

Einhaltung niedriger Grenzwerte für Phosphat im Abwasser mit dem Phosphax sc Low Range beim EGLV

Problem

In der Abwasserverordnung sind die Grenzwerte für die Ablaufkonzentrationen je nach Größenklasse definiert. Ab einer Größenklasse ≥ 100.000 EW ist eine Konzentration von 1 mg/L Pges und von 10.000 - 100.000 EW 2,0 mg/L im Kläranlagenablauf einzuhalten. In Hinblick auf eine Verschärfung der P-Ablaufgrenzwerte sind zukünftig weitaus geringere Konzentrationen gefordert. Infolge dessen wird sich der Fällmittelbedarf erhöhen. Damit die niedrigen Grenzwerte unter Beibehaltung eines wirtschaftlichen Fällmitteleinsatzes jederzeit sicher eingehalten werden können, bedarf es hoher Anforderungen an die eingesetzte Online-Messtechnik.

In der kontinuierlichen Ortho-Phosphatanalytik kommen in der Regel zwei photometrische Verfahren zum Einsatz: das Molybdänblau-Verfahren und das Vanadat-Molybdat-Verfahren (Gelb-Methode).

Lösung

Um die Messgenauigkeit im niedrigen Messbereich zu steigern und den Einfluss der Eigenfärbung auszuschalten, hat Hach® das Messverfahren weiterentwickelt und uns ein neues Messgerät mit der Bezeichnung Phosphax sc LR zu Testzwecken zur Verfügung gestellt. Gegenüber dem bisherigen Messgerät wurden im Wesentlichen folgende Veränderungen vorgenommen: Das im mittleren und hohen Messbereich eingesetzte Mischreagenz wurde geteilt und der Dosierablauf geändert. Im niedrigen Messbereich wird zunächst die Säure dosiert, dann erfolgt der Nullabgleich und anschließend wird erst das Farbreagenz zu dosiert (Gelb-Methode 2.0). Damit wird der Einfluss einer eventuellen Eigenfärbung des Abwassers eliminiert. Es gibt zusätzlich eine Standardlösung und die photometrische Einheit wurde neu konstruiert und hat nun eine längere Schichtdicke.

Hintergrund

Der EGLV ist ein Zusammenschluss der Emschergenossenschaft und des Lippeverbandes. Sie arbeiten partnerschaftlich zusammen und sind gemeinsam die größten Abwasserentsorger und Betreiber von Kläranlagen in Deutschland. Im größten Ballungsgebiet Europas zwischen Dortmund und Duisburg sowie der nördlich angrenzenden Lipperegion stehen sie für eine moderne, kostengünstige Wasserwirtschaft mit vielfältigen Aufgaben.



Vorteile

Die Gelb-Methode 2.0 bietet gegenüber dem Molybdänblau-Verfahren Vorteile hinsichtlich Anschaffung und Betriebskosten. Die benötigten Chemikalien sind mehrere Monate haltbar und benötigen keine Kühlung. Darüber hinaus ist der Wartungsaufwand vergleichsweise gering. Da gelbliche Wasserinhaltsstoffe den Messwert bei dieser Messmethode beeinflussen können, wird dieser Effekt durch automatische Kalibrierverfahren kompensiert. Bisher galt das Molybdänblau-Verfahren bei geringen Konzentrationen als das genauere Messverfahren.

Der EGLV betreibt insgesamt 59 Kläranlagen in dem gesamten Einzugsgebiet, auf denen zahlreiche Messtechnik zum Einsatz kommt. Um immer den neuesten Anforderungen in der Abwasserbehandlung gerecht zu werden, bedarf es einer genauesten Prüfung von technischen Geräten, die später auf den Anlagen zum Einsatz kommen sollen. Hach kooperiert schon seit vielen Jahren mit dem EGLV, so wurde auch der Beta-Test des neuen Phosphax sc Low Range beim EGLV in dem Geschäftsbereich Technische Services getestet.



