max. 55 % (Textil) liegen kann. Es handelt sich dabei um die sogenannten refraktären organischen Bestandteile, also Verbindungen, die biologisch nicht weiter abbaubar sind. Zwar wirkt sich auch diese Organik nachteilig auf

die nachfolgenden Prozesse aus, das aber in viel geringerem Maß, denn a) liegt die Konzentration im Schnitt nur noch bei ~ 5-15 % der Ausgangskonzentration und b) ist die Foulingneigung nur noch sehr gering.

Aus diesen Gründen ist eine Vorbehandlung mittels MBR, kombiniert mit einer Umkehrosmose für die Erzeugung von Recyclingwasser, im Forschungsprojekt HighCon (ein Projekt der BMBF-Fördermaßnahme „WavE“: Zukunftsfähige Technologien und Konzepte zur Erhöhung der Wasserverfügbarkeit durch Wasserwiederverwendung und Entsalzung; www.bmbf-wave.de) als optimaler vorgelagerter Prozess zur Behandlung von Industrieabwasser vorgesehen. In diesem Forschungsprojekt werden Technologien und Prozesse weiterentwickelt, die der Wertstoffrückgewinnung dienen. Damit soll ein Schritt in Richtung Rückgewinnung von Wertstoffen und Ressourcen gemacht werden (feasability), um sich so den eingangs genannten Zielen des ZLD weiter zu nähern.

Die BMBF-Fördermaßnahme WavE zeigt, wie hoch der Forschungsbedarf rund um Wasserrecycling, ZLD und Wertstoffrückgewinnung aktuell noch ist. Sie belegt eindrücklich, dass heute zwar schon fast alles *theoretisch* machbar ist, aber die Technologien in der Praxis oft noch nicht robust genug sind, um selbst einfachere Mischabwässer zu behandeln.

Abwasserreinigungsanlage der Infraserp GmbH & Co. KG im Industriepark Höchst/Frankfurt

Dr. Karlien Vercammen,

Infraserp GmbH & Co. Höchst KG, Frankfurt am Main

Der Industriepark Höchst in Zahlen.



Gesamtfläche:

460 ha

Freie Flächen:

50 ha

Pacht- und Mietgebäude:

980

Unternehmen am Standort:

90

Beschäftigte:

22.000

Standort-Investitionen 2016:

€ 341 Mio.

Der Industriepark Höchst in Zahlen.



Straßennetz:

72 km

Schiene:

55 km

Stromleitungen:

983 km

Pipelines für Essigsäure, Ammoniak, Natronlauge, Chlor, Ethylen, Schwefelsäure, Heizöl etc.:

57 km

Versorgungsleitungen für Wasserstoff, Dampf, Stickstoff, Sauerstoff, div. Luftqualitäten, Kondensat, Erdgas:

478 km

Leitungen für Rohstoffe/Zwischenprodukte:

318 km

Der Industriepark Höchst in Zahlen.



Wasserleitungen:

184 km

Kühl- und Regenwasserdrainage:

50 km

Kanalsystem für Produktionsabwässer:

20 km

Kanalsystem für Sanitärabwässer:

20 km

Der Industriepark Höchst in Zahlen.



Lagerfläche (Palettenplätze):

180.000



Tankvolumen im Industriepark:

70.000 m³

Unser leistungsstarkes Portfolio.

STANDORTBETRIEB

STANDORTMANAGEMENT

STANDORTBERATUNG

SITE SERVICES

Mitarbeiter

Anlagen

Gebäude

Infrastruktur

Umwelt

ENERGIEN

Strom

Erdgas

Kühlung

Wärme

Wasser

ENTSORGUNG

Abwässer

Biogene Abfälle

Ersatzbrennstoffe

Gefährliche Abfälle

Klärschlämme

LOGISTIK

Lagerung

Mehrwertleistungen

Transport

Zoll

Schulung & Beratung

PERSONAL

Ausbildung

Weiterbildung

Hochschule

eTechnologie

Personalvermittlung



Unsere Belegschaft.



Infraserv GmbH & Co. Höchst KG

1.800

Angestellte*

156

Auszubildende

Infraserv Höchst-Gruppe**

2.500

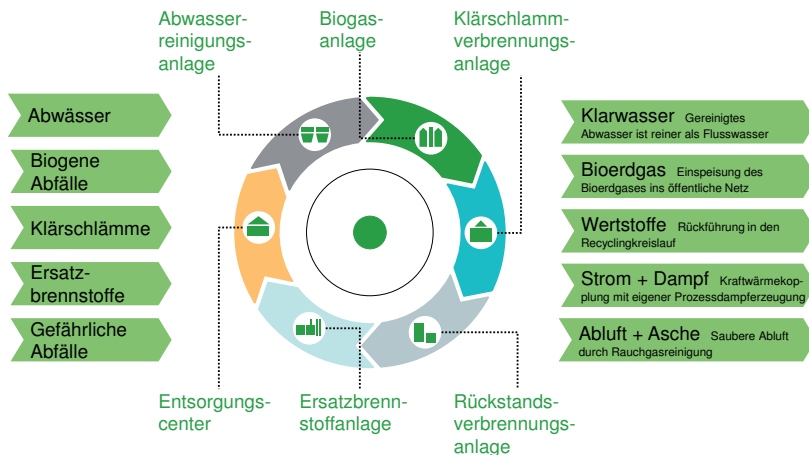
Angestellte*

193

Auszubildende

>> In den Jahren 2000 bis 2016
rund 64 Auszubildende/Jahr

Unser Entsorgungsverbund. Sicher. Effizient. Nachhaltig.



Ihr Vorteil: Unsere leistungsstarke Infrastruktur.

Biogasanlage

Abwasservorbehandlungsanlage

Abwasserreinigungsanlage/
Bio-Hoch-Reaktoren

Bioerdgas-Aufbereitungsanlage

Klärschlammverbrennungsanlage



60 Jahre Erfahrung in der Abwasserreinigung

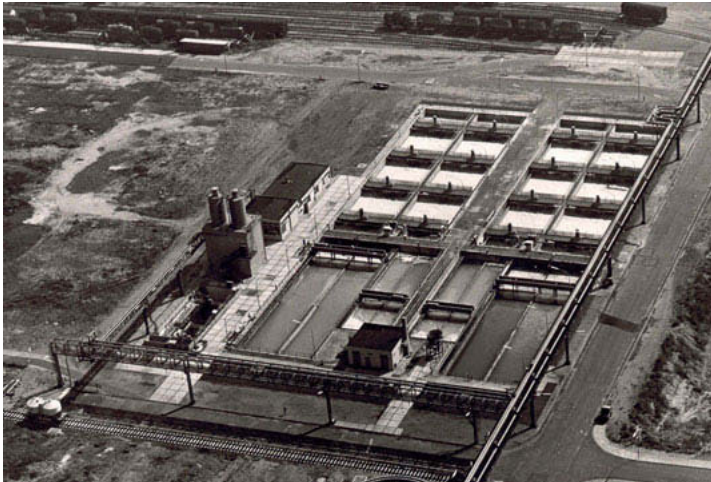
Chronik Abwasserreinigungsanlage

Überwachung Abwasserqualität	1951
Pilot-Versuche	1963
Bau ARA	1967
1. Ausbau ARA	1977
2. Ausbau ARA	1984
Sicherheitsbehälter (40.000 m³)	1989
Klärschlammverbrennung (KVA)	1994
Veränderung der Abwasser- zusammensetzung im IPH	
Anaerobe Vorbehandlung	2003
Umbau ARA (CSB)	2004
Biogas (Co-Fermentation)	2008
Umbau ARA (Stickstoff)	2016

Kapazität ARA

• Abwasser	60.000 m³/d
• CSB	150 t/d
• Stickstoff	8,5 t/d
• Filterkuchen	100.000 t/a
• Biogas	140 GWh/a

ARA in 1967, Kapazität: 60 t CSB/d



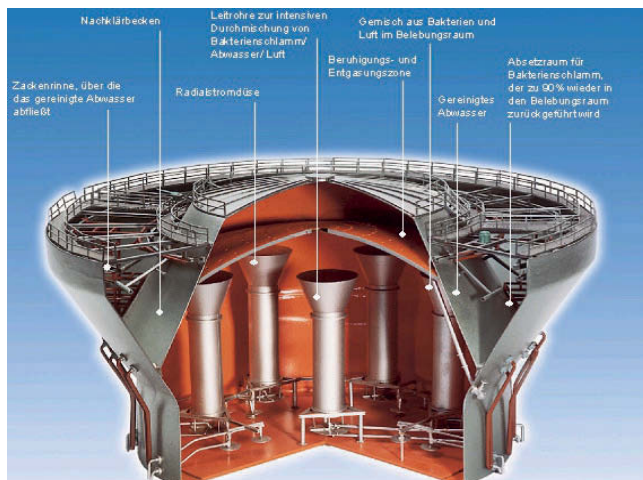
1. Ausbau ARA 1977, Kapazität: 110 t/d CSB



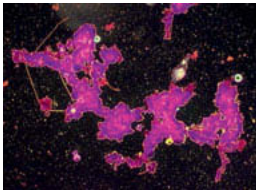
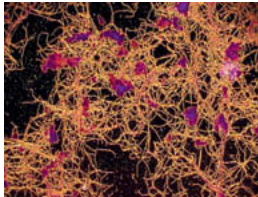
2. Ausbau ARA 1984: Kapazität: 150 t/d CSB



Bio-Hoch-Reaktor



Veränderung der Abwasserzusammensetzung im IPH



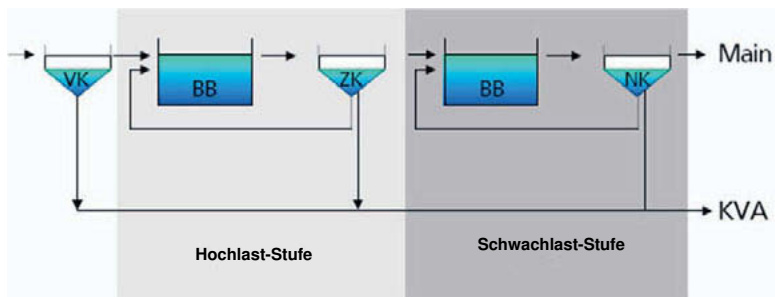
Vor Umbau der ARA

- Die Abwasserinhaltsstoffe änderten sich von schwer abbaubarem CSB zu leicht abbaubarem CSB
- Lange Verweilzeit in einstufiger Anlage
- Bildung von Fadenbakterien und Problemen bei der Nachklärung

Nach Umbau der ARA in einem 2-stufigen Verfahren

- Kurze Verweilzeit in der ersten Stufe, Abbau von leicht abbaubarem CSB
- Lange Verweilzeit in der zweiten Stufe, Abbau von schwer abbaubarem CSB
- Bildung von kompakten, gut absetzbare Flocken

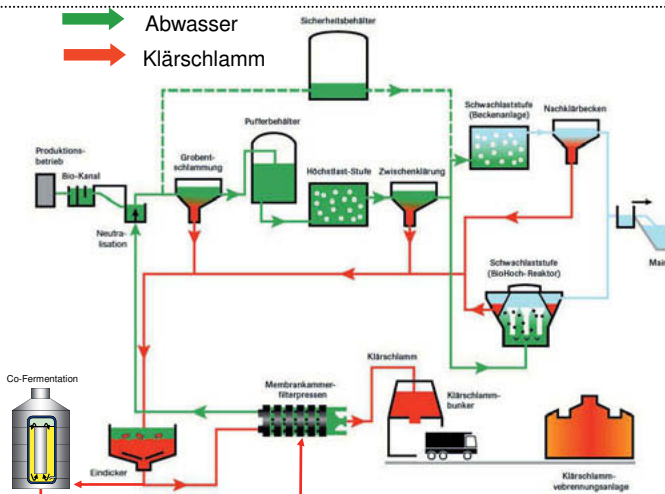
Hochlast-/Schwachlast-Verfahren (HS-Verfahren)



Zwei getrennten Systeme

- mit eigener Biomasse
- unterschiedlich betrieben
→ Verweilzeit, org. Belastung

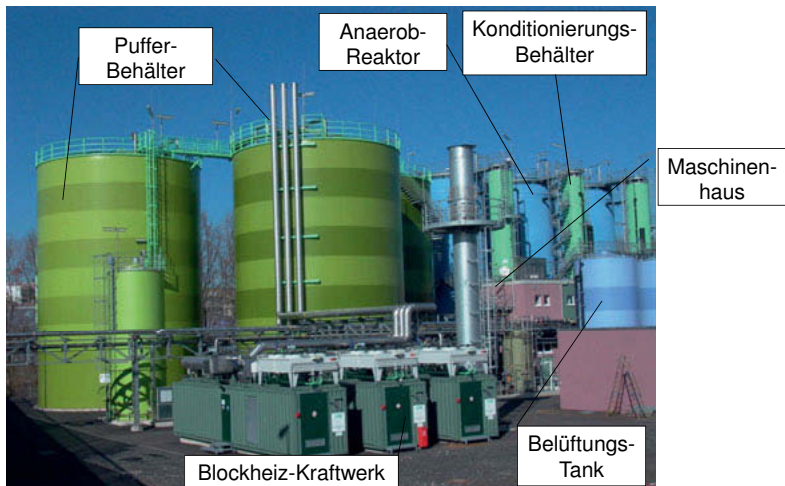
Fließschema der zentralen Abwasserreinigung bis 2015



Umbau ARA in eine zweistufige biologische Abwasserreinigung 2004, Kapazität: 150 t CSB/d



Anaerobe Vorbehandlungsanlage 2003



Biogas-Anlage – Waste-to-Energy 2008

Industrielle Biogas-Anlage

- Fermenter-Volumen $2 \times 10.800 \text{ m}^3$

Input-Ströme

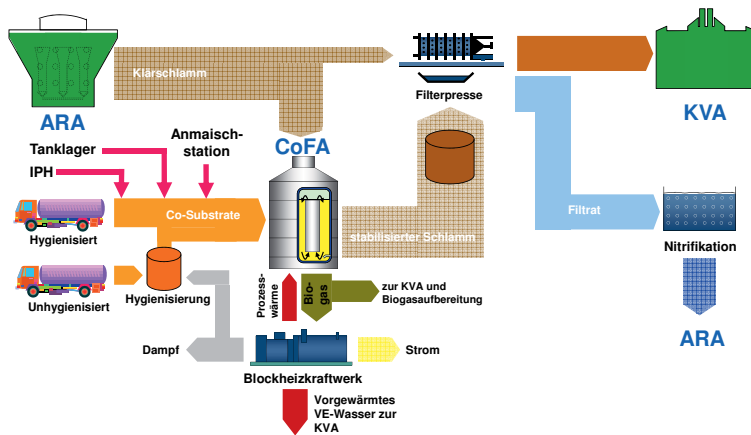
- 170.000 t/a Co-Substrate
Organische Abfälle, Speisereste, Abfälle aus industriellen Fermentationsprozessen, Fettscheider-Abfälle
- 200.000 t/a Klärschlamm aus ARA

Anlagen-Output

- 70.000 m^3 Biogas pro Tag
- 140.000 MWh pro Jahr
- Verbrennung der Fermentationsrückstände in KVA
- Aufbereitung von Biogas zu Bio-Erdgas



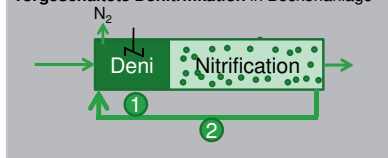
Biogas-Anlage – Aufbau und Einbindung in Entsorgungsverbund



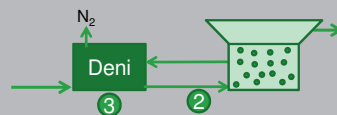
Implementierung der Denitrifikation

Die in der Schwachlast zu behandelnden Abwassermengen werden etwa hälftig auf eine Beckenanlage und einen Bio-Hochreaktor (BHR) verteilt.

Vorgeschaltete Denitrifikation in Beckenanlage



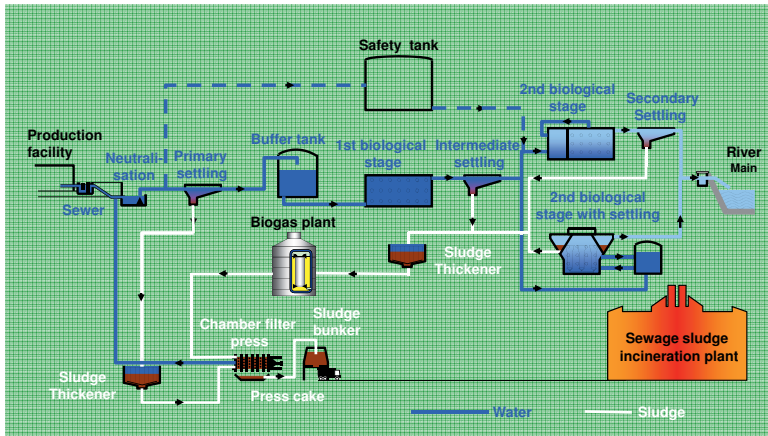
Vorgeschaltete Denitrifikation im BHR



- (1) Unbelüftete und gerührte Denitrifikations-Zonen in den vorhandenen Becken errichten.
- (2) Rezirkulation zur Nutzung des im Abwasser noch vorhandenen CSB.
- (3) Neubau eines unbelüfteten Denitrifikationsbehälters.



Fließschema der zentralen Abwasserreinigung ab 2016



Vorbehandlung von Einzelströmen einer industriellen Kläranlage für chemische Prozessabwässer

M.Sc. **Lukas Moesgen,**

Fachbereich für Siedlungswasser und Abfallwirtschaft
Universität Duisburg-Essen

EINFÜHRUNG

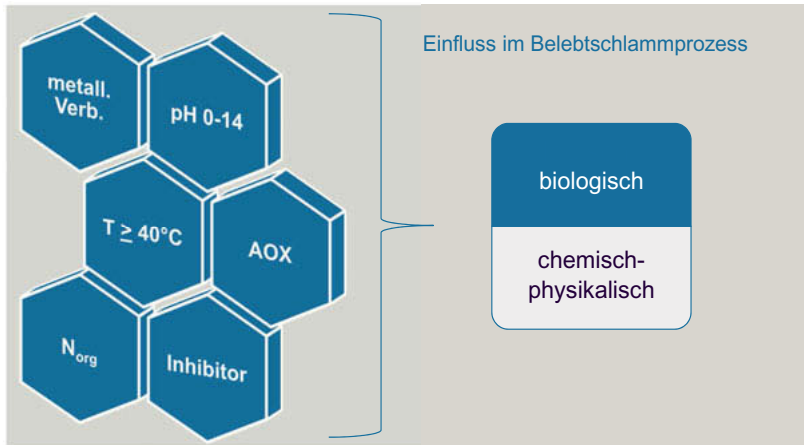
- Vorbehandlung metallhaltiger und organisch stark belasteter Prozessabwässer
- Potentiale der AOX-Reduktion durch Adsorption an anorganischen Schlämmen
- Steigerung der biologischen Leistungsfähigkeit im Belebtschlammverfahren
- Reduktion nitrifikationshemmender Stoffe durch Kombination von CPB und biologischen Verfahren



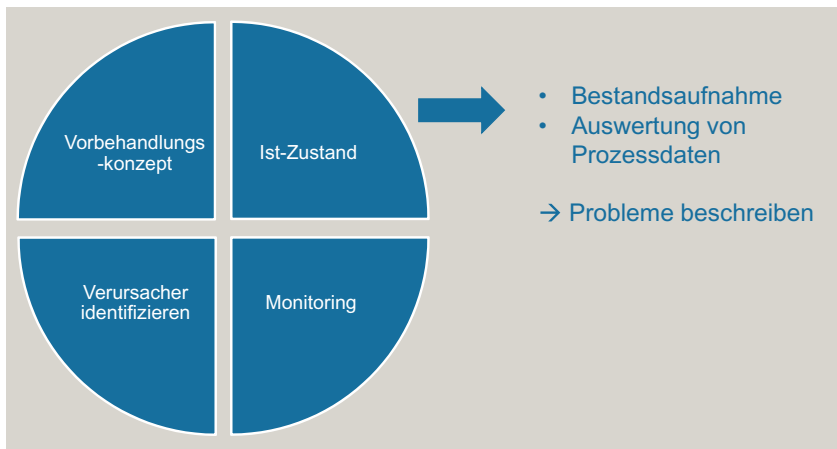
Chempark.de



PROZESSABWÄSSER DER CHEMISCHEN INDUSTRIE



VORGEHENSWEISE



MONITORING DER BIOLOGISCHEN REINIGUNGSSTUFEN

Welche Parameter sind relevant zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Belebtschlamm Biozönosen?

Wie viele Spieler habe ich in meinem Team?

→ organischer Trockensubstanzgehalt (oTS-Anteil)



Wie leistungsfähig sind meine Spieler?

→ Aktivitätsmessungen z.B. durch die Respirometrie



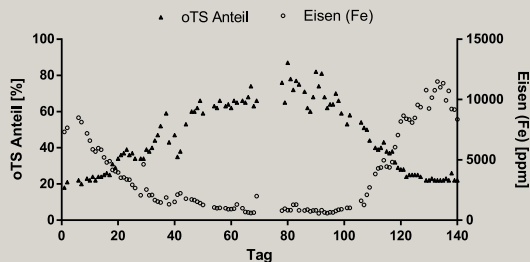
Wie setzt sich der anorganische Trockensubstanzgehalt (aTS-Anteil) zusammen?

