

Institut für Biotechnologie

**Die biologische Reinigung
ammoniumreichen Abwassers
Regelung eines mehrstufigen Prozesses**

Rudolf Baten

2. It is essential to ensure that all data is entered correctly and consistently.

3. Regular audits should be conducted to verify the accuracy of the information.

4. The second part of the document outlines the procedures for handling discrepancies.

5. Any errors identified during the audit process should be reported immediately.

6. The final section provides a summary of the findings and recommendations.

7. It is recommended that these procedures be followed strictly to ensure compliance.

8. The document concludes with a statement of approval and signature.

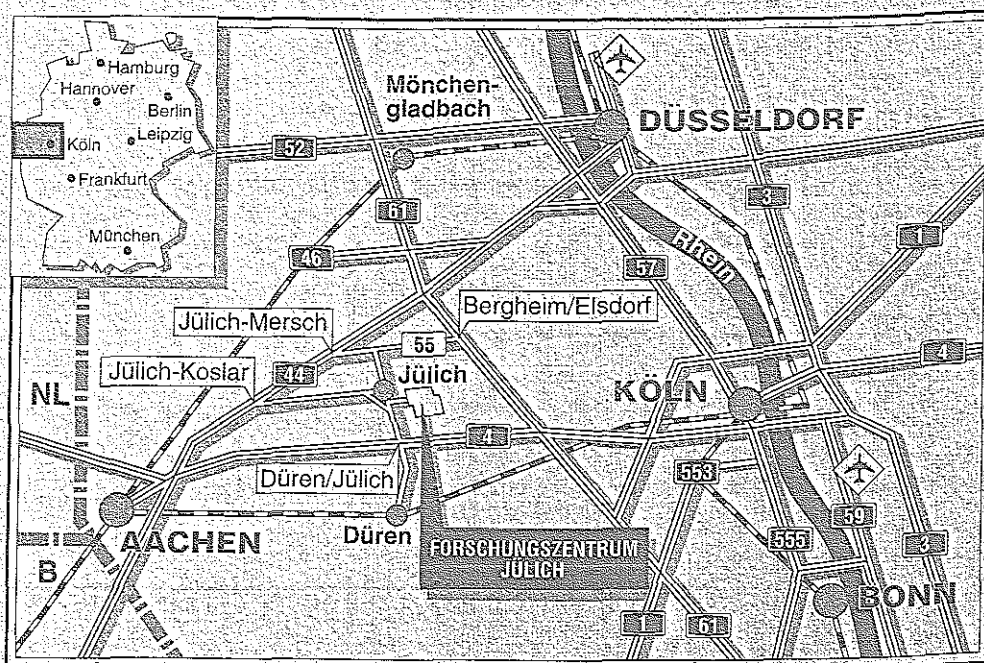
9. The following table provides a detailed breakdown of the data collected.

10. The data shows a significant increase in activity over the past quarter.

11. This increase is attributed to several factors, including improved marketing efforts.

12. The results indicate that the current strategy is effective and should be continued.

13. The document is signed and dated as follows:



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3063

ISSN 0944-2952

Institut für Biotechnologie Jül-3063

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Die biologische Reinigung ammoniumreichen Abwassers

Regelung eines mehrstufigen Prozesses

Rudolf Baten

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

1965-1966

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Biotechnologie 2 des Forschungszentrums Jülich in der Zeit vom April 1989 bis zum Dezember 1992.

Herrn Prof. Dr. C. Wandrey, dem Direktor des Instituts für Biotechnologie 2, gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung sehr guter Arbeitsbedingungen, für den mir während dieser Jahre gewährten Freiraum, für das rege Interesse an den Ergebnissen dieser Arbeit und nicht zuletzt für die Übernahme des Hauptreferates.

Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Rautenbach möchte ich herzlich für die Übernahme des Korreferates danken, ebenso aber auch für die Möglichkeit, diese Arbeit in der „Biologieggruppe“ des Instituts für Verfahrenstechnik 1 zu diskutieren.

Diese Arbeit durchzuführen, wäre ohne die vielseitige, hilfreiche Unterstützung, die Bereitschaft vieler zu kritischen Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima im Institut nicht geglückt. So setzten sich viele Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter zugunsten dieser Arbeit ein. Hier möchte ich vor allem die Angestellten, studentische Hilfskräfte, Diplomarbeiter und Doktoranden der „Abwassergruppe“ unter der Leitung von Herrn Dr. A. Aivasidis nennen.

Ihnen und allen anderen, die zum Gelingen dieser Arbeit beitragen, möchte ich ein herzliches „Danke“ sagen.

Dieburg, im Dezember 1993

Rudolf Baten

*Nicht von Beginn an enthüllten die Götter uns Sterblichen alles;
Aber im Lauf der Zeit finden wir, suchend, das Bess're.*

*Sichere Wahrheit erkannte kein Mensch und wird keiner erkennen
Über die Götter und alle die Dinge, von denen ich spreche.
Sollte auch einer einst die vollkommenste Wahrheit verkünden,
Wissen könnt' er das nicht: Es ist alles durchwebt von Vermutung.*

Xenophanes, um 500 v. Chr.
übersetzt von K. Popper [129]

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
1.1 Aufbau der Arbeit	2
1.2 Technische Verfahren der Stickstoffentfernung	3
2 Problemstellung und Zielsetzung	5
2.1 Rahmenbedingungen der Untersuchungen	7
3 Theoretische Grundlagen	8
3.1 Chemische und mikrobiologische Aspekte	9
3.1.1 Reaktionsgleichungen der biologischen Stickstoffentfernung	9
3.1.2 Wasserchemie	15
3.1.3 Reaktionskinetik der biologischen Stickstoffentfernung	20
– Reaktionskinetik der Ammoniakoxidation	25
– Reaktionskinetik der Nitritoxidation	33
– Reaktionskinetik der Denitrifikation	41
3.2 Verfahrenstechnische Aspekte	45
3.2.1 Stofftransportmechanismen in der Blasensäule	46
3.2.2 Abtrennung der Bakterien durch Sedimentation	52
3.2.3 Fließschemata für Anlagen zur biologischen Stickstoffentfernung	53
3.3 Vernetzung der Mechanismen – Lösung der Gleichungssysteme	55
3.3.1 Gleichungssystem für die Gesamtanlage	55
3.3.2 Lösung des Gleichungssystems	58
3.4 Durchmischung in großtechnischen Reaktoren	62
3.4.1 Gleichungssystem für nicht ideal durchmischte Nitrifikationsreaktoren	62
3.4.2 Messungen an Reaktoren großtechnischen Maßstabs	64
4 Beschreibung der Versuchsanlage	67
4.1 Fließschema der Versuchsanlage	67
4.1.1 Aufbau der Nitrifikationsstufen	71
4.1.2 Aufbau der Feinbelebungsstufe	71
4.1.3 Aufbau der Denitrifikationsstufen	73
4.2 Mess- und Regeltechnik	73
4.2.1 Analysengeräte	73
4.2.2 Prozeßdatenverarbeitung	77