Be Right™

Die Lösung an drei unterschiedlichen Standorten

Testaufbau

Über einen Zeitraum von drei Monaten wurden verschiedene Parallelmessungen mit unterschiedlichen Messgeräten auf drei verschiedenen Kläranlagen durchgeführt sowie Vergleichsmessungen zwischen der Blau-Methode im Labor und der Gelb-Methode.

Kläranlage Hamm-Mattenbecke:

Auf der Kläranlage Hamm-Mattenbecke wird zur Bestimmung der PO_4 -P - Konzentration im Ablauf der Belebung ein Phosphax sc eingesetzt. Die Probenvorbehandlung geschieht durch eine Filtration vom Typ Filtrax. Parallel zu dieser Messung wurde das neue Phosphax sc LR eingebaut. Auf der folgenden Grafik sind die Messergebnisse gegenübergestellt. Die Ganglinie des Phosphax sc LR zeigt eine geringere Schwankungsbreite und liefert etwas niedrigere Messergebnisse im sehr geringen Konzentrationsbereich.

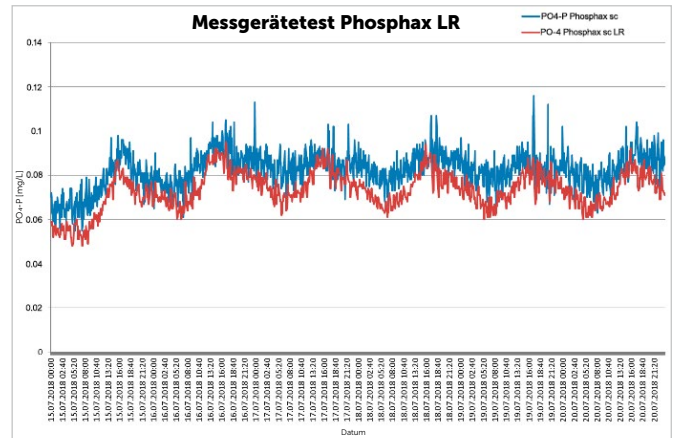


Abbildung 1: Ganglinie der PO_4 -P-Konzentration in mg/L vom 15.07.2018 bis 20.07.2018

Kläranlage Dortmund-Scharnhorst:

Auf der Kläranlage Dortmund-Scharnhorst wird zur Bestimmung der Phosphatkonzentration im Ablauf der Kläranlage ein Phosphax sigma eingesetzt. Das Messgerät arbeitet nach dem Molybdänblau-Verfahren (Blau-Methode) und bestimmt im Intervall sowohl die Gesamt-Phosphorkonzentration (P_{ges}) als auch die Ortho-Phosphatkonzentration (PO_4 -P). Die Bestimmung von P_{ges} geschieht unter Einbeziehung der Feststoffe, die sich noch in der Probe befinden, daher findet keine Probenfiltration statt. Da die PO_4 -P-Konzentration durch Partikel in der Probe verfälscht werden können, wurde für diesen Test zusätzlich ein weiteres Messgerät vom Typ Phosphax sigma installiert und eine Filtration vom Typ Filtrax vorgeschaltet. Somit konnten die Blau- und die Gelb-Methode direkt nebeneinander getestet werden. In der folgenden Grafik sind die Messergebnisse gegenübergestellt.