→ z.B. Elementaranalyse (RFA)



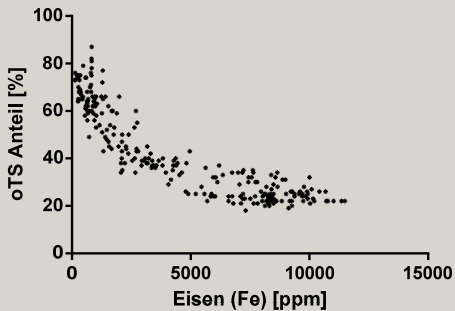
MONITORING DER BIOLOGISCHEN REINIGUNGSSTUFEN

Fallbeispiel einer industriellen Kläranlage zur Behandlung chemischer Prozessabwässer



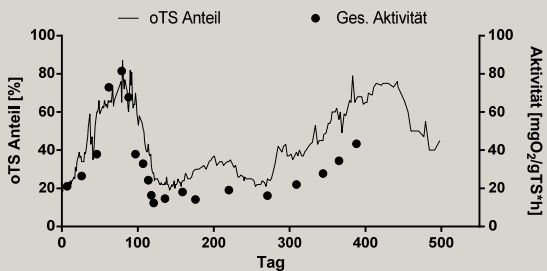
→ Signifikante Veränderung der Belebtschlammeigenschaften

ZUSAMMENHÄNGE IDENTIFIZIEREN



MONITORING DER LEISTUNGSFÄHIGKEIT DER BIOZÖNOSE

Aktivitätsmessung durch Respirometrie

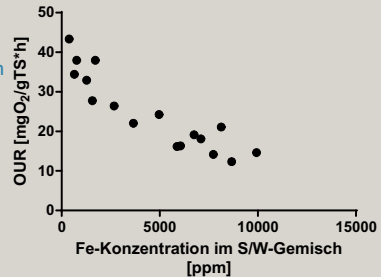


ZUSAMMENHÄNGE IDENTIFIZIEREN

- Die biologische Leistungsfähigkeit ist abhängig von der Schlammzusammensetzung
- Im Fallbeispiel steigt die Aktivität mit sinkenden Eisenkonzentrationen im S/W-Gemisch

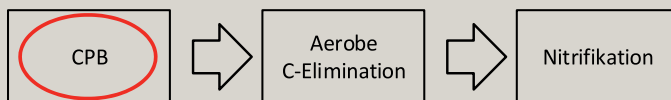
Aus dem Monitoring resultierende Zielsetzung:

- **Entfernung des Eisens aus dem Abwasser vor den biologischen Reinigungsstufen**



ZIELE DER VORBEHANDLUNG EINZELNER PROZESSABWÄSSER

- Neutralisation
- Abtrennen metallischer Verbindungen (durch Fest-Flüssig-Trennung FFT)
- Gezielte Entfernung von Einzelsubstanzen durch Adsorption
- Reduzierung bestimmter Stoffgruppen (z.B. AOX, N_{org})
- Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit
- Reduzierung der toxischen Wirkung in der biologischen Reinigungsstufe



BEHANDLUNGSKONZEPT

Abwasser A:

- Hoher Gehalt metallischer Verbindungen (primär Eisen)
- pH-Wert 0
- Stark belastet mit AOX (110 mg/L) und N_{org} (370 mg/L)

→ **Fällung des Eisens durch Erhöhung des pH-Wertes
(vollständige Fällung bei $pH > 8,2$)**



Abwasser A vor Neutralisation pH 0



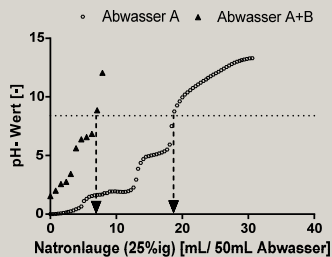
Abwasser A nach Neutralisation pH 8,5

NUTZUNG VON SYNERGIEEFFEKTEN

- Reduzierung des Neutralisationsmittelbedarfs, z.B. durch Einbindung eines alkalischen Abwassers

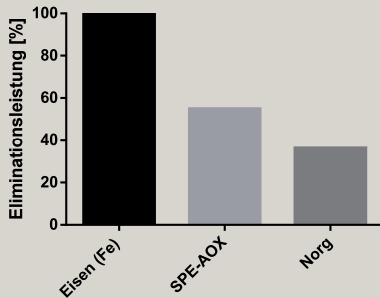
Abwasser B:

- pH-Wert 14
- Hoher AOX-Gehalt (10 mg/L)
- Inhibierender Einzelstoff

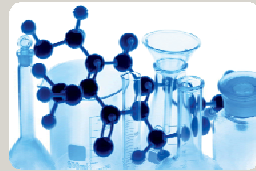


→ **Einsparung von ca. 60% Neutralisationsmittel (NaOH) bei
einem Mischungsverhältnis von 1:1**

ELIMINATIONS-RATEN DURCH NEUTRALISATION UND FFT



- nahe zu vollständige Abtrennung des Eisens
- Signifikante AOX und N_{org} -Elimination

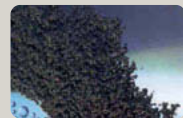
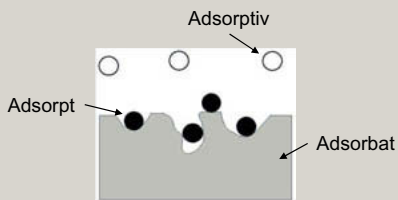


NUTZUNG VON SYNERGIEEFFEKTEN

- Fällung des Eisens als Hydroxid
- Granuliertes Eisenhydroxid (GEH) bietet eine zu Aktivkohle vergleichbare Adsorptionsoberfläche (250-300 m²/g)
- AOX und einige organische Stickstoffverbindungen lassen sich sicher adsorptiv entfernen



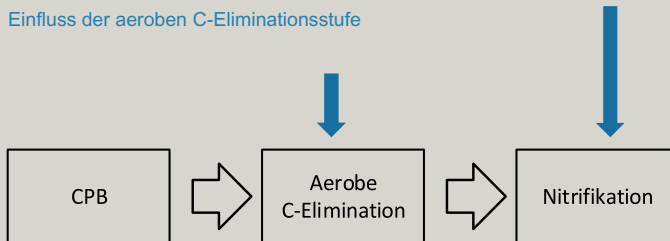
activatedcarbons.net



geh-wasserchemie.de

BIOLOGISCHE BEWERTUNG VON ABWÄSSER

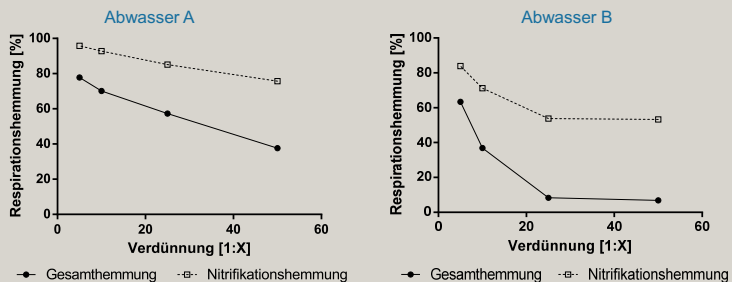
- Sensibelste Spieler im Team sind ausschlaggebend für die biologische Bewertung
- Einfluss der aeroben C-Eliminationsstufe



- Methode der biologischen Bewertung durch Respirometrie, orientiert an realem Behandlungskonzept mit Belebtschlamm der jeweiligen biologischen Stufen

BIOLOGISCHE BEWERTUNG DER ABWÄSSER

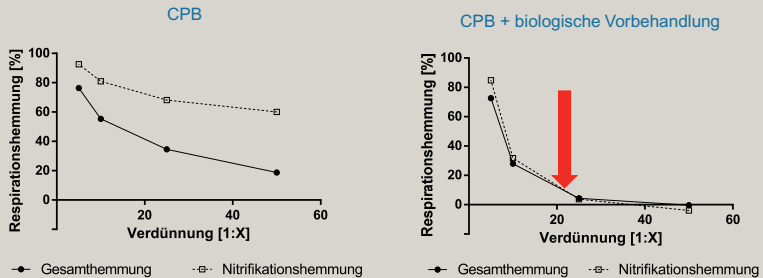
- Beurteilung der Auswirkung auf die Nitrifikationsstufe, bei Einleitung der Abwässer ohne CPB und biologischer Vorbehandlung



→ Signifikante Respirationshemmung, daher nicht einleitbar ohne Vorbehandlung

BIOLOGISCHE BEWERTUNG DER ABWÄSSER

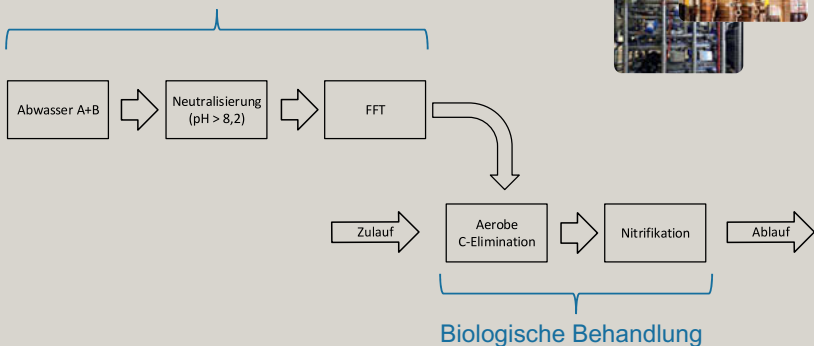
- Beurteilung der Auswirkung auf die Nitrifikationsstufe, bei Einleitung der gemischten Abwässer A+B



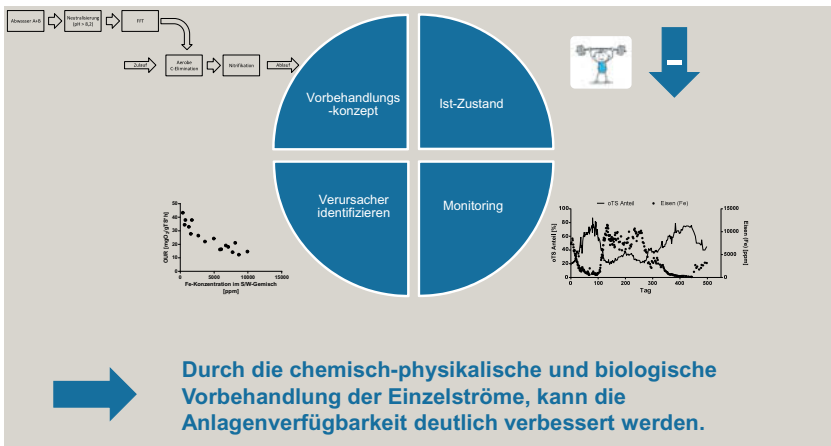
→ Reduzierung der Nitrifikationshemmung < 15%

VORBEHANDLUNGSKONZEPT

Chemisch-physikalische Vorbehandlung



ZUSAMMENFASSUNG



ACKNOWLEDGEMENTS

Arbeitsgruppe Prof. Dr. rer. nat. Martin Denecke



- M.Eng. Leon Steuernagel
- M.Sc. Michael Franz



Currenta GmbH & Co. OHG

- Dipl.-Ing. Joachim Becker
- Dr.-Ing. Jan Möller



currenta.de

Abwasserreinigung in der Milchindustrie – Erarbeitung kundenspezifischer Lösungen zur Direkt und Indirekteinleitung am Beispiel Milchwerk Jäger

Torsten Hackner, Thomas Pohlert, Huber SE, Berching;
Alvaro Carozzi, Ingenieurbüro Dr. Steinle, Weyarn;
Stefan Stein, Milchwerk Jäger GmbH, Haag i. Obb.

1. Aufgabenstellung

Das Milchwerk Jäger GmbH ist die älteste Privatmolkerei Deutschlands und betreibt am Standort Haag in Oberbayern (südöstlich von München) ein milchverarbeitendes Unternehmen. Das Milcheinzugsgebiet reicht bis Österreich und es werden vor allem italienische Käsesorten und Butter für den Export produziert.

Aus der Produktion fällt Abwasser vor allem aus der klassischen Milchverarbeitung an (stark fetthaltig), sowie Brüdenkondensate und Permeate aus der Milchpulver-Trocknung. Diese Abwässer wurden bisher vollständig indirekt in das öffentliche Kanalsystem eingeleitet und zusammen mit den Abwässern des Markts Haag auf der örtlichen kommunalen Kläranlage mitbehandelt. Aufgrund der immer weiterwachsenden Produktion und bereits hoher Auslastung der Kläranlage war diese zuletzt nicht mehr in der Lage ihre größenbedingten Ablaufgrenzwerte dauerhaft und zuverlässig einzuhalten. Daher stand entweder der Ausbau der kommunalen Kläranlage – unter hoher finanzieller Beteiligung der Milchwerk Jäger GmbH – oder die Realisierung einer eigenen Abwasservoll- oder Teilreinigung zur Debatte. Aus diesen Überlegungen wurde das bereits für die Kommune tätige Ingenieurbüro Dr. Steinle, Weyarn mit einer Variantenuntersuchung und Vorplanung beauftragt. Aufgrund der besonderen Abwassercharakteristik der Brüdenkondensate und Molkepermeate – recht hohe Stickstoffwerte – wurde zunächst eine Pilotierung vereinbart. Wegen der beengten Platzverhältnisse wurde die Membranbiologie favorisiert.

2. Vorpilotierung Membranbiologie

Mittels einer Huber BioMem-Pilotanlage wurde das Abwasser, die Abbaueigenschaften und die generelle Eignung des Membranbelebungsverfahrens für diese Abwässer erprobt. Zentraler Bestandteil dieser Anlage ist die Membranbiologie, ein kombiniertes Becken in dem der biologische Schmutzstoffabbau und die Membranfiltration mit UF-Modulen quasi simultan stattfinden. Dieser Kammern zugeordnet sind Gebläse, Pumpen sowie die Steuerungsanlage um die gesamte Anlage vollautomatisch betreiben zu können. Über intelligente Betriebsweisen der Beschickung können durch die Anlagentechnik verschiedene Varianten der Denitrifikation getestet werden. Alle Betriebsparameter werden durch die Steuerungsanlage geloggt, chemische Parameter wurden vom betriebseigenen Analyselabor mit untersucht.

Die Versuchsanlage wurde Ende 2015 aufgebaut und nach einer kurzen Adaptionsphase bis April 2016 betrieben. Zusammen mit Betreiber und dem Planer erfolgten dabei regelmäßige Besprechungen der Zwischenergebnisse und daraus resultierende Anpassungen der Versuchsphase.

Referent: Torsten Hackner, Huber SE | Vortrags: Abwasserreinigung in der Milchindustrie



Bild 1: BioMem-Vorführanlage zur Ermittlung Auslegungsparameter (Abbildung nicht bei Milchwerk Jäger)

Das Abwasser wurde zunächst in einem kleinen Puffertank vorgelegt, weil darin die tatsächliche spätere Abwasserzusammensetzung besser simuliert werden konnte. Des Weiteren wurden sämtliche Anlagenkomponenten isoliert und beheizt um ein Zufrieren im Winter zu verhindern. Um qualifizierte Mischproben aus dem Puffertank und dem Ablauf zu erhalten wurden automatische Probennehmer installiert. Aufgrund der im Verhältnis zum Stickstoff niedrigen CSB-Werte wurde Restmolke in den Zulauf gemischt, um einen vollständigen Abbau des Stickstoffs in der Denitrifikationsphase zu ermöglichen. Daneben erfolgte eine regelmäßige Dosierung von etwas Natronlauge um die pH-Werte im neutralen Bereich zu halten, eine Grundvoraussetzung für biologischen Schmutzstoffabbau und stabile Schlammstruktur in einer Membranbiologie.

CSB-Abbau

Die CSB-Zulaufkonzentrationen waren zwischen 20 und 200 mg/l einerseits sehr schwankend, aber auch generell recht niedrig um sowohl den Grundumsatz der Mikroorganismen als auch die Denitrifikation zu gewährleisten. Daher wurde als externe Kohlenstoffquelle verfügbare Restmolke mit einem CSB von etwa 30.000 bis 40.000 mg/l bzw. Molkehalbkonzentrat mit etwa 60.000 bis 80.000 mg/l zudosiert. Die CSB-Konzentration im Ablauf der Anlage lag mit wenigen Ausnahmen stabil unter 10 mg/l, womit Ablaufgrenzwerte für direkte Einleitung oder für eine Versickerung deutlich unterschritten werden konnten.

Phosphat-Abbau

Die Konzentrationen an Gesamtphosphat lagen zwischen 5 und 20 mg/l im Zulauf, wobei die Ablaufkonzentrationen teilweise höher lagen als die Zulaufkonzentrationen, was vermutlich an dem über die Molke eingetragenen Phosphat lag. Außerdem hat sich im Laufe des Versuchsbetriebs die entsprechende Biozönose erst aufgebaut und sich an das Abwasser angepasst. Am Ende des Versuchsbetriebs lagen die Gesamtphosphatablaufwerte dauerhaft unter 1 mg/l. Nichtsdestotrotz sollte bei einer Permanentinstallation eine Simultanfällung mit vorgesehen werden und die gültigen Ablaufwertanforderungen sicher einhalten zu können.

Stickstoffumsetzung und -abbau

Bereits nach kurzer Betriebsphase stellte sich eine sichere Umsetzung des Ammoniumstickstoffs zu Nitratstickstoff ein, d. h. der giftige Ammoniumstickstoff wird vollständig abgebaut und in Nitrat überführt (sog. Nitrifikation). Für den Abbau des Nitratstickstoffs (sog. Denitrifikation) sind ausreichend anoxische Verhältnisse und das Vorhandensein von Kohlenstoff notwendig. Dieser Abbau stellte sich erst nach Adaption des Gesamtsystems und nach einiger Betriebszeit ein. Die Gesamtstickstoffwerte lagen dann zuverlässig unter 10 mg/l und damit unterhalb der typischen Ablaufanforderungen.

Nach etwa zweimonatiger Versuchsphase war eine Verschlechterung des Stickstoffabbaus festzustellen, bei gleichzeitig nicht mehr vorhandenem Nitratstickstoff, was vermutlich auf nicht ausreichende Belüftungszeiten und allgemein instabile Biologie zurückzuführen war.

Fazit Pilotierung

Die Aufgabenstellungen waren, den Betrieb einer Membranbiologie mit der Huber BioMem zu verifizieren und die Reduktionenleistungen hinsichtlich der Stickstofffrachten aus der Molkebehandlung des Milchwerkes Jäger zu überprüfen. Hier konnte für alle Leitparameter sehr gute Ablaufwerte erzielt werden, teils weit unter den typischen Anforderungen für Einleiter dieser Größenklasse. Schwankungen der Abbauleistungen hingen zum einen mit Schwankungen in der Abwasserzusammensetzung zusammen, und zum anderen verursachten betriebsbedingte Störungen kurzfristige Störungen des Betriebs (z. B. zu geringe Sauerstoffversorgung). In einer großtechnischen Anlage sollten sowohl schwankende Zulaufkonzentrationen als auch betriebsbedingte Schwankungen deutlich geringer sein, wobei hierzu – wie üblich – ein ausreichend großes Misch- und Ausgleichsbecken dafür errichtet werden sollte. Dadurch werden sowohl gleichmäßige Belastung auf die biologische Reinigung, als auch konstante Ablaufwerte und eine hohe Betriebsstabilität erreicht.

Auch wird eine automatisierte pH-Wert-Regelung zur Einstellung eines optimalen pH-Wertes eine Verbesserung der allgemeinen Betriebsstabilität bringen. Die Dosierung von Molke als externe Kohlenstoffquelle ist notwendig, um eine ausreichende Versorgung der Mikroorganismen und v. a. eine ausreichende Denitrifikation zu gewährleisten.

Insgesamt konnten bis auf wenige, betriebsbedingte Ausreißer, sehr gute Ablaufwerte erzielt werden. Es wurde damit der Nachweis erbracht, dass die Brüdenkondensate und Permeate ohne Probleme mit einer Membranbiologie behandelt werden können, einhergehend mit geringeren Platzbedarf einer solchen Variante im Vergleich zu konventioneller Abwasserreinigung.

3. Lösungsvorschlag

Aus den Ergebnissen der Vorpilotierung und den Erfahrungen des Ingenieurbüros mit Abwässern aus der milchverarbeitenden Industrie wurde im Anschluss die Umsetzung des neuen Abwasserkonzepts begonnen. Besonderes berücksichtigt wurden dabei die extrem beengten Platzverhältnisse des Milchwerk Jäger, sowie die mit der Kommune abgestimmten Ablaufanforderungen.

Es stand dabei nicht im Vordergrund sich komplett von der Einleitung in das Kanalsystem abzukoppeln und das gesamte Abwasser vollständig selber zu behandeln, sondern es wurde in Abstimmung mit der Kommune und unter Berücksichtigung der Anforderungen der kommunalen Kläranlage ein Gesamtlösungskonzept erarbeitet. Daher beschränkte man sich darauf nur die o. g. Abwässer aus der Brüdenkondensation sowie Molkepermeate komplett aufzubereiten und direkt einzuleiten, während die verbleibenden Produktionsabwässer dagegen nur über eine physikalisch-chemische Behandlung vorentfrachtet und weiterhin dem öffentlichen Kanalnetz zugeführt wurden.

Dieses Konzept hat den Vorteil, dass die für die kommunale Kläranlage besonders kritischen stickstoffreichen Abwässer komplett auf dem Betriebsgelände behandelt werden, aber die für die Auslastung der Kläranlage notwendigen Produktionsabwässer nach wie vor zugeführt werden. Außerdem besteht im Notfall die Möglichkeit das gesamte Abwasser dem Kanalnetz zuzuführen.

4. Gesamtkonzept und Umsetzung

Die Milchwerk Jäger GmbH hat zwei unterschiedliche Abwasserarten, für die verschiedene Behandlungskonzepte vorgesehen wurden. Zum einen handelt es sich um ein typisches und klassisches Produktionsabwasser aus der Käseherstellung, reich an Fett, Feststoffen und CSB, welches zunächst in einer 165 m³ fassenden Vorlage gesammelt wird. Ein installiertes Rührwerk sorgt für gute Durchmischung und Homogenisierung und damit eine gleichmäßige Belastung auf die folgende Abwasseranlage. Diese ist mit einer sog. Druckentspannungsflotation des Typ Huber HDF S20 ausgestattet. Der Flotation vorgelagert ist die Abwasserkonditionierung mit Röhrenflockulator und zugeordneter Dosierung und Einmischung von Fällungsmittel, Flockmittel, sowie Säure, Lauge und Entschäumer je nach Abwasserbeschaffenheit. Das so vorbehandelte Abwasser-/Schlammgemisch wird in der Flotation mit dem luftgesättigten und entspannten Klarwasserrücklauf vermischt, wobei die entstehenden feinen Luftblasen mit den Feststoffen nach oben strömen und so für einen voreingedickten Schlammteppich an der Behälteroberfläche sorgen. Das nahezu feststofffreie Abwasser fließt über Strömungsleitbleche dem Ablauf zu. Der Schlammteppich wird mittels eines Oberflächenräumsystems abgezogen und dem Schlammablauf der Flotation zugeführt. Der Flotatschlamm wird dem Nassschlammspeicher zugeführt.

Der zweite Abwasserstrom kommt von der Kondensation von Trocknungsbrüden, sowie von der Eindickung und Aufkonzentrierung von Molken (sog. Molkepermeate). Dieses Abwasser ist relativ arm an Feststoffen und CSB, weist aber einen verhältnismäßig hohen Stickstoffgehalt auf. Dieser Stickstoff, aber auch der enthaltene CSB wird über eine zweistraßige Membranbiologie behandelt, wobei für eine effektive Denitrifikation und wegen dem niedrigen CSB-Gehalt Restmolke zugeführt wird. Über zwei VRM 30/18 RF – Maschinen werden maximal 80 m³/h gereinigtes Abwasser abgezogen und einem kleinen Vorfluter zugeführt. Zur Reduzierung der Belagsbildung der UF-Membranen werden diese regelmäßig mit Permeat aus der zweiten Straße zurückgespült, von Zeit zu Zeit mit Zudosierung von Reinigungschemikalien.

Überschussschlamm wird aus der Biologie abgezogen und der maschinellen Schlammeindickung zugeführt. Hierzu wird der Schlamm mit Polymer versetzt, auf den S-Disc Scheibeneindicker geleitet, dort gravitär eingedickt und im Nassschlamm-speicher für eine regelmäßige Abholung zwischengespeichert.

