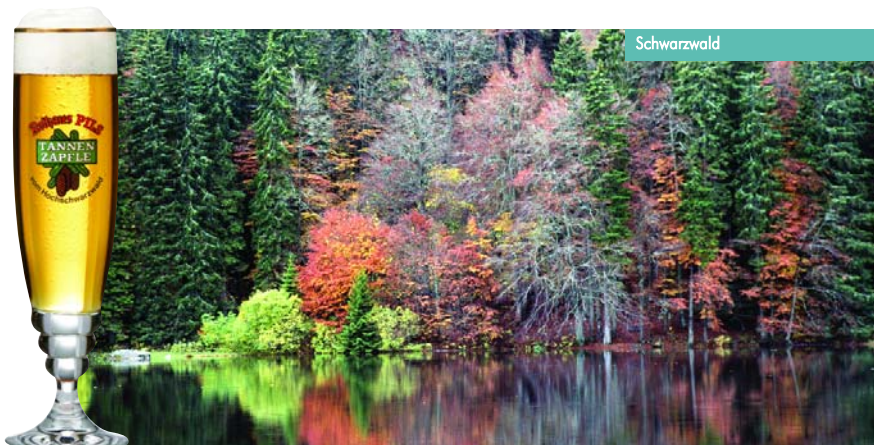


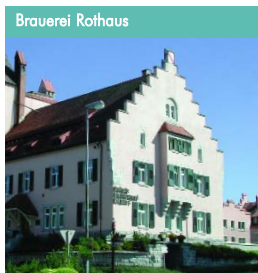
# Online-Spektroskopie in Brauereiabwasser

Vor dem Hintergrund von Verfahrensstabilität, Betriebssicherheit und nicht zuletzt der Wirtschaftlichkeit kommunaler und industrieller Abwasserreinigung wird es immer wichtiger Online-Messsysteme einzusetzen, die für die jeweiligen Messpunkte und Parameter optimal eingestellt sind. Im nachfolgenden Text wird eine UV/VIS Spektroskopiesonde vorgestellt und deren Einsatz in Brauereiabwasser untersucht. Im Minutentakt gemessene Daten können direkt in ein Prozessleitsystem zur Optimierung des Betriebes eingespeist werden. Damit lassen sich schon im Zulauf frühzeitig Problemstoffe nachweisen und die Nährstoff- bzw. Frachtverhältnisse können optimiert eingestellt werden. Der Einsatz der Sonde kann damit sowohl den Produktionsprozess optimieren als auch gleichzeitig der Kläranlage zu einem optimalen Wirkungsgrad verhelfen.



## 1. Einleitung

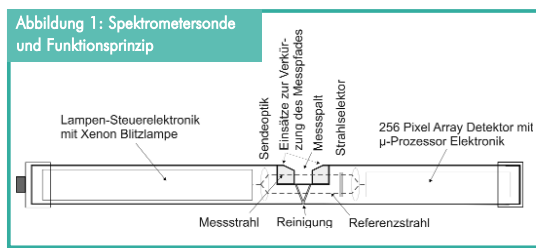
In Industriebetrieben, in denen Wasser bei Reinigungs- oder Produktionsprozessen eine wesentliche Rolle spielt, entstehen größere Mengen Abwasser. Bevor diese einer öffentlichen Kläranlage oder einem Vorfluter zugeführt werden, findet meist eine Vorbehandlung statt. Biochemische Prozesse können dabei durch eine Online-Messung optimiert werden, sie erlauben die Steuerung der Reinigung und bieten eine permanente Überwachung des Produktionsprozesses. Hier gibt es bereits erste Erfahrungen mit SAK-Sonden [1], die mit modernen Online-Spektrometersonden weiter ausgebaut werden können. Am Beispiel eines Brauereibetriebes wird die messtellenspezifische Anpassung und Benutzung einer solchen Sonde vorgestellt.



## 2. UV/VIS Spektrometersonde und Messparameter

### 2.1 Funktionsprinzip und Auswertung der Spektren

Die Spektrometersonde kann verschiedene Parameter erfassen wie z.B. Trübung / Feststoffe, CSB / TOC / DOC, Nitrat, Nitrit, Färbungen und andere. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 1 skizziert.