5	Prozesskontrolle	87
5.1	Regelkonzepte für die Nitrifikation	89
5.1.1	Regelung der Sauerstoffkonzentration	89
5.1.2	Regelung des pH-Werts im zweiten Nitrifikationsreaktor	90
5.1.3	Regelung des pH-Werts im ersten Nitrifikationsreaktor: Nitritfahrweise	99
5.1.4	Regelung des pH-Werts im ersten Nitrifikationsreaktor: Nitratfahrweise	106
5.2	Regelkonzepte für die Denitrifikation	108
5.2.1	Regelung der Stöchiometrie des vorgeschalteten Denitrifikationsreaktors	108
5.2.2	Regelung der Stöchiometrie des nachgeschalteten Denitrifikationsreaktors	115
5.2.3	Beobachtungen in der Gasphase der Denitrifikationsreaktoren	118
5.3	Betriebsprotokoll und Prozess-simulation	120
5.3.1	Bewertung der Prozeßsimulation	133
5.4	Bewertung der Prozesskontrolle	133
6	Parameterstudien und Kostenrechnung	135
6.1	Randbedingungen der Parameterstudien	137
6.1.1	Betriebskosten	137
6.1.2	Prozeßsimulation	137
6.2	Ergebnis der Parameterstudien	138
7	Bedeutung für andere Rahmenbedingungen	142
8	Ausblick	145
9	Zusammenfassung	146
A	Bemerkungen zur Trink- und Abwasserproblematik	149
A.1	Gesundheitliche Bedeutung der Stickstoffverbindungen im Trinkwasser	149
A.2	Chronik der Abwasservorschriften	150
B	Berechnung der Reglerparameter	152
C	Zusammenstellung der Modellgleichungen	155
C.1	Wasserchemie	155
C.1.1	Säure-Base-Reaktionen	155
C.1.2	Elektroneutralität	156
C.2	Reaktionskinetik der Bakterien	156
C.2.1	Reaktionskinetik der Ammoniakoxidierer	156
C.2.2	Reaktionskinetik der Denitrifizierer	158
C.2.3	Aerober Abbau von Kohlenwasserstoffen	160
C.3	Verfahrenstechnische Aspekte	161
C.3.1	Stofftransport über die Phasengrenze	161
C.3.2	Abtrennung der Bakterien durch Sedimentation	161
C.3.3	Stoffbilanzen	162
D	Verzeichnis der Formelzeichen	163
E	Verzeichnis der verwendeten Geräte	167
	Literaturverzeichnis	171

Abbildungsverzeichnis

2.1	Verfahrensfließbild einer großtechnischen Anlage	5
3.1	Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure und des Ammoniaks	16
3.2	Äquivalenzfaktor φ_{SC} für die Interpretation der Säurekapazität	17
3.3	Durch Säure-Base-Reaktionen des Enzyms bedingte pH-Wert-Abhängigkeit der Aktivität von <i>Nitrosomonas europaea</i>	26
3.4	Biomasseführung der Nitrifikationsreaktoren	28
3.5	Versuchsauswertung: Kinetik der Ammoniakoxidation	31
3.6	Vergleich von Kinetikmodellen der Nitritoxidation	34
3.7	pH-Wert-Abhängigkeit der Nitrifikationskinetiken	39
3.8	Reaktion der Denitrifizierer auf pH-Wert-Änderungen	41
3.9	Wirkungsgefüge in Blasensäulen	46
3.10	Stoffübergang nach der Zweifilmtheorie	47
3.11	k_{LA} -Werte	50
3.12	Modellierung der Sedimenter	52
3.13	Grundschemata der nach- und vorgeschalteten Denitrifikation	54
3.14	Flußdiagramm zur Berechnung des Prozesses	58
3.15	Flußdiagramm zur Berechnung einer Prozeßstufe	59
3.16	Konzentrationsprofile in einem Nitrifikationsreaktor der ersten Stufe	64
3.17	Konzentrationsprofile in einem Nitrifikationsreaktor der zweiten Stufe	65
4.1	Verfahrensfließbild der Versuchsanlage	68
4.2	Schema einer Nitrifikationsstufe	70
4.3	Schema einer Denitrifikationsstufe	72
4.4	Zyklus des Prozeßmonitors	74
4.5	Probenerkennung im Prozeßmonitor	75
4.6	Verschaltung der Probeströme für die Gasanalyse	76
4.7	Struktur des Meß- und Regelsystems	77
4.8	Wirkung des Tiefpaßfilters	83
4.9	Beispiel für die Tiefpaßfilterung eines Konzentrationsverlaufes	85
5.1	Flußdiagramm: pH-Wert-Regelung im zweiten Nitrifikationsreaktor	92
5.2	Regelung des pH-Wertes in der zweiten Nitrifikationsstufe: Beispiel 1	95
5.3	Regelung des pH-Wertes in der zweiten Nitrifikationsstufe: Beispiel 2	96
5.4	Regelung des pH-Wertes in der zweiten Nitrifikationsstufe: Beispiel 3	98
5.5	pH-Wert-Abhängigkeit der Nitrifikationskinetiken	101
5.6	Flußdiagramm: pH-Wert-Regelung im ersten Nitrifikationsreaktor	102
5.7	Regelung des pH-Wertes in der ersten Nitrifikationsstufe: Beispiel 1 für hohe Ammoniakkonzentration	103
5.8	Regelung des pH-Wertes in der ersten Nitrifikationsstufe: Beispiel 2 für hohe Ammoniakkonzentration	104

5.9	Regelung des pH-Wertes in der ersten Nitrifikationsstufe: Beispiel für niedrige Ammoniakkonzentration	107
5.10	Flußdiagramm: Regelung der Kohlenstoffquelle für den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor	109
5.11	Kennwerte bei der Sprungantwort eines Regelkreises	111
5.12	Regelung der Kohlenstoffquelle für die vorgeschaltete Denitrifikation: Beispiel	113
5.13	Flußdiagramm: Regelung der Kohlenstoffquelle für den nachgeschalteten Denitrifikationsreaktor	114
5.14	Regelung der Kohlenstoffquelle für die nachgeschaltete Denitrifikation: Beispiel	117
5.15	Konzentrationsverläufe in den Gasphasen der Denitrifikationsreaktoren	119
5.16	Prinzipieller Berechnungsablauf bei der Prozeßsimulation	121
5.17	Betriebsprotokoll: Zulauf zur Anlage	122
5.18	Betrieb des vorgeschalteten Denitrifikationsreaktors (Teil 1)	123
5.19	Betrieb des vorgeschalteten Denitrifikationsreaktors (Teil 2)	124
5.20	Betrieb des ersten Nitrifikationsreaktors (Teil 1)	126
5.21	Betrieb des ersten Nitrifikationsreaktors (Teil 2)	127
5.22	Betrieb des zweiten Nitrifikationsreaktors (Teil 1)	128
5.23	Betrieb des zweiten Nitrifikationsreaktors (Teil 2)	129
5.24	Betrieb des nachgeschalteten Denitrifikationsreaktors (Teil 1)	130
5.25	Betrieb des nachgeschalteten Denitrifikationsreaktors (Teil 2)	131
5.26	Betriebsprotokoll: Ablauf der Anlage	132
6.1	Betriebskosten bei hoher Säurekapazität im Zulauf zur Anlage	138
6.2	Betriebskosten bei niedriger Säurekapazität im Zulauf zur Anlage	139
6.3	Betriebskosten für hypothetische Fälle: „Nitritfahrweise bei niedriger Ammoniakkonzentration im ersten Nitrifikationsreaktor“	141
E.1	Hauptabmessungen der Reaktoren und Sedimenter	170

