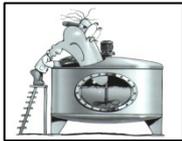




Online-Analysentechniken zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen biochemischer und sonochemischer Wasserbehandlungsverfahren

Astrid Rehorek Prof. Dr. rer. nat.
Forschungsschwerpunkt ANABEL
Forschungskompetenzplattform STEPS

IAV Institut für Anlagen und Verfahrenstechnik
Fachhochschule Köln
Betzdorfer Str. 2, D-50679 Köln
Phone: +49-221-8275-2234; Fax: +49-221-8275-7-2202
www.fh-koeln.de/STEPS



Prozess-Analysentechniken

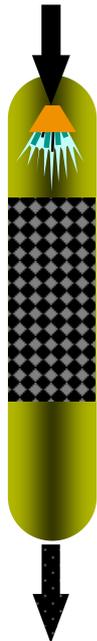
- **Inline** Untersuchung im Produktionsfluss, keine Probennahme
- **Online** Untersuchung kontinuierlich entnommener und analysierter Teilmengen, Probenahme mittels Bypass
- **Offline** Untersuchung diskontinuierlich entnommener und analysierter Proben ohne direkte Anbindung an das Prozessgeschehen
- **Atline** Schnellprüfung, Schnelltest in Prozessnähe



Tiefere Prozesskenntnis/Reaktionsmechanismen

Stoffspezifisches Prozess-Monitoring

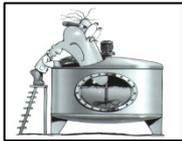
Klassisches Verfahren:



Diskontinuierliche Probenahme

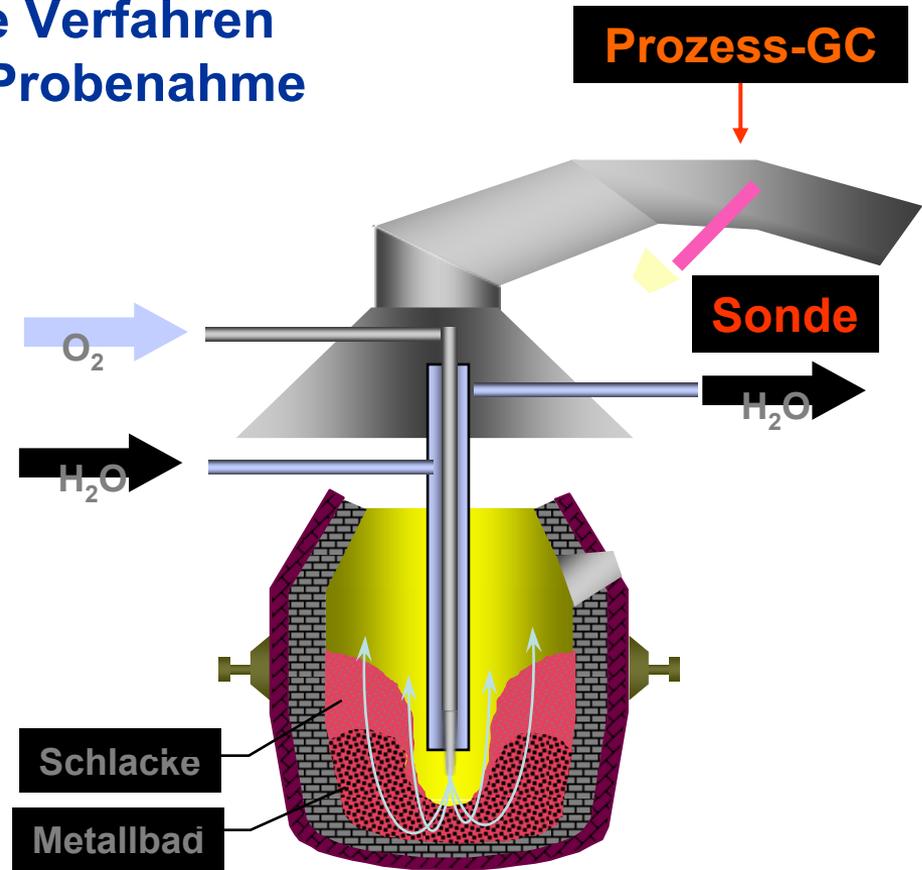


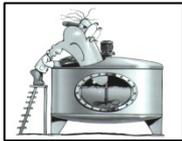
Offline-Laboranalyse



Heutiges modernes Prozess-Monitoring

Moderne prozessgekoppelte Verfahren mit kontinuierlicher Online-Probenahme oder Inline-Sonden:





Prozess- bzw. stoffspezifische Aussagen aus Online-Analysen ?

Online-Analytik bei Wasserbehandlungsverfahren

Summenparameter

Schlammparameter:

TS,SV, SI (ISV)

Trübung (ATU bei 700nm)

TOC/CSB,
TN

SAK

Toxizität

Multikomponentenanalyse

Online-GC oder -AAS

Online-HPLC-FID/DAD

Online-LC-MS-MS

Einzelstoffanalyse

Nitrat, Nitrit,

Ammonium,

Härte,

Metalle,

Hydrazin



Literaturübersicht* gegenüber Praxistrends

- Automated on-line column-switching HPLC-MS/MS method with peak focusing for measuring parabens, triclosan, and other environmental phenols in human milk (2008)
- A fully automated on-line preconcentration and liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the analysis of anti-infectives in wastewaters (2008)
- Simplified Fourier-transform mid-infrared spectroscopy calibration based on a spectra library for the on-line monitoring of bioprocesses (2007)
- Continuous determination of volatile products in anaerobic fermenters by on line capillary gas chromatography (2007)
- On-line simultaneous monitoring of glucose and acetate with FIA during high cell density fermentation of recombinant E. coli (2006)
- Trends and potentials in flow injection on-line separation and preconcentration techniques for electrothermal atomic absorption spectrometry (2002)

* Gesamte Literaturübersicht mit vollen Quellenangaben auf Anfrage



Trend: Online-messbare, wasserrelevante Summenparameter

Messaufgabe	Online-Methode
pH-Wert	Potentiometrische Methode
TOC/VOC	Katalytische Verbrennung mit IR-Detektion (mit VOC-Kanal), Verdünnung und Filterung; UV-VIS
TN	Verbrennungs-/Chemilumineszenz-Methode
CSB	Oxidation mit Ozon - sensorische Sauerstoffmessung in der Gasphase, elektrochemisch, spektroskopisch
BSB	Erfassung als Kurzzeit-BSB (Respirationsrate)
DOC	Reinstwasser DOC (UV-Zersetzung und Leitfähigkeitsmessung)
UV-VIS	(Inline-) Xenon Blitzlampe mit DAD, Faseroptische Spektrometer



Ziele des Vortrages

- An zwei Beispielen soll gezeigt werden, wie notwendig es ist, die Aussagefähigkeit von verschiedenen Online-Parametern und -Systemen in der speziellen Applikation mit den entsprechenden Matrixeffekten genau zu kennen.
- Es soll das sinnvolle Zusammenspiel von Summenparametern und stoffspezifischen Techniken zur Prozessaufklärung und –automatisierung demonstriert werden.
- Simulation ohne experimentelle Voruntersuchungen? Prozesskenntnis sollte vor Kosteneinsparungsbemühungen rangieren. Ein sinnvoller Einsatz von Labor bzw. Technikumpilotanlagen kann Risiken und Kosten minimieren.