Die kompakte, tauchfähige Sonde ist komplett in Edelstahl ausgeführt und kann auch im explosionsgefährdeten Bereich [2] eingesetzt werden. Im Einsatz werden weder Chemikalien, Filter, Membranen, Pumpen oder Wischer benötigt. Übliche Schnittstellen des zugehörigen Umformers ermöglichen die problemlose Einbindung in ein Prozessleitsystem und in die Prozesssteuerung. Zur Reinigung wird der Messspalt regelmäßig mit einem Luft- bzw. Wasserstrahl beaufschlagt.

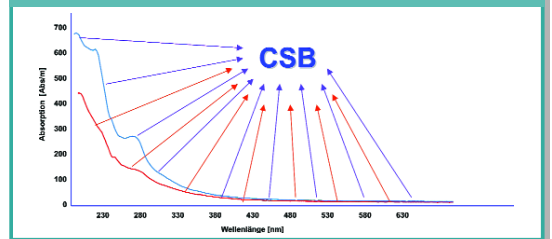
Das Licht einer Xenon-Blitzlampe (ca. 200-750 nm) wird in einem Messspalt im Abwasser absorbiert. Je nach Inhaltsstoffen des Abwassers werden unterschiedliche Wellenlängen des Lichtstrahls absorbiert [3]; die Menge der Inhaltsstoffe bestimmt dabei die Stärke der Absorption. Die Abbildung 2 zeigt beispielhaft zwei typische Absorptionsspektren. Aufgetragen ist die Höhe der Absorption

über der Wellenlänge. In der Abbildung sind zwei Spektren zu sehen, die bei unterschiedlichen CSB-Konzentrationen aufgenommen wurden. Der Parameter CSB setzt sich aus Absorptionen in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen zusammen; d.h. als Summenparameter aus verschiedenen Absorptionsbereichen [4]. Eine erste CSB-Messung ermöglicht die "Globale Kalibrierung". Hierzu werden die Absorptionsspektren für z.B. Kläranlagenzulaufe bei unterschiedlichen Konzentrationen und Zusammensetzungen bestimmt und aus diesen Daten eine relevante Referenzkurve extrahiert. Der Messwert CSB wird dann aus dem Vergleich eines gemessenen Spektrums gegenüber dieses so bestimmten Referenzspektrums generiert.

Die "Globale Kalibrierung" ermöglicht eine erste brauchbare CSB-Bestimmung. Im Vergleich zu Messsystemen, die die Absorption nur bei bestimmten Wellenlängen oder in eingeschränkteren Wellenlängenbereichen erfassen – wie z.B. einer SAK 254 Sonde – können hier die Querempfindlichkeiten richtig berücksichtigt werden.

Auf Grund des stark inhomogenen Abwasserzulaufes an der Messstelle 1 konnte anfangs keine Kalibrierfunktion ermittelt werden; die Gleichzeitigkeit der Messung und der Probenahme war nicht gewährleistet. Durch eine Homogenisierung der Proben aus dem Zulauf konnte in diesen ein repräsentatives Spektrum bestimmt und mit Labordaten abgeglichen werden.

Abbildung 2: Absorptionsspektrum zur CSB-Bestimmung



Die Überlagerung der Absorption durch das Trübungsspektrum [5] wird kompensiert und der Parameter Trübung als "Abfallprodukt" mit ausgegeben. Die Aufnahme des gesamten Spektrums erlaubt darüber hinaus die zeitgleiche Bestimmung einer Vielzahl weiterer Parameter.

Dieses Vorgehen kann leider nicht durch Standards ersetzt werden, da damit der Komplexität der Abwasserzusammensetzung und des zugehörigen Absorptionsspektrums nur unzureichend Rechnung getragen werden würde.

Eine Abstufung der Spaltweite (0,5-100 mm) ermöglicht die Anpassung auf die vorliegende Applikation mit CSB-Konzentrationen von nahezu 0 mg/l bis zu mehreren tausend mg/l. Im praktischen Einsatz dient der Referenzstrahl als Abgleichsnormal gegenüber Änderungen.

Messaufgaben, bei denen Änderungen des Mediums nicht so schnell verlaufen, wurde in-situ kalibriert, wie zum Beispiel die Messstelle 2 bzw. in der Belebung.

### 2.2 Kalibrierung und Adaption

Die "Lokale Kalibrierung" erhöht die Genauigkeit der "Globalen Kalibrierung" durch eine Anpassung an die örtlichen Gegebenheiten, d.h. die im vorliegenden Wasser vorhandene "Grundverschmutzung". Dazu werden die Messwerte auf Labormesswerte der örtlichen Abwasserproben abgeglichen.