Tabellenverzeichnis

1.1	Gegenüberstellung verschiedener Stickstofffrachten und -konzentrationen	1
2.1	Zusammensetzung des Abwassers	7
3.1	Ertragskoeffizienten	13
3.2	Säurekonstanten beteiligter chemischer Verbindungen	15
3.3	Säurekonstanten der <i>Ammoniakmonooxygenase</i>	26
3.4	Stationäre Versuchspunkte für die Kinetikermittlung	30
3.5	Kinetikkonstanten K_{m,NH_3} , K_{i,NH_3} und K_{m,O_2} der Ammoniakoxidierer	32
3.6	Kinetikkonstanten K_{m,HNO_2} , K_{i,HNO_2} und K_{m,O_2} der Nitritoxidierer	35
3.7	Vergleich von Kinetikkonstanten der Nitrifikationsreaktionen	37
3.8	Kinetikkonstanten denitrifizierender Mischkulturen	42
3.9	Henrykoeffizienten	48
3.10	Sedimenterwirkungsgrade an der Versuchsanlage	53
3.11	Integrale Stoffbilanzen der Nitrifikationsreaktoren	55
3.12	Integrale Stoffbilanzen der Denitrifikationsreaktoren	56
3.13	Eingabedaten: Randbedingungen des Gleichungssystems	60
3.14	Konstanten und Koeffizienten	61
3.15	Differentielle Stoffbilanzen in den Nitrifikationsreaktoren	62
3.16	Eingangsdaten der Modellierung großtechnischer Nitrifikationsreaktoren	63
4.1	Belegung des Meßstellenumschalters	79
5.1	Zusammengefaßte Betriebsdaten	120
6.1	Grundlagen zur Berechnung der Betriebskosten	135
6.2	Vorgaben für die Parameterstudien	136
A.1	Entwicklung der Abwasserabgaben	151
A.2	Mindestanforderungen der 36. und 45. AbwasserVwV	151
B.1	Zahlenwerte für die Zeitkonstanten der Methanoldosierung	153
B.2	Zahlenwerte für die Regler-Verstärkungsfaktoren	154
C.1	Integrale Stoffbilanzen der Nitrifikationsreaktoren (Wdhg.)	162
C.2	Integrale Stoffbilanzen der Denitrifikationsreaktoren (Wdhg.)	162
E.1	Zugabe an Spurenelementen und Phosphor	170

1. Einleitung

1.1. Zielsetzung und Zweck der Untersuchung

1.2. Methodik und Vorgehensweise

- 1.3. Ergebnisse und Diskussion
- 1.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen
- 1.5. Literaturverzeichnis
- 1.6. Anhang
- 1.7. Bibliographie
- 1.8. Glossar
- 1.9. Index
- 1.10. Kurzfassung
- 1.11. Abstract
- 1.12. Zusammenfassung
- 1.13. Zusammenfassung
- 1.14. Zusammenfassung
- 1.15. Zusammenfassung
- 1.16. Zusammenfassung
- 1.17. Zusammenfassung
- 1.18. Zusammenfassung
- 1.19. Zusammenfassung
- 1.20. Zusammenfassung
- 1.21. Zusammenfassung
- 1.22. Zusammenfassung
- 1.23. Zusammenfassung
- 1.24. Zusammenfassung
- 1.25. Zusammenfassung
- 1.26. Zusammenfassung
- 1.27. Zusammenfassung
- 1.28. Zusammenfassung
- 1.29. Zusammenfassung
- 1.30. Zusammenfassung
- 1.31. Zusammenfassung
- 1.32. Zusammenfassung
- 1.33. Zusammenfassung
- 1.34. Zusammenfassung
- 1.35. Zusammenfassung
- 1.36. Zusammenfassung
- 1.37. Zusammenfassung
- 1.38. Zusammenfassung
- 1.39. Zusammenfassung
- 1.40. Zusammenfassung
- 1.41. Zusammenfassung
- 1.42. Zusammenfassung
- 1.43. Zusammenfassung
- 1.44. Zusammenfassung
- 1.45. Zusammenfassung
- 1.46. Zusammenfassung
- 1.47. Zusammenfassung
- 1.48. Zusammenfassung
- 1.49. Zusammenfassung
- 1.50. Zusammenfassung
- 1.51. Zusammenfassung
- 1.52. Zusammenfassung
- 1.53. Zusammenfassung
- 1.54. Zusammenfassung
- 1.55. Zusammenfassung
- 1.56. Zusammenfassung
- 1.57. Zusammenfassung
- 1.58. Zusammenfassung
- 1.59. Zusammenfassung
- 1.60. Zusammenfassung
- 1.61. Zusammenfassung
- 1.62. Zusammenfassung
- 1.63. Zusammenfassung
- 1.64. Zusammenfassung
- 1.65. Zusammenfassung
- 1.66. Zusammenfassung
- 1.67. Zusammenfassung
- 1.68. Zusammenfassung
- 1.69. Zusammenfassung
- 1.70. Zusammenfassung
- 1.71. Zusammenfassung
- 1.72. Zusammenfassung
- 1.73. Zusammenfassung
- 1.74. Zusammenfassung
- 1.75. Zusammenfassung
- 1.76. Zusammenfassung
- 1.77. Zusammenfassung
- 1.78. Zusammenfassung
- 1.79. Zusammenfassung
- 1.80. Zusammenfassung
- 1.81. Zusammenfassung
- 1.82. Zusammenfassung
- 1.83. Zusammenfassung
- 1.84. Zusammenfassung
- 1.85. Zusammenfassung
- 1.86. Zusammenfassung
- 1.87. Zusammenfassung
- 1.88. Zusammenfassung
- 1.89. Zusammenfassung
- 1.90. Zusammenfassung
- 1.91. Zusammenfassung
- 1.92. Zusammenfassung
- 1.93. Zusammenfassung
- 1.94. Zusammenfassung
- 1.95. Zusammenfassung
- 1.96. Zusammenfassung
- 1.97. Zusammenfassung
- 1.98. Zusammenfassung
- 1.99. Zusammenfassung
- 1.100. Zusammenfassung

1.101. Zusammenfassung

1.102. Zusammenfassung

1.103. Zusammenfassung

1.104. Zusammenfassung

1.105. Zusammenfassung

1.106. Zusammenfassung

1.107. Zusammenfassung

1.108. Zusammenfassung

1.109. Zusammenfassung

1.110. Zusammenfassung

Kapitel 1

Einleitung

Alles Leben braucht Stickstoffverbindungen – wieso werden dann Bemühungen angestellt, sie aus Wasser zu entfernen?

Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich auf die Industrialisierung zurückführen: mit den heute verfügbaren Mitteln ist es dem Menschen möglich, merklich in den Stickstoffkreislauf der Natur (s. z.B. [39, 41, 143, 149]) einzugreifen (s. Tab. 1.1), so merklich, daß die natürlichen Selbstreinigungsmechanismen (s. z.B. [71]) überfordert werden. Diese mit den Worten von Hans Jonas [86] „kritische Verletzlichkeit der Natur durch technische Intervention des Menschen“ bedeutet im Fall der Einleitung hoher Ammoniumfrachten in Gewässer:

- Durch Nitrifikation wird der Sauerstoffhaushalt stark belastet und Nitrat erzeugt.
- In Verbindung mit einem hohen pH-Wert wird eine auf Fische toxisch wirkende Ammoniakkonzentration ($> 0.025 \text{ mg/l}$, vgl. [7]) erreicht.
- Bei der Nutzung des Gewässers zur Trinkwassergewinnung wird die Gesundheit des Menschen beeinträchtigt (s. Anhang A.1).
- Die Gewässer werden durch übermäßiges Algen- und Planktonwachstum (Eutrophierung) und dessen Folgen stark belastet. Während in Binnengewässern die Bedeutung des Stickstoffs gegenüber dem Phosphor im allgemeinen zweitrangig ist, spielt Stickstoff auf der hohen See eine zumindest vergleichbare Rolle [7].

	Stickstofffracht [mol/s]	Volumenstrom [m ³ /s]	Konzentration [mol/m ³]	Quelle
Rhein bei Kleve	550	1850	0.30	[99]
Rhein bei Mainz	200	1350	0.19	[23]
Rhein bei Schaffhausen			0.05...0.13	[52]
Abwassereinleitung der BASF	35.0 ^a	6.90	5.10	[29]
Abwasser einer Raffinerie:				[126]
vor der biologischen Reinigung	6.00	0.09	65.0	
nach der biologischen Reinigung	0.06	0.09	0.65	
Ablauf der kommunalen Kläranlagen in NRW (22,4 Mio Einwohner)	160	52 ^b		[110]

^aEs wird – aufgrund einer wasserrechtlichen Auflage – geplant, diesen Wert bis 1995 auf 30% zu reduzieren [188]. In der Abwasserreinigungsanlage wird das Abwasser der Städte Ludwigshafen und Frankenthal sowie der Gemeinde Bobenheim - Roxheim mitbehandelt.

^bBei einem durchschnittlichen Wasserverbrauch von $0,2 \text{ m}^3$ pro Einwohner und Tag (vgl. [48]).

Tabelle 1.1: Gegenüberstellung verschiedener Stickstofffrachten und -konzentrationen

In welchem Ausmaß diese Folgen akzeptiert werden, ergibt sich aus dem Wechselspiel gesellschaftlicher Kräfte (s. z.B. [43, 104, 176]). Die auf diesem Weg erzielten Kompromisse spiegeln sich in der Gesetzgebung wider¹, die dem Verursacher von Abwasser auferlegt, (technische) Maßnahmen zur Abwasserreinigung durchzuführen (s. Anhang A.2). In diesen Kontext greifen wissenschaftliche Bemühungen – und damit auch die vorliegende Untersuchung – ein, indem neue Verfahren zur Abwasserreinigung entwickelt oder aber Möglichkeiten aufgezeigt werden, bereits bestehende Verfahren wirkungsvoller und kostengünstiger zu gestalten.

1.1 Aufbau der Arbeit

Diese Einleitung wird abgeschlossen durch eine Vorstellung der technisch relevanten Verfahren zur Stickstoffentfernung. Anschließend werden im Kapitel **Problemstellung** die Fragen erläutert, deren Klärung die Zielsetzung dieser Arbeit ist. Insbesondere wird zu veranschaulichen versucht, welchen Anforderungen sich die Prozeßkontrolle bei einem mehrstufigen Prozeß zu stellen hat.

In dem Kapitel **Theoretische Grundlagen** werden etablierte Methoden aus der Chemie, Mikrobiologie und der Verfahrenstechnik zur Beschreibung der relevanten Einzelmechanismen herangezogen. Diese Zusammenhänge werden miteinander gekoppelt, so daß als Ergebnis der theoretischen Bearbeitung ein Rechnerprogramm entsteht, das das Gleichungssystem einer aus ideal durchmischten Reaktoren bestehenden Gesamtanlage löst².

Um die Regelungskonzepte zu erproben und das Gleichungssystem zu verifizieren, ist der Betrieb einer mehrstufigen Versuchsanlage vonnöten. Das Kapitel **Beschreibung der Versuchsanlage** geht dabei nicht nur auf die Fließbilder der Gesamtanlage und der einzelnen Stufen ein, sondern stellt auch den umfangreichen Aufbau der Meß- und Regeltechnik dar, die zur Erprobung der Regelungskonzepte in die Anlage integriert wurde.

Aufbauend auf dem theoretisch hergeleiteten Gleichungssystem und den meßtechnischen Möglichkeiten können anschließend im Kapitel **Prozeßkontrolle** Regelkonzepte für die biologische Stickstoffentfernung erarbeitet werden. Dort werden folgende Fragestellungen diskutiert:

1. Kann mit Hilfe der Regelungen eine wirkungsvolle Kontrolle des Prozesses vorgenommen werden?
2. Kann das im theoretischen Teil hergeleitete Gleichungssystem die an der Versuchsanlage gewonnenen Ergebnisse beschreiben?

Eine gute Aussagekraft des Gleichungssystems erlaubt es, im Kapitel **Parameterstudien und Kostenrechnung** den Einfluß ausgewählter Betriebsparameter auf die Wirtschaftlichkeit der Gesamtanlage zu beurteilen.

Zweck des dann folgenden Kapitels **Bedeutung für andere Rahmenbedingungen** ist es, Hinweise für den Fall bereitzustellen, daß die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse für andere Rahmenbedingungen genutzt werden sollen.

Die abschließenden Kapitel **Ausblick und Zusammenfassung** geben zum einen Impulse für weiterführende Untersuchungen und widmen sich zum anderen einer Kurzfassung der theoretischen wie praktischen Ergebnisse dieser Arbeit.

¹Einen beachtenswerten Vorschlag zur Gestaltung der zukünftigen Umweltgesetzgebung stellt E. U. von Weizsäcker in [181] vor.

²Als ein Zwischenergebnis konnte gezeigt werden, daß auch ein Gleichungssystem für nicht ideal durchmischte Nitrifikationsreaktoren aufgestellt und gelöst werden kann [67]. Dies ist aber für die vorliegende Arbeit nur von theoretischem Interesse, da die untersuchten Reaktoren – auch die industriellen Maßstäbe – als ideal durchmischt anzusehen sind (s. Kap. 3.4).

1.2 Technische Verfahren der Stickstoffentfernung

Hier seien nur die wichtigsten technischen Verfahren angesprochen. Eine umfangreichere Übersicht bieten L. Huber [79] sowie die entsprechenden verfahrenstechnischen Berichte des Verbandes der chemischen Industrie [25, 26]. Die in petrochemischen Werken und in Raffinerien eingesetzte Abwassertechnik wird ausführlich in [14] behandelt.