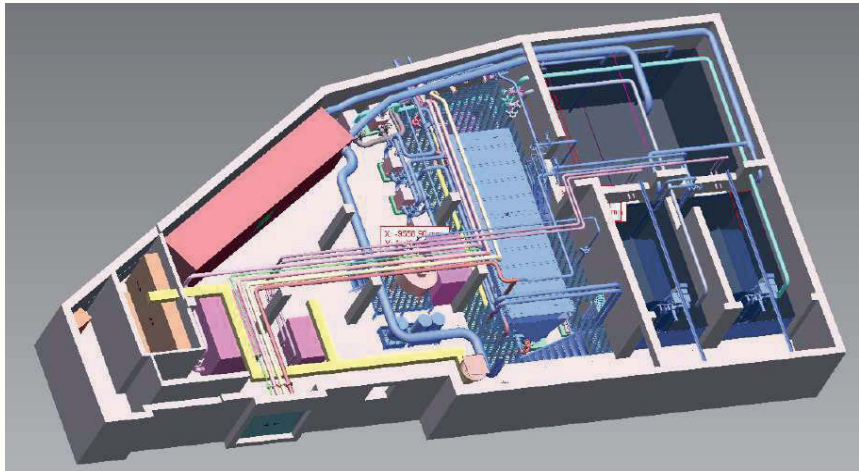


Bild 2: Übersichtszeichnung Abwasserreinigung Milchwerk Jäger

Aus Platzgründen ist die Gesamtanlage komplett unterirdisch ausgeführt und mittlerweile komplett verschlossen. Auf der Decke des Anlagenteils ist ein Mitarbeiterparkplatz errichtet worden. Die gesamte Abluft wird über einen Biofilter geführt um Geruchsbelästigung der direkt angrenzenden Anwohner auf ein Minimum zu begrenzen.

Das Milchwerk Jäger hat die gesamte Steuerungstechnik und das Prozessleitsystem selbständig nach eigenem Standard ausgeführt und automatisiert. Zur optimalen Regelung der Chemikaliengabe in der Druckentspannungsflotation wurde erstmalig eine trübungsabhängige Steuerung der Chemikaliendosierung installiert. Dadurch soll der Verbrauch an Chemikalien – im Gegensatz zu einer reinen Volumenregelung – bedarfsgerecht an die tatsächliche Zulaufsituation angepasst werden.

In der Biologie kommt eine kombinierte Ammonium-/Nitratsonde zum Einsatz, um die Nitrifikations- und Denitrifikationszeiten optimal zu steuern. Aufgrund der starken Schwankung der Zulaufzusammensetzung werden so die Phasen bedarfsgerecht geregelt.

Die gesamte Anlagentechnik wurde im Herbst 2017 in Betrieb gesetzt, derzeit erfolgen noch Optimierungen und Anpassung an die lokalen Gegebenheiten.



Bild 3: Druckentspannungsflotation Huber HDF S 20



Bild 4: Membranbiologie, eine Filtrationskammer mit Huber VRM 30/18 RF



Bild 5: Eindickung Flotat- und Überschussschlamm mit Huber S-Disc Scheibeneindicker

5. Bisherige Betriebsergebnisse

Bereits im Oktober 2017 wurde die HUBER Druckentspannungsflotation in Betrieb gesetzt und reinigt seitdem die Produktionsabwässer, bevor diese indirekt in das örtliche Kanalsystem eingeleitet werden. Die vom Laborpersonal des Milchwerks ausgewerteten Tagesmischproben haben die geforderte Reduktion des CSB-Werts um 50% überprüft und bestätigt.

Um eine unnötige Überdosierung von Fällmittel zu vermeiden, wurde erstmalig eine Fällmittelsteuerung, basierend auf einer Trübungs- und Leitfähigkeitsmessung installiert und über eine dreiwöchige Erstanpassung auf die Abwassercharakteristik einkalibriert. Dies ist notwendig, da die Abwässer aus verschiedenen Industrien immer unterschiedliche Färbungs-, Trübungs- und Leitfähigkeitsbedingungen aufweisen und daher immer eine installations- und anwendungsgerechte Kalibrierung erfolgen muss. Im Fall Milchwerk Jäger schwankt die CSB-Zulaufkonzentration zwischen 1.500 mg/l bis 8.000 mg/l. Speziell die hohen Werte wurden erstmalig durch diese Messungen deutlich und führen auch zu Anpassungen im Produktionsablauf. Durch die Fällmittelsteuerung wurden die typischen Verbrauchswerte bereits in der ersten Betriebsphase um ca. 10 % reduziert. Neben der Optimierung des Fällmittelverbrauchs erfolgen auch weitere Anpassungen an der Flotation. So wird z. B. das Räumintervall des Flotatschlammräumers erhöht, da der Flotatschlamm bereits in der Maschine auf fast 15 % TR eindickt, was für die weitere Förderung in den Flotatschlamm Speicher problematisch ist.

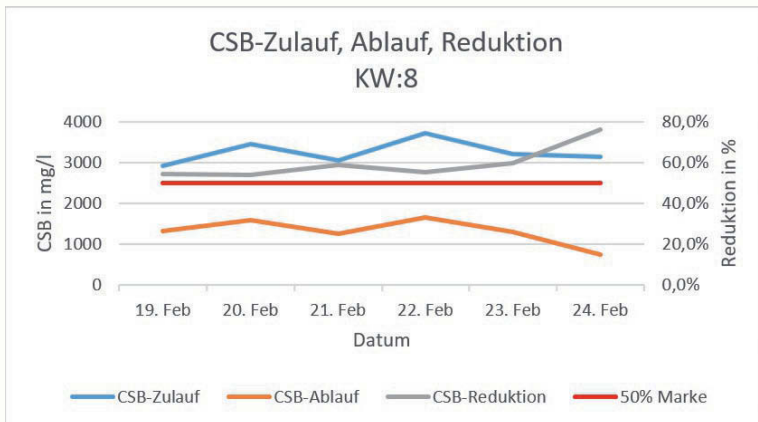


Bild 6: CSB-Zu- und Ablaufwerte Produktionsabwasser, exemplarisch in KW 08/18

Im November 2017 erfolgte die Inbetriebnahme der Membranbiologie zur Behandlung der Brüdenkondensate und Molkepermeate. Zur Steuerung der Nitrifikation wurde auch hier Wert auf hohe Automatisierung gelegt, u. a. kommt eine Ammonium-Nitrat-Sonde zur Steuerung der Nitrifikation und Denitrifikation zum Einsatz. Auch hier erfolgt derzeit die Optimierung und Anpassung der Betriebsweise auf die tatsächliche Abwassercharakteristik. In Bild 7 findet sich ein kleiner Auszug aus dem Prozessleitsystem.

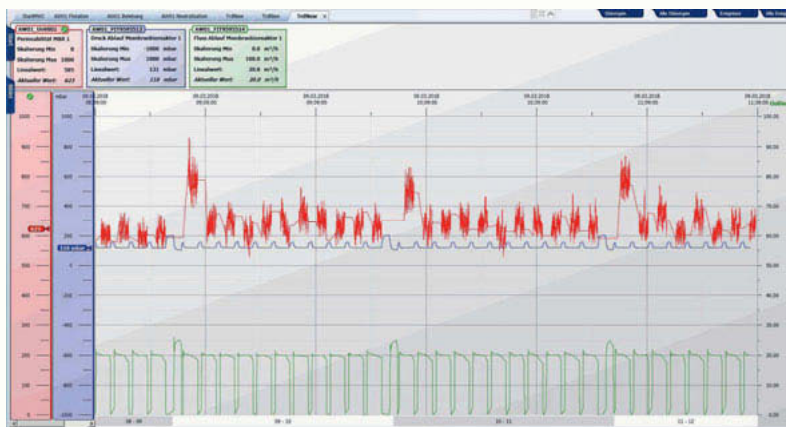


Bild 7: Auszug aus dem Prozessleitsystem, Visualisierung der Membranfiltration, rot: Permeabilitätsverlauf

Automatisierte, frachtabhängige Beschickung von SB- Reaktoren

Dipl.-Ing. **Stefan Nordbruch**, GELSENWASSER AG, Gelsenkirchen

Jedes Abwasser muss vor der Einleitung in einen Vorfluter nach dem Stand der Technik behandelt und gereinigt werden. Dabei wird zwischen kommunalem und industriellem Abwasser unterschieden. Während für die Reinigung von kommunalem Abwasser vorwiegend das Belebtschlammverfahren mit nachgeschaltetem Nachklärbecken eingesetzt wird, kommen für die Reinigung von Industrieabwasser spezielle Reinigungsverfahren wie z.B. das Sequencing Batch Reactor-Verfahren, kurz SBR- Verfahren zum Einsatz. Ohne Steuerungstechnik wäre der Betrieb einer SBR-Anlage nur mit großem Personalaufwand möglich. Die Steuerungstechnik ist deshalb Kern der SBR-Technologie. Konventionell werden SBR-Anlagen mit einer zeitbasierten Ablaufsteuerung, ohne die Berücksichtigung der tatsächlichen Zulaufmengen, betrieben. Nach unserer Erfahrung mit mehreren SBR-Anlagen im Nahrungsmittelbereich führen stark schwankende Abwassermengen und gleichzeitig variierende Belastungen zu Betriebsproblemen bzw. zu einer erheblichen Verschlechterung der Reinigungsleistung. Das neue Steuerungs- und Regelungskonzept soll die aktuelle biologische und hydraulische Leistungsfähigkeit der Reaktoren bewerten und die Zulaufmenge oder die Dauer der einzelnen Zyklusphasen entsprechend der aktuellen Belastungssituation im Zulauf anpassen. Als Hilfsmittel kommt ein rechnergestütztes dynamisches Simulationsprogramm zum Einsatz, mit dem die GELSENWASSER AG bereits mehrere Kläranlagen erfolgreich simuliert hat.

1. Randbedingungen

Die AWS-GmbH betreibt eine SBR-Anlage mit einer zeitbasierten Ablaufsteuerung und nahezu festem Austauschverhältnis in der Lebensmittelindustrie. Die Anlage wurde für 17.500 EW konzipiert und ausgelegt. Es gibt einen Misch- und Ausgleichsbehälter und drei SB-Reaktoren mit einem Fassungsvermögen von jeweils 1.200 m³. Der mittlere tägliche Zulauf beträgt ca. 600 m³ und setzt sich zu ca. 50 % aus dem Prozessabwasser eines Getränkeherstellers und zu ca. 50 % aus kommunalem Abwasser und Fäkalien zusammen. Im Mittel liegt die CSB-Konzentration bei ca. 3.500 mg/l, unterliegt jedoch erheblichen täglichen sowie auch saisonalen Schwankungen. Diese Abwasserzusammensetzung führt zu ausgeprägten CSB-Konzentrationsschwankungen und einem schwankenden Nährstoffverhältnis im Misch- und Ausgleichsbecken. Insbesondere beim Betrieb von mehreren SB-Reaktoren stößt die konventionelle Ablaufsteuerung an ihre Grenzen und erfordert eine manuelle Synchronisierung der Reaktoren durch das Betriebspersonal.

Analysen der einzelnen Anlagenzuläufe haben gezeigt, dass die Ursache für die Schwankungen beim Industrieeinleiter liegt. Produktionsbedingt gibt es einen Anstieg der CSB-Zulaufkraft in der Wochenmitte und demzufolge einen unausgewogenen Nährstoffbedarf im Wochenverlauf.

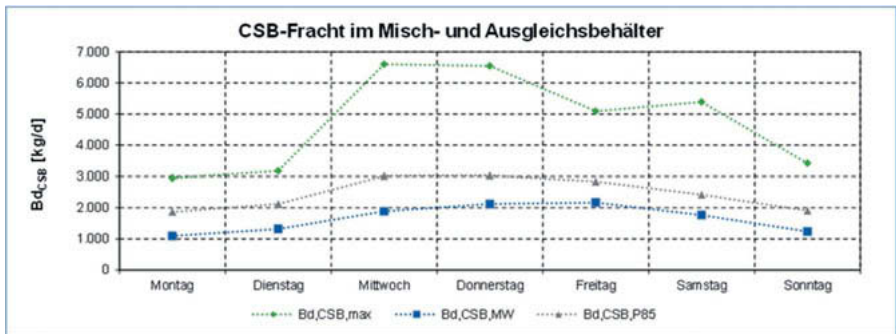


Bild 1: Wochenverlauf der CSB-Fracht im Misch- und Ausgleichsbehälter (01.01. – 31.12.2014)

Ein Versuch, die CSB-Konzentration über den spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) zu erfassen, war fehlgeschlagen. Die CSB-Konzentration im Misch- und Ausgleichsbehälter wird stattdessen nur einmal täglich mit Küvettentests bestimmt. Auf Basis dieser einen CSB-Analyse wird die zeitbasierte Ablaufsteuerung inkl. der Abwassermenge für die nächsten 24h festgelegt. Bei stark schwankenden CSB-Zulaufkräften kann sich diese Fahrweise innerhalb von nur wenigen Tagen negativ auf die Schlammigenschaften auswirken. Es bildet sich Blähschlamm, indem der Fadenorganismus Typ 021N dominiert. Es wurden regelmäßig Schlammindizes (ISV) von über 300 ml/g erreicht, wodurch der Belebtschlamm nicht mehr ausreichend sedimentierte. Die Leistungsfähigkeit einer SBR-Anlage steht und fällt mit der Sedimentationsfähigkeit des belebten Schlammes.

2. CSB-Konzentration im Misch- und Ausgleichsbehälter als Regelgröße

Für die Entwicklung des neuen Steuerungs- und Regelungskonzepts sind vor allem zwei Kriterien von entscheidender Bedeutung:

1. Die aktuelle CSB-Konzentration im Zulauf der Kläranlage bzw. im Misch- und Ausgleichsbecken muss zu jedem Zeitpunkt bekannt sein!
2. Der Modellabgleich, -Vergleich des Ergebnisses aus der Simulation mit den gemessenen Betriebsdaten- muss zu nahezu 100 % passen.

Die bis dahin vorliegenden Betriebsdaten waren nicht aussagekräftig genug. Daher wurde mittels eines 10-wöchigen, intensiven Messprogramms mithilfe konventioneller CSB-Messungen und der installierten Online-Messtechnik eine repräsentative Datengrundlage geschaffen.

Tabelle 1: Durchgeführte Messungen während der Messkampagne. SP=Stichprobe, ZMP=Zeitproportionale Mischprobe, VMP=Volumenproportionale Mischprobe, PF=Papierfiltriert, MF=Membranfiltriert, hom=homogenisiert

	Probenahmepunkt	Teilziel	Art	Entnahmeart	Parameter
Zulauf	IND _{ZU}	Korrelation zwischen	SP	Druckleitung	CSB _{hom}
	IND _{Brix}	Brix und CSB	Online	Leitrechner	Brix-Wert
	KA _{ZU}	Mittelwert (Richtwert)	SP	Druckleitung	CSB _{hom}
	FA _{ZU}	Mittelwert (Richtwert)	ZMP	Schöpfprobenahme	CSB _{hom}
	Zentrat	Mittelwert (Richtwert)	SP	Seitenhahn	CSB _{hom} , CSB _{PF} , TNb _{PF} , NH ₄ -N, PO ₄ -P, AFS
MAB	MAB _{BE}	Konzentrationsverlauf über den Tag	SP	Zirkulation/ Druckleitung	CSB _{hom} , TNb _{PF} , AS
	MAB _{AD}	Zulauf für Zyklus	ZMP	Automatischer Probenehmer	CSB _{hom} , TNb _{PF} , AFS, AS, CSB _{PF} , TNb _{PF} , NH ₄ -N, P- Gesamt _{PF} S ²
Zyklus	SBR 2 _{Zyklus}	Verlauf während des Zyklus	SP	Zirkulation/ Druckleitung	TS, VSV, CSB _{PF} , CSB _{MF} , TNb _{MF} , NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P
Ablauf	Ablauf _{KA}	Endgültiger Abbaupunkt	VMP	Automatischer Probenehmer	CSB _{hom} , CSB _{MF} , TNb _{MF} , NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P, P- Gesamt, AFS

Ein besonderes Augenmerk lag bei der CSB-Bestimmung im Zulauf des Industrie-einleiters, da das Abwasser überwiegend aus leicht abbaubaren Zuckerverbindungen besteht und es in solch einem Fall keine bewertbare Korrelation zwischen CSB und SAK- bzw. optischen Multiparametersonden gibt. Dagegen war aber bekannt, dass es eine sehr gute Korrelation zwischen einer Brix-Messung und der CSB-Konzentration in zuckerhaltigem – aber feststoffarmen – Abwasser gibt.

Statt im Misch- und Ausgleichsbehälter, wurde in die Zulaufleitung des Industrieeinleiters eine Brix-Sonde installiert. Weil der Anteil des Industrieabwassers lediglich bei 50 % liegt, ist die korrelierte CSB-Konzentration des Industrieeinleiters zur Bestimmung der täglichen CSB-Fracht im Misch- und Ausgleichsbehälter nicht aussagekräftig genug. Daher wurde zur Bestimmung der täglichen CSB-Fracht noch ein zusätzlicher Rechenschritt anhand der spezifischen Kenndaten der anderen Abwasserströme eingeführt.

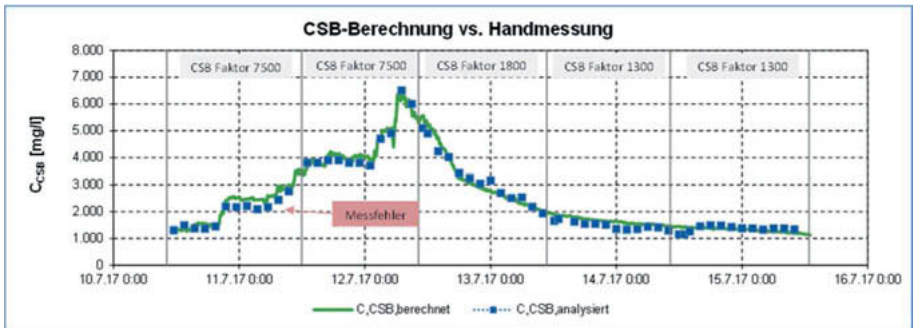


Bild 2: Verlauf der CSB-Konzentration im Misch- und Ausgleichsbehälter innerhalb von fünf Tagen

Bild 2 zeigt den Verlauf der CSB-Konzentration im Misch- und Ausgleichsbecken innerhalb von fünf Tagen. Deutlich ist die gute Übereinstimmung zwischen der berechneten (Grün) und der gemessenen (Blau) CSB-Konzentration zu sehen. Dieses Ergebnis ist der Ausgangspunkt für die Einführung einer automatischen Steuerung der biologischen Reinigungsprozesse in Abhängigkeit der CSB-Zulauffracht.

3. Simulation ermöglicht die Auswertung von Abbaukurven und Ablaufwerten

Mit der Unterstützung eines rechnergestützten dynamischen Simulationsprogramms (SIMBA#), konnten mit dem von der GELSENWASSER AG, der hanseWasser Bremen GmbH sowie der

Stadtentwässerung Dresden GmbH entwickelten Softwaretool ZAK^{EN} (Zeiteffiziente Analyse von Kläranlagen mit integrierter Energieanalyse, www.zak-en.de), sehr gute dynamische Langzeitsimulationen auf Basis vorhandener Betriebsdaten für Kläranlagen erzielt werden. Das eingesetzte ASM3bioP Modell benötigt für die Simulation eine Fraktionierung des CSB's in Anlehnung an das A131. Die Fraktionen des Zulauf-CSB's können grob in einen abbaubaren und einen inerten Teil unterteilt werden. Bei kommunalen Zuflüssen kommt noch die Fraktion der Biomasse hinzu. Typischerweise wird der biologisch abbaubare CSB als partikuläre und gelöste Fraktion angegeben. Dabei gilt die partikuläre Fraktion (X_S) als langsam und die gelöste Fraktion (S_S) als leicht biologisch abbaubar. Komplexere Abwässer können allerdings eine weitere Differenzierung der langsam abbaubaren Fraktion erfordern. Aufbauend auf dieser Erfahrung, wurde für die verschiedenen Zulaufcharakteristika die CSB-Fraktionierung um den Parameter S_K ergänzt und eine automatisierte Kalibrierung der CSB-Fraktionen entwickelt.

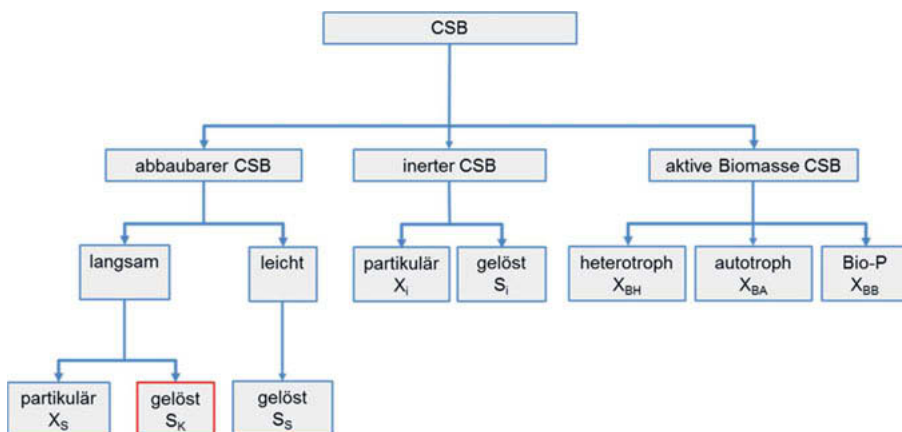


Bild 3: Erweiterte CSB Fraktionierung

Es konnte ein konstanter Parametersatz mit realistischen Wertebereichen für die CSB-Fraktionierung für jeden Zulauf über den gesamten Simulationszeitraum festgelegt werden.

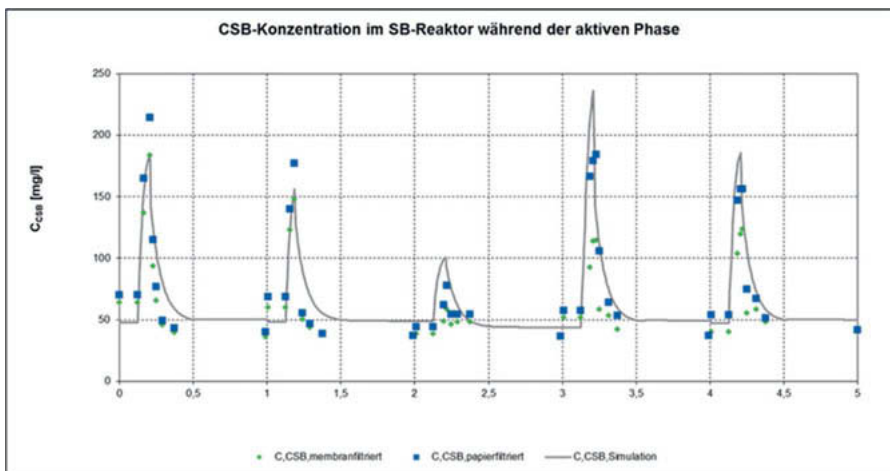


Bild 4: Vergleich des per Simulation erstellten Modells mit den tatsächlichen CSB-Werten

Bild 4 zeigt den Modellabgleich für fünf aufeinander folgende Zyklen und den zugehörigen CSB-Abbau im SBR während der belüfteten Phase. Die simulierten Werte für den CSB-Abbau korrelieren sehr gut mit den dazugehörigen Analysewerten aus der Messkampagne.