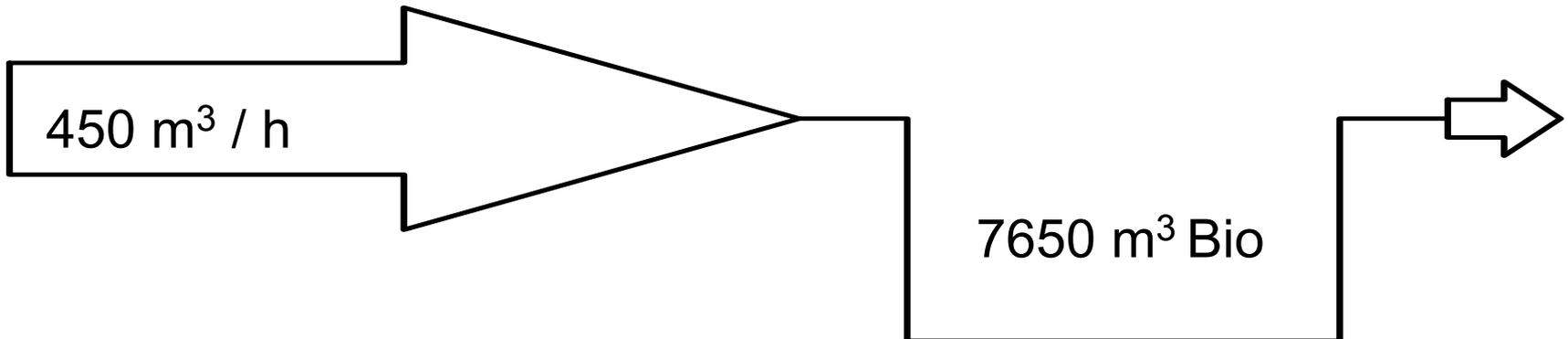


1. Experimentelle Simulation der Zusammenlegung zweier Industriekläranlagen in einer 200.000-fach kleineren Versuchskläranlage

- Erfassung der Volumen- und Schlammkapazitäten
- Charakterisierung der Biomasse bzw. Biomasseprägung
- Kurz- und Langzeitadaptationsvorgänge?



Kläranlage A



Verweilzeit $t = 17$ h

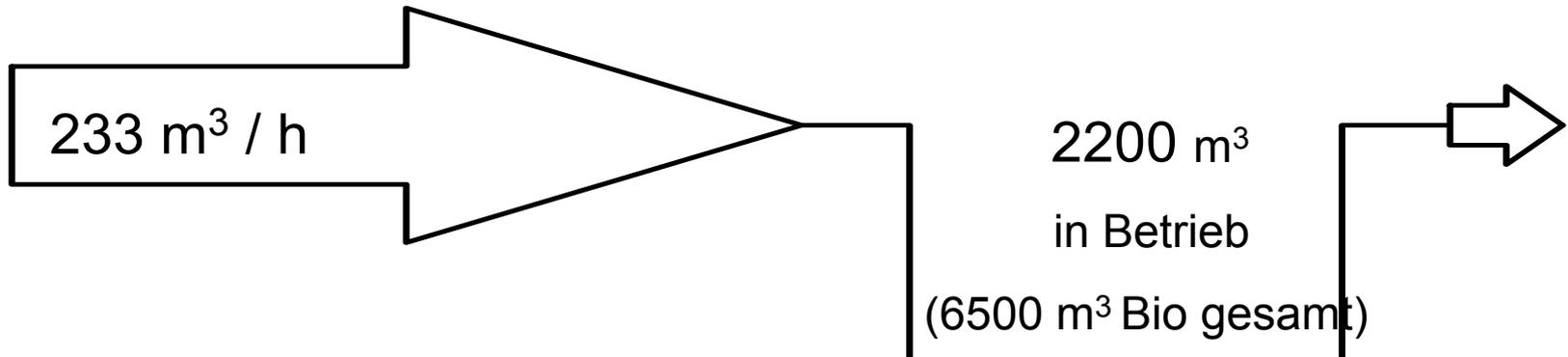
Biologiebelastung = $59 L_{(Abw.)} / m^3 (Bio) / h$

Hohe Volumenkapazität ?



Kläranlage B

Spezielles Syntheseabwasser!!!



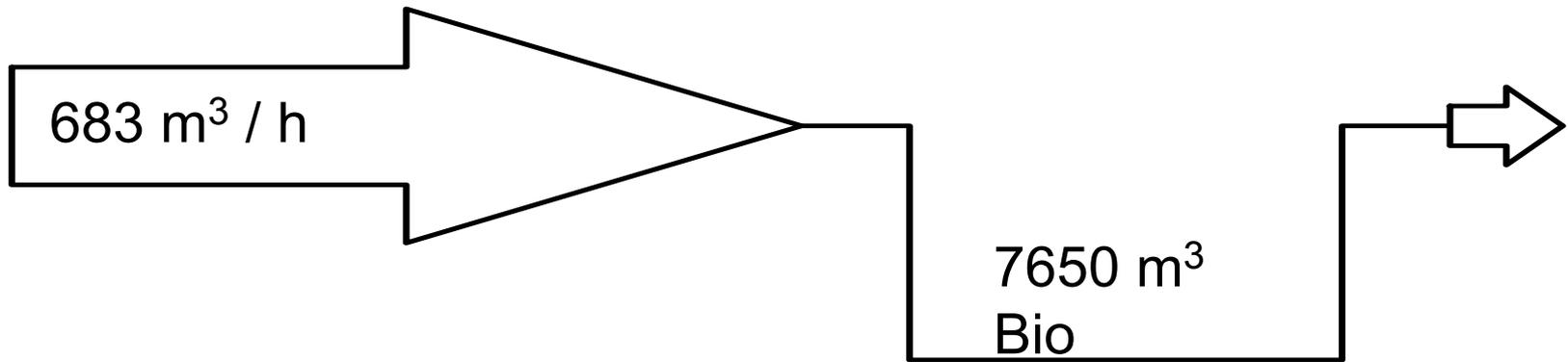
Verweilzeit $t = 9,44$ h

Biologiebelastung = $105,9 L_{(Abw.)} / m^3 (Bio) / h$



A+B

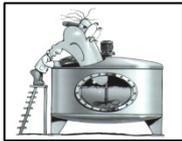
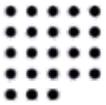
(Gesamtmenge Abwasser in Kläranlage A ?)



Verweilzeit $t = 11,2$ h **Kürzere Verweilzeiten nötig!**

Biologiebelastung = 89 L(Abw.) / m³ (Bio) / h

Schlammkapazität? Schlammprägung?