Biologische Stickstoffentfernung

Unter den Alternativen, die sich für die Behandlung ammoniumreichen Abwassers anbieten, konnte sich die biologische Reinigung gut bewähren. Bei diesem Prozeß wird ein Teil des natürlichen Stickstoffkreislaufs (Nitrifikation und Denitrifikation) dadurch *intensiv* genutzt, daß die entsprechenden Mikroorganismen in Reaktoren zu hohen Konzentrationen angereichert und ihnen günstige Umgebungsbedingungen bereitgestellt werden. Die biologische Abwasserreinigung eignet sich gut als *Endreinigungsverfahren*, da sich gleichzeitig eine auf andere Abwasserinhaltsstoffe spezialisierte Mikroorganismenpopulation ausbilden kann.

Zu diesem Themengebiet wurde bereits eine Vielzahl von Untersuchungen bzgl. Reaktorbauform, Biomasserückhaltung und Behandelbarkeit verschiedener Abwässer durchgeführt. Demgegenüber steht in dieser Arbeit die Fragestellung im Vordergrund, wie der Prozeß der biologischen Stickstoffentfernung mathematisch beschrieben und wie er bei schwankender Abwasserzusammensetzung geregelt werden kann.

Strippen

Die mit dem Ammonium (NH_4^+) korrespondierende ungeladene Form, das Ammoniak (NH_3), weist einen hohen Dampfdruck³ auf und läßt sich daher durch Inertgas (in der Regel Luft oder Wasserdampf) austreiben. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei höheren Temperaturen auf die Seite des Ammoniaks, so daß als wesentlicher Vorteil des Dampfstrippens gegenüber dem Luftstrippen kleinere Apparategrößen und eine geringere Gebläseleistung für die Umwälzung des Inertgases zu nennen sind [139]. Demgegenüber schlägt aber das erhöhte Energieniveau des Dampfes negativ zu Buche. Zur Aufbereitung des beladenen Inertgases stehen mehrere Verfahren zur Verfügung [109] :

- Nach dem Strippen mit Dampf wird das Ammoniak als wäßrige Lösung oder – nach Rektifikation – als reines Ammoniak zurückgewonnen.
- Das Inertgas wird in einer sauren Gaswäsche regeneriert. Die dabei anfallende Salzlösung wird aufkonzentriert und entweder deponiert oder im Rahmen eines Stoffverbundes wieder eingesetzt.

Die Variationsmöglichkeiten der Einzelschritte, das geringe Bauvolumen, die relative Unempfindlichkeit gegenüber störenden Stoffen, aber auch die weitgehend selektive Abtrennung von Ammoniak empfehlen das Strippen als dezentral einsetzbare *Vorbehandlungsmaßnahme*.

³Die Siedetemperatur von reinem Ammoniak bei Normdruck ist 239,7 K [142].

Membranverfahren

Typisch für alle Membranverfahren ist das rein physikalische Trennprinzip und der modulare Aufbau. Beide Eigenschaften erlauben eine individuelle Anpassung an die Einsatzbedingungen mit dem Ziel der Rückgewinnung der Wasserinhaltsstoffe [140].

In Verbindung mit der Stickstoffentfernung werden *Umkehrosmose* und *Ultra- bzw. Mikrofiltration* mit Erfolg eingesetzt (s.u.). Für die Stickstoffentfernung von geringerer Praxisbedeutung sind die *Elektrodialyse* [79] und die *Pervaporation* [140].

Eine Zwischenstellung nimmt die relativ junge Flüssigmembrantechnik ein [49, 91, 139]. Da sich ihr Trennprinzip auf Säure-Base-Reaktionen stützt, kann sie – im Gegensatz zur Umkehrosmose⁴ – zur *selektiven* Abtrennung von Ammonium eingesetzt werden.

Umkehrosmose Dieses Membranverfahren kann in Bezug auf die Behandlung organisch/anorganisch hoch belasteter Abwässer – speziell Deponiesickerwässer – als Stand der Technik betrachtet werden [108]. Hier kommt der bei Haus- und Mischmülldeponien im allgemeinen geringe osmotische Druck ($\cong 5 \text{ bar}$) [137] dem Verfahren zugute. Nachteilig ist das – verglichen mit Meer- oder Brackwasser – relativ hohe Potential, die Membran zu verkrusten oder zu verschmutzen, dem aber durch entsprechenden Maßnahmen (z.B. Rohr- statt Wickelmodule, Einsatz von Seeding- oder Wirbelschichttechnologie [137, 140]) entgegengewirkt werden kann.

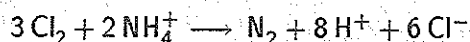
Mikro- bzw. Ultrafiltration Vielversprechend ist die Verfahrenskombination: *biologische Abwasserbehandlung* (bei 1...5 bar; „Druckbiologie“) und *Biomasserückhaltung durch Membranen* (s. [108, 179]). Hier übernimmt das biologische System die Aufgabe, diejenigen Schadstoffe *abzubauen*, die nicht zurückgewonnen werden können oder sollen. Im Fall von Deponiesickerwasser repräsentiert Ammonium einen bedeutenden Teil dieser Schadstoffe.

Die Mikro- bzw. Ultrafiltration gewährleistet eine „ideale“ Biomasserückhaltung: bis 25 kg Trockensubstanz pro m^3 wurden schon erreicht [138]. Dies bedeutet, daß das biologische System gegenüber konventionellen Anlagen leistungsfähiger und störungsunempfindlicher wird. Zusammen mit dem geringen Platzbedarf der Mikro- bzw. Ultrafiltration wird so eine kompakte Anlagenbauweise ermöglicht.

Durch eine nachgeschaltete Nanofiltration können zusätzlich auch schwer abbaubare Substanzen im System zurückgehalten und auf diese Weise günstigere Voraussetzungen für ihren Abbau geschaffen werden [140].

Knickpunktchlorierung

Bei der Knickpunktchlorierung wird Ammonium chemisch oxidiert. Diese Reaktion läßt sich durch die Summenformel:



beschreiben.

Das Verfahren weist zwei Nachteile auf: zum einen müssen pro Mol Ammonium 4 Mol Protonen neutralisiert werden, so daß ein hoher Korrekturmittelbedarf die Wirtschaftlichkeit in Frage stellt.

Der zweite Nachteil ist typisch für alle Chlorierungsprozesse: durch unerwünschte Nebenreaktionen werden organische Abwasserinhaltsstoffe chloriert [79]. Diese Stoffe werden entsprechend § 7a Abs. 1 WHG [10] als gefährliche Stoffe eingestuft, so daß ein verantwortbarer Einsatz dieses Verfahrens wohl nur in Sonderfällen in Betracht kommt.

⁴Bei der Umkehrosmose verhält sich Ammonium annähernd vergleichbar den Alkaliionen [25].