Mit dem Simulationsmodell ist es möglich, Abbaukurven und Ablaufwerte verschiedener Beschickungsstrategien abzubilden und daraus Schaltpunkte für eine auf die Belastungssituation angepasste Regelungsstrategie zu entwickeln. Dafür stehen im Simulationsmodell unterschiedliche Beschickungsstrategien zur Auswahl, z.B. Substratkonzentration, Schlammbelastung, Austauschverhältnis, relative Füllgeschwindigkeit. So können bei gleicher Ausgangssituation unterschiedliche Beschickungsstrategien miteinander verglichen und bewertet werden. Neben einer Anpassung der Nährstoffverhältnisse, berücksichtigt das Simulationsmodell die Ganglinie des Wasserstands und den Schlamm Spiegel im SB-Reaktor nach dem DWA Merkblatt 210.

4. Verbesserte Schlammigenschaften

Die bisher erzielten Erkenntnisse fließen fortlaufend in den täglichen Betrieb ein und zeigen, dass das Steuerungs- und Regelungskonzept die hydraulische und die biologische Leistungsfähigkeit berücksichtigen muss, um gute Schlammigenschaften zu erhalten. Durch das konsequente Ein-

beziehen der biologischen Leistungsfähigkeit der SB-Reaktoren konnte die Bildung von Fadenbakterien deutlich verringert werden. Der Schlammvolumenindex liegt seit Abschluss der Messkampagne im September 2017 ständig bei ca. 100 ml/g.



Bild 5: Schlammvolumenindex SBR2

5. Ausblick

Aktuell werden Schaltpunkte für das neue Steuerungs- und Regelungskonzept erarbeitet. Dabei wird die aktuelle biologische und hydraulische Leistungsfähigkeit der SBR-Anlage inkl. des Misch- und Ausgleichsbehälters vor jedem Zyklus bewertet, um die Zulaufmenge oder die Dauer der einzelnen Zyklusphasen entsprechend der aktuellen Belastungssituation im Zulauf anzupassen.

Die vollständige Implementierung der neuen Regelungsstrategie für die automatische Steuerung der biologischen Reinigungsprozesse in Abhängigkeit der Zulaufkraft soll bis Dezember 2018 abgeschlossen sein. Ziel ist es, die entwickelten Ansätze ebenfalls auf SBR-Anlagen mit ähnlicher Zufluss-Charakteristik zu übertragen.

6. Literatur

7.

- [1] DWA Regelwerk, Merkblatt DWA-M 210, Belebungsanlagen mit Aufstaubetrieb (SBR), (Juli 2009)
- [2] DWA Regelwerk, Arbeitsblatt DWA-A 131, Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen, (Juni 2016)

Optimierung industrieller Kläranlagen

Die Relevanz der organischen Parameter CSB und TOC für die Optimierung

Sebastian Häck, M.Sc., Hach Lange GmbH, Düsseldorf

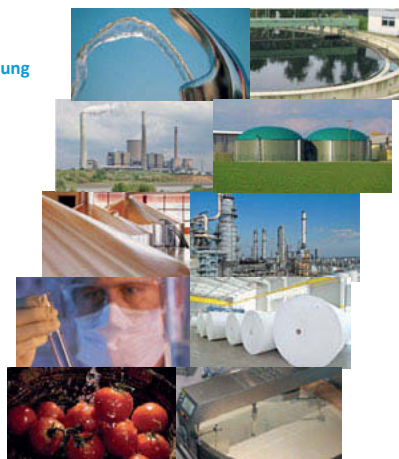
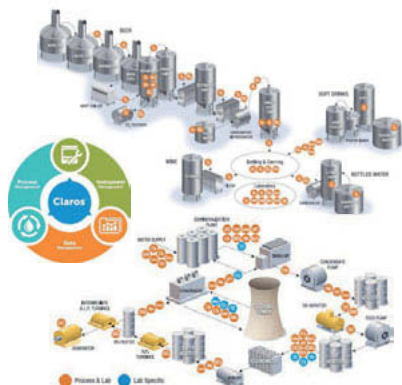
AGENDA

1. Industrielle Abwasserströme und organische Belastung
2. Anforderungen an moderne Analysenmesstechnik in der Abwasserreinigung
3. Optimierung von Produktionsprozessen
4. Optimierung von Abwasserreinigungsprozessen
5. Weitere Möglichkeiten der Optimierung

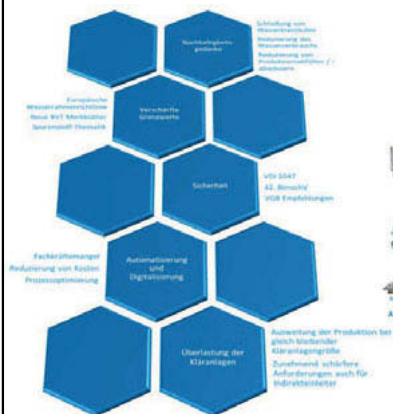
INDUSTRIELLE ABWASSERSTRÖME UND ORGANISCHE BELASTUNG

HACH – GLOBALER MARKTFÜHRER IN DER WASSERANALYTIK

Unser Ziel:
Von der einzelnen Messaufgabe hin zur Überwachung
und Optimierung ganzer Wasserkreisläufe

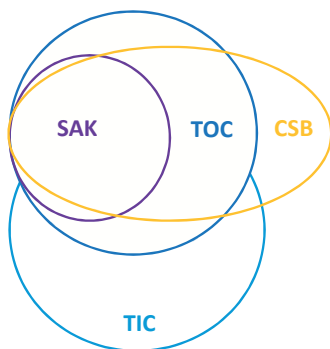


DIE ÜBERWACHUNG VON ORGANISCHEN VERUNREINIGUNGEN IM FOKUS



Typische industrielle Wasserkreisläufe mit möglicher organischer Kontamination

GÄNGIGE PARAMETER IM ZUSAMMENHANG MIT DER ÜBERWACHUNG VON ORGANIK



Weitere Parameter:
BSB5, Öl in Wasser, Flüchtige Organik (VOC),
org. Säuren (FOS/TAC), ..

TOC

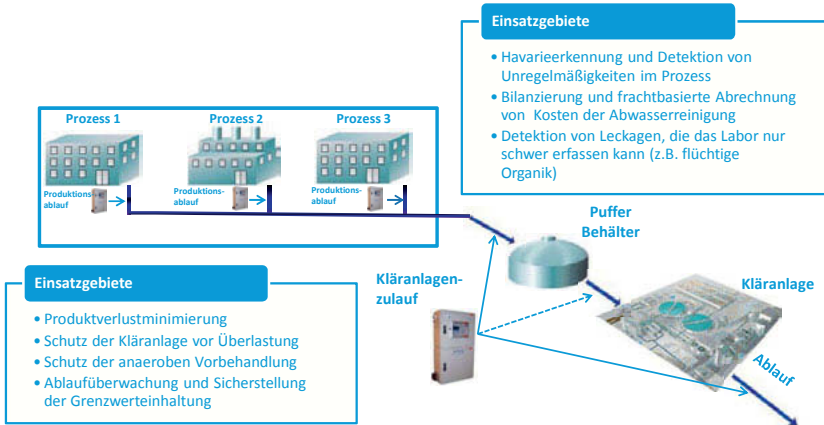
Alle organischen Kohlenwasserstoffe:
Zucker, Huminsäuren, Lignin, Aromaten, org. Partikel, ..
Einsatzzwecke: Online-Überwachung, Prozessoptimierung, ..

Alle anorganischen Kohlenwasserstoffe:
Karbonate, ..
Einsatzzwecke: Online-Überwachung, Prozessoptimierung, ..

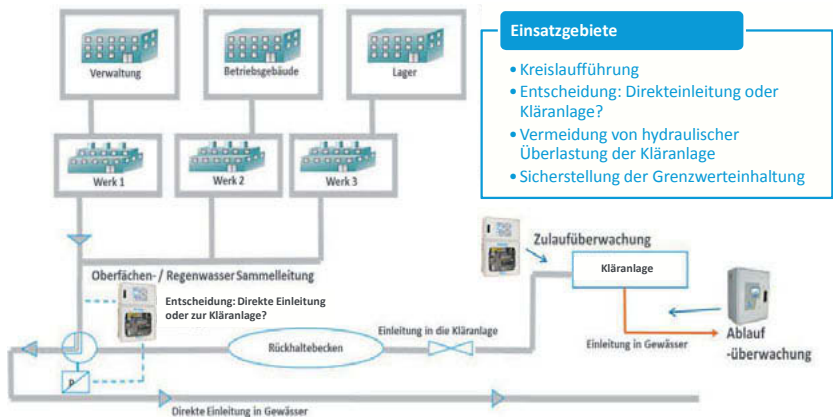
UV Absorption / SAK

Gelöste Aromaten und Moleküle mit Doppelbindungen:
Huminsäuren, Aromaten, ..
Nicht erfasst: Zucker, org. Partikel, ..
Einsatzzwecke: Leckage- / Havarie-Früherkennung, ..

ÜBERWACHUNG DES PRODUKTIONSABWASSERS



OBERFLÄCHEN- / REGENWASSER-ÜBERWACHUNG



KÜHLWASSERÜBERWACHUNG

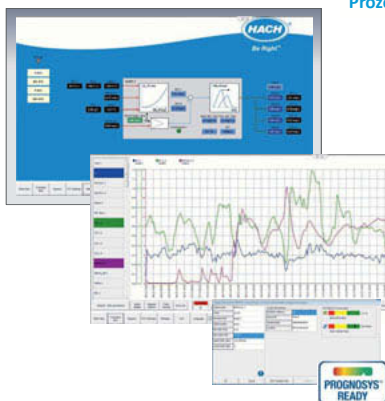


Einsatzgebiete

- Überwachung der Rohwasserqualität
- Detektion von Verunreinigungen und Produktverlusten
- Vermeidung von Kontamination im Kühlturm
- Vermeidung von Scaling und Fouling
- Vermeidung von Emissionen (z.B. flüchtige Organik)
- Kreislaufführung des Kühlwassers
- Sicherstellung der Grenzwerteinhaltung

PROZESSOPTIMIERUNG IN DER ABWASSERREINIGUNG

Nutzung der Möglichkeiten der Online-Messtechnik, um Prozesse effizient zu steuern!



Ziele der Prozessoptimierung

- Verbesserte Einhaltung von Grenzwerten
- Verbesserte Prozessstabilität
- Betriebssicherheit und Sicherheit vor Produktionsausfällen
- Einsparung an Betriebsmitteln wie Fällmittel, Flockungsmitteln
- Einsparung von Energie
- Einsparung von Kosten für die Klärschlamm Entsorgung
- ..



ANFORDERUNGEN AN MODERNE ANALYSENMESSTECHNIK IN DER ABWASSERREINIGUNG

ANFORDERUNGEN AN ANALYSEMESSTECHNIK IN DER ABWASSERREINIGUNG



Geringer Wartungsaufwand – Funktioniert die Messung auch unter schwierigen Bedingungen zuverlässig? Oder ist der Aufwand am Ende größer als der Nutzen?



Messwertverfügbarkeit – Kann ich darauf vertrauen, dass die Messung im Havariefall verfügbar ist ?



Richtigkeit der Messung – Kann ich darauf vertrauen, dass z.B. der Störfall richtig detektiert wird?



Repräsentativität der Probe – Ist die Probe tatsächlich in Menge und Zusammensetzung repräsentativ oder werden z.B. Partikel herausgefiltert?

AUSWAHL DER RICHTIGEN TECHNOLOGIE IM ABWASSER

SAK



Grobe Trenderkennung/
Frühwarnung ausreichend
oder genauer Messwert
erforderlich?

Chemikalien	TOC	254nm
Formic Acid	1000	0
1,10 Phenanthroline	1000	4300
KHP	1000	1000
Glucose	1000	0
Phenol	1000	163
Glycerol	1000	0
Humic Acid	1000	2170

Zweistufige
Oxidation

TOC

~~UV
Persulfat
Aufschluss~~

~~Hochtemperatur
Aufschluss~~

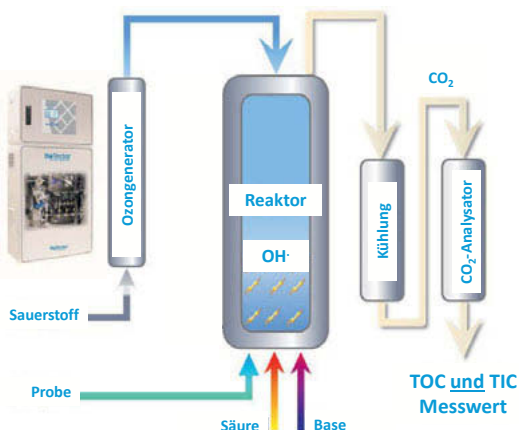
CSB



Labornachweis (z.B. 2h
Mischprobe) ausreichend?

Oder Automatisierung und
hohe Messfrequenz
erforderlich?

ZWEISTUFIGE OXIDATION (TSAO) MIT BIOTECTOR



Technische Merkmale:

- Sehr starke Oxidation
- Automatische Reinigung von Reaktor und Probenleitungen
- 10-12 ml analysiertes Probenvolumen
- Große 3,2 mm Probenschläuche
- Hohe Partikelgängigkeit
- Robust gegenüber Verschmutzungen wie Öle, Fette und Fasern
- Salzgehalte bis 30%

WICHTIGSTE UNTERSCHIEDUNGSMERKMALE ZU BISHERIGEN TECHNOLOGIEN

Geringer Betriebs- und Wartungsaufwand

Serviceintervall alle 6 Monate, zwischen den Serviceeinsätzen
keine Kalibrierung oder Reinigung erforderlich

Hohe Messwertverfügbarkeit

99.86% zert. Verfügbarkeit gem. M-Cert.

Automatische Reinigung

Keine Beeinträchtigung durch Salze, Kalzium, Fette, Schmierstoffe, Öle, Partikel, Schwefelverbindungen, pH-Schwankungen (~0 -14), etc

Keine Vorfiltration

Vollständige, repräsentative Probe (bis zu ~10-12 ml) incl. 2 mm Partikel!



NUR EINE AUSWAHL UNSERER INTERNATIONALEN KUNDEN DIE BEREITS AUF BIOTECTOR VERTRAUEN ..



Mehr als 2.000 installierte Biotectoren in den letzten Jahren, viele der Anwendungen waren mit konventionellen Technologien bisher nicht wirtschaftlich!

OPTIMIERUNG VON PRODUKTIONSPROZESSEN

BEISPIEL: PRODUKTVERLUSTE IN MOLKEREIEN

Produkt	Typische Verluste
Milchpulver	0.7 % – 1.25 %
Käseherstellung	1.0 % – 1.5 %
Flüssige Milch Abfüllung	1.25 % – 3.5 %
Kultur-Produkte	2.0 % – 5.0 %
Eis	3.0 % – 8.0 %

Größere Batch Laufzeit



Kleinere Batch Laufzeit

Hauptursachen

- Milch Entladevorgang
- Undichte oder fehlerhafte Ventile und Dichtungen
- Defekte Leitungen
- Defekte Füllstandsmessung
- Betriebsfehler
- Verzögerung bei der Behebung eines Problems
- Unregelmäßige Wartung
- CIP Prozess



TOC (mgC/l)	Milk by Volume (%) in WW*	Equivalent to Full Fat Litres of Milk Lost per Hour per M ³							
		700	3500	7000	14000	21000	28000	35000	
42000	70%	700	3500	7000	14000	21000	28000	35000	
39000	65%	650	3250	6500	13000	19500	26000	32500	
36000	60%	600	3000	6000	12000	18000	24000	30000	
33000	55%	550	2750	5500	11000	16500	22000	27500	
30000	50%	500	2500	5000	10000	15000	20000	25000	
27000	45%	450	2250	4500	9000	13500	18000	22500	
24000	40%	400	2000	4000	8000	12000	16000	20000	
21000	35%	350	1750	3500	7000	10500	14000	17500	
18000	30%	300	1500	3000	6000	9000	12000	15000	
15000	25%	250	1250	2500	5000	7500	10000	12500	
12000	20%	200	1000	2000	4000	6000	8000	10000	
9000	15%	150	750	1500	3000	4500	6000	7500	
6000	10%	100	500	1000	2000	3000	4000	5000	
3000	5%	50	250	500	1000	1500	2000	2500	
2400	4%	40	200	400	800	1200	1600	2000	
1800	3%	30	150	300	600	900	1200	1500	
1200	2%	20	100	200	400	600	800	1000	
600	1%	10	50	100	200	300	400	500	
Flow (l/h)		1,000	5,000	10,000	20,000	30,000	40,000	50,000	
Flow (M3/h)		1	5	10	20	30	40	50	

BIOTECTOR LPI™ LOST PRODUCT INDEX

*Beispiel:
Bei einem Messwert von
9000 mgC/L im
Produktionsabwasser der
Molkerei und bei einem
Durchfluss von 20,000L/h
entspricht das 3.000 Liter
verlorene Milch pro Stunde.*

OPTIMIERUNG FÄNGT BEREITS VOR DER ABWASSERBEHANDLUNG AN ..



PRAXISBEISPIEL MOLKEREI KILKENNY

Molkerei Kilkenny, Irland

- Zusammenschluss zweier Molkereistandorte
- Die gesamte Produktion konzentriert sich auf einen Standort
- Budget für die Produktionserweiterung genehmigt, aber nicht für Kläranlage
- Probleme mit Gerüchen, hohe Verluste in einigen Bereichen
- Trübung & Leitfähigkeit können keine klare Korrelation zur realen organischen Belastung geben
- Andere TOC Analysatoren konnten den Eigenschaften von Milch nicht standhalten (Fett, Eiweiß, usw....)

Lösung

- 10 HACH BioTector TOC Analysatoren seit 1997 installiert
- 99.86% Verfügbarkeit
- Management vertraut nun den TOC-Messungen
- Kunde berichtet von Produktverlustverminderung von **bis zu 40%**
- Geruchsprobleme gelöst
- **Amortisation in weniger als 3 Monate**



PRAXISBEISPIEL MOLKEREI KILKENNY

BEST-PRACTICE-ANSATZ FÜR MILCHFABRIKEN

TOC-Messung als ein Tool zur Reduzierung von Verlust in einer milchverarbeitenden Anlage:
Verlorenes Produkt, Energie- und Wasserverbrauch, Aufbereitungskosten

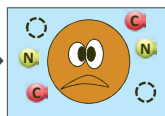
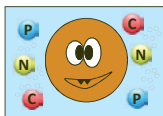


OPTIMIERUNG VON ABWASSERREINIGUNGSPROZESSEN

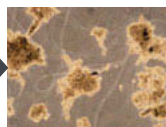
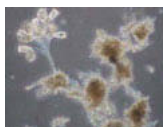
DAS NÄHRSTOFFVERHÄLTNIS IN DER ABWASSERREINIGUNG

Für ein gutes Bakterienwachstum und eine gute Abbauleistung wird ein ausgewogenes Nährstoffverhältnis benötigt: $BSB_5:N:P$ etwa 100:5:1 bis 100:10:1

Was passiert wenn das Verhältnis nicht passt?

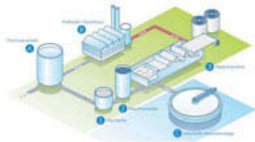


1. Das Wachstum der Mikroorganismen wird gehemmt, die Abbauleistung sinkt



2. Fadenförmige Bakterien sind u.U. im Wachstum begünstigt, haben aber sehr negative Auswirkungen auf den Reinigungs- / Sedimentationsprozess

DAS NÄHRSTOFFVERHÄLTNIS IN DER ABWASSERBEHANDLUNG



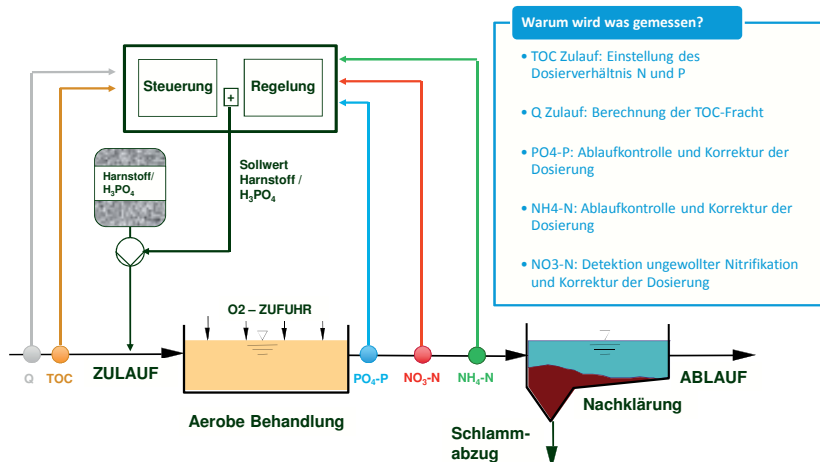
Abwasser enthält z.B. in der Papierindustrie oft nahezu kein Stickstoff und Phosphat.

Beide Stoffe müssen dann im Zulauf zur Kläranlage zudosiert werden.

Ziele einer Dosierregelung

- Einsparung der Dosiermenge
- Verhinderung von Ablaufwert-Überschreitungen durch Überdosierung
- Risikominimierung bzgl. Fadenbakterien: Umkippen des Prozess und Schlammabtrieb
- Vermeidung ungewollter Nitrifikation durch N-Überdosierung (energieintensiv!)