Vergleich der Belastungen und Eliminationsraten der beiden Biologien der Industriekläranlagen A+B

Gemittelte Werte aus Originaldaten der Kläranlagen 1. Halbjahr 2008

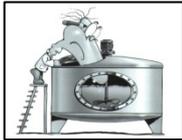
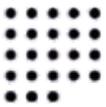
Kläranlage A

Raumbelastung:	1,47	$\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{m}^3_{\text{Bio}}/\text{d}$
Schlammbelastung:	0,37	$\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{kg}_{\text{TS}}/\text{d}$
Eliminierungsrate (Vol.):	1,19	$\Delta\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{m}^3_{\text{Bio}}/\text{d}$
Eliminierungsrate (TS):	0,29	$\Delta\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{kg}_{\text{TS}}/\text{d}$

Kläranlage B

- Raumbelastung: 2,94 $\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{m}^3_{\text{Bio}}/\text{d}$
- Schlammbelastung: 0,73 $\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{kg}_{\text{TS}}/\text{d}$
- Eliminierungsrate (Vol.): 2,40 $\Delta\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{m}^3_{\text{Bio}}/\text{d}$
- Eliminierungsrate (TS): 0,60 $\Delta\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{kg}_{\text{TS}}/\text{d}$

Die unterschiedliche Prägung kommt durch unterschiedliche Raum-, Schamm- und Stoffbelastungen!



Biomasse-Charakterisierung

TS: Trockensubstanz

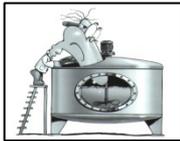
Mikroskopisches Bild +



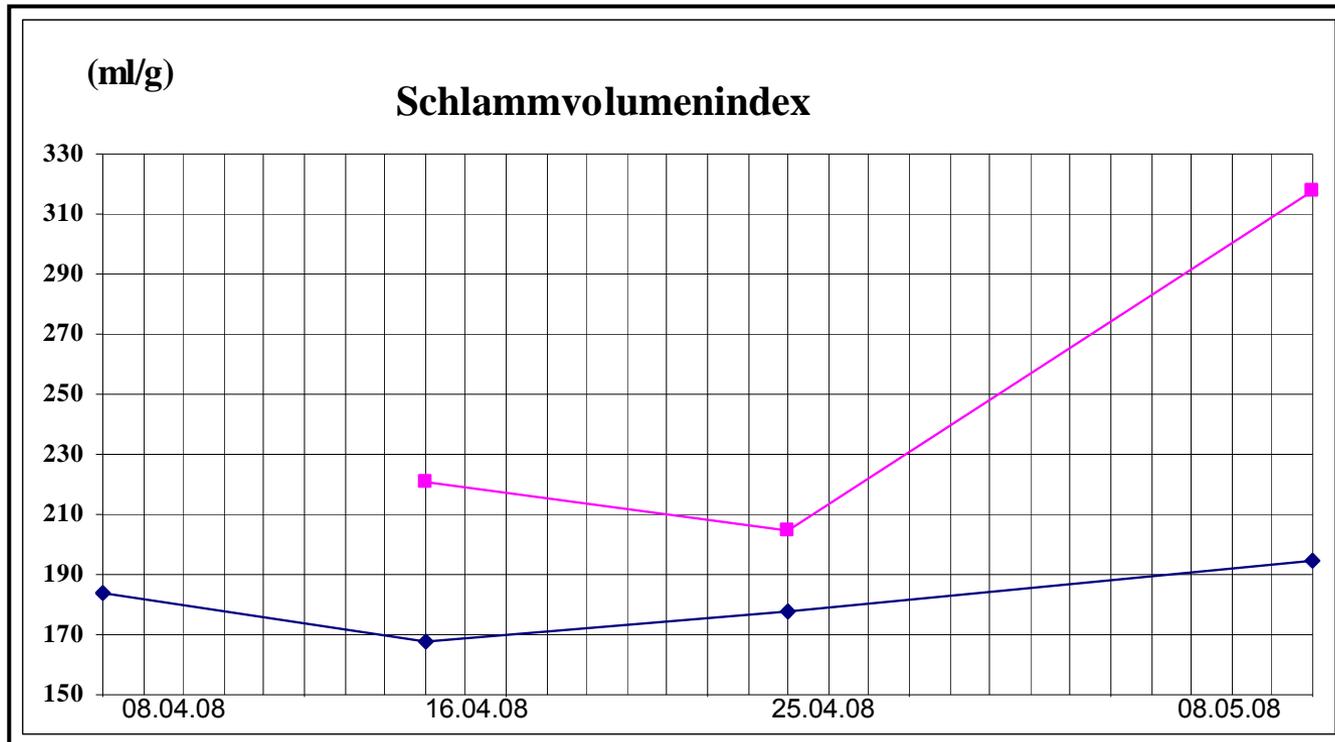
ISV: Schlammvolumenindex



**Verschiedene SV/SI-Werte
mit verschiedenen
Online-Schlammsonden?**



Charakterisierung der Schlämme und Vergleich der Biologien der beiden Kläranlagen über TS, GV und SIV



Die beiden Biologien unterscheiden sich **nicht in TS und GV**, aber in ihrer **Schlammprägung**, was sich im **ISV** widerspiegelt.



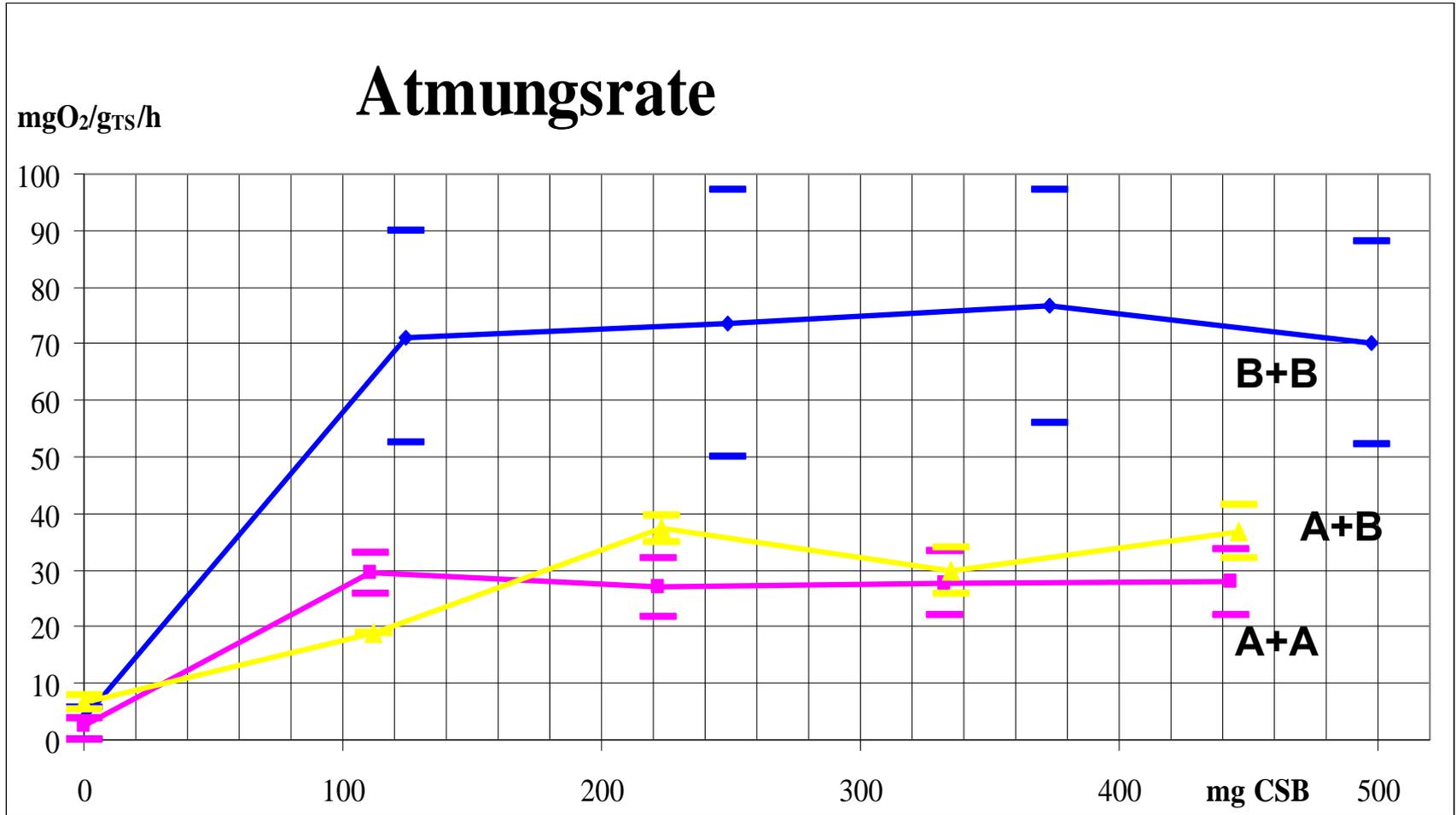
Biologiecharakterisierung durch Messung der Atmungsraten