Kapitel 2

Problemstellung und Zielsetzung

Zur biologischen Reinigung ammoniumreichen Abwassers werden mehrstufige Anlagen eingesetzt (s. Abb. 2.1). In den Nitrifikationsstufen wird unter Luftzufuhr Ammonium zu Nitrat oder Nitrit oxidiert. Bei der anschließenden Denitrifikation entsteht aus dem Produkt der Nitrifikation, die Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff vorausgesetzt, größtenteils molekularer Stickstoff. Für diese Reaktion wird eine Energiequelle (in der Regel eine organische Verbindung, z.B. Methanol) benötigt. Enthält das Rohabwasser neben dem Ammonium auch organische Verbindungen (oder: Kohlenwasserstoffe), so lassen sich diese vorteilhaft nutzen, indem man sie in einer *vorgeschalteten* Denitrifikationsstufe mit einem Teilstrom bereits nitrifizierten Abwassers (Rücklauf) zusammenbringt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Möglichkeiten zur Regelung eines solchen Prozesses aufzuzeigen und zu erproben sowie darauf aufbauend Auslegungskriterien zu erarbeiten.

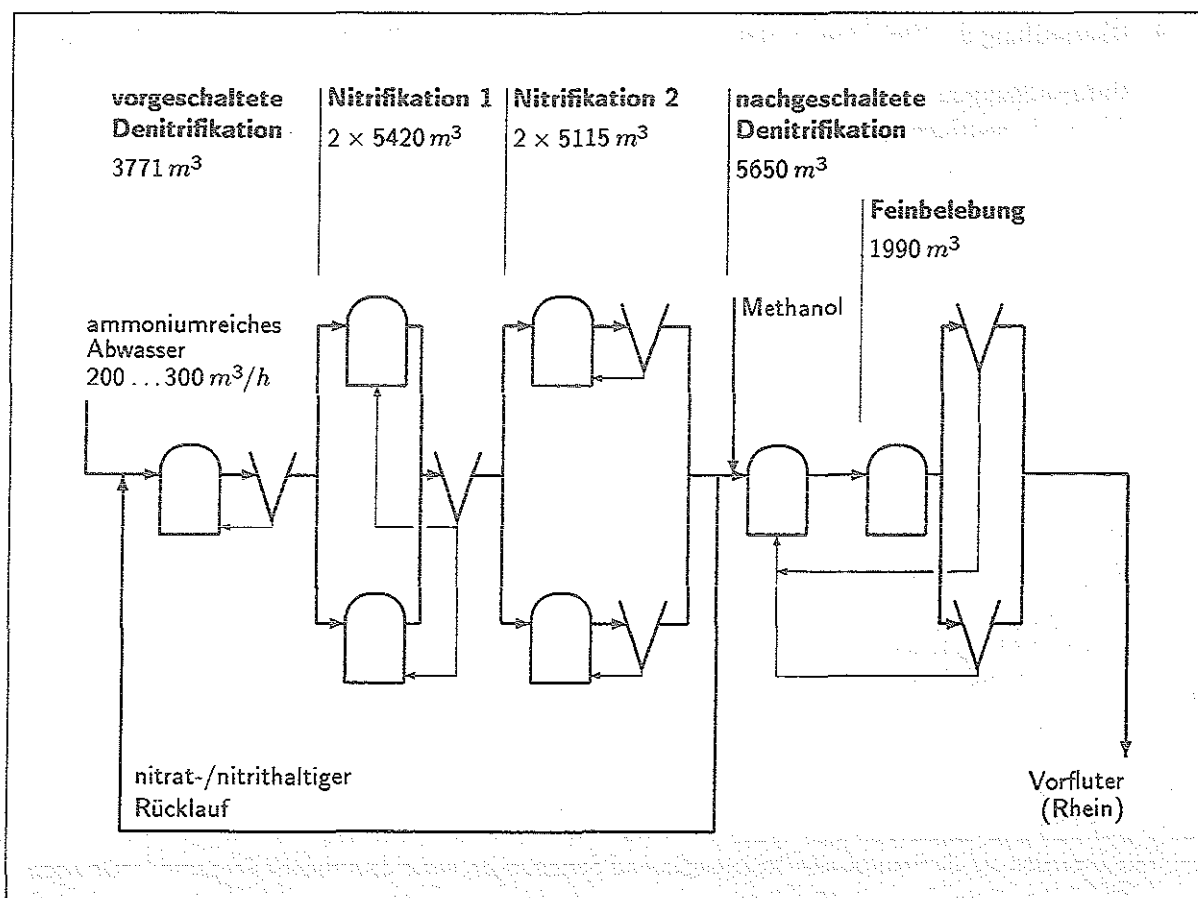


Abbildung 2.1: Verfahrensfließbild einer großtechnischen Anlage zur biologischen Stickstoffentfernung (nach [126] und [150])

Das stark vernetzte Verfahrensfließbild zeigt augenfällig, daß für die einzelnen Stufen nur Regelungen sinnvoll sind, die im Rahmen der Gesamtanlage *aufeinander abgestimmt* sind. Eine solche „ganzheitliche“ Prozeßkontrolle¹ setzt das Verständnis eines komplexen Wirkungsgefüges voraus. Erst dann, wenn die Bedeutung aller relevanter Einzelparameter

- für das Reaktionsverhalten der Mikroorganismen,
- für die verfahrenstechnische Auslegung und
- für die Kosten des Verfahrens

beschrieben werden kann – und so ein möglichst detailgetreues Bild des Prozesses geschaffen wird – ist eine begründete Entscheidung darüber möglich, welche Regeln sich am besten für die Prozeßkontrolle eignen und wie die dazu nötigen Regelkreise konfiguriert werden².

Ausgehend von diesen Überlegungen lassen sich folgende Schwerpunkte dieser Arbeit formulieren:

1. Erstellung eines Gleichungssystems zur Beschreibung der Stickstoffentfernung in einer mehrstufigen Anlage.
2. Aufbau einer Versuchsanlage.
3. Auswahl von geeigneten Regelgrößen und Konfiguration der entsprechenden Regelungen.
4. Überprüfung des Gleichungssystems und Erprobung der Prozeßkontrolle anhand von Versuchen.
5. Untersuchungen zur Übertragbarkeit der an der Versuchsanlage gefundenen Ergebnisse auf eine Anlage industriellen Maßstabs.
6. Studie zum Einfluß ausgewählter Prozeßparameter auf die Kosten des Verfahrens.

¹Im folgenden sei die Summe aller Regelungen und Steuerungen unter dem Begriff *Prozeßkontrolle* zusammengefaßt.

²Wie wichtig es ist, den Prozeß als vernetztes System zu betrachten, wird z. B. daran deutlich, daß der – vordergründig berechtigte – Versuch, Methanol und Energie für den Lufteintrag zu reduzieren, an anderer Stelle, bei den Kosten für die Säure und Lauge, den beabsichtigten Einspareffekt in sein Gegenteil umkehren kann (vgl. Kap. 6).