BEISPIEL FÜR EINE DOSIERREGELUNG MIT DOS-RTC



PRAXISBEISPIEL: SOCIÉTÉ DES EAUX DE VOLVIC (DANONE)

Société des Eaux de Volvic (SEV)

- Mineralwasserabfüllung, 25 % Fruchtsaft-Anteil
- Produktionsmenge 1,700,000,000 l/a

Optimierungsziele

- Effiziente, TOC-frachtbasierte Steuerung des Pufferbehälters
- Automatisierung der Nährstoffdosierung
- Betriebssicherheit und sichere Einhaltung der Grenzwerte

Lösung

- Frachtbasierte Nährstoffdosierung
- 39%-ige Reduzierung der Dosiermengen
 - 48%-ige Reduzierung der eingeleiteten Stickstofffrachten
 - Sichere Einhaltung der Grenzwerte

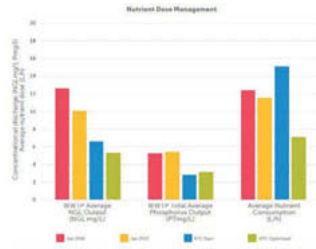


Figure 1: Development of the regulation of nutrient injections

WEITERE MÖGLICHKEITEN DER OPTIMIERUNG

REAL TIME CONTROL MIT RTC – AKTUELLE MODULLÖSUNGEN

Typ	RTC	Applikation	Compliance	Einsparung an	Verbesserung von
Nährstoffelimination	P	Chemische P-Elimination	P_{tot}	- Fällmittel - Schlammfestsorgung	- Absetzbarkeit - Sulfid-Hemmung in der Fäulung
	N	Nitrifikation (Plug Flow)	NH_4-N	- Energie	- Nitrifikation / Denitrifikation
	DN	Denitrifikation (IRC / Ext. C)	N_{tot}	- Energie - Externe C-Quelle	- Nitrifikation / Denitrifikation - Reduzierte Deni in der Nachklärung
	SZ	Vario-Zonen	N_{tot}	- Energie	
	N/DN	Intermittierende Deni	N_{tot} NH_4-N	- Energie	
	OXD	Simultane Deni		- Energie	
Schlamm-behandlung	DO	Belüftung	NH_4-N	- Energie	- Reinigungsleistung
	SRT	Schlammalter	NH_4-N	- Energie	- Prozessstabilität
	ST	Schlammverdickung		- Polymer - Gasabscheide	- Wartungsaufwand
Industrie-spezifisch	SD	Schlammwässerung		- Polymer - Schlammfestsorgung	
	DOS	Nährstoffdosierung	N_{tot} , P_{tot} , NH_4	- Harnstoff - Phosphorsäure	- Biomassewachstum - Reinigungsleistung
	DAF	Flotation	CSB / TOC	- Koagulant, Polymer	- Wartungsaufwand

PROZESSSTEUERUNG MIT N-RTC: WWTP SOUTHAMPTON

WWTP Southampton (UK)

- Größe: 250.000 EW
- Verfahren: 8 Straßen, Bardenpho 4 stufig
- Zufluss: 60.000 m³/d
- Fracht: BSB: 13.700 kg/d;
NH4-N: 2165kg/d

Testbetrieb

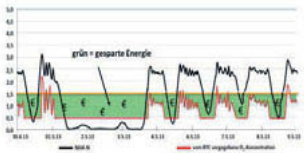
- Straße 1 bis Straße 4: konventionelle Regelung feste O2 Profile
- Straße 5 bis Straße 8: N-RTC, variable O2-Sollwerte

Lösung

Erreichte Ziele: **Sichere Einhaltung Ablaufwerte**
Einsparung Belüftungsenergie
Einsparung Methanol



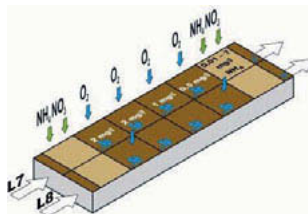
WWTP Southampton, UK



PROZESSSTEUERUNG MIT N-RTC: WWTP SOUTHAMPTON

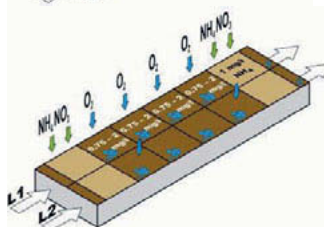
Konventionelle Regelung

- feste O₂-Sollwerte
- schwankende NH₄-N Ablaufkonzentration



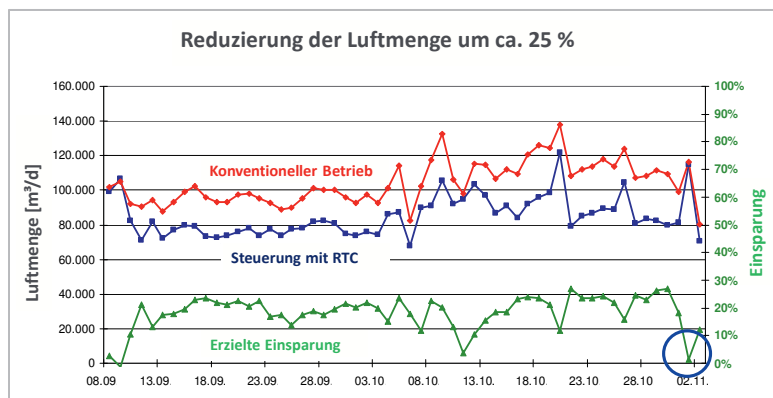
N-RTC

- Variable O₂-Sollwerte (basierend auf aktueller Zulaufkonzentration)
- stabile NH₄-N Ablaufwerte

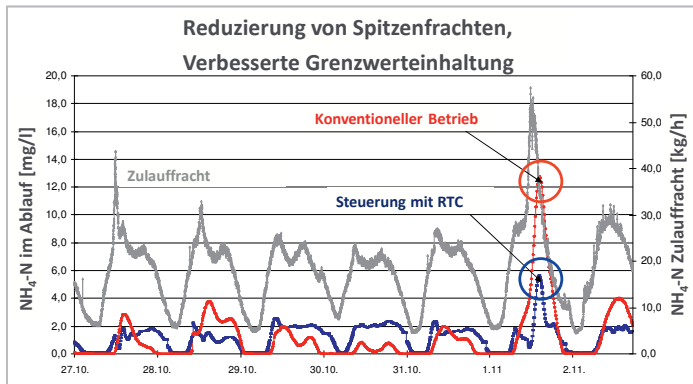


PROZESSSTEUERUNG MIT N-RTC: WWTP SOUTHAMPTON

Reduzierung der Luftmenge um ca. 25 %



PROZESSSTEUERUNG MIT N-RTC: WWTP SOUTHAMPTON



NUTZEN SIE UNSERE ERFAHRUNG AUF DEM GEBIET DER PROZESSOPTIMIERUNG!



Mit über **1.500 Installationen** bei über **850 Kunden** in Europa haben wir uns in den letzten Jahren auch international zu einem der führenden Anbieter im Gebiet der Prozessoptimierung entwickelt.

Unsere Ingenieure beraten Sie gerne bei der Ermittlung und Nutzung von offenen Potentialen auf Ihrer Kläranlage.

H₂S und POC/VOC als Kombinationsmessung mit TOC

Wasseranalytik in der Abwasserüberwachung

Martin Glittenberg, LAR Process Analysers AG, Berlin

Einleitung

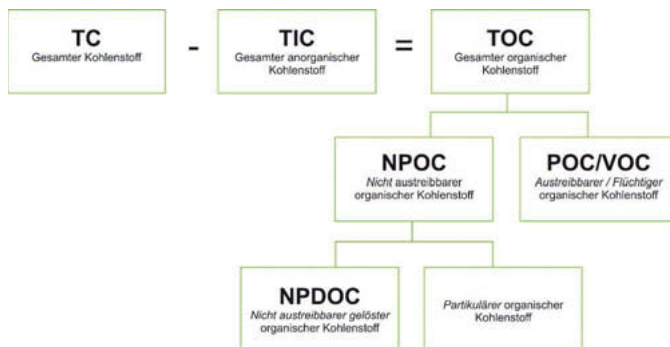
Der TOC-Gehalt (TOC = engl. „Total Organic Carbon“, dt.: „gesamter organischer Kohlenstoff“) des Wassers spiegelt als Summenparameter die organische Belastung von Abwasser wider. TOC-Analytik kommt u.a. in der kommunalen und industriellen Abwasserüberwachung zum Einsatz und ist aufgrund der vergleichbar leichten Automatisierbarkeit in der Online-Analytik weit verbreitet.

Die analytische Aufgabe der TOC-Bestimmung besteht in der kompletten Erfassung des gesamten organischen Kohlenstoffs einer wässrigen Probe, d. h. der gelöste organische Kohlenstoff (DOC = „dissolved organic carbon“, dt.: „gelöster organischer Kohlenstoff“) soll ebenso bestimmt werden, wie der organische Kohlenstoff, der in Partikeln und Fasern gebunden ist. Daneben soll bei der Messung auch zwischen dem gesamten in Wasser gelösten (DOC) und dem Anteil des leicht austreibbaren/flüchtigen organischen Kohlenstoffs (POC/VOC) unterschieden werden. Abbildung 1 verdeutlicht die Relationen der einzelnen Parameter der TOC-Analytik.

POC = „Purgable organic carbon“; NPOC = „non purgable organic carbon“; VOC = „volatile organic carbon“.

DOC = NPDOC+POC

Abb. 1: Relation einzelner Parameter der TOC-Analytik



Industrielles Abwasser gilt in der Regel als „hochbelastet“. Bei der Untersuchung von Wässern wird der Begriff „hochbelastet“ analytisch als die Kontamination des Wassers mit Inhaltsstoffen in hohen Konzentrationen verstanden. Dabei kann es sich um unterschiedliche gelöste oder emulgierte

kohlenstoffhaltige (organische) wie auch anorganische Stoffe (z.B. Salze) oder suspendierte Partikel handeln.

In der kommunalen Abwasserbehandlung haben sich in den letzten Jahren bedeutende Veränderungen ergeben: Durch weitreichende wassersparende Maßnahmen wurde der Verbrauch von Trink- und Brauchwasser im privaten wie industriellen Sektor deutlich reduziert. Diese aus Umwelt- und Nachhaltigkeitsaspekten zu begrüßende Entwicklung bringt jedoch auch neue Herausforderungen mit sich.

Kläranlagen und Kanalnetze werden bei ihrer Planung für eine Nutzungsdauer von 50 bis 100 Jahre ausgelegt. Der überwiegende Teil der heutigen Anlagen ist geplant und gebaut worden, bevor die weitreichenden wassersparenden Massnahmen in Haushalt und Industrie realisiert wurden. Kanäle und Kläranlagen wurden vor allem für deutlich höhere hydraulische Wasserfrachten ausgelegt. Die zu transportierende Schmutzfracht ist hingegen verhältnismäßig gleich geblieben. Dadurch ergibt sich in Summe eine höhere Schadstoffkonzentration und eine geringere Fließgeschwindigkeit der Abwässer im Kanalnetz.

Kanalisations- und Rohrsysteme werden daher heutzutage von vergleichsweise „hochbelasteten“ Abwässern chemisch und mikrobiologisch stark beansprucht. Praktische Beispiele zeigen, dass die Nutzungsdauer etwa durch biogene Schwefelsäurekorrosion (s.u.) unter 10 Jahre liegen kann. Die resultierenden Kosten durch vorgezogene Sanierungs- und Investitionsmaßnahmen im Kanalnetz sind enorm. Entsprechend der resultierenden Einleitqualität müssen die Steuerprozesse der Abwasserreinigungsanlagen den Eingangsfrachten angepasst werden, um die Abbauleistung gewährleisten zu können. So treten einige bislang weniger berücksichtigte bzw. nur in bestimmten Anwendungsgebieten relevante Parameter verstärkt in den Fokus der Betreiber.

Die Parameter POC, VOC und H₂S

Die WHO definiert VOC („volatile organic carbon“) als organische Substanzen mit Siedepunkten zwischen 60 und 250 °C. VOC umfassen organische (kohlenstoffhaltige) Substanzen wie Alkane, Alkene, Aromaten, Terpene, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone uvm. Bei Raumtemperatur weisen diese Chemikalien einen hohen Dampfdruck auf und sind daher flüchtig. Sie können in die Atemluft gelangen und Gesundheitsschäden verursachen. In Raffinerien und petrochemischen Anlagen sowie in allen Produktionsanlagen, die Lösungsmittel verwenden, steigt der Bedarf, VOC in wässrigen Medien oder der Atmosphäre schnell und zuverlässig zu bestimmen. POC („purgeable organic carbon“) umfasst per Definition wasserlösliche Verbindungen, die unter „definierten Bedingungen“ aus einer wässrigen Probe in die Gasphase überführt werden können. Sie lassen sich also austreiben. Ein Teil dieser Verbindungen sind gelöste VOC. VOC und POC sind genaugenommen nicht derselbe Parameter: während der Begriff POC aus der Wasseranalytik stammt, leitet sich der VOC-Begriff aus der Gasanalytik ab.

POC/VOC können in ausreichend hohen Konzentrationen im geschlossenen Kanalnetz explosive Gasgemische bilden, was eine große Gefahr für Mensch und Technik darstellt. Allerdings erfordert die

Bestimmung von VOC in der Gasphase sowie des in Wasser gelösten POC bisher zeit- und arbeitsintensive Labor-Messverfahren mit entsprechendem Probentransport und Probenvorbehandlung mit der einschlägig bekannten Probenahme-problematik.

Ein Parameter, der zunehmend stärker in den Fokus von Betreibern von Kanalnetzen und Abwasserreinigungsanlagen gerät, ist der H_2S -Gehalt. H_2S (Schwefelwasserstoff) ist ein nach faulen Eiern riechendes, sehr giftiges, farbloses Gas, dessen Geruch noch in einer Verdünnung von $<0,1$ ppm vom Menschen wahrnehmbar ist. In der Umwelt kommt Schwefelwasserstoff z.B. natürlich in Mineralquellen, Brunnen, Gewässern und Abwässern vor. Es entsteht neben geologischen Prozessen durch anaerobe mikrobiologische Abbauvorgänge von schwefelhaltigen Verbindungen und ist in der Abwassertechnik unerwünscht. Neben seiner Giftigkeit (MAK 10 mg/l; tödlich bei >500 mg/l) und dem intensiven, unangenehmen Geruch gilt es als eine der Hauptursachen für mikrobiologisch induzierte Korrosion (MIC) metallischer Bauteile und zementgebundener Baustoffe. Zudem inhibiert Schwefelwasserstoff bereits in geringen Konzentrationen (<1 mg/l) den in Kläranlagen eingesetzten Belebtschlamm und fördert die Blähschlammstehung.

In Abwasseranlagen und Kanalsystemen ist die MIC eine der größten Herausforderungen. Fließt belastetes Abwasser turbulent in einer sauerstoffhaltigen Umgebung oder sind die Wege und die Verweilzeiten im Kanal bis zur Kläranlage nur kurz, so ist im Allgemeinen ausreichend Sauerstoff im Abwasserstrom vorhanden, um die Bildung von Schwefelwasserstoff durch Mikroorganismen zu unterbinden (aerobe Bedingungen). In langen verzweigten Kanalsystemen von Großstädten oder großflächigen ländlichen Einzugsgebieten ist die Sauerstoffzufuhr hingegen unzureichend. Mikroorganismen zehren den vorhandenen Sauerstoff durch den aeroben Abbau der organischen Abwasserinhaltsstoffen, so dass der Abwasserstrom schnell an Sauerstoff verarmt. Anschliessend erfolgt die mikrobiologische Bildung von H_2S unter anoxischen Bedingungen durch bestimmte Mikroorganismen.

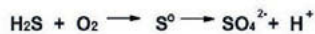
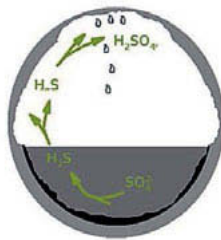
Insbesondere während niederschlagsarmer Perioden, also dann, wenn wenig schwachbelastetes Niederschlagswasser zum belasteten Abwasser stößt, entstehen ideale Bedingungen für die Bildung von H_2S : langsame Fließgeschwindigkeit durch geringe hydraulische Frachten, hohe Eiweiß- und Sulfatkonzentrationen, hohe Temperaturen. Obwohl die gleiche Einleitorsituation und die gleichen infrastrukturellen Gegebenheiten vorliegen, kann es zu stark erhöhter Korrosions- und Geruchsbildung im Kanalnetz kommen.

In den letzten Jahren wurden zunehmend Druckleitungen für die Anbindung entlegener Ortschaften im ländlichen Raum gebaut. Üblicherweise sind diese stark überdimensioniert, was die Bildung von H_2S über die oben beschriebenen Prozesse fördert, denn durch eine Verdoppelung des Rohrdurchmessers verlängert sich die Verweilzeit des transportierten Abwassers um das Vierfache. So steigt nicht nur das Risiko für Korrosionsbildung, sondern auch das Gesundheitsrisiko des Reinigungs- und Wartungspersonals durch H_2S . Bei besonders hohen Konzentrationen an H_2S kann das Gas aus Schächten und Pumpwerken austreten. Es wurden bereits Konzentrationen von über 1.000 ppm in Kanalschächten gemessen. Konzentrationen von

über 100 ppm bis 400 ppm sind in Mitteleuropa durchaus gehäuft festzustellen und angesichts des Klimawandels können sie zukünftig noch steigen.

Korrosion

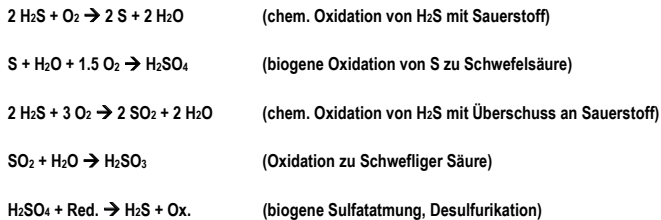
Da gasförmiger Schwefelwasserstoff ein in Wasser begrenzt lösliches Gas ist und in Abwasserkanälen immer eine gewisse Menge Wasserdampf im Gasraum enthalten ist, kann durch Kondensieren des Wasserdampfes an kalten Stellen und Lösen des gasförmigen Schwefelwasserstoffs im Tauwasser auch an sonst nicht abwasserbenetzten Stellen im Kanalsystem Sulfidkorrosion auftreten. Existiert im Gasraum des Kanalsystems hingegen überschüssiger Sauerstoff, so wird der gelöste Schwefelwasserstoff lokal mikrobiologisch zu Schwefelsäure oxidiert, die stark korrosiv auf Metall und Beton wirkt.



Häufig wird Schwefelwasserstoffkorrosion daher von Schwefelsäurekorrosion begleitet. Diese tritt auf, wenn Schwefelwasserstoff unter aeroben Bedingungen (unter Sauerstoffzufuhr) zu Schwefelsäure (biogen) oxidiert wird. Nach einschlägigen Untersuchungen beträgt die Korrosionsrate für Beton bei einer Schwefelwasserstoff-Konzentration von nur 5 ppm bereits ca. 11 mm pro Jahr.

Die Bildung von Schwefelsäure wird durch bestimmte Mikroorganismen hervorgerufen, die Schwefelwasserstoff bzw. Schwefel als Energielieferant verstoffwechseln. Sulfid, Elementarer Schwefel, Sulfid und Sulfat stehen je nach vorliegenden Umgebungsbedingungen in einem chemischen oder mikrobiologischen Wechselverhältnis. Abbildung 2 verdeutlicht die chemischen Vorgänge im Überblick.

Abb. 2: Chemische Reaktionen



Bildfehler in einem Kanalschacht durch biogene Schwefelsäureproduktion (SSAP)

Expositionsklassen (Betonaggressivität) von Wässern nach DIN 4030

Untersuchungsparameter	XA1 (schwach angreifend)	XA2 (mäßig)	XA3 (stark angreifend)
pH-Wert	6,5–5,5	5,5–4,5	4,5–4,0
kalklösende Kohlensäure (CO_2) in mg/l	15–40	40–100	über 100
Ammonium (NH_4) in mg/l	15–30	30–60	60–100
Magnesium (Mg) in mg/l	300–1000	1000–3000	über 3000
Sulfat (SO_4) in mg/l	200–600	600–3000	3000–6000

Die Folge von Sulfatangriff auf Beton unter Bildung des voluminösen Gips sind sehr große mechanische Spannungen, die zu Rissen und Abplatzungen führen und das Betongefüge vollständig zerstören können. Bei einem äußeren Sulfatangriff wird die Schädigung des Betons durch die Rissbildung zusätzlich beschleunigt, da die Sulfationen aufgrund der geringeren Dichtigkeit der Oberfläche leichter in den Zementstein eindringen können.

Analytische und Technologische Ansätze der POC/VOC Bestimmung in der Wasseranalyse

In der Vergangenheit gab es zahlreiche Ansätze, die miteinander eng verwandten Parameter POC/VOC in Kombination mit dem TOC zu messen. Schließlich bildet der TOC die Summe aus NPOC und POC (siehe Abb. 1). Die Messergebnisse zeigten jedoch nicht die gewünschte Präzision, sondern mehr oder weniger nur eine grobe Tendenz an. Es ist offensichtlich, dass die POC/VOC-Messung einen größeren apparativen Aufwand erfordert, als die vielfältig umgesetzte TOC-Analytik.

Während es für die TOC-Bestimmung zahlreiche national und international standardisierte Methoden und mehrere analytische und technologische Ansätze auf dem Markt gibt, war die Bestimmung von POC/gelöstem VOC in Wasser lange Zeit insbesondere in der Online-Analytik eine Herausforderung. Im Labor gibt es für die Bestimmung der VOC in der Gasphase zahlreiche Verfahren, darunter FID (Flammenionisationsdetektion), MS (Massenspektroskopie) oder PID (Photoionisationsdetektion) sowie Gaschromatographie. Diese Messmethoden erfordern eine bestimmte Probenvorbereitung, bevor die Probe in das Analysengerät eingebracht werden kann. Die Art der geeigneten Probenvorbereitungstechnik hängt von der Beschaffenheit der Probenmatrix, den Eigenschaften des zu bestimmenden Stoffes selbst sowie der verlangten Empfindlichkeit und Präzision ab und wird entsprechend der Anforderung mit den oben genannten Bestimmungsmethoden kombiniert. Allerdings sind alle diese Bestimmungen sehr zeitintensiv und eignen sich nicht als zeitnahe Steuergröße in der Prozesskontrolle.

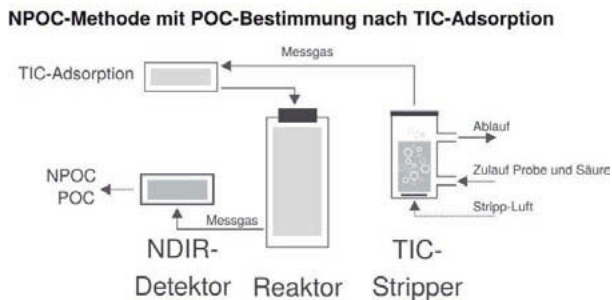
Da POC (inkl. gelöste VOC) mit dem TOC zusammenhängt, basieren die meisten heutigen POC-Analysemethoden auf erprobten TOC-Verfahren. Es gibt unterschiedliche technische Ansätze und analytische Verfahren zur Bestimmung des TOC, doch im Allgemeinen wird der TOC durch die quantitative Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlendioxid und anschließender Messung des CO₂ in einem nicht-dispersiven Infrarotdetektor (NDIR) bestimmt.

Die bekannte TOC-Direktmethode bzw. NPOC-Methode ist eines der heute gängigsten Verfahren im Bereich der Online-Analysatoren. Hierbei wird der pH-Wert der Probe zuerst durch Zugabe von Säure auf 2 verringert. Karbonate werden so in gasförmiges CO₂ überführt. Durch Inertgaszufuhr wird das CO₂ aus der angesäuerten Probe ausgestriipt. Normalerweise wird dieses Verfahren zur Entfernung des TIC (engl. „Total Inorganic Carbon“, dt.: „gesamter anorganischer Kohlenstoff“) aus einer Probe angewendet, um den TOC direkt zu messen (TOC=TC-TIC).