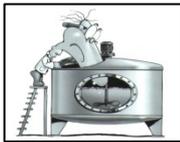
Sauerstoffzehrungsmessungen





Charakterisierung der Schlämme und Vergleich der Biologien der beiden Kläranlagen über die akute Sauerstoffzehrung





Ergebnis der Charakterisierung der Schlämme und des Vergleiches der Biologien der beiden Kläranlagen über die akute Sauerstoffzehrung:

Die beiden Biologien unterscheiden sich in ihrer Schlammprägung, was sich in akuten Sauerstoffzehrungsraten widerspiegelt.

Schlamm B muss stärker atmen. Er hat für gleiche CSB-Eliminationsraten nur die halbe Verweilzeit!

Kann die Anlage A aktiver werden und alle Abwässer reinigen oder nimmt sie die schlechten Flockeneigenschaften (ISV) von B an und verliert noch an Kapazität?

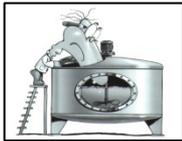


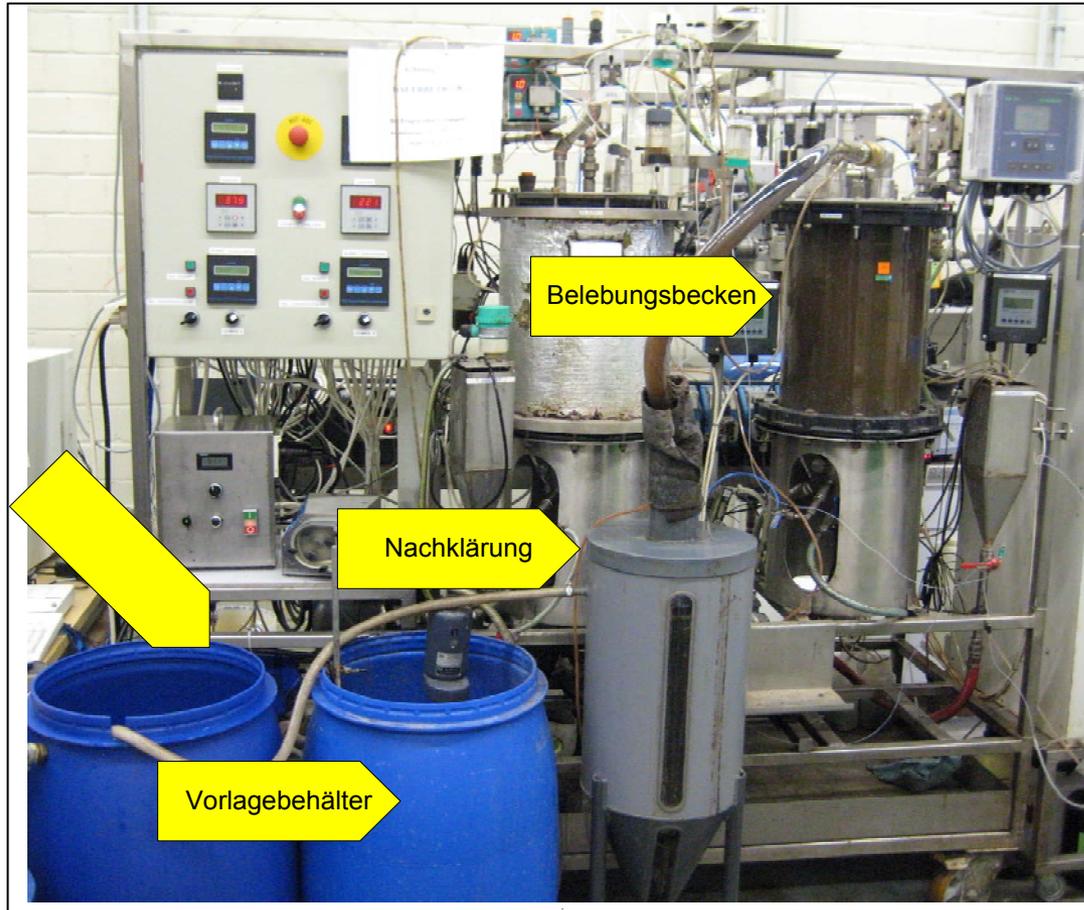
Abbildung der Kläranlage A mit der halbtechnischen Kölner Versuchskläranlage für Abwasserkonzentrate:

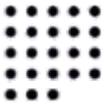
Werden bei Belastungen mit Mischproben ansteigender Mengen an A+B-Abwasser auch bei höheren CSB-Zuläufen trotz geringerer TS-Werte die Einleitewerte eingehalten?

Animpfung von Schlamm A mit Schlamm B testen!