### 3. Messaufgabe in Brauereiabwasser

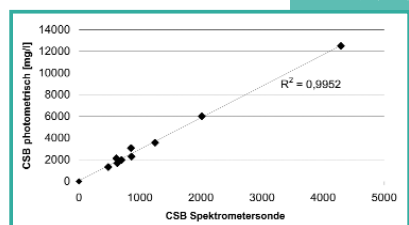
- Wie können für die biologische Reinigung der Abwässer problematische Inhaltsstoffe aus der Brauerei detektiert und binnen einer Fließzeit von unter 60 Sekunden in separate Auffangbehälter abgeschlagen werden?
- Kann mit Hilfe der zu untersuchenden Online-Messung ein Beitrag zur Prozessstabilität der Gesamtanlage geleistet werden? Wenn ja, an welchen Messpunkten der Anlage?

Diese Kalibrierung erfordert eine große Sorgfaltspflicht wie z.B. belagsfreie Sonde, eindeutige Zuordnung der Laborprobe zur Messung, ordnungsgemäße Handhabung der Laborprobe von der Probenahme bis zur Vermessung im Labor [6]. Die gemessenen vor Ort-Werte werden direkt in den Datenpool importiert und stehen sofort zur Verfügung.



Abbildung 3: Lokale Kalibrierfunktion aus 9 Messwertpaaren

In der Abbildung 3 ist die "Lokale Kalibrierung" dargestellt. Die Sonde erzielt gegenüber klassischen Küvetten-tests ein hervorragendes Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,99$  bei einer Verfahrensstandardabweichung von 1,98 %.



Diese Kernfragen stehen im Kontext sehr komplexer Randbedingungen. Bedingt durch saisonale Schwankungen, Produktionsmethoden, Rohstoffe und Einsatzstoffe generiert die Brauerei als Chargenproduktion ständig wechselnde Abwasserqualitäten bezüglich Menge, Inhaltsstoffen und Konzentrationen, Reinigungsmittel, pH-Werte, Leitfähigkeiten und Temperaturen, was sowohl bei der Abwasserreinigung als auch bei der Messung Schwierigkeiten bereitet. Hierdurch generiert sich ständig eine wechselnde Abwassermatrix, die im Wesentlichen aus den folgenden Komponenten besteht:

- Abwasseranfall (0 bis 100 l/s) (spez. ca. 0,35 m<sup>3</sup>/hl Verkaufsbier)
- Temperaturen (20° bis 40° C)
- Kohlenhydrate (ca. 4.000 bis 6.000 mg/l CSB)
- Eiweißstoffe
- Stickstoff (ca. 70 mg/l)
- Nitratverbindungen
- Phosphor (ca. 18 mg/l)
- Aluminiumverbindungen
- Reinigungs- und Desinfektionsmittelsatz (Nitrat, Phosphor)
- saure und alkalische Reinigungswasser (pH 1 bis 14)
- absetzbare Stoffe (10 bis 60 ml/l) (Trüb, Filtrationsrückstände, sowie Geläger und Hefe)
- Grobstoffe, wie Scherben, Etiketten, Trebern, Kronenkorken
- Saisonale Schwankungen hinsichtlich der Jahres-, Wochen- und Tagesganglinien

Wird die Messgenauigkeit und Messzeit für den geplanten Einsatz bei den genannten Schwankungen ausreichen? Kann der Summenparameter CSB zuverlässig auch die sehr schwer messbaren Alkohole und Zucker berücksichtigen? Wie hoch wird der Wartungs- und Betreuungsaufwand sein?

Durch eine Kalibrierung lässt sich die Genauigkeit des Messverfahrens erhöhen. Bei einem Bestimmungsmaß R<sup>2</sup> über 0,9 kann eine Genauigkeit der Einzelmessung unter 10 % erreicht werden. Lässt sich dies mit der Spektrometersonde umsetzen?

#### 4. Reinigungsschritte und Messorte

Das Brauereiabwasser wird nach einer Filtration (Feinrechen 8 mm, Patenoster-Rechensieb 1 mm) einer Qualitätsprüfung unterzogen, d.h. neben Menge, pH-Wert, Leitfähigkeit und dem zeitlichen Verlauf wird auch der CSB erfasst (Messstelle 1). Das Abwasser gelangt dann in die bereitstehenden, belüfteten Misch- und Ausgleichsbecken oder wird in die Havariebecken abgeschlagen. Die Abbildung 4 zeigt das prinzipielle Verfahrensschema der Abwasserreinigung.