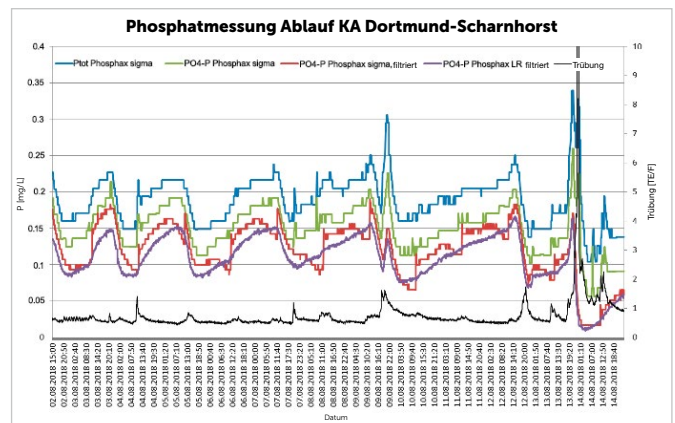


Abbildung 2: Ganglinie der P-Konzentration in mg/L vom 02.08.2018 bis 14.08.2018

In der Abbildung 2 fällt der vergleichsweise ausgewogene Kurvenverlauf der gemessenen PO_4 -P-Konzentration des Phosphax sc LR Messgerätes auf. Die gemessene PO_4 -P-Konzentration mit der Blau-Methode bewegt sich in gleicher Größenordnung, jedoch ist die Kurve etwas ungleichmäßiger. Ein Vorteil bezüglich der Messgenauigkeit der Blau-Methode gegenüber der Gelb-Methode war nicht feststellbar. Bei dem Messgerät der Kläranlage wird die Probe unfiltriert analysiert. Hier ist der Einfluss der mitgemessenen Trübstoffe gut erkennbar. Je höher der

Trübstoffanteil desto höher ist die Abweichung der gemessenen PO_4 -P-Konzentration im Vergleich zu den Messgeräten mit vorgeschalteter Probenfiltration.

Kläranlage Duisburg-Alte Emscher:

Der dritte Test des Phosphax sc LR Analysators fand auf der Kläranlage Duisburg-Alte Emscher statt. Im Kläranlagenablauf wird mit einem Phosphax sigma der Gesamtphosphor bestimmt. Die PO_4 -P-Konzentration wird mit einem bewährten Messgerät vom Typ Phosphax inter (Gelb-Methode) gemessen. Hierfür wird die Probe mit einer Filtrax-Probenaufbereitung filtriert. Das Phosphax sc LR wurde unmittelbar neben diesem Gerät aufgestellt und mit derselben Probe versorgt.

Wie in den Graphiken zu sehen korrelieren die Messwerte der PO_4 -P-Analysatoren sehr gut zueinander. Auch hier ist zu erkennen, dass die Ganglinie des Phosphax sc LR einen stabileren Verlauf hat. Die Gesamtphosphorkonzentration ist aufgrund der Mitbestimmung des ungelösten Phosphoranteils in der Probe entsprechend höher.

Am 04.09. sind bei Reinigungsarbeiten in der Probenvorlage Partikel in den Probenzufluss gelangt. Das führte zu einer kurzzeitigen Erhöhung der gemessenen Phosphorkonzentration und hatte keine Auswirkungen auf den Kläranlagenablauf.

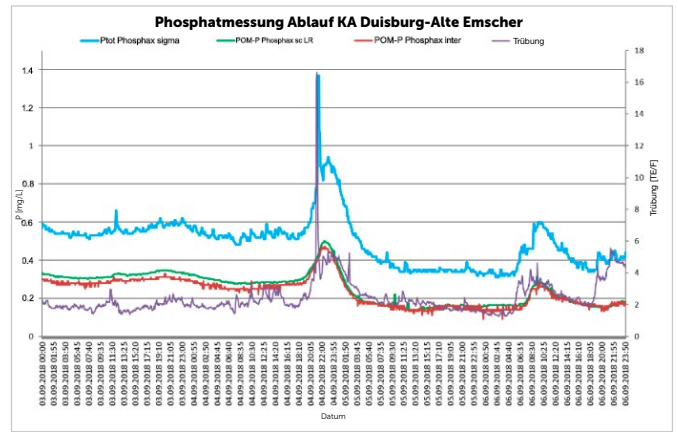


Abbildung 3: Ganglinie der P-Konzentration in mg/L vom 03.09.2018 bis 06.09.2018

Beurteilung der Messergebnisse

Während der Testphase wurden im Labor Vergleichsmessungen mit Hoch Küvetten-Tests gemäß Standard-Methode: DIN 38405 D11-4 (Blau-Methode) durchgeführt. Die Grafik in Abbildung 4 verdeutlicht die gute Vergleichbarkeit der Messwerte mit den Ergebnissen der Küvetten-Tests. In der Abbildung 5 und 6 sind die Messwerte in einem Streudiagramm dargestellt. Zu erkennen ist, dass die lineare Regressionslinie bei dem neuen Phosphax sc LR Messgerät mit $R^2 = 0,98$ eine bessere Übereinstimmung mit den Laborergebnissen liefert als das bisherige Messverfahren mit $R^2 = 0,90$.