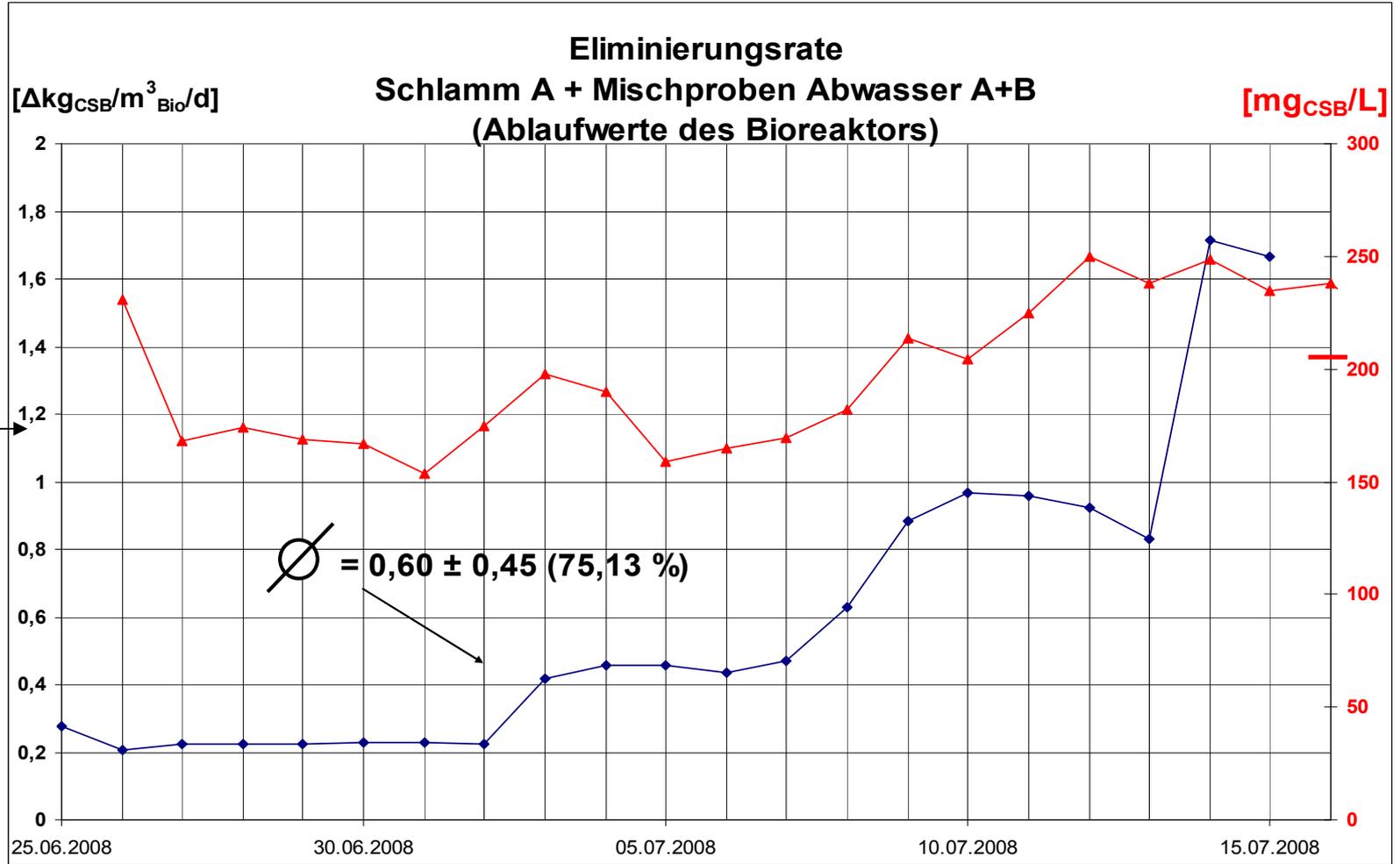


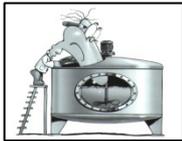
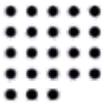
Kontinuierliche Versuche an Schlamm A mit Abwasser steigenden Mengen A+B im aeroben Teil des 40 L-Bio-Reaktors



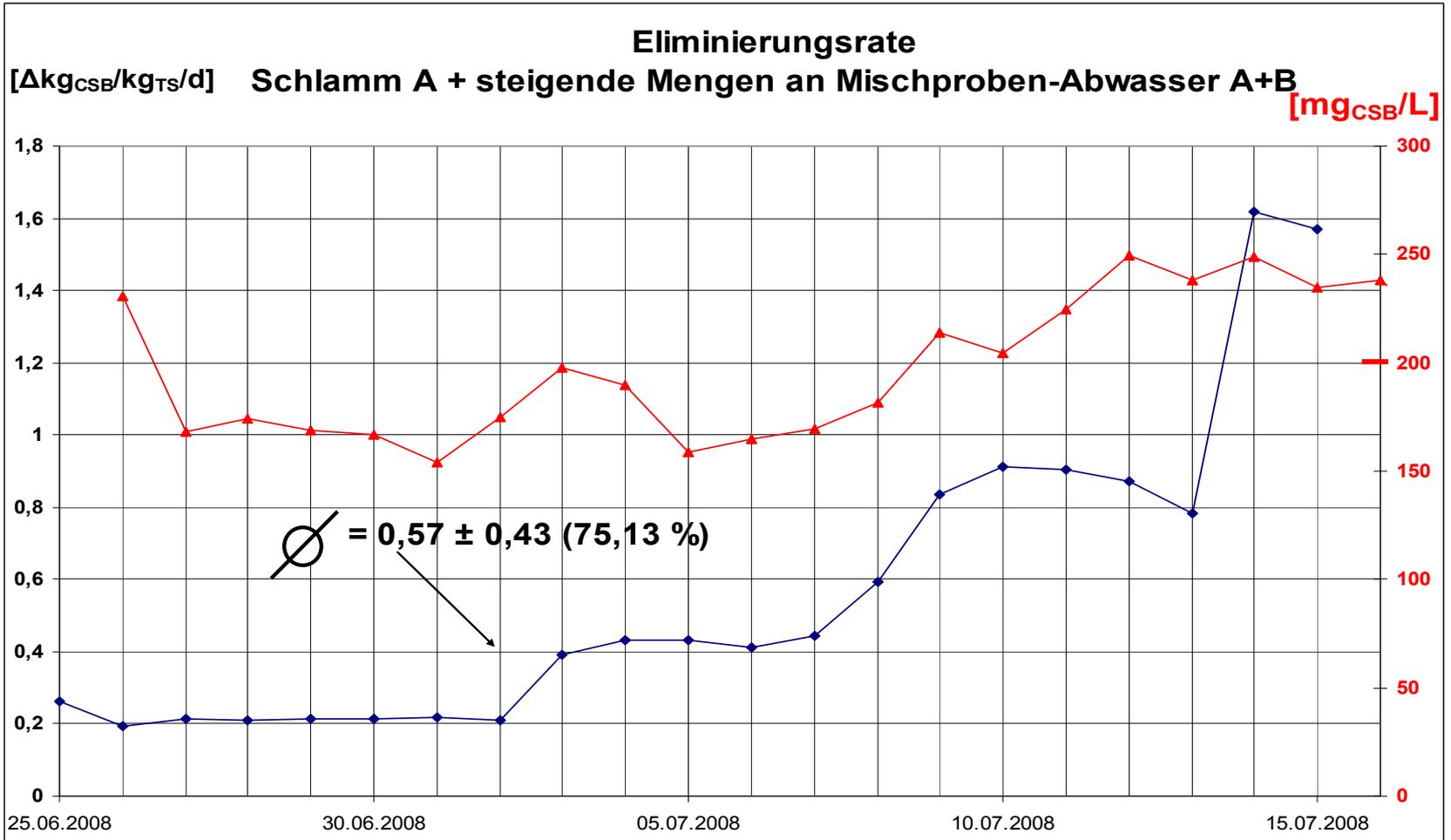


Raumbelastungsbezogene CSB-Eliminierung im kontinuierlichen Versuch mit den dazugehörigen CSB-Ablaufwerten der Versuchskläranlage