2.1 Rahmenbedingungen der Untersuchungen

Eine hohe Aussagekraft für die Praxis wird durch die Wahl des verwendeten Abwassers, der Verschaltung der Gesamtanlage und Messungen an einer großtechnischen Anlage erreicht:

- Die Versuchsanlage wird mit „realem“ Abwasser gespeist, das in einer Raffinerie (DEA, Werk Wesseling) anfällt und dem Zulauf in die dortige biologische Abwasserreinigungsanlage entnommen wird. Die mengenmäßig bedeutensten Inhaltsstoffe des Abwassers zeigt Tab. 2.1. Hervorzuheben ist daran, daß Ammonium der wesentliche Schadstoffbestandteil ist, somit eine Ausrichtung der Prozeßkontrolle auf die biologische Stickstoffentfernung überhaupt sinnvoll ist³. Durch die Praxisnähe wird erkannt, daß – gegenüber einem synthetischen Medium – mit einem unbekannten Einfluß durch wechselnde, im Rahmen der Prozeßkontrolle analytisch nicht zu erfassende Konzentrationen an Spurenelementen, giftigen und hemmenden Substanzen gerechnet werden muß.
- Das Verfahrensfließbild der Versuchsanlage (Abb. 4.1, S. 68) ist, abgesehen von drei Modifikationen (vgl. Kap. 4.1), der industriellen Anlage (Abb. 2.1, S. 5) nachgebildet.
- In begleitenden Untersuchungen werden die in einer großtechnischen Anlage herrschenden hydrodynamischen Zustände geklärt. Mit diesen Kenntnissen kann die Übertragbarkeit der an der Versuchsanlage gefundenen Ergebnisse beurteilt werden.

Ammonium	CSB	Säurekapazität
40...60 mol/m ³	0.2...0.8 kg/m ³	50...70 mol/m ³

Tabelle 2.1: Zusammensetzung des Abwassers

³Bei kommunalen Kläranlagen, die ein Abwasser mit $c_{N_{Kj}} \cong 2,3 \text{ mol/m}^3$ und $CSB \cong 0,35 \text{ kg/m}^3$ (vgl. [15]) zu reinigen haben, wird eine Nitrifikation – in der Regel – nicht durch Regelung beeinflusst, sondern muß durch eine entsprechende Auslegung bezüglich Schlammbelastung und Schlammalter zunächst einmal ermöglicht werden [15, 24, 31]. (N_{Kj} : Kjeldahl-Stickstoff, d.h. organisch gebundener Stickstoff und Ammonium)

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

Gesetzmäßigkeiten darzustellen, das heißt – mit G. Galilei und J. Keppler gesprochen – die Mathematik als Sprache der Natur einzusetzen (s. [130], S. 73). Auf den hier vorliegenden Prozeß übertragen, bedeutet dies, daß *viele einzelne Beziehungen* mathematisch erfaßt und miteinander *verknüpft* werden müssen. *Jede* der hier verwendeten Beziehungen konnte sich in ihrer Disziplin – sei es als Theorie oder als phänomenologischer Ansatz – gut bewähren:

- Die **Reaktionsgleichungen**, die die Änderung der Molzahlen der Reaktanden miteinander verknüpfen, und die **Dissoziationsgleichgewichte**: in der Chemie;
- Die **Reaktionskinetiken** der Mikroorganismen, die die Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit z.B. der Substratkonzentration, der Temperatur oder des pH-Wertes formulieren: in der Mikrobiologie;
- Die **Stoffübergangsgleichungen** und die **Gleichungen der Massen- und Stoffhaltung**, die zur Schliessung der Bilanzen eingesetzt werden: in der Verfahrenstechnik;

Diese Methoden sind bisher so erfolgreich eingesetzt worden, daß sich ihre kritische Überprüfung – zumindest im Rahmen dieser Arbeit – *erübrigt*. Wie ist dann ein Gleichungssystem zu beurteilen, das aus abgesicherten Bausteinen errichtet wird? Hier bietet es sich an, den damit erzielbaren Fortschritt mit *vergleichbaren* Maßstäben zu messen, wie sie Karl Popper [128] an neue naturwissenschaftliche Theorien legt:

Eine neue Theorie soll

1. aus einer neuen, einfachen, leistungsfähigen, vereinheitlichenden Idee zwischen bisher unverbundenen Dingen oder Tatsachen hervorgehen,
2. neue – bisher nicht beobachtete – Phänomene vorhersagen und
3. neue strenge Tests bestehen, d.h. empirisch erfolgreich sein.

Das Gleichungssystem soll

1. die Erkenntnisse verschiedener Disziplinen verbinden, trotzdem aber möglichst einfach und nachvollziehbar bleiben,
2. auf früher nicht beachtete Zusammenhänge hinweisen und
3. hinreichend genau die Wirklichkeit widerspiegeln.

Diese Leitgedanken kommen jedoch erst dann zum Tragen, wenn die Beziehungen vollständig formuliert werden können. Dazu müssen sie mit Konstanten und Koeffizienten (z.B. die Michaelis-Menten-Konstante in den Gleichungen zur Reaktionskinetik oder die Stoffübergangskoeffizienten zur Beschreibung des Stofftransports über eine Phasengrenze) besetzt werden. Damit ist das zweite Bestreben genannt, dem in diesem Kapitel nachgegangen wird: anhand eines kritischen Literaturstudiums wird versucht, die bisher veröffentlichten Parameter miteinander *in Einklang* zu bringen. Diese Ergebnisse werden – wo nötig – durch eigene Versuche ergänzt, so daß schließlich von abgesicherten Konstanten und Koeffizienten ausgegangen werden kann.

Wenngleich die Mathematik ein sehr wirkungsvolles Werkzeug zur unmißverständlichen Beschreibung der Gesetzmäßigkeiten vieler Disziplinen darstellt, so stößt diese Vorgehensweise dort auf Grenzen, wo die *lebende* Natur Gegenstand der Betrachtung ist:

... jene Vielfalt von Leben, die selbst das bescheidenste Lebewesen in gewissem Maße äußert, kann in keiner mathematischen Gleichung gelöst ... werden. ([121], S. 396)

Diese Grenzen werden beispielsweise dann erreicht, wenn das Durchsetzungsvermögen einer Bakteriengattung in einer denitrifizierenden Mischkultur oder aber die Anpassungsfähigkeit eines Bakteriums an wechselnde Umgebungsbedingungen beschrieben werden soll.

3.1 Chemische und mikrobiologische Aspekte

Bei der Abwasserreinigung steht der *Abbau* chemischer Substanzen – nicht das Wachstum der Mikroorganismen – im Vordergrund. Dieser Gedanke ist insofern grundlegend für diese Arbeit, als die Darstellung der *Abbau*-Reaktionen betont, der Wachstums- und der Erhaltungsstoffwechsel der Mikroorganismen dagegen nur zu Bilanzzwecken aufgeführt wird und damit in den Hintergrund tritt.

Grundlage der Beschreibung einer chemischen Reaktion, auch einer mikrobiologisch katalysierten, sind die *Reaktionsgleichungen* (s.u.).

Nitrifikation und Denitrifikation ändern – je für sich allein genommen – den pH-Wert der wäßrigen Umgebung. Diese pH-Wert-Änderung kann durch Zufuhr von Lauge bzw. Säure korrigiert werden. Weiterhin dissoziiert ein Teil der Reaktanden im Wasser: Ammonium – Ammoniak, salpetrige Säure – Nitrit und Kohlensäure – Hydrogenkarbonat – Karbonat bilden (teilweise puffernde) Säure-Base-Paare, deren Dissoziationsgleichgewicht vom pH-Wert abhängt. Schließlich lassen es Säure-Base-Reaktionen zu, im Rahmen der Wasseranalytik aus der Säurekapazität die Summe der Konzentrationen der Kohlensäureformen abzuleiten. Damit ist es notwendig, die entsprechenden, unter *Wasserchemie* (Kap. 3.1.2) zusammengefaßten Beziehungen zu berücksichtigen.