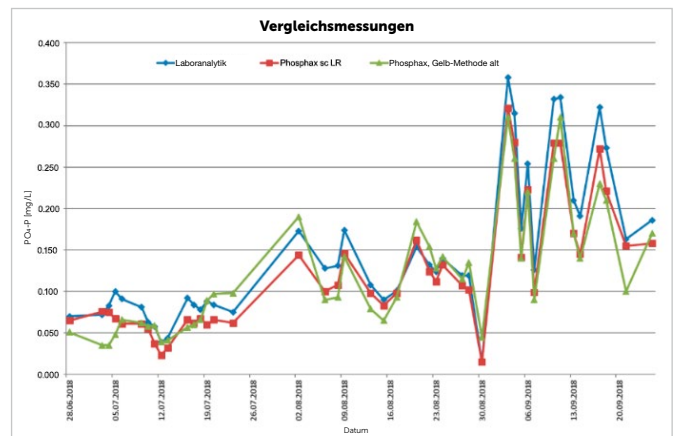


Abbildung 4: Vergleichsmessungen im Labor mit Küvetten-Test in mg/L

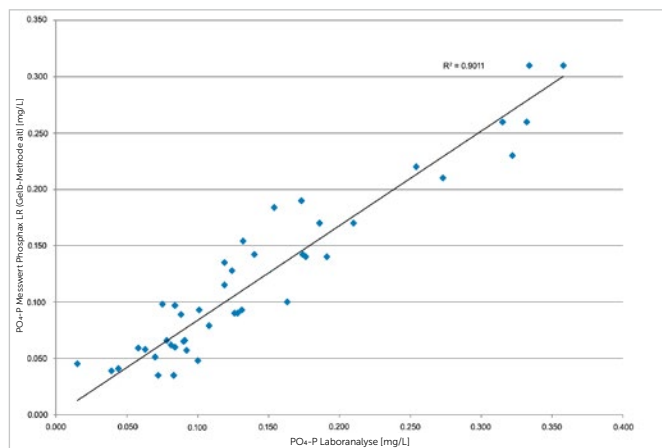


Abbildung 5: Streudiagramm Messwerte Labor und Phosphax (Gelb-Methode alt) in mg/L

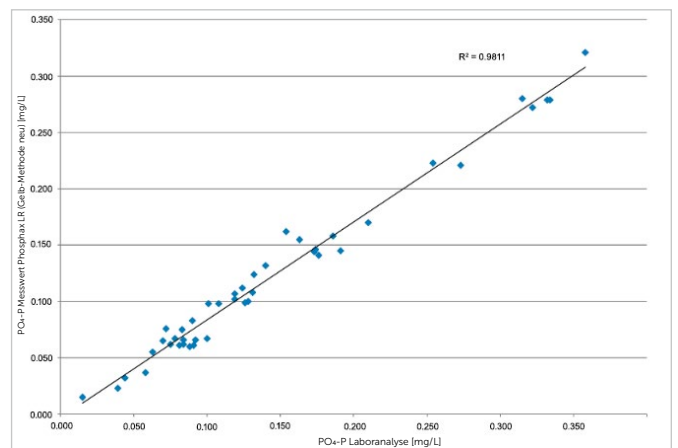


Abbildung 6: Streudiagramm Messwerte Labor und Phosphax LR (Gelb-Methode neu) in mg/L

Wartung und Betriebsmittel

In dem Testzeitraum von ca. drei Monaten fielen außer Sichtkontrollen keine Wartungsarbeiten an dem Analysator an. Reagenzien und Verschleißteile mussten nicht aufgefüllt oder gewechselt werden. Anhand des Chemikalienverbrauchs lässt sich ein Jahresverbrauch bei einem Messintervall von 10 Minuten von zwei Reagenzien-Sätzen abschätzen. Gegenüber dem Phosphax sc hat sich der neue Prozess-Analysator um ca. 20 % verteuert. Auch die