CSB-Eliminierung bezogen auf die Schlammbelastung

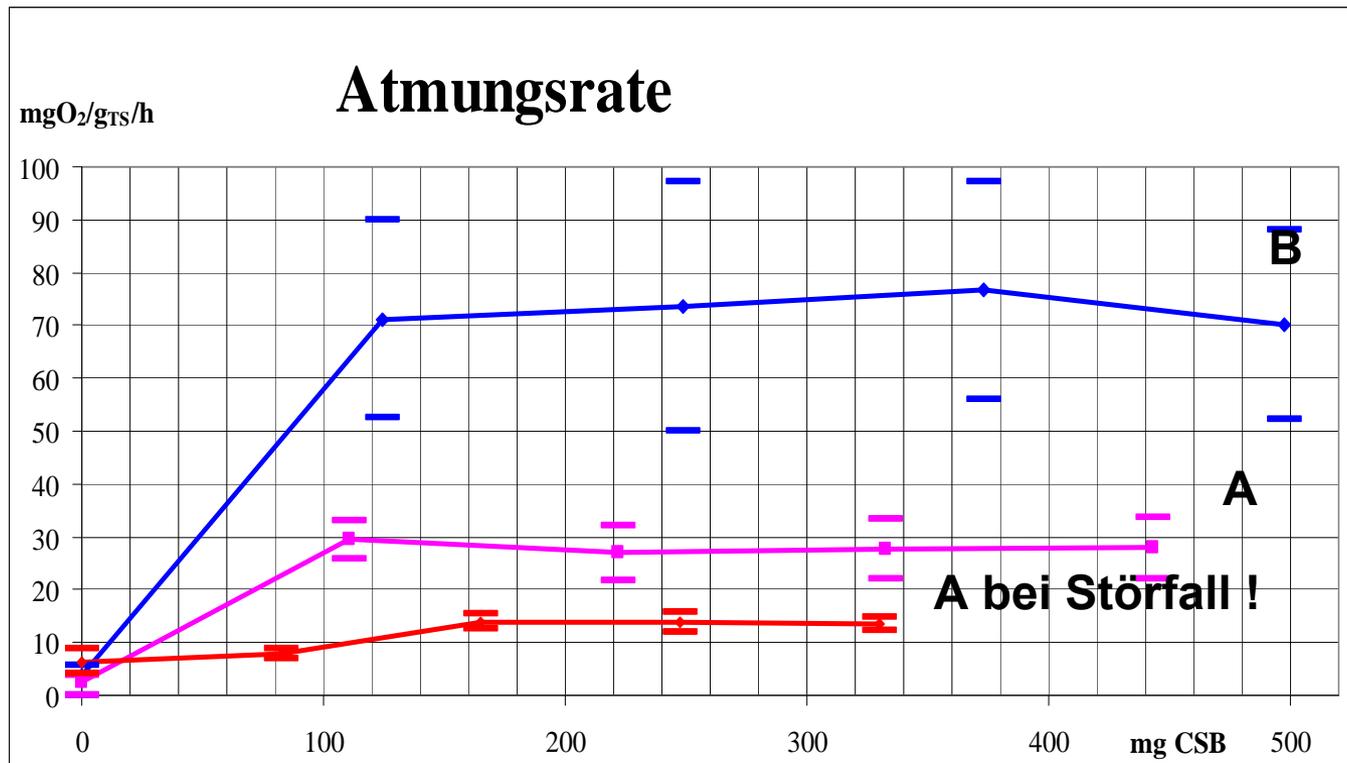




Toxischer Störfall in Kläranlage A

Online-Parameter TS/ISV und TOCN bzw. CSB zeigen erst Tage später bei Zusammenbruch der Flocke eine Reaktion!

Störfall wurde nur über akute Sauerstoffzehrung sofort erkannt!





Ergebniszusammenfassung: Abbildung der Kläranlage A mit der halbtechnischen Kölner Versuchskläranlage

- **Die Summenparameter TS/ISV bzw. die CSB-Ablaufwerte versagen auch bei Online-Messung bei einem akuten toxischen Störfall und lassen keine rechtzeitige Reaktion zu!**
- Bei störfallfrei ansteigenden Mengen an A+B-Abwasser hat der A-Schlamm kurzfristig eine Reservekapazität von 100 - 200%.
- Längerfristige Kapazitätsänderungen durch veränderte Schlammflocke und veränderte Mikroorganismenpopulation deuten sich an und müssen über mehrere Wochen und den gesamten Produktionszyklus untersucht werden.
- **Längerfristige Prozesskontrolle über Online-Summenparameter und stoffwechsel- bzw. stoffspezifische Parameter nötig!**



2. Online-LC-MS-Untersuchungen zur Entwicklung geeigneter biologischer und sonochemischer Verfahrenskombinationen zur Abwasserreinigung

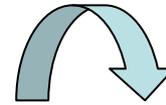
- Erfassung von stoffspezifischen **Abbaukinetiken und –mechanismen** über die Kontrolle der Einleitebedingungen an Farbzahlen, Stickstoff- und Phosphorwerten sowie CSB- bzw. BSB-Werten hinaus.
- Verfahrenskombinationen zur Gewährleistung von Entfärbungsraten und Grenzwerten, aber gleichzeitig **Vorsorge gegen toxische Intermediate und Rückverfärbungen!**
- **Wo** energieeffizienter Einsatz von sonochemischen Behandlungsstufen? Ultraschall als Vorbehandlung zur Verbesserung der biochemischen Abbaubarkeit?



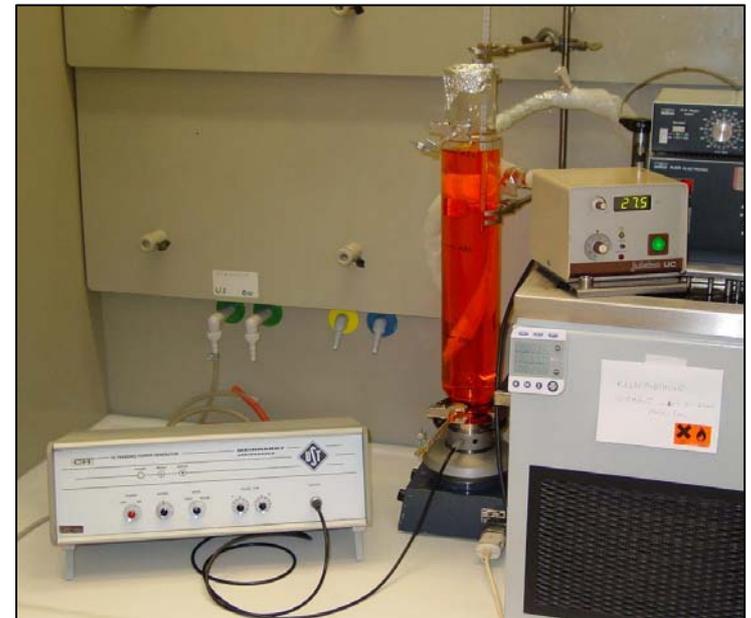
Online-analytische Prozessaufklärung zur mikrobiologischen und sonochemischen Abwasserbehandlung