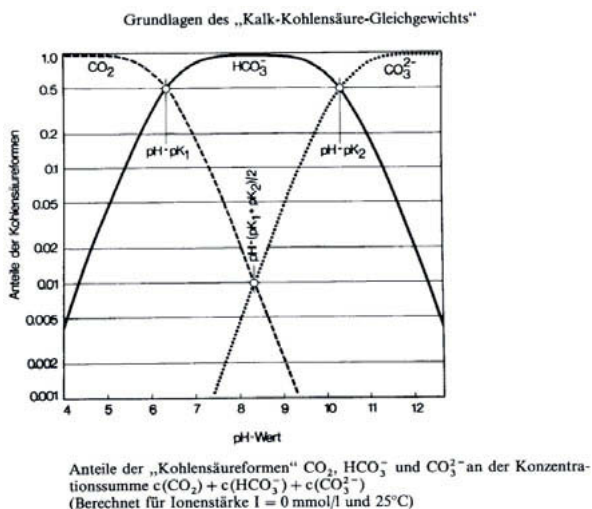
Einige technologische Ansätze zur POC/VOC-Bestimmung basieren auf diesem Verfahren, da das freigesetzte TIC-Gas auch POC enthält. Ergänzend zu der Oxidation der gestriipten Probe wird das TIC nach der sauren Strippung absorptiv (z.B. über Lithiumhydroxid) aus der Gasphase entfernt, um damit die anorganische Fraktion der Kohlenstoffverbindungen zu beseitigen. Die im Gasstrom verbleibenden kohlenstoffhaltigen organischen Verbindungen werden nun im nächsten Schritt quantitativ unter Bildung von CO₂ oxidiert und dieses über einen NDIR Detektor gemessen. Aus der Menge an CO₂ kann der Gehalt an POC/VOC in der Ursprungsprobe berechnet werden. Die Limitierungen des Verfahrens liegen jedoch in dem eventuell unvollständigen Ausgasen sowie der möglicherweise unvollständigen Absorption des TIC. Zudem

könnten POC/VOC mit sauren funktionellen Gruppen in der LiOH-Falle aus dem Gasstrom entfernt werden. Dies kann die Messwerte verfälschen.

Abb. 3: Messprinzip einer POC-Bestimmungsmethode mit TIC-Adsorption

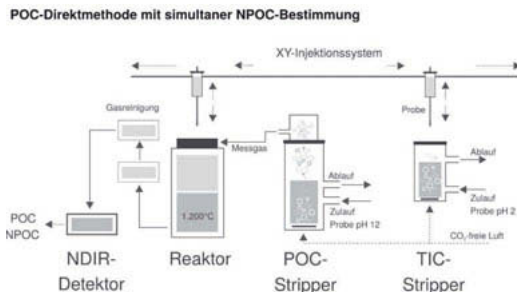


Die LAR Process Analysers AG hat ein Verfahren entwickelt, bei dem der pH-Wert der Probe zunächst auf ca. 12 erhöht wird. Mit dieser modifizierten Technik, bei der mit einem basischen statt sauren Stripper gearbeitet wird, bleiben CO_2 und CO_3^{2-} in der Wasserprobe zurück (Carbonat-Gleichgewicht). Nur austreibbare Substanzen gehen in die Gasphase über. Die Strippung erfolgt mittels CO_2 -freier Luft, die vorab über Natronkalkfilter zwecks Adsorption des CO_2 geleitet wird. Tests haben gezeigt, dass die Austreibprozedur mit basischem Stripper ca. 5 Minuten benötigt, bis selbst schwer austreibbare Substanzen vollständig in die Gasphase überführt sind. Das Gas wird anschließend dem Hochtemperaturreaktor zugeführt und bei einer Temperatur von 1.200 °C werden die ausgestrippten organischen Verbindungen



oxidiert. Das Messgas wird dann durch einige Reinigungsschritte geleitet (Kühler, Filter) und in einem NDIR-Detektor gemessen. Das Ergebnis entspricht dem POC-Gehalt der Probe.

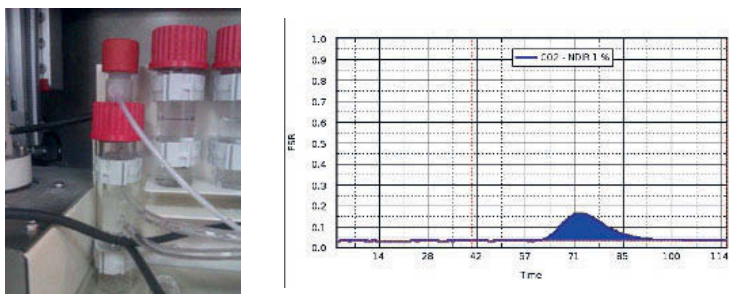
Abb. 4: Messprinzip der POC-Direktmethode mit simultaner NPOC-Bestimmung



Das Austreiben der POC-Verbindungen erfolgt in einem gasdichten Gefäß, aus dem die Gasphase dann mit einem Trägergas in den Reaktor geleitet wird. Durch die Kombination mit der oben beschriebenen TOC-Direktmethode (saure Strippung) - parallel in einem zusätzlichen Strippgefäß - kann der NPOC bestimmt werden. Die Summe beider Messparameter ergibt den gesamten organischen Kohlenstoff TOC. Die Methode kann flexibel auf eine Vielzahl von Anwendungen angepasst werden. Auch bereits installierte TOC-Analysatoren können theoretisch mit einem POC-Strippgefäß nachgerüstet werden. Das Gefäß ist speziell für die Ausgasung der austreibbaren, organischen Kohlenstoffe nach DIN 38409-46:2012 konstruiert. Die Bestimmung kann im Messbereich von 1 – 50 mg/l C applikativ eingestellt werden.

Diese direkte POC-Bestimmung mittels basischer Strippung erfüllt mit einem variablen Messintervall von Minimum 4 Minuten die Anforderungen an eine kontinuierliche POC-Bestimmung. Abbildung 5 zeigt die modifizierten Strippgefäße und Abbildung 6 stellt einen POC-Peak zur Flächenberechnung dar.

Abb. 5 und 6: Beispiele eines POC-Strippgefäßes und eines POC-Peaks



Analytischer und Technologischer Ansatz der simultanen H_2S Bestimmung in der Wasseranalyse

Diese bewährte TOC-Technologie der LAR AG kann neuerdings mit einer parallel verlaufenden H_2S -Bestimmung ergänzt werden. Auch die TOC-Differenzmethode erlaubt eine simultane Bestimmung des TOC und des Schwefelwasserstoffs. Hierzu wird die Probe zunächst ungefiltert einem Bypassstrom entnommen. Nach Homogenisierung wird die Probe mittels einer robusten Injektionsnadel in einen sauren Stripper dosiert. Das H_2S wird mit einem inerten Gasstrom ausgetrieben und quantitativ mit einem H_2S -Detektor bestimmt. Die Messung dauert in Abhängigkeit der Konzentration ca. 2 Minuten und ist in einem Messbereich von 2...50 mg/l H_2S realisierbar. Abbildung 7 verdeutlicht das Messprinzip der kombinierten TOC- und H_2S -Bestimmung. Abbildung 8 stellt einen 24h-Tagesgang eines Kombi-Gerätes dar.

Abb. 7: Messprinzip der direkten H_2S -Bestimmung

Direkte H_2S -Bestimmung mit simultaner TOC-Differenzmethode

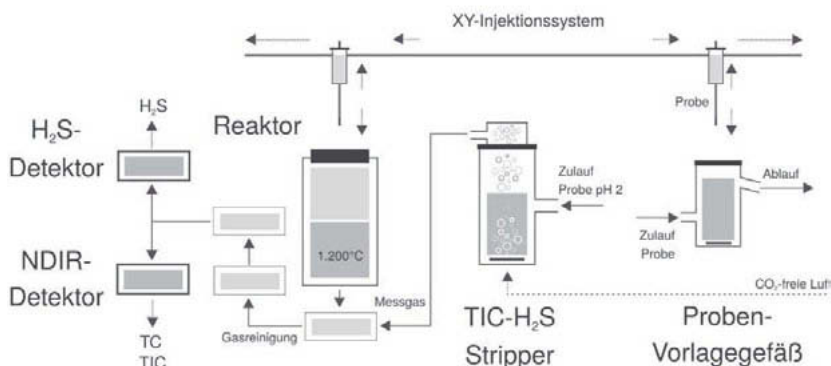
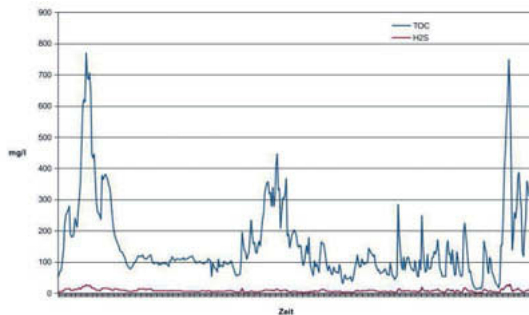


Abb. 8: Beispiel eines 24-h Messgangs der H₂S-Bestimmung und paralleler TOC-Überwachung

Aus der Praxis/Massnahmen

In einer Kunststoff verarbeitenden Fabrik wird seit zwei Jahren ein POC/TOC- Analysator eingesetzt. Bei der Produktion von Kunststoff werden große Mengen an Lösungsmittel verarbeitet. Diese sind bei Prozessstörungen in der Vergangenheit unbemerkt ins Abwassernetz gelangt, und haben dort Schäden verursacht. Mit der neuen POC-Direktmethode wird neben der bewährten, engmaschigen TOC-Analytik nun auch schnell und zuverlässig der POC des Prozessabwassers vor dem Einleiten ins Kanalnetz bestimmt, so daß Gegenmaßnahmen frühzeitig ergriffen werden können, bevor sich z.B. eine explosionsfähige Konzentration im geschlossenen Kanalnetz bilden kann.

Ein Chemiewerk in NRW verwendet neuerdings zur Neutralisation seines abgeleiteten Abwassers Schwefelsäure. Bislang wurde das Abwasser durch die Abwässer anderer Einleiter und der darin enthaltenen Inhaltsstoffe neutralisiert, so dass eine separate Schwefelsäurezugabe nicht notwendig war. Seit der Umstellung auf Schwefelsäure können die oben beschriebenen chemischen Reaktionen des Sulfats aus der Schwefelsäure mit den Betonbauwerken beobachtet werden. Es erfolgt das Auslösen von Kalziumsilikat aus dem Beton unter Bildung von Gips („Betonkorrosion“), das mechanisch instabil ist. Um dem Risiko der Biokorrosion durch H₂S (MIC) im Kanalnetz präventiv entgegen wirken zu können, ist z.B. neben der Zugabe von Nitrat als Sauerstoffquelle und/oder Beschleunigung oder Beruhigung des Abwasserstroms eine zeitnahe und engmaschige Online-Überwachung des TOC in Kombination mit einer H₂S-Messung z.B. am Ende der Fließstrecke an der Schnittstelle zur Kläranlage zielführend. Hierdurch kann die Nitratdosierung auf den tatsächlichen Bedarf angepasst werden (Dosiersteuerung). Bei nicht-ausreichender Nitratdosierung lässt sich wie oben beschrieben H₂S im Abwasserstrom nachweisen. Um einer Geruchs- und Korrosionsproblematik sowie H₂S-Gefährdung von Bedienpersonal durch die mikrobiologisch induzierte Umwandlung von Sulfat zu H₂S im Kanalnetz vorzubeugen, wird die Nitratdosierung entsprechend hochgeregelt.

Zahlreiche Kläranlagen messen den TOC-Gehalt im Zulauf online. Durch die simultane Messung von H_2S im Kläranlagenzulauf kann die Kläranlage auf plötzliche H_2S -Frachten frühzeitig reagieren, um Geruchsbelästigung, Gefährdung des Bedienpersonals sowie Korrosion zu vermeiden. Zusätzlich lassen sich Massnahmen zum Schutz des Belebtschlammes ergreifen. Hohe Sulfidfrachten begünstigen die Bildung von Blähschlamm durch verstärkte Besiedelung des Belebtschlammes mit Fadenbildnern, die Sulfide im Abwasser verstoffwechseln. Massnahmen können Fällung mit Eisensalzen, verstärkte Belüftung, chemische Oxidation mit H_2O_2 oder Kaliumpermanganat oder andere Massnahmen zur Entfernung des Sulfids sein. In allen Fällen kann durch die zeitnahe und kontinuierliche Messung des H_2S -Gehaltes im Zulauf auf die tatsächliche Fracht mit angepassten Dosismengen reagiert werden.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel im Klärwerk ist der Faulbehälter. Im Faulschlamm werden organische Verbindungen des Schwefels und anorganische Sulfate von bestimmten Mikroorganismen (sog. Desulfurikanten) prozesskontrolliert unter Sauerstoffausschluss zu Schwefelwasserstoff reduziert. Gasförmiger Schwefelwasserstoff ist daher neben Methan, Kohlendioxid, Wasserstoff und Stickstoff Bestandteil des resultierenden Faulgases. H_2S entsteht bei der Zersetzung von Proteinen aus schwefelhaltigen Aminosäuren wie Cystein und Methionin durch Schwefelbakterien. Schwefelwasserstoff hat eine direkte toxische Wirkung auf viele andere Mikroorganismen des Faulschlammes, vor allem auf die empfindlichen Methanbakterien. Ein direkter, zusätzlicher Eintrag von H_2S hat daher einen unmittelbaren Einfluss auf den Betrieb der Faulschlammbehandlung und sollte so weit wie möglich minimiert werden. Dies kann durch die simultane Messung von H_2S und TOC im Zulauf zum Faulbehälter sichergestellt werden.

Fazit

Die kombinierte Überwachung der flüchtigen und ausreibbaren Kohlenstoffverbindungen, des gesamten organischen Kohlenstoffs sowie des Schwefelwasserstoffs bietet Betreibern signifikante Vorteile mit nur einem Analysator. Nicht nur, dass die gesamte organische Schadstofffracht des eingehenden Abwassers überwacht wird, insbesondere sind effektive Präventivmaßnahmen realisierbar und hohe Wartungs- und Instandhaltungskosten können eingespart werden.

(Ab)Wasser 4.0 in der Praxis

Das moderne Abwassermanagement des Chemieparks Bitterfeld-Wolfen

Dr. rer. nat. **Achim Gahr**,

Endress+Hauser Conducta GmbH & Co. KG, Gerlingen

Großartige technologische Entwicklungen erwachsen aus einzigartigen Ideen von Visionären, die sie in die Zukunft tragen. Karl Steinbuch war einer jener Visionäre. Er war einer der Pioniere der Informatik, Wegbereiter des maschinellen Lernens und Mitbegründer der künstlichen Intelligenz. Im Jahre 1966 formuliert er seine Vision mit dem Satz „Es wird in wenigen Jahrzehnten kaum mehr Industrieprodukte geben, in welche die Computer nicht hinein gewoben sind“. Heute wissen wir: Er hatte Recht.

Dank der Fortschritte von Mikroelektronik, Kommunikationstechnik und Informationstechnologie werden heute auch Gegenstände des täglichen Gebrauchs befähigt, sich untereinander zu vernetzen und über das Internet zu kommunizieren. Vieles wird mit Mikrocontrollern und Software „digital aufgerüstet“ und um neue Funktionen stetig erweitert.

Diese Entwicklungen sind grundlegend und richtungsweisend. Sie beeinflussen gesellschaftliche, kulturelle und politische Veränderungen, Wertvorstellungen und Gewohnheiten passen sich an und neue Geschäftsfelder entstehen. Begriffe wie „Industrie 4.0“, „IoT – Internet of Things“, „Cyber Physical Systems“, „Big Data“ und „Cloud“ bekommen große Aufmerksamkeit. Sie stehen für eine durch Digitalisierung, Vernetzung und Automatisierung geprägte Technologieära, die alle Lebensbereiche verändert, von der industriellen Produktion über Dienstleistungsbereiche bis in die Haushalte und privaten Lebensbereiche hinein [1].

Solche Technologien geben dem Anwender – wie dem Betreiber des Chemieparks Bitterfeld-Wolfen – neue Möglichkeiten an die Hand, betriebliche Leistungsfaktoren zu steigern, etwa die Anlageneffizienz, die Prozessstabilität oder die Betriebssicherheit. Sie spielen auch in der Wasserwirtschaft eine große Rolle. Akteure aus der Politik, der Normung und den Wasserverbänden sind dabei, ihre Zukunfts- und Wettbewerbsfähigkeit mit Hilfe der Digitalisierung und Automatisierung zu stärken und entsprechende Umsetzungsstrategien zu entwickeln. Das Themafeld „Wasserwirtschaft 4.0“ wird greifbar gemacht.

Der Begriff Wasserwirtschaft 4.0 steht für eine vernetzte, digitalisierte und automatisierte Wasserwirtschaft, die durch Nutzung der modernen Informations- und Kommunikationstechnik effiziente und wirksame Technologien liefert. In der Praxis sind etwa der bidirektionale Austausch von Daten zwischen der Feld- und der Betriebsleitebene, Automatismen zur Handhabung großer Datenmengen oder interaktive Benutzeroberflächen zur Darstellung aggregierter und anwendungsspezifischer Prozessinformationen denkbare Bausteine einer Wasserwirtschaft 4.0.

Der Betreiber des Chemiepark Bitterfeld-Wolfen greift diesen Trend auf und setzt ihn im Zuge der Modernisierung des Abwassermanagements um.

Der Chemiepark Bitterfeld-Wolfen

Der im Großraum Halle/Leipzig/Dessau gelegene Chemiepark Bitterfeld-Wolfen ist mit einer Gesamtfläche von ca. 1200 ha und etwa 11000 Beschäftigten einer der größten Chemiestandorte in Deutschland. Von den insgesamt ca. 360 ansässigen Unternehmen sind etwa 50 Unternehmen Chemiebetriebe des produzierenden Gewerbes.

Die Chemiepark versorgt die ansässigen Unternehmen mit Trink- und Brauchwasser für sanitäre und industrielle Zwecke, entsorgt die anfallenden Abwässer auflagenkonform und ist für die Instandhaltung der Leitungen verantwortlich. Bei den Abwässern wird zwischen Reinabwasser (Niederschlagswasser von bebauten und befestigten Flächen sowie Kühlwasser und gering belastetes Grundwasser) und Schmutzabwasser (Produktionsabwasser, Sanitärabwasser und höher belastetes Grundwasser) unterschieden.

Das Konzept des Chemieparks zur Wasserver- und Abwasserentsorgung basiert darauf, dass für produzierende und gewerbliche Unternehmen die erforderlichen Industrieflächen erschlossen und die für die Produktion notwendigen Infrastrukturen und technischen Dienstleistungen bedarfsgerecht zur Verfügung gestellt werden. Hierfür werden spezifische Gebühren erhoben. Damit sichern die Stoffkreisläufe im Chemiepark den Unternehmen optimale Produktionsbedingungen bei gleichzeitig hoher Versorgungssicherheit und effizienter Vermeidung bzw. Beseitigung von Rest- und Abfallstoffen zu. Typische Kenndaten der Ver- und Entsorgungsnetze sind in Tabelle 1 für einige Stoffströme zusammengefasst.

Tabelle 1: Kenndaten der Ver- und Entsorgungsnetze

	Trink- wasser	Brauch- wasser	Rein-ab- wasser	Schmutz- abwasser
Netzlänge, km	56	66	130	40
Wasserverbrauch bzw. Ab- wasseranfall (2015), m ³ /d	940	11400	17500	2600

Die Abwasserüberwachung

Je nach Herkunftsbereich unterscheiden sich die zu entsorgenden Abwässer hinsichtlich der Inhaltsstoffe, der jeweiligen Konzentrationen und des Abwasseranfalls zum Teil erheblich. Umso wichtiger ist die betriebs- und produktionsspezifische sowie verursachergerechte Erhebung von Abwassergebühren. Die Ermittlung der Abwasserentgelte der einleitenden Betriebe ist Aufgabe der Chemiapark Bitterfeld-Wolfen GmbH. Hierfür ist ein Abwassermanagement aufgebaut, das im Einzelnen folgende Ziele verfolgt:

- Überwachung der standortspezifischen Schmutzabwasserströme hinsichtlich der Einhaltung von vertraglich geregelten Qualitätskriterien zur Abwassereinhaltung in die Abwasser-netze des Chemieparks und in das Gemeinschaftsklärwerk
- Überwachung der Qualität von Reinabwässern an den Einleitstellen in die Gewässer ent-sprechend der Nebenbestimmungen der Wasserrechtsbescheide
- Verursacherermittlung im Falle der Überschreitung von Einleitgrenzwerten
- Berechnung der Abwasserentgelte auf Basis der erhobenen Daten
- Dokumentation der Messdaten und der daraus abgeleiteten Informationen, Gebührenbe-scheide und Berichte

Das Abwasserentsorgungsnetz ist flächendeckend mit derzeit 98 vollautomatischen Probeneh-mern ausgestattet, die je nach Messort mit Messtechnik ausgerüstet sind. Typische Überwa-chungsparameter sind der pH-Wert, die Leitfähigkeit, die Temperatur, der Sauerstoffgehalt und der Durchfluss. In der Praxis überwachen die Probenehmer Qualität und Durchfluss der Abwasser-ströme kontinuierlich und füllen ereignisgesteuert sowie mengenproportional Rückstellproben ab. Der Grad der Verschmutzung wird daraufhin im Labor analysiert und als Basiswert für die Berech-nung der Abwasserentgelte herangezogen.

Grundsätzlich ist beim Aufbau und Betrieb des Überwachungsnetzes dafür Sorge zu tragen, dass bei der Installation der Gerätschaften zur Probenahme und Analyse die empfohlenen Aufstellrandbedingungen berücksichtigt werden. Außerdem muss die Wahl der Kontrollpunkte so erfolgen, dass die entnommenen Proben und gemessenen Daten für den zu überwachenden Prozess und die Überwachungsaufgabe repräsentativ sind. Dabei werden folgende Kontrollpunkte unterschieden:

- Übergabepunkte der Schmutzabwassereinleitungen der ansässigen Firmen in das Abwassernetz des Chemieparks (Bild 1)



Bild 1: Probenahme- und Analysestation zur Überwachung von Schmutzabwassereinleitungen in das Abwassernetz der Chemieparks

- Knotenpunkte innerhalb der Abwassersysteme (Verzweigungspunkte von Hauptsammelleitungen des Reinabwassernetzes oder Messpunkte zur Steuerung der Havariefunktion von Regenrückhaltebecken)

- Behördliche Kontrollpunkte bei der Einleitung von Reinabwasser oder gereinigtem Schmutzabwasser in Gewässer an den Endpunkten der Abwasserentsorgungssysteme (Bild 2).