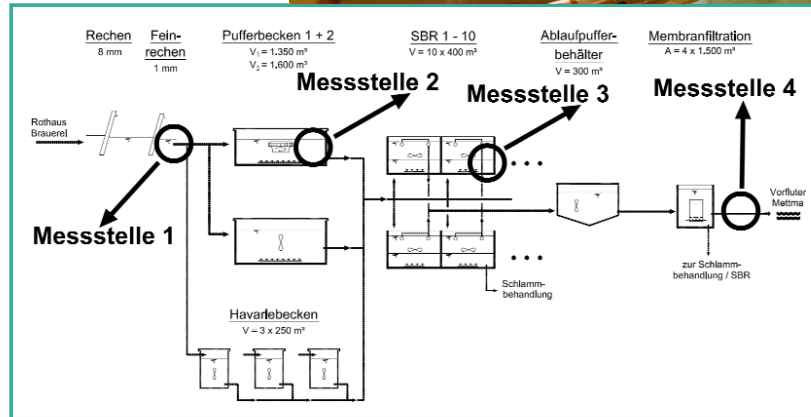
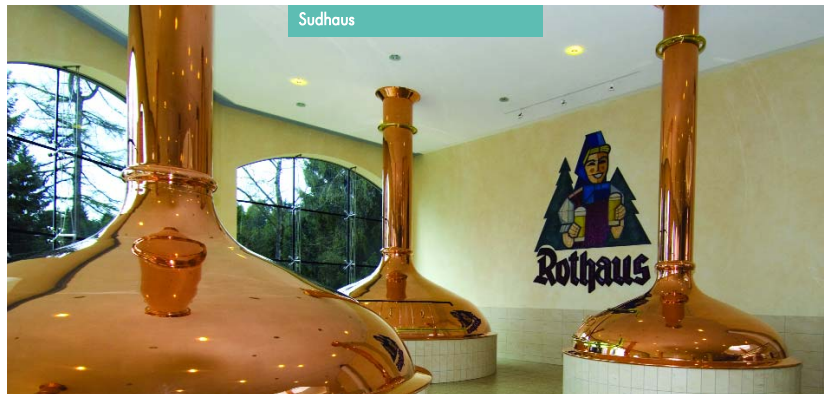


Abbildung 4: Verfahrensschema der Abwasserreinigung

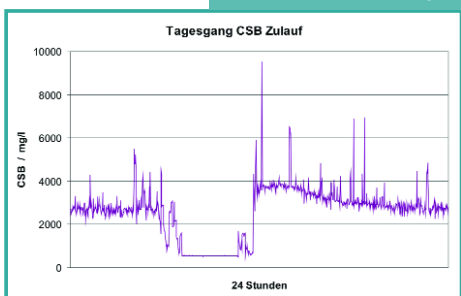
Aus den pH-Wert geregelten Misch- und Ausgleichbecken wird die biologische Reinigung bedient, diese Messstelle 2 hilft bei der Bestimmung des Potentials für eine Regelgröße. Als dritte Messstelle wurde ein Sequencing Batch-Reactor (SBR) festgelegt, um den Konzentrationsverlauf während des Betriebes beobachten und ggf. regeln zu können. Eine weitere Messstelle im Auslauf der Kläranlage gewährleistet die Einhaltung von Grenzwerten und dient als Funktionsüberwachung der Membranfiltrationsanlage.

#### 5. Messergebnisse und Auswertungen

##### 5.1 Messstelle 1, Zulauf nach Rechen und Sieb

Nach der "Lokalen Kalibrierung" wurden Vergleichsmessungen im Rechengenrinne durchgeführt. Die Messungen bestätigten starke Änderungen der Abwassermatrix binnen Sekunden (Abweichungen bis zu 70 %). Die Abbildung 5 vermittelt einen Eindruck der Verhältnisse des Zulaufes.

Abbildung 5: Tagesganglinie Messstelle 1, Messbereich 1000 bis 6000 mg/l



Betrachtet man den CSB-Verlauf über einen Zeitraum von 24 Stunden, fließen in der Nacht (links der Bildmitte) sehr niedrige Konzentrationen der Kläranlage zu, während tagsüber relativ zufällig Ereignisse mit sehr hohen Konzentrationsspitzen auftreten.