Wie schnell laufen die mikrobiologischen Reaktionen ab und wie beeinflussen die Konzentrationen¹ ihrer Edukte, der pH-Wert und die Temperatur die Geschwindigkeit^{2,3}? Diese Frage führt zu den Gleichungen der *Reaktionskinetiken* (Kap. 3.1.3). Besondere Aufmerksamkeit wird dort der Frage gewidmet, ob die Geschwindigkeit der Nitrifikationsreaktionen durch die Konzentrationen der geladenen Formen Ammonium und Nitrit oder der ungeladenen Moleküle Ammoniak und salpetrige Säure bestimmt werden.

3.1.1 Reaktionsgleichungen der biologischen Stickstoffentfernung

Zur Beschreibung stöchiometrischer Verhältnisse wird wegen der oftmals komplexen Stoffwechselwege in der Biotechnologie das Konzept des Ertragskoeffizienten $Y_{i/j}$ verwendet. Zunächst war es nur für die Beziehung zwischen einer Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeit gedacht, z.B. den Ertrag an Zellmasse X pro umgesetztem Substrat S :

$$Y_{X/S} = \frac{r_X}{r_S} \quad (3.1)$$

Die volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit r_X wird oft auf die Zellkonzentration c_X selbst bezogen und dann Wachstumsrate μ genannt:

$$\mu = \frac{r_X}{c_X} \quad (3.2)$$

¹Da in dieser Arbeit durchweg verdünnte Lösungen und Gase bei geringem Druck betrachtet werden, werden alle Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten zu eins angenommen.

²Die Berücksichtigung einer Produktinhibierung erweist sich als unnötig.

³Die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit wird in Kap. 3.2 nachgeliefert, indem diese Größe in den umfassenden Rahmen des Gesetzes der Massenerhaltung eingeordnet wird.

Das Konzept wird konsequent auf das Verhältnis zwischen zwei beliebigen Stoffen i und j ausgedehnt, die an dem Stoffwechsel des Bakteriums teilnehmen [117]. Damit sei der Ertragskoeffizient allgemein geschrieben:

$$Y_{j/i} = \frac{r_j}{r_i} = \frac{\sum_k \lambda_k \nu_{j,k}}{\sum_k \lambda_k \nu_{i,k}} \quad (3.3)$$

mit:

- k Index für die verschiedenen Einzelreaktionen des Bakteriums
- $\nu_{i,k}$ stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i in Reaktion k
(positiv für Produkte, negativ für Edukte)
- λ Reaktionslaufzahl

Ein Vergleich mit der in der chemischen Verfahrenstechnik verwendeten Selektivität σ :

$$\sigma_{i \rightarrow j} = \frac{\lambda_l \nu_{i,l}}{\sum_k \lambda_k \nu_{i,k}} \quad (3.4)$$

mit:

- l Index für die erwünschte Reaktion $i \rightarrow j$

zeigt, daß die Selektivität sich insofern vom Ertragskoeffizienten unterscheidet, als sie nur *eine* Stoffart betrachtet, deren – in der Regel ist es eine – erwünschte Reaktion auf ihren Gesamtumsatz bezogen wird.

Bei der Beschreibung der biologischen Stickstoffentfernung ist es sinnvoll, den im Bakterium stattfindenden Stoffwechsel zu je zwei Summenreaktionen zusammenzufassen, die von Meyerhof [111] anschaulich „Betriebs- und Baustoffwechsel“ genannt werden:

1. Die erste entstammt den zum *Abbau* des Ammoniaks nötigen Reaktionen Ammoniakoxidation, Nitritoxidation oder Denitrifikation und wird vom Bakterium zur Energiegewinnung genutzt. Die Summenformeln dieser Reaktionen werden in den folgenden drei Abschnitten vorgestellt.
2. Die zweite Reaktion dient dem *Aufbau* der Zellmasse. Für die Zusammensetzung der Ammoniak- und Nitritoxidierer sowie der Denitrifizierer wird die von Moser [117] für aerobe Bakterien vorgeschlagene Summenformel verwendet :



Als Stickstoffquelle wird das jeweilige Substrat angenommen, als Kohlenstoffquelle dient den Nitrifizierern Kohlendioxid, den Denitrifizierern das organische Substrat.

Die für diese Arbeit relevanten Ertragskoeffizienten werden am Ende dieses Kapitels in Tab. 3.1, S. 13 zusammengefaßt. Im Rahmen dieser Arbeit wird von konstanten Ertragskoeffizienten ausgegangen, was heißt, daß ein Erhaltungsstoffwechsel (Maintenance) nicht berücksichtigt wird.

Stoffwechsel der Ammoniakoxidierer

Die Nitrifikanten sind Gram-negative Bakterien, die zur Familie der Nitrobacteraceae zusammengefaßt werden. Es ist kein Bakterium bekannt, das Ammoniak direkt zu Nitrat umsetzt; vielmehr sind an dieser Oxidation zwei Bakteriengruppen beteiligt. Die Ammoniakoxidierer (Vorsilbe: *Nitroso*-) bilden Nitrit, die Nitritoxidierer (Vorsilbe: *Nitro*-) bilden Nitrat. Die bekanntesten Arten sind *Nitrosomonas europaea* und *Nitrobacter winogradskyi* [39, 40, 149].

Ammoniakoxidierer sind obligat lithoautotrophe Bakterien, was besagt, daß sie ausschließlich mit einer reduzierten anorganischen Verbindung (in diesem Fall Ammoniak) als Energiequelle wachsen. Als Kohlenstoffquelle wird vornehmlich Kohlendioxid genutzt, es können aber auch andere organische Substanzen wie Formiat oder Acetat assimiliert werden [39].

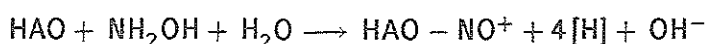
Die *Summenformel* für die Ammoniakoxidation ist:



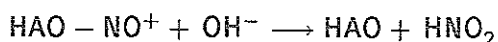
Die Teilschritte dieser Reaktion erklärt man sich wie folgt: Ammoniak wird im ersten Schritt durch das Enzym *Ammoniakmonooxygenase* (AMO) zu Hydroxylamin oxidiert [21, 56, 76]:



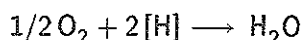
Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß die *Ammoniakmonooxygenase* an die Zellmembran gebunden ist [168]. Hydroxylamin bildet dann mit dem Enzym *Hydroxylaminoxidoreduktase* (HAO) einen Enzym-Nitroxyl-Komplex:



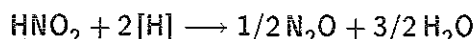
der schließlich zum freien Enzym und salpetriger Säure zerfällt [21, 141]:



Bei diesem Reaktionsablauf ist zu beachten, daß zwar das erste