Bild 2: Begehbarer Messcontainer für die Überwachung der Gewässereinleitung

Anforderungen an das Abwassermanagement 4.0

Zur verursachergerechten Weiterverrechnung von Wasserbezug und Entsorgung müssen die Daten der Analyse- und Probenahmestationen gewonnen, abgerufen, übertragen, ausgewertet und dokumentiert werden. Außerdem dienen die Daten der Überwachung der Messgeräte und Probennehmer, damit ein möglichst störungsfreier Betrieb sichergestellt ist und im Bedarfsfall Maßnahmen zur Störungsbehebung eingeleitet werden können.

Die Potenziale zur Optimierung der Geschäftsabläufe des Abwassermanagements resultieren aus den langjährigen Betriebserfahrungen des Chemieparkbetreibers. Mit den Fortschritten der Digitalisierung, Informations- und Kommunikationstechnologie sind mittlerweile auch die technischen Umsetzungsmöglichkeiten gegeben. Mit diesen Synergien können die Leitgedanken von Wasserwirtschaft 4.0 aufgegriffen und für den Betrieb nutzbar gemacht werden. Wie die nachfolgenden Aspekte zeigen, können die konkreten Maßnahmen sehr vielfältig sein:

- Digitalisiertes und einfach erweiterbares Datenmanagementsystem
- Digitale Infrastruktur für die Übertragung und Zentralisierung der Daten
- Ereignisgesteuerte, automatische Entnahme und Zuordnung von Rückstellproben

- Vereinheitlichung des Datenbanksystems sowie des Berichts- und Dokumentationswesens
- Softwareunterstützte Datenaufbereitung
- Automatische Ermittlung von Betriebskennzahlen
- Visualisierung von Messwerten, Kennzahlen, Statusmeldungen
- Anwenderspezifische, konfigurierbare Darstellungsvarianten

Das neue digitalisierte Informationssystem

Im Zuge von Modernisierungsmaßnahmen wurde ein digitalisiertes wasserwirtschaftliches Informationssystem aufgebaut, das die oben genannten Anforderungen in die Praxis umsetzt. Der Lösungsansatz im Chemiepark bestand in der digitalen Verknüpfung der Probenahme- und Analysestationen und Entwicklung einer Softwarelösung zur nachgeschalteten Datenhaltung, Datenanalyse und Visualisierung von Prozessinformationen und Betriebskennzahlen. Dabei wurden grundlegende Hinweise zur Visualisierung und Auswertung von Prozessinformationen auf Abwasseranlagen (DWA-M 260) sowie Aspekte der Betriebsanalytik mit Prozessmesstechnik und automatischen Probenehmern (DWA-A 704) berücksichtigt.

Die Systemarchitektur des im Chemiepark implementierten digitalisierten Informationssystems ist schematisch in Bild 3 gezeigt. Auf der Feldebene befinden sich die Probenahme- bzw. Messstationen, die über das Areal des Chemieparks verteilt sind. Sie sind über WLAN mit einem Industrie-PC des Chemieparks verbunden. Auf dem PC ist eine Private Cloud installiert, die über das Feldbusprotokoll Modbus/TCP alle Daten aus der Feldebene aufnimmt.

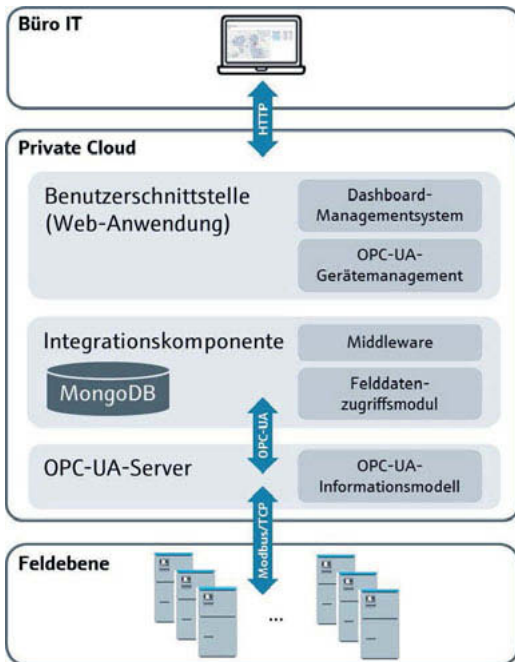


Bild 3: Schema der Systemarchitektur des digitalisierten Informationssystems

Bei der Private Cloud handelt es sich um eine umfangreiche Web-Anwendung, die aus modularen Softwarekomponenten besteht. Mit Hilfe dieser Komponenten findet in der Cloud die Speicherung und Auswertung der Daten, die Koordination des Datenflusses sowie die Darstellung aufbereiteter Messdaten und Betriebsinformationen statt. Der Anwender greift über einen Web-Browser von seinem Arbeitsplatz auf diese Web-Anwendung zu. Innerhalb der Cloud sind im Wesentlichen drei Funktionsblöcke realisiert:

- Der OPC-UA-Server übersetzt die Modbus-Daten der Feldgeräte in ein OPC-UA-Informationsmodell und stellt sie für die weitere Verarbeitung zur Verfügung.
- Die Integrationskomponente übernimmt die Datenablage in eine sog. MongoDB (von engl. humongous, „gigantisch“). Dabei handelt es sich um ein dokumentenorientiertes Datenbanksystem, das sich besonders für die Speicherung großer Datenmengen eignet. Neben

den Messwerten der Sensoren wie Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit und Durchfluss werden auch Informationen über den Zustand der Feldgeräte gespeichert. So kann zentral für jede Station geprüft werden, ob Betriebsfehler vorliegen oder Probenbehälter gewechselt werden müssen.

- Die Interaktion mit dem Anwender findet über die Benutzeroberfläche statt, die als Web-Anwendung mit einer eigenen Benutzer- und Berechtigungsverwaltung realisiert ist. Sie verwaltet die Einbindung neuer Feldgeräte sowie den Feldgerätepool (OPC-UA Gerätemanagement) und stellt die Visualisierungsumgebung für den Anwender zur Verfügung (Dashboard-Managementsystem).

Datenvisualisierung

Eine wesentliche Herausforderung bei der Entwicklung von Informationssystemen für die Wasserwirtschaft 4.0 besteht in der Aufbereitung und Verdichtung großer Datenmengen sowie in der Darstellung ausgewählter und aggregierter Informationen. Neben der Visualisierung von Feldinformationen auf der Betriebsleitebene soll der Datenzugriff in umgekehrter Richtung möglich sein, um im Bedarfsfall von der Managementebene Detailinformationen aus untergeordneten Darstellungsebenen abrufen zu können. Für diesen Zweck wurden konfigurierbare Dashboards entwickelt, die Feldgerätedaten, Prozess- und Standortinformationen sowie daraus abgeleitete Betriebskennzahlen mit unterschiedlichen Detaillierungsgraden in Übersichtsdarstellungen zusammenfassen.

So zeigt das Übersichtsdashboard auf einer Landkarte des Chemieparks die Messorte der Feldgeräte, den Gerätestatus sowie vom Nutzer wählbare Feldgeräteinformationen in Tabellenform an (Bild 4). Bei Bedarf kann durch Klicken auf das Gerätesymbol in der Karte in eine Detailansicht verzweigt werden, und man erhält weitere Informationen, die für die Messstelle bzw. das Feldgerät spezifisch sind (Bild 5). Dies sind z. B. Detailangaben über den Gerätestatus, wie eine Fehlerbeschreibung, Handlungsempfehlungen entsprechend NE107 (Diagnosefunktion, Störungsklassifikation) oder historische Daten. Ferner können auch benutzer- oder aufgabenspezifische Dashboards erstellt und personenbezogen zugeordnet werden (Bild 6).

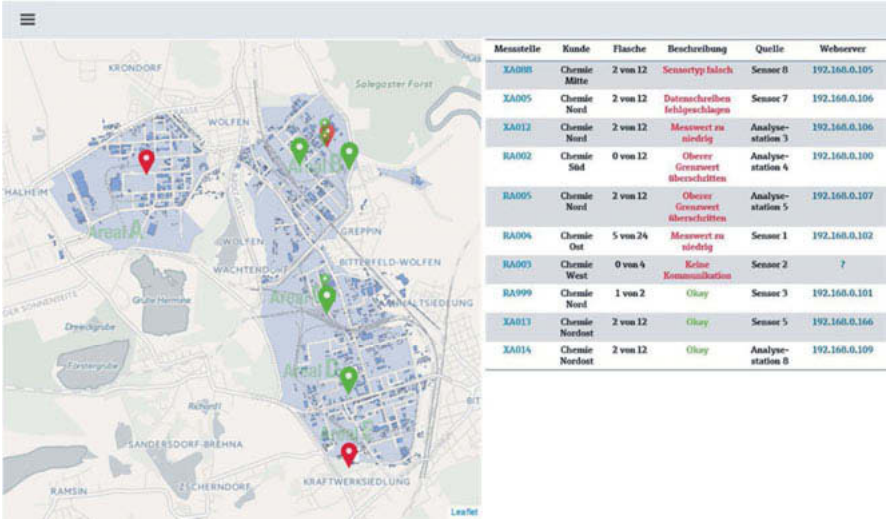


Bild 4: Übersichtsdashboard mit Anzeige der Messorte, des Betriebsstatus und Informationen zur Messstelle (beispielhafte Darstellung)



Bild 5: Dashboard zur Anzeige von Detailinformationen (beispielhafte Darstellung)

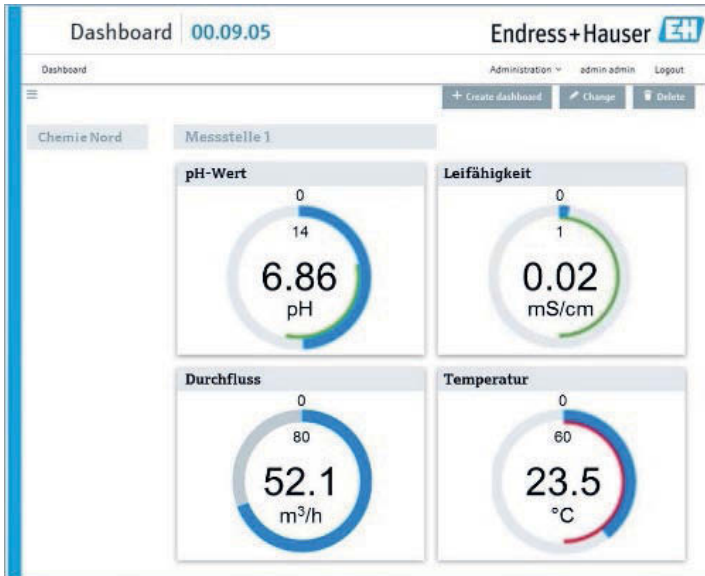


Bild 6: Individuelles Dashboard zur Anzeige ausgewählter Parameter eines Kontrollpunktes im Überwachungsnetz (beispielhafte Darstellung)

Nutzen für den Betreiber

Das implementierte Informationssystem bietet für das Abwassermanagement eine Reihe von Vorteilen. Sie bedeuten vor allem für die nachfolgenden Geschäftsabläufe eine Effizienz- und Qualitätssteigerung:

- Datenmanagement
- Entnahme von Rückstellproben
- Dokumentations-, Berichts- und Meldewesen
- Instandhaltung (Wartung, Instandsetzung, etc.)
- Gebührenermittlung

Das Datenmanagement umfasst die Erfassung, Klassifizierung, Archivierung und Identifikation von Kunden-, Abwasser- und Gerätedaten. Durch die Vernetzung der Feldgeräte mit dem zentralen

Archivsystem und der Implementierung von automatisierten Abläufen ist die Zuordenbarkeit, Rückverfolgbarkeit und Abrufbarkeit der Daten gegeben. Dies führt zu einer wesentlichen Verringerung des zeitlichen und personellen Aufwandes für das Datenmanagement bei gleichzeitiger Erhöhung der Datenqualität.

Im Ereignisfall, z. B. bei unerwartet starken Schwankungen von Überwachungsparametern oder bei besonders hohem Abwasseranfall, werden von dem Probenehmer automatisch Rückstellproben für die weitergehende Analyse im Labor entnommen. Somit entfällt eine manuelle Probenahme vor Ort.

Auch beim Dokumentations-, Berichts- und Meldewesen ergibt sich eine deutliche Verringerung des Zeitaufwandes und eine geringere Fehlerhäufigkeit. So erfolgt die Erstellung von Mess- und Probenahmeprotokollen sowie die Meldung und Dokumentation von Grenzwertüberschreitungen zentral und automatisch. Die erstellten Berichte werden dem Betreiber zur Übergabe an die Einleiter und das Labor automatisch zur Verfügung gestellt.

Durch die kontinuierliche Überwachung und Bewertung des Feldgerätestatus und Übermittlung dieser Zustandsinformation an die Zentrale lässt sich die Instandhaltung vorausschauend planen und bedarfsgerecht ausführen. Dabei wird zwischen Warnmeldungen („Flasche voll“, „Schlauch wechseln“, „Wartung fällig“, etc.) und Störmeldungen („Ausfall der Messungen“, „Allgemeine Störung“, etc.) unterschieden.

Auf Basis des Berichtswesens werden die kundenspezifischen Abwasserabgaben automatisch ermittelt und entsprechende Berichte erstellt. Fallen aufgrund eines betrieblichen Ereignisses erhöhte Abwassergebühren an, können diese unmittelbar erhoben und in Rechnung gestellt werden.

Darüber hinaus ergibt sich ein nicht unmittelbarer Nutzen für die Abwasserreinigung im Gemeinschaftsklärwerk, das im Falle besonderer Einleitsituationen (z. B. verstärkter Schmutzwasseranfall oder Konzentrationsspitzen) hierüber in Kenntnis gesetzt wird und vorausschauend Maßnahmen ergreifen kann, um für stabile Prozessbedingungen zu sorgen und die Reinigungsleistung nicht zu gefährden.

FAZIT

Mit der Digitalisierung der Infrastruktur des Abwassermanagements wurde ein hoher Automatisierungsgrad der Geschäftsprozesse erreicht. Dadurch konnten zahlreiche Betriebsabläufe hinsichtlich Materialeinsatz und Zeitaufwand vereinfacht und effizienter gestaltet werden. Verwaltungsprozessen wurden wesentlich verschlankt. Die Rückverfolgbarkeit der erfassten Daten und die hohe Prozesstransparenz bedeuten ferner eine erhebliche Optimierung des betrieblichen Qualitätsmanagements und führen zu einer Steigerung der Ergebnisqualität.

Weitere Möglichkeiten der Prozessverbesserung bestehen in der Vernetzung mit Drittsystemen wie ERP-Systeme (z. B. SAP) zur Controlling- und Unternehmenssteuerung. Zusätzliche Optimierungsmöglichkeiten ergeben sich für die Instandhaltungsstrategie mit der Visualisierung von Planungssichten für das Servicepersonal.

Dank

Besonderer Dank gilt der Chemiepark Bitterfeld-Wolfen GmbH, namentlich Herrn Horst Heilemann, der als Koordinator Wasser- und Abwasserüberwachung bzw. Qualitätssicherung den Grundstein für das Projekt legte und die Umsetzung maßgeblich unterstützte. Ferner sei allen Mitwirkenden von Endress+Hauser Process Solutions GmbH, Endress+Hauser InfoServe GmbH+Co. KG und Endress+Hauser Conducta GmbH+Co. KG für die interdisziplinäre Teamarbeit und die Realisierung des Projektes gedankt.

Literatur

- [1] C. Pinnow und S. Schäfer: *Industrie 4.0, (R)Evolution für Wirtschaft, Politik und Gesellschaft*, Beuth Pocket, Beuth, Berlin, 2015
- [2] German Water Partnership e.V. (Hrsg.): *Wasser 4.0*, Berlin, 2016.
- [3] DWA-M 260: *Visualisierung und Auswertung von Prozessinformationen auf Abwasseranlagen*, Merkblatt, Hennef, Oktober 2017.
- [4] DWA-A 704: *Betriebsanalytik für Abwasseranlagen*, Arbeitsblatt, Hennef, April 2016.

Verlässliche Probenvorbereitung in schwierigen Probenmatrices als Voraussetzung zur Anlagensteuerung

Dipl.-Ing. **Daniel Schlak**,

Deutsche METROHM Prozessanalytik GmbH & Co. KG, Filderstadt

INHALTE

- **Industrieabwässer** – Definition & Hauptbelastung
- **Qualität** – Das Analysenergebnis ist abhängig von ...
- **Technische Umsetzung**
 - *Automatische Probennahme & Vorbereitung*
- **Aus der Praxis**
 - *Blowback-Filter* – Einfache Lösung für feinflockige schwerfiltrierbare Prozessströme
 - *Papierbandfilter* – Bekanntes Verfahren für aktuelle Anforderungen
 - *Küvettenaufschlussmodul* – Ortho- & Gesamt-PO4-P nach DIN EN ISO 6878
 - *Filtrationssysteme* – Kombination zur Fermenterüberwachung



INDUSTRIEABWÄSSER – DEFINITION

Abwasser aus Anlagen für gewerbliche und industrielle Zwecke, die bei Produktions- und Verarbeitungsprozessen in der Industrie anfallen

- Industrieabwässer müssen i.d.R. vorbehandelt werden, bevor sie in öffentliche / kommunale Kläranlagen eingeleitet werden können (**Indirekteinleiter**)
- Bei direkter Einleitung in den Vorfluter (Bach, Fluss, Teich) ist eine umfangreiche Reinigung in speziellen werkseigenen Kläranlagen erforderlich (**Direkteinleiter**)
- Je nach Industriezweig ist das Abwasser sehr unterschiedlich zusammengesetzt
- Die Schädlichkeit richtet sich u.a. nach der Menge an:
 - oxidierbaren Stoffen (CSB)
 - Nährstoffen Phosphor und Stickstoff
 - Schwermetalle (Hg, Cd, Cr, Ni, Pb, Cu)
 - organischen Halogenverbindungen (AOX)
 - Fischtoxizität



INDUSTRIEABWÄSSER – HAUPTBELASTUNG

Belastung des Abwassers	Branche / Produktion
Öle, Fette	Raffinerie
Säuren / Laugen Schwermetalle	Automobilindustrie, Galvanik, Metallverarbeitung
toxische Stoffe org. Stoffe / Lösemittel Pflanzenschutz-, Arzneimittel	Chemische-, Pharmazeutische Industrie
Detergentien	Seifen-, Textilindustrie, Färbereien

Je nach Zusammensetzung des Industrieabwassers werden verschiedene Verfahren oder deren Kombination zur Aufreinigung eingesetzt:

- chemisch-physikalische Verfahren
 - Fällung, Flockung, Neutralisation, Filtration, Ionenaustausch
- biologische Verfahren
 - Zusatz von Mikroorganismen, Aerob & anaerob
- Membranverfahren
- thermische Verfahren



QUALITÄT – DAS ANALYSENERGEBNIS IST ABHÄNGIG VON ...

Technische Voraussetzungen:

- Aufstellort des Analysators
 - Je näher am Prozess, desto repräsentativer die Probe
 - Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Feuchte, Verschmutzung müssen berücksichtigt werden (ggf. Schutzschrank)
- Probennahme
 - Automatisierte Probenahme mit Pumpe oder Ventil direkt aus Prozess oder aus Bypass garantiert die Nachverfolgbarkeit (wann, wurde wo, wieviel Probe entnommen)
- Probenvorbereitung
 - Automatisierte Probenvorbereitung wie Filtration, Verdünnen, Aufschließen, Abmessen, erhöht die Reproduzierbarkeit

Applikative Voraussetzungen:

- Geeignetes Analyseverfahren
- Standardisierte Applikation



PROBENNAHME & VORBEREITUNG

Alles automatisch – Wie geht das?