Um durch die Probenahme bedingte Fehler zu vermeiden, wurde der Analysenvergleich im Batch-Betrieb durchgeführt. Eine "Lokale Kalibrierung" ließ sich mit sehr guter Übereinstimmung durchführen; die lineare Regression zeigt sich mit einem Bestimmungsmaß von R<sup>2</sup> = 0,94 besser als gefordert. Vergleichsmessungen zeigen Abweichungen im Bereich von 10 %. Zusätzlich wurde die Reproduzierbarkeit der Messwerte untersucht; hier ergaben sich Standardabweichungen von nur 0,33 %. Die Messung erreicht damit die geforderte Genauigkeit. Die Messzeit von einer Minute erlaubt die schnelle Reaktion auf ungewöhnliche Ereignisse im Zulauf. Verschmutzungen im Messspalt lassen sich leicht durch eine Luft- bzw. Wasserspülung in den Griff bekommen und führen dann nicht zu Messfehlern.

Das manuelle Reinigungsintervall beträgt ca. 1 bis 2 Wochen, was in diesem Bereich im Vergleich zu anderen Messsystemen als ein guter Wert anzusehen ist.

##### 5.2 Messstelle 2, im Misch- und Ausgleichsbehälter

In Abbildung 6 sieht man die Sonde temporär angebracht an die bestehende Qualitätsmessung einer Schwimmerinsel des Misch- und Ausgleichbeckens (vgl. Abb. 4).



Abbildung 6: Einbausituation der Sonde, Schwimmerinsel für Qualitätsmessungen



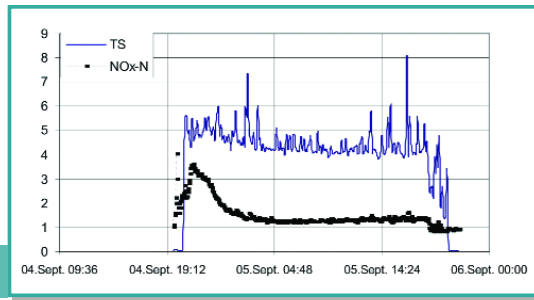
**JETZT NEU**

Das Wasserlinsen - Menü im world-wide-Netz Durstig geworden? die-wasserlinse.de, erwartet Sie mit ganz neuen Tropfen. Unter anderem mit einer Stellenanzeige der Firma NIVUS GmbH

An der Messstelle 2 (Misch- und Ausgleichsbehälter) wurden Proben mittels Absorptionsspektrometer und Küvettentests gegenüber gestellt. Der Vergleich verlief nach der vorangegangenen Kalibrierung im Messbereich von 1000 bis 3000 mg/l unproblematisch. Die Genauigkeit der Einzelmessungen betrug im Mittel 10 % mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,94$ . An der Ganglinie in Abbildung 7 kann die Funktion des Misch- und Ausgleichsbeckens nachvollzogen werden.

Aus den Spektren lassen sich zeitgleich auch Trockensubstanzgehalt und Nitratgehalt des Mediums bestimmen. Dies stellt einen großen Zusatznutzen dar, da auf weitere diesbezügliche Messgeräte verzichtet werden kann. In der folgenden Abbildung 9 ist der gleiche Zyklus der oben dargestellten CSB-Messung gezeigt.

Abbildung 9: Zyklusganglinie Messstelle 3, Trockensubstanz und Nitrat



Dipl.-Ing. (FH) Rainer Gutknecht  
Jörg Seidler  
Badische Staatsbrauerei Rothaus AG  
79865 Grafenhausen  
em@il: rainer.gutknecht@rotthaus.de

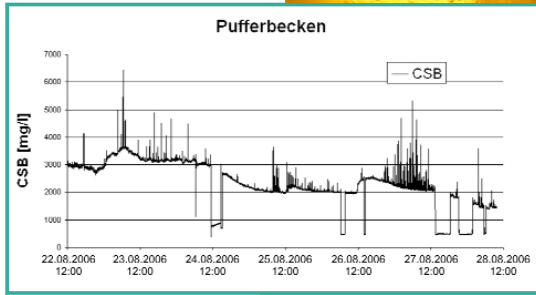


Abbildung 7: Wochenganglinie Messstelle 2

Die Ganglinien zeigen Spitzen im Verlauf, die auf den Zulauf konzentrierter Abwassers zurückzuführen sind, das sich nach und nach mit dem restlichen Inhalt vermischt (siehe die Trendlinie). Im Bereich der Ausschläge nach unten sind die Becken entleert und die Sonde ist in der Luft.