Anaerob-aerober Bio-Membran-Reaktor



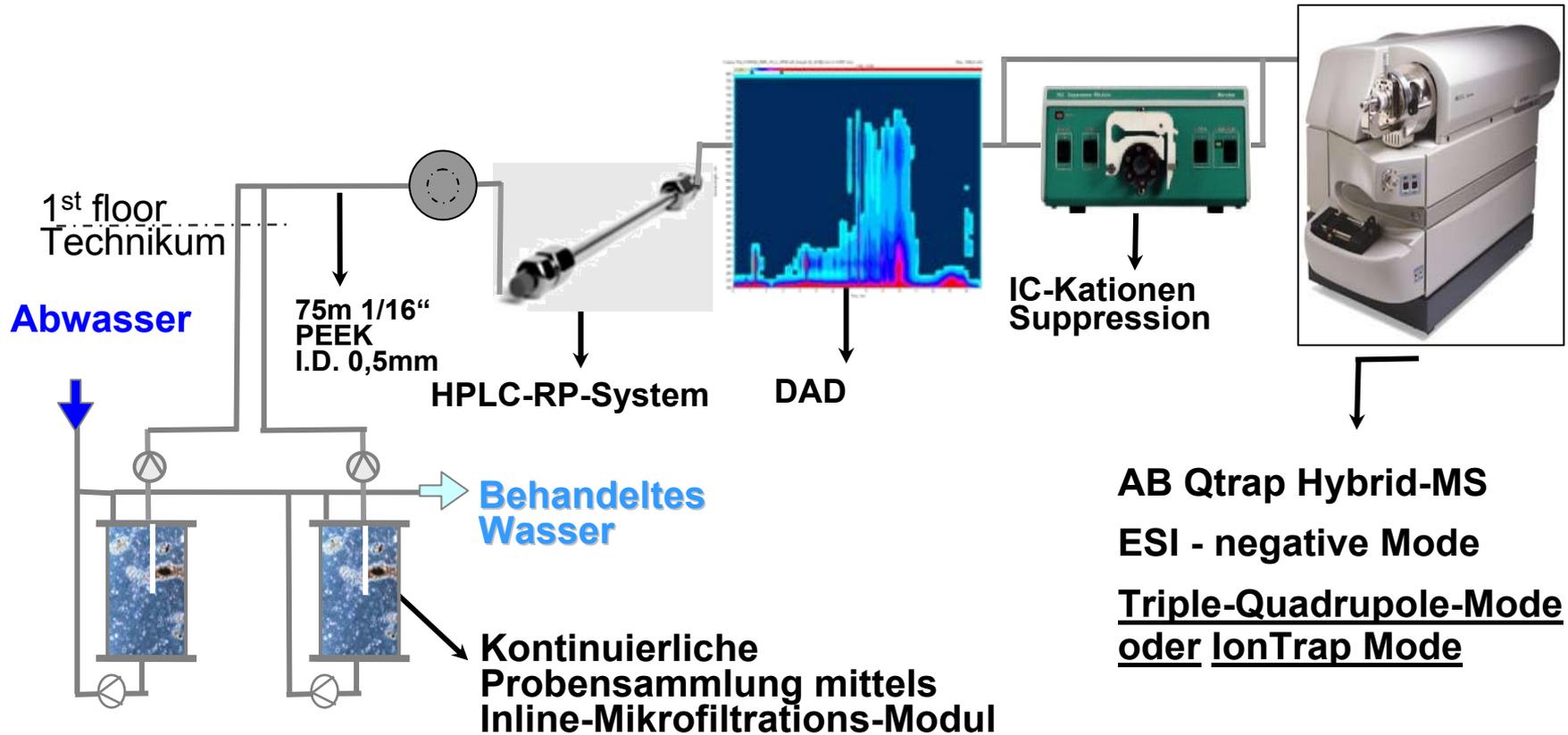
**Sonochemische Vor-, Zwischen-
oder Nachbehandlung des
Effluents der biologischen Stufe ?**



US System Meinhardt K8



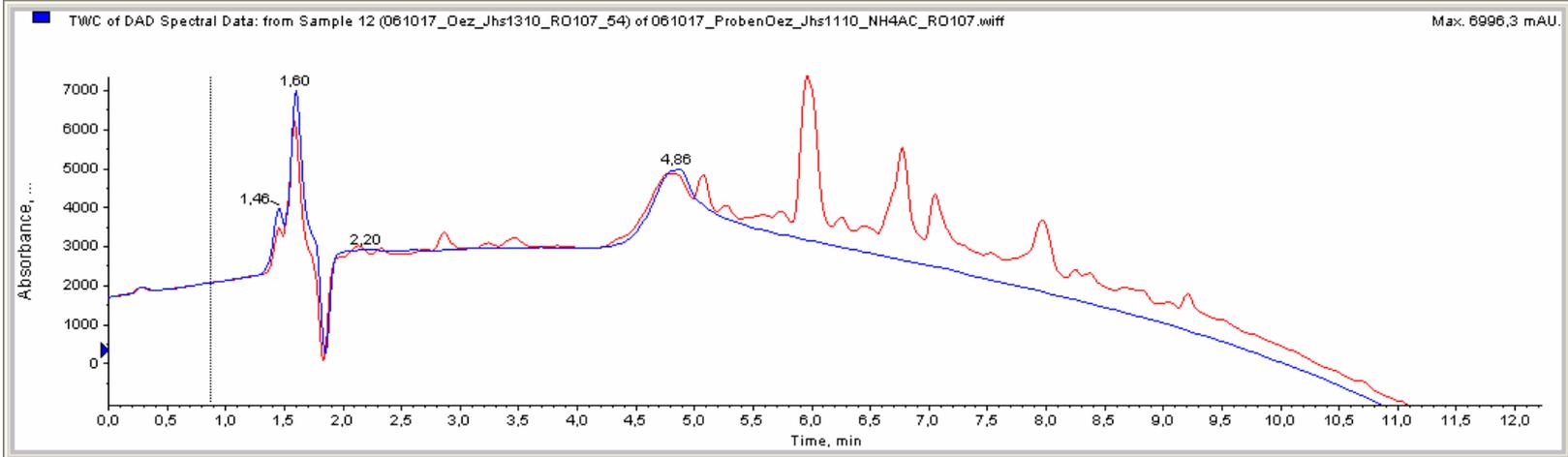
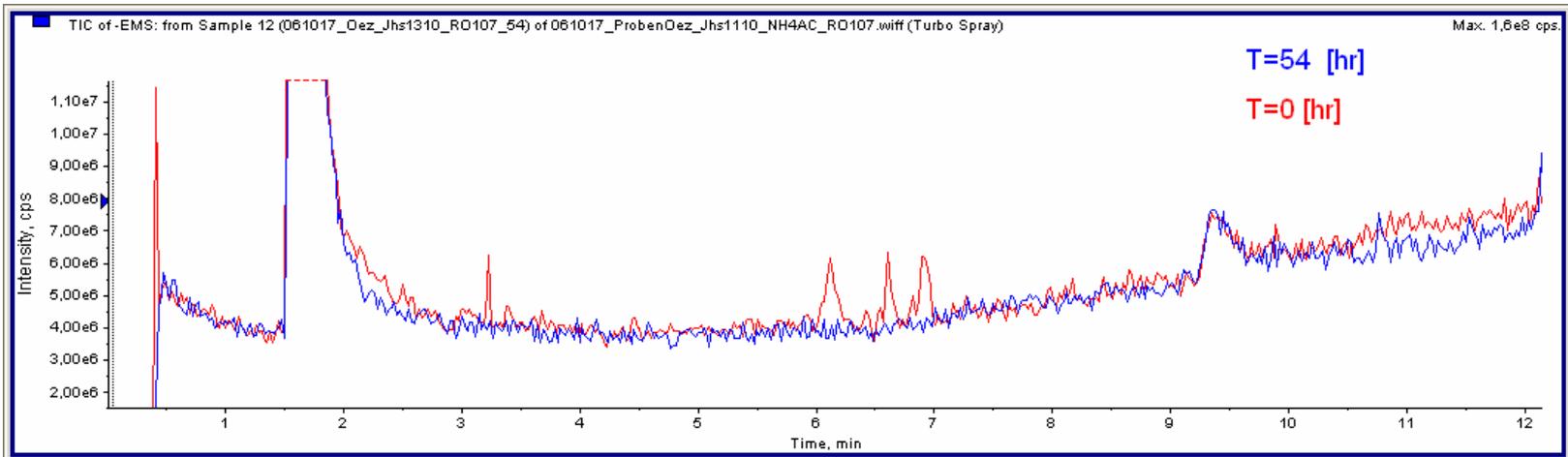
Set-up On-line-MF-HPLC-DAD-IC-ESI-MS²