Überlaufgefäß

- Reduzierung des Probendrucks
- Sedimentation von Partikeln



Blowback- Filter

- Filtration von Partikeln und Schwebstoffen
- Maschen Filterelemente
- Trenngrenze 5-200µm



Papierbandfilter

- Filtration von Partikeln und Schwebstoffen
- Papierfilter
- Trenngrenze 7-12µm und 15-25µm



Ultrafiltration

- Filtration von kleinsten Partikeln, Algen, Bakterien
- Filtrationsmembran
- Trenngrenze < 1µm



ÜBERLAUFGEFÄß

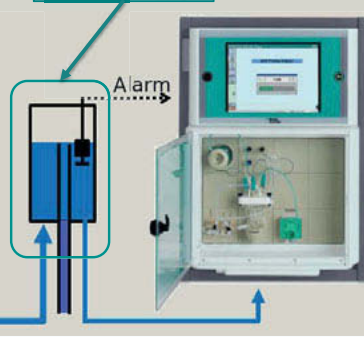
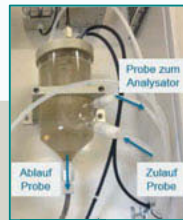
Nutzen & Funktion:

Probennahme

- Überlaufgefäß ist direkt an Ringleitung angeschlossen
- Kann kontinuierlich mit frischer Probe gespeist werden
- Ventile zur Befüllung des Gefäßes werden über Analysator gesteuert
- Probendetektor integriert zur Kontrolle – Probe vorhanden & Füllstand mit Alarmausgabe an Analysator

Vorteile

- Reduzierung des Probedrucks, wenn hoher Vordruck an Probenahmestelle
- Keine langen Spülzeiten, da kontinuierlich frische Probe vorhanden
- Sedimentierung von Partikeln durch Trichterform



BLOWBACK – FILTER

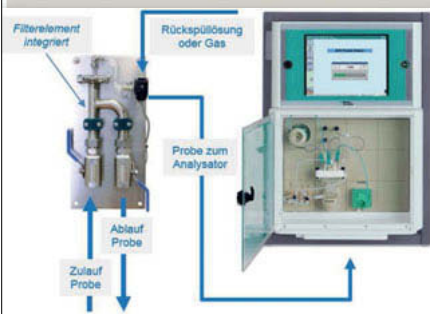
Nutzen & Funktion:

Probennahme

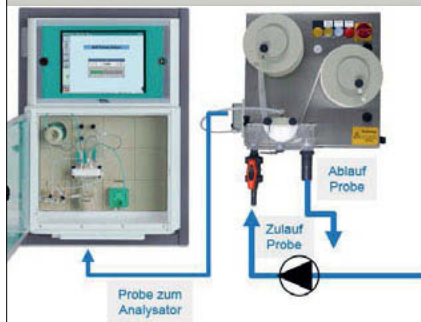
- Blowback – Filter wird in Ringleitung integriert
- Probe läuft kontinuierlich durch Leitung (U-Form), passiert axial das Filterelement
- Bei Probennahme fließt ein Teil des Hauptprobenflusses durch das Filterelement zum Analysator
- Der Hauptprobenfluss erzeugt eine Schubwirkung auf der Oberfläche des Filterelements und löst kontinuierlich Verunreinigungen
- Nach Probennahme und Filtration wird Filterelement mit Wasser oder Druckluft frei gespült
- Filtration der Probe mittels Filterelement mit unterschiedlichen Maschenweiten (2 – 200 µm)

Vorteile

- Selbstreinigung durch Querstromfiltration
- Periodische Reinigung des Filterelements durch Rückspülung
- Rückspülung mit unterschiedlichen Lösungen oder Gas möglich
- Probennahme & Rückspülung werden automatisch über den Analysator gesteuert



PAPIERBANDFILTER



Nutzen & Funktion:

Probennahme

- Probe wird dem Bandfilter mit externer Pumpe zugeführt
- Probe durchströmt Filterzelle und fließt über den Ablauf drucklos ab
- Filterpapier (nassreißfeste) umläuft Filterwalze (zylindrischer Teflonkörper) und taucht in mit Probe durchströmte Filterzelle ein
- In den Teflonkörper sind Schlitzze eingefräst, durch die das Filtrat mit einer Pumpe abgezogen und zum Analysator gepumpt wird
- Filtratmenge ca. 50 mL/min
- Filterpapier Trenngrenze 7-12 µm und 15-25 µm

Vorteile

- Filterpapier wird automatisch in definiertem Zeitintervall oder nach Filtrierleistung, eine einstellbare Wegstrecke weiterbewegt
- Optimal geringer Papierverbrauch
- Neue Filterpapierfläche steht automatisch bedarfsorientiert zur Verfügung

ULTRAFILTRATION

Nutzen & Funktion:

Probennahme

- Probe wird an der Filtrationsmembran vorbeigepumpt
- Mit einer zweiten Pumpe wird ein kleiner Teil des Probenstromes durch die Membran filtriert (Unterdruck)
- Der Hauptprobenstrom fließt an der Membran vorbei in den Abfall → Filtrationsmembran wird gespült
- Filtration der Probe mittels Filtermembran Trenngrenze (<1 µm, Standard 0,2 µm)

Vorteile

- Durch den Querschnitt der Probe zur Filtermembran bildet sich ein Filterkuchen → mögliche Verstopfung der Membranporen wird minimiert
- Ultrafiltrationszelle ist mit anderen Filtertechniken einfach kombinierbar
- Keine Steuerung von externen Ventilen / Pumpen notwendig
- Zelle kann einfach im Analysator platziert werden
- Bei stark kontaminierten Proben, auch Inline-Dialyse mit ähnlichem Modul möglich



BLOWBACK-FILTER – EINFACHE LÖSUNG FÜR FEINFLOCKIGE SCHWERFILTRIERBARE PROZESSSTRÖME

Onlinesystem zur Probenvorbereitung

- Schwermetallanalytik mittels ICP in stark Partikelbelasteter Probenmatrix

Vollautomatische Probennahme & Vorbereitung:

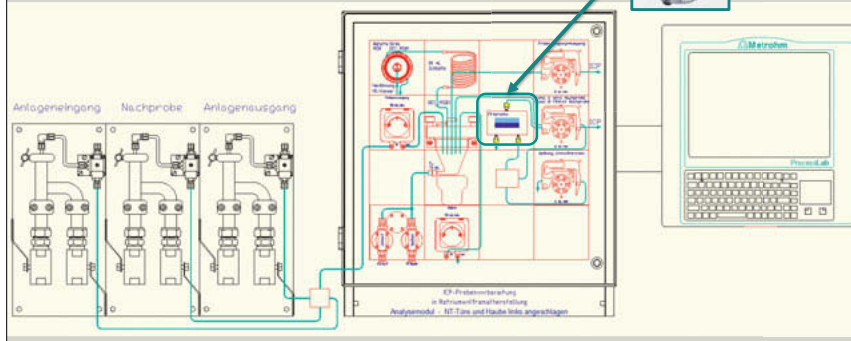
- Vorfiltration der Proben mit einer Blowbackfiltrationseinheit
- 2. Filtration der Nachprobe in einer Ultrafiltrationszelle
- Definierte Probenabmessung und Verdünnung mit Dosiereinheit
- Förderung der verdünnten Proben mittels Peristaltikpumpen zum ICP (Fremdgerät)
- Kommunikation mit ICP via binäre Signale
- Automatische Säurerückspülung der Filter
- Filtratfluss – Überwachung mit Probendetektor



BLOWBACK-FILTER – EINFACHE LÖSUNG FÜR FEINFLOCKIGE SCHWERFILTRIERBARE PROZESSSTRÖME

Onlinesystem zur Probenvorbereitung

- Schwermetallanalytik mittels ICP
- Kommunikation von Blowback-Filter und Ultrafiltrationseinheit



BLOWBACK-FILTER – EINFACHE LÖSUNG FÜR FEINFLOCKIGE SCHWERFILTRIERBARE PROZESSSTRÖME

Nutzen der Onlineprobenvorbereitung

- **Vollautomatische** Probenvorbereitung für anspruchsvolle ICP-Analytik
- **Verlässliche** Aufbereitung der Probe durch Kombination von Filtrationssystemen
- **Zuverlässige** Filtration durch Reinigung des Blowback-Filters via Rückspülung
- **Variable** Rückspülmöglichkeit reinigt Filterelement auch bei schwierigen Probenmatrices
- **Flexibles modulares System**, bietet Anpassungs- und Erweiterungs-Möglichkeiten!
- **Kommunikation** mit Fremdgeräten über verschiedene Schnittstellen



PAPIERBANDFILTER – BEKANNTES VERFAHREN FÜR AKTUELLE ANFORDERUNGEN

Vollautomatische Überwachung der Abwasserbehandlungsanlage

Messstellen: Biologische Vorstufe und Ablauf Direkteinleiter

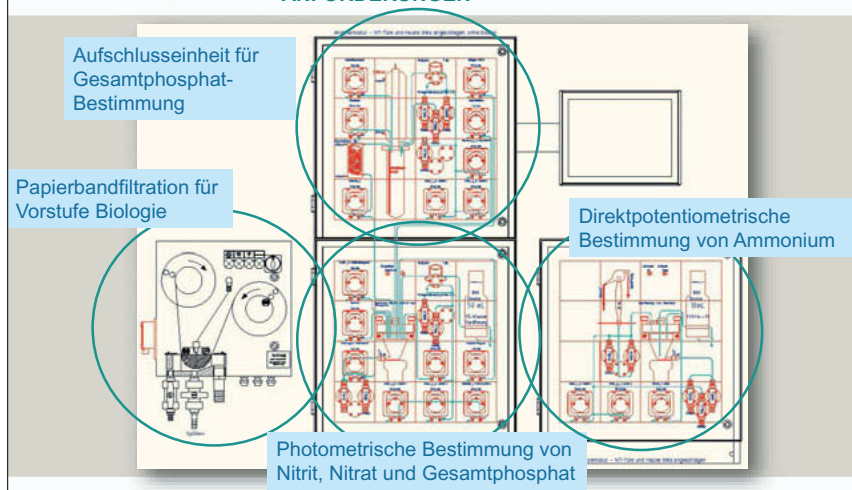
Parameter	Konzentration	Analytik	Reagenzien
Nitrit-Stickstoff ($\text{NO}_2\text{-N}$)	0 ... 5,0 mg/L und 0,1 ... 0,5 mg/L	Photometrie bei 540 nm	Farbreagenz NO_2 , Standard
Nitrat-Stickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$)	0 ... 10,0 mg/L und 0,1 ... 4,0 mg/L	Photometrie bei 540 nm	Puffer, Katalysator, Hilfsreagenz, Farbreagenz NO_3 , Standard
Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$)	0 ... 10,0 mg/L und 0,1 ... 4,0 mg/L	Direktpotentiometrie	Puffer, Standard
Gesamtphosphat-Phosphor (Ges. $\text{PO}_4\text{-P}$)	0 ... 3,0 mg/L	Photometrie bei 875 nm nach heißem Aufschluss	Aufschlussreagenz, Hilfsreagenz, Farbreagenz o- PO_4 , NaOH-Reiniger, Standard

Probenvorbereitung:

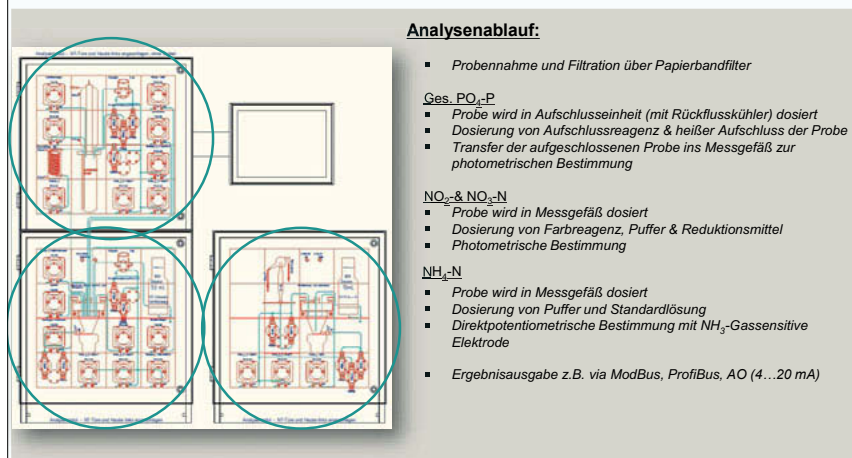
- Filtration via Papierbandfilter für biologische Vorstufe
- Heißer, peroxidischer Aufschluss für Ges. $\text{PO}_4\text{-P}$ Bestimmung



PAPIERBANDFILTER – BEKANNTES VERFAHREN FÜR AKTUELLE ANFORDERUNGEN



PAPIERBANDFILTER – BEKANNTES VERFAHREN FÜR AKTUELLE ANFORDERUNGEN



Analysenablauf:

- Probennahme und Filtration über Papierbandfilter
- Ges. $\text{PO}_4\text{-P}$**
- Probe wird in Aufschlusseinheit (mit Rückflusskühler) dosiert
 - Dosierung von Aufschlussreagenz & heißer Aufschluss der Probe
 - Transfer der aufgeschlossenen Probe ins Messgefäß zur photometrischen Bestimmung
- $\text{NO}_2\text{-}$ & $\text{NO}_3\text{-N}$**
- Probe wird in Messgefäß dosiert
 - Dosierung von Farbreagenz, Puffer & Reduktionsmittel
 - Photometrische Bestimmung
- $\text{NH}_4\text{-N}$**
- Probe wird in Messgefäß dosiert
 - Dosierung von Puffer und Standardlösung
 - Direktpotentiometrische Bestimmung mit NH_3 -Gassensitive Elektrode
- Ergebnisausgabe z.B. via ModBus, ProfiBus, AO (4...20 mA)

PAPIERBANDFILTER – BEKANNTES VERFAHREN FÜR AKTUELLE ANFORDERUNGEN

Nutzen der Onlineanalytik

- **Verlässliche** Analysenwerte (Endpunkterkennung ist Mitarbeiter unabhängig, da vollautomatisch)
- **Kontinuierliche** Überwachung, somit genügen Sie Ihren behördlichen Auflagen
- **Zuverlässige** Einhaltung der Grenzwerte
- **Schnellere** Informationsgewinnung und Anlagensteuerung
- **Verbesserung** der Prozess- und Wasserqualität
- **Flexibles modulares System**, bietet Anpassungs- und Erweiterungs-Möglichkeiten!



ORTHO- & GESAMT-PO₄-P NACH DIN EN ISO 6878

- Für die biologische Schmutz- und Abwasserreinigung ist der bioverfügbare Ortho-phosphat-Phosphor (o-PO₄-P) zum Überleben von Bakterien notwendig
- In Flüssen und Seen wirkt o-PO₄-P schädigend, da durch erhöhten Bakterienwachstum Fischsterben und schädliche Giftstoffe (Algenblüte) gefördert werden
- Zur Kontrolle der Abwasseraufbereitung muss Gesamtposphat (die Summe sämtlicher vorhandener unlöslicher und gelöster Phosphate) überwacht werden
- Durch Überwachung im Zulauf kann die Menge an Nährstoffe für die Bakterien bzw. die benötigten Reagenzien zur chemische Behandlung kalkuliert werden



ORTHO- & GESAMT- $\text{PO}_4\text{-P}$ NACH DIN EN ISO 6878

Gesamtphosphat:

- Unter Einfluss von Hitze, Oxidationsmittel und Säure werden organische und anorganische Phosphat-Verbindungen aufgeschlossen
- Zugabe von Ammoniummolybdat & Kaliumantimonyltartrat, Molybdatophosphorsäure entsteht
- Durch Reduktion mit Ascorbinsäure bildet sich Molybdänblau, das bei 875 nm photometrisch bestimmt wird



Ortho-Phosphat:

- Photometrische Bestimmung ohne vorherigen Aufschluss der Probe

Typischer Messbereich:

Niedriger GP: 0–150 $\mu\text{g/L PO}_4\text{-P}$ (NWG: 5 $\mu\text{g/L}$)

Standard GP: 0–5 $\text{mg/L PO}_4\text{-P}$ (NWG: 50 $\mu\text{g/L}$)

Hoher GP: 0–100 $\text{mg/L PO}_4\text{-P}$ (NWG: 1 mg/L)



KÜVETTENAUFSCHLUSSMODUL – ORTHO- & GESAMT- $\text{PO}_4\text{-P}$ NACH DIN EN ISO 6878

Vorteile der Onlineanalytik

- **DIN-konform** direkt im Prozess messen
- **Zeitersparnis** durch vollautomatischen Probenaufschluss und kontinuierliche Messung
- **Flexibel und kompakt** durch Küvettenphotometermodul mit integrierter Aufschlusseinheit
- **Vielseitig** durch Überwachung unterschiedlicher Messbereiche (z.B. Zu- & Ablauf)
- **Sicherheit** durch vollständige Kontrolle der Phosphorbehandlung und direkte Rückmeldung an die Anlagensteuerung
- **Alarmsignal** zum Schutz der biologischen Stufe der Kläranlage und bei Grenzwertverletzung



FILTRATIONSSYSTEME – KOMBINATION ZUR FERMENTERÜBERWACHUNG

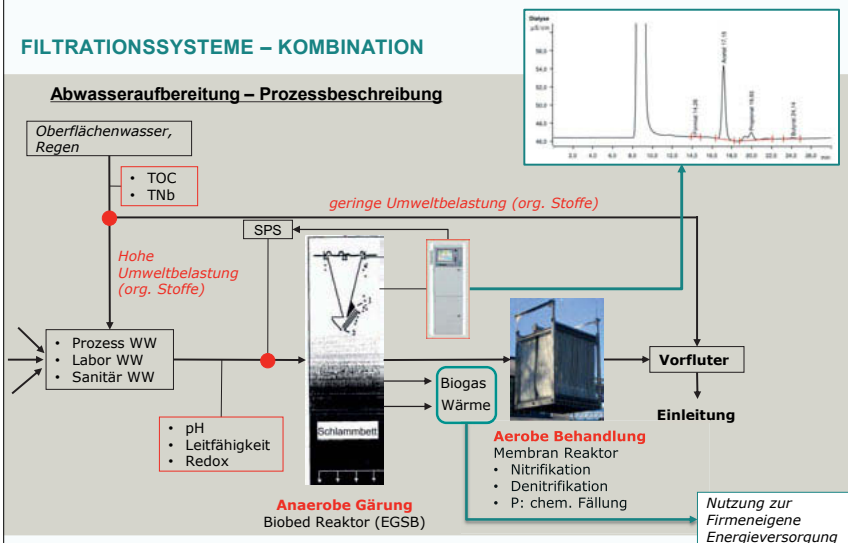
- Abwässer aus der Pharmazeutischen Industrie können durch die breite Produktpalette sehr unterschiedlich zusammengesetzt sein
- Die Abwasserbelastung bewegt sich analog zu der chemischen Industrie von leicht biologisch abbaubar bis zu stark toxisch
- Meist ist eine erhöhte Belastung an organischen Stoffen vorhanden
- Zur Aufbereitung von hochbelasteten Abwässern eignet sich die anaerobe Behandlung sehr gut
- Durch die Erzeugung und Nutzung von Biogas (Strom/Wärme) können Betriebskosten eingespart werden

Wie kann eine Abwasseraufbereitung aussehen?

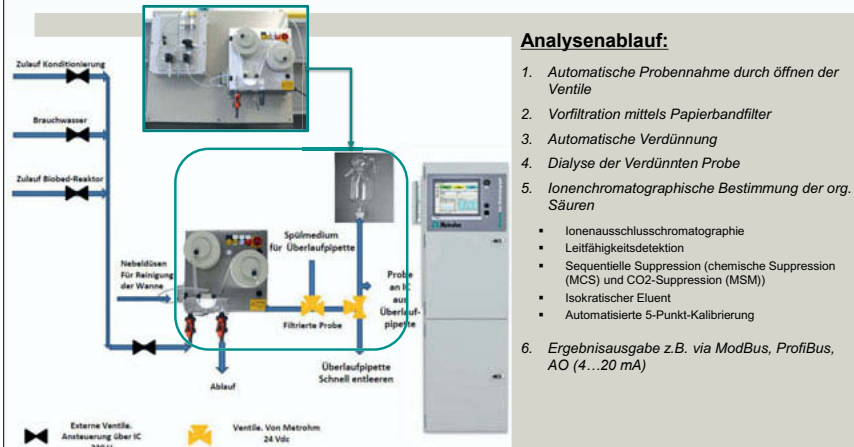


FILTRATIONSSYSTEME – KOMBINATION

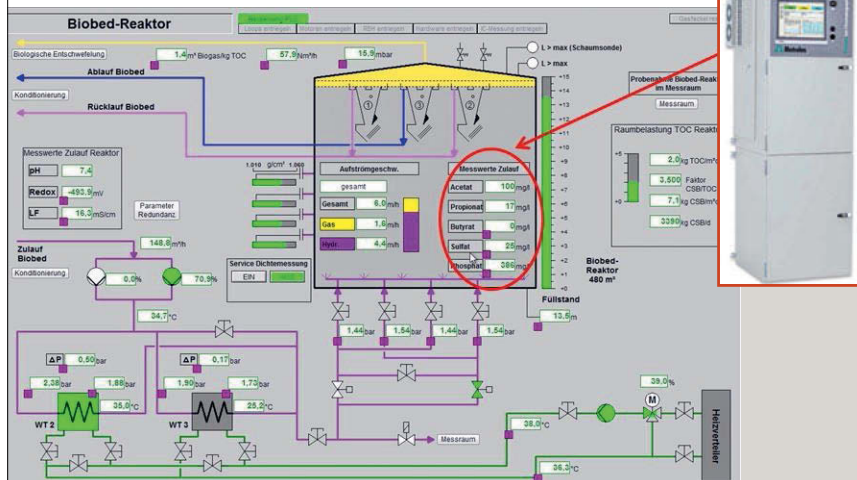
Abwasseraufbereitung – Prozessbeschreibung



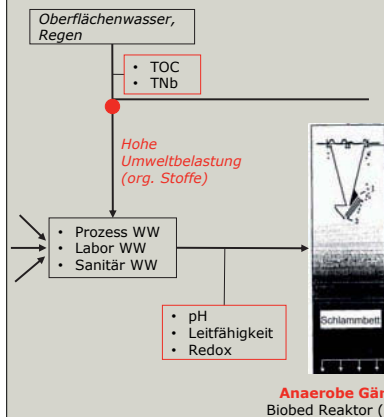
FILTRATIONSSYSTEME – KOMBINATION ZUR FERMENTERÜBERWACHUNG



FILTRATIONSSYSTEME – KOMBINATION



BEISPIEL – FERMENTERÜBERWACHUNG



Analytik & Nutzen:

Analytik

- Ionenchromatographische Bestimmung der **Konzentration organische Säuren** (Butyrat, Formiat, Propionat, Acetat) in Fermenterproben

Nutzen

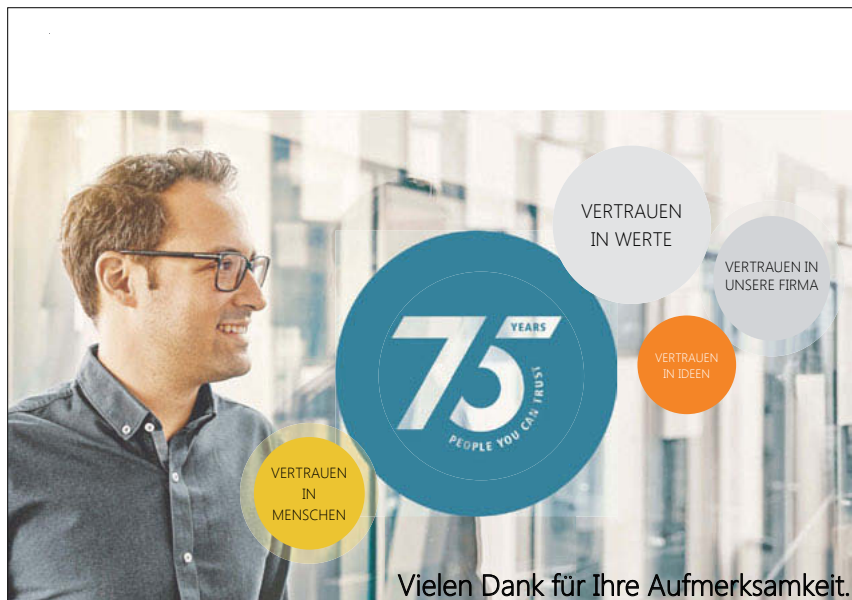
- Die Zusammensetzung des Abwasserzustroms kann stark variieren, je nach Anteil Prozess-, Sanitärabwässer und Oberflächenwasser
- Durch die Überwachung der Org. Säuren (Zwischenprodukt im Fermentationsprozess), kann der Zustrom **zeitnah** geregelt und der Prozess im **Optimum** gefahren werden
- Die Bakterienkulturen werden **geschützt** ein Ausfall der Anlage wird verhindert
- Keine** wochenlange, teure **Stillstands Zeiten**



FAZIT

- Vor allem in der chemischen, pharmazeutischen und petrochemischen Industrie werden hohe Anforderungen an die **Sicherheit und Qualität** des Abwassers gestellt
- Das anfallende Abwasser kann stark in seiner Zusammensetzung und Beschaffenheit variieren
- Eine **verlässliche Probenahme & Vorbereitung** sind Voraussetzung für **Analysenergebnisse mit hoher Qualität**
- Kontinuierliche** Abwasserüberwachung von der Probenahme bis zur Ergebnisausgabe ist heutzutage unabdingbar
- Mit **vollautomatischen** Probenvorbereitungssystemen und Prozessanalysatoren ist eine Online-Überwachung auch in **schwierigen Probenmatrices** kein Problem mehr





QUELLEN

- <https://umwelt.hessen.de/umwelt-natur/wasser/gewaesserschutz/industrielles-abwasser>
- <http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/industriebwaesser.htm>
- <https://www.metrohm.com/de-de/branchen/>
- <https://www.eisenmann.com>
- Process Application Note AN-PAN-1039; Online-Analyse von Ortho- und Gesamtphosphat-Phosphor gemäß DIN EN ISO 6878: 2004-09 (ehemals DIN 38405-D11); Metrohm Process Analytics
- <http://www.chemanager-online.com/themen/mechanische-verfahrenstechnik/damit-das-klar-ist>