Die Messergebnisse erlauben die problemlose Regelung der Frachtverhältnisse im Betriebssystem, was die Prozessstabilität verbessert. Die Standzeit bis zu einer manuellen Reinigung durch Ausbau der Sonde kann mit größerer drei Wochen angegeben werden, was als durchaus praktikabel angesehen werden kann.

### 5.3 Messstelle 3, im SBR

An der Messstelle 3 wurde die Sonde einer lokalen Kalibrierung unterzogen mit einer vergleichbaren Genauigkeit zu den anderen Messpunkten. In der Abbildung 8 kann der Gradient bzw. der zeitliche Verlauf der CSB-Konzentration während der Abarbeitung im SBR beobachtet werden.

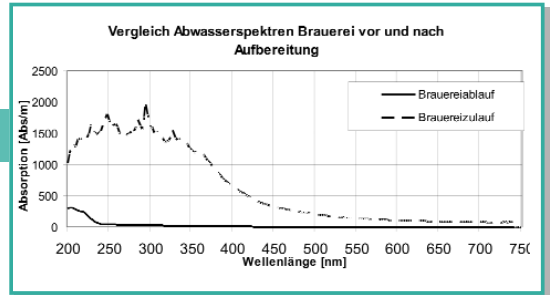
Zur Verdeutlichung des Messbereichs ist ein typischer Spektrumsverlauf von jeweils Zu- und Auslauf in Abbildung 11 aufgezeichnet.

Abbildung 11: Spektrum im Brauereizu- und -auslauf

Ein Vergleich der Spektren vor und nach der Behandlung (siehe auch Abb. 3) zeigt eine Konzentrationsdifferenz im Bereich des 1000-fachen. Die Erfassung des CSB-Wertes in dieser Bandbreite mit hoher Genauigkeit ermöglicht den vielfältigen Einsatz der Sonde in der Vorbehandlung von Brauereiabwasser.

### 6. Ausblick / Fazit

Die Untersuchungen zeigen, dass die Spektrometersonde geeignet ist, die geforderten Messaufgaben zu erfüllen. Je nach Einsatzbereich sind dabei vorab die Randbedingungen und der Messbereich zu klären, da sich daraus ein sinnvoll einsetzbarer Messpalt ergibt. Für die meisten Messungen wurde eine Spaltweite von 1 mm gewählt, der einen Messbereich von ca. 500 bis 10.000 mg/l CSB erfasst, nur für die Auslaufmessung wurde eine Spaltweite von



Damit lassen sich schon im Zulauf frühzeitig Problemstoffe nachweisen und die Nährstoffverhältnisse können optimiert eingestellt werden. Der Einsatz der Spektroskopiesonde kann somit einerseits den Produktionsprozess optimieren und gleichzeitig der Kläranlage zu einem optimalen Wirkungsgrad verhelfen.

Zucker- und Alkoholverbindungen lassen sich nur schwer durch eine Absorption im angegebenen Wellenlängenbereich nachweisen [1]. Die Messungen zeigten deshalb, wie erwartet, speziell im Zulauf keinen ausgeprägten Effekt; d.h. die Auswertung

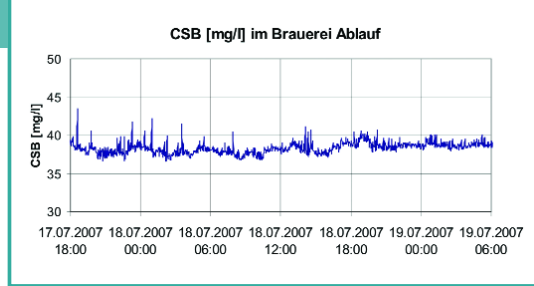
Der Nitratgehalt reduziert sich innerhalb eines Tages und bleibt dann im Wesentlichen konstant; der Trockensubstanzgehalt folgt tendenziell diesem Verlauf, jedoch mit nur sehr schwach ausgeprägter Amplitude, der Rauschanteil liegt höher. Die Messergebnisse wurden mit guter Übereinstimmung zu den vorhandenen bewährten Online-Messungen ausgewertet.