Kosten für einen Reagenzien-Satz sowie die Chemikalien-Verbrauchsmenge haben sich erhöht. Im Kostenvergleich ist die Molybdänblau-Methode deutlich teurer. Im Gegensatz zur Gelb-Methode kann das Phosphax sigma auch für die Bestimmung der Gesamtposphatkonzentration im Kläranlagenablauf eingesetzt werden. Für die Phosphat-fällung ist die Gesamtposphatkonzentration jedoch nicht relevant.

	Phosphax sc	Phosphax sc LR	Phosphax sigma (P _{ges} oder PO ₄ -P)
Messmethode	Zweistrahlfotometer Gelb-Methode		Molybdänblau-Methode nach DIN
Messbereich	0,05 - 15 mg/L	0,015 - 2 mg/L	0,01 - 5,0 mg/L
Messintervall	5 - 120 min	10 - 120 min	ca. 10 min
Messunsicherheit	2% + 0,05 mg/L	2% + 0,015 mg/L	2% + 0,02 mg/L
Jahresverschleißteile	224€		640€
Reagenziensatz	151€	337€	568€
Reagenzien pro Jahr	200€	674€	2.375€

Tabelle 1: Technische Daten und Kosten, Stand Dezember 2018

Schlussfolgerung

Zukünftig werden sich Betreiber von Kläranlagen auf niedrigere Grenzwerte für die Einleitung von Phosphat in das Gewässer einstellen müssen. Das stellt höhere Anforderungen an die Reinigungsprozesse sowie die Genauigkeit der Messtechnik. Um eine wirtschaftliche Dosierung der Fällmittel zu erreichen, werden genaue Messgeräte für niedrige Messbereiche benötigt. Mit diesem Hintergrund hat Hach einen neuen PO₄-P-Online-Prozess-Analysator für den niedrigen Messbereich nach der Gelb-Methode entwickelt. Dieses Messgerät wurde nun auf verschiedenen Kläranlagen beim EGLV getestet. Zu den im Labor durchgeführten Vergleichswerten waren die Abweichungen des neuen Messgerätes

geringer als bei den vorhandenen Messgeräten mit der Gelb-Methode. Auch die Schwankungsbreite der Ganglinie war stets niedriger. Der Wartungsaufwand ist sehr gering, Störungen traten nicht auf. Aus unserer Sicht ist das Messgerät Phosphax sc LR für die Überwachung und Einhaltung geringer PO₄-P - Ablaufkonzentrationen empfehlenswert. Durch die hohe Messgenauigkeit und die geringe Schwankungsbreite der Messergebnisse kann das Fällmittel wirtschaftlicher eingesetzt werden, da die Schwellenwerte für die Dosierung enger gesetzt werden können.

Trotz der etwas höheren Kosten für Anschaffung und Chemikalien ist gegenüber einem Prozess-Analysator nach der Blau-Methode ein Kostenvorteil gegeben.



Dirk Desinger

Autor

Im Rahmen der Produktneueinführung eines Phosphat-Online-Messgerätes im niedrigen Messbereich hat der Geschäftsbereich Technische Services für Hach einen Beta-Test auf verschiedenen Kläranlagen des Verbandes durchgeführt. Herr Dirk Desinger hat das gesamte Messprogramm zwischen August und Oktober 2018 maßgeblich betreut. Er ist Sachbearbeiter MSR-Technik, Geschäftsbereich Technische Services, der EGLV, einem Zusammenschluss der Emschergenossenschaft und des Lippeverbandes.

Sein Aufgabengebiet umfasst die folgenden Bereiche:

- Beratung und Unterstützung im Bereich Messtechnik
- Optimierung der Fäll- und Hilfsmittelzugabe
- Betrieb von Mess- und Regelstationen
- Versuchsaufbauten zur Betriebsoptimierung