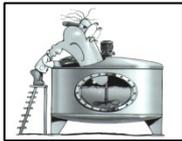


**Zweistufige anaerob-aerobe Bio-Membran-Reaktor-
Behandlung und/oder Ultraschall-Behandlung**



Einsatz des Ultraschalls als Nachbehandlungsstufe zur biochemischen Behandlung: **Vollständige Reinigung!**





Optimierung der Ultraschallbehandlungsdauer mittels Online-LC-MS-Kontrolle

m/z	RT time	sample [1]	sample [2]	sample [3]	sample [4]	sample [5]
[M-H] ⁻	[min]	T=0	T=2	T=6	T=24	[5] T=54
225,7	2,56	x	x	x	x	x
105,7	3,22	-	-	-	x	x
307,6	5,59	x	x	-	-	-
223,7	8,74	x	x	x	x	x
408,4	5,81	x	x	x	x	x
224,8	6,24	x	x	-	-	-
369,5	6,45	x	x	-	-	-
229,7	6,54	x	x	x	x	x
303,7	6,84	x	x	-	-	-
609,2	7,61	x	x	-	-	-
567,4	7,8	x	x	-	-	-
591,4	8,06	x	x	-	-	-
443,4	8,13	-	-	x	x	x
168,7	8,29	x	x	x	x	x
637,3	8,62	x	x	-	-	-
298,6	12,03	x	x	x	x	x
235,6	14,41	x	x	x	x	x
264,8	15,14	x	x	x	x	x
352,4	15,59	x	x	-	-	-
399,4	15,59	-	-	x	x	x
292,8	15,99	x	x	x	x	x

Nur Behandlungen von etwa 2,5 Stunden sind sinnvoll, sonst können neue Massen aufgebaut werden!



Kostenkalkulation für die sonochemische Radikalbildung (Meinhardt US K8 System, 850 kHz)

Elektrische Effizienz
oder akustische Ausbeute

$$\eta_{ac} = P_{ac}/P_{el}$$

61W/139W= 44%

Radikalbildungsrate
+
Sonochemische Ausbeute

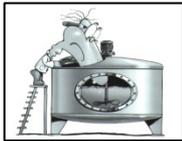
$$G = R_{*OH}/P_{ac}$$

2,63 $\mu\text{mol/L min}$

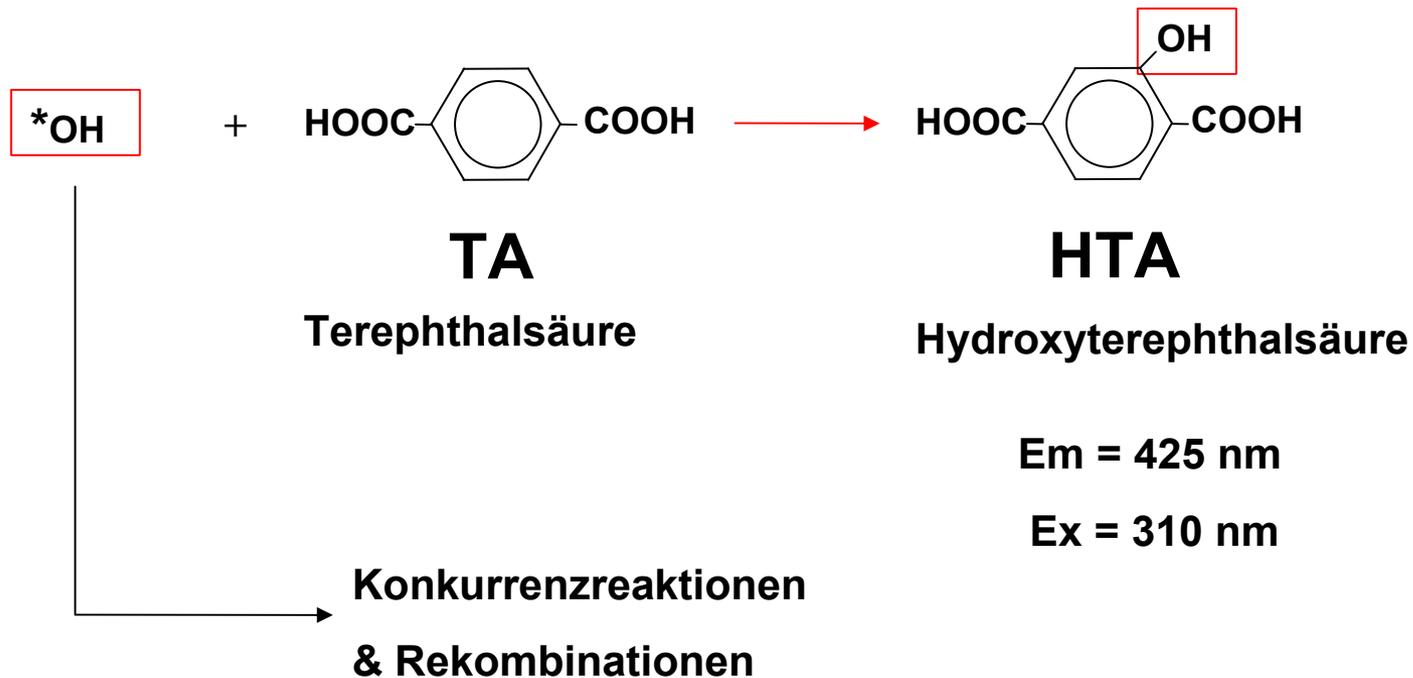
18,9 $\mu\text{mol/L min kW}$

Stromkosten: 1 kW h = 0,10 €

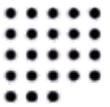
0,09 €/(mmol/L)



Offline-Fluoreszenz-Terephthalsäure-Dosimeter zur Erfassung der Radikalbildungs-raten bei der Sonolyse von Wasser



Price, G. J.; Duck, F. A.; Digby, M.; Holland W.; Berryman, T Ultrasonics Sonochemistry 4 (1997) S. 165-171



Pilotanlage mit sechs Meinhardt US K8 Transducern für einen Gardinenhersteller zur Phosphor-Reduktion mittels Ultraschall





Zusammenfassung

Online-LC-MS-Untersuchungen zur Entwicklung geeigneter biologischer und sonochemischer Verfahrenskombinationen zur Wasserbehandlung

- Der energieeffiziente Einsatz von sonochemischen Behandlungsstufen hängt von der optimalen Verfahrensentwicklung ab, die gute chemische Prozesskenntnis voraussetzt !
- **Neue Online-Methoden und -Parameter zur Erfassung von Radikalbildungsraten und Toxizitäten nötig!**



Ich danke im Namen des Teams für Ihre Aufmerksamkeit!