### 5.4 Messung im Auslauf

In der Abbildung 10 ist zu sehen, dass das Brauereiabwasser im Ablauf der Kläranlage wieder eine einwandfreie Qualität erreicht hat.

Abbildung 10: CSB im Brauereiauslauf

Selbst die geringen Konzentrationen können mit einer Sonde mit einem 35 mm großen Messpalt zuverlässig ermittelt werden. Es fällt schwer, kleineren Schwankungen in der Ganglinie Produktions- oder Prozessabhängigkeiten zu zuordnen.



35 mm benutzt, um einer CSB-Konzentration unter 500 mg/l Rechnung zu tragen.

Die "Globale Kalibrierung" ist hilfreich, um sofort erste Ergebnisse zu erhalten. Zur Erzielung einer höheren Genauigkeit ist eine zeit- und arbeitsaufwändige "Lokale Kalibrierung" nötig, die allerdings nur einmal in der Anfangsphase anfällt und damit praktisch vernachlässigt werden kann, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der damit erzielbaren guten Genauigkeit.

Die vorgestellte UV/VIS Spektroskopiesonde hat ihre Einsatzmöglichkeit in Brauereiabwasser unter Beweis gestellt. Eine zuverlässige Bestimmung der Messparameter, insbesondere des CSB-Wertes im 1 Minutentakt ist problemlos möglich. Die gemessenen Daten können direkt in ein Prozessleitsystem zur Optimierung des Betriebes eingespeist werden.

der Spektren ergeben auch hinreichend gute Aussagen über solche Verbindungen und somit zur Regelung von Anlagen.

Die Sonde unterliegt einem Verschmutzungsprozess, der allerdings nicht zu einer Messwertverfälschung führt; allerdings sind neben der permanenten Spülluftreinigung auch manuelle Reinigungen in regelmäßigen Zeitabständen durchzuführen. Damit kann auch eine Drift ausgeschlossen werden. Durch diese Reinigung kann einer Verschmutzung und/oder Blockierung des Messpalt durch Grobstoffe oder Aufwuchs oder den Belebtschlamm wirkungsvoll vorgebeugt werden.

Autoren:  
Bernd Hoffmann  
Dr. Michael Teufel  
NIVUS GmbH  
Im Töle 2  
D-75031 Eppingen  
em@il: michael.teufel@nivus.com

### Literaturverzeichnis

- [1]: U. Menzel, U.; Rott: Untersuchungen zum Einsatz der kontinuierlichen UV-Absorptionsmessung für die Überwachung und Regelung der belüfteten Phase in SBR-Anlagen; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Dezember 2000.
- [2]: Ex-Zertifikat; Herstellerhandbuch s::can; spectro::lyser
- [3]: Mayer-Kuckuk, Theo; Atomphysik; 2.-te Auflage; Stuttgart; Teubner Studienbücher Physik; 1980; ISBN 3-519-13042-4
- Engelke, Friedrich; Aufbau der Moleküle; Stuttgart; Teubner Studienbücher Physik, Chemie; 1985; ISBN 3-519-03056-X
- [4]: DWA-M Merkblatt 269: Prozessanalysegeräte für N, P und C in Abwasseranlagen; DWA-Verlag; März 2000; ISBN 978-3-933707-42-0
- [5]: <http://de.wikipedia.org/wiki/Hauptseite>
- [6]: Merkblätter: Nr. 31; Leitfaden zur Durchführung der Abwasserprobenahme in NRW; Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 2001

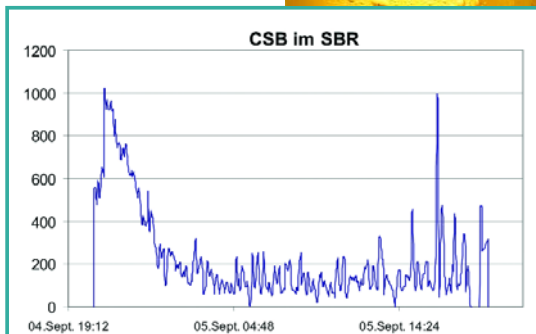


Abbildung 8: Zyklusganglinie Messstelle 3, CSB

Die Messergebnisse zwischen 200 und 1000 mg/l sind plausibel, bevor die Werte darunter im allgemeinen Rauschen untergehen. An dieser Stelle empfiehlt sich der Einsatz eines größeren Messpalt, um eine feinere Auflösung zu erzielen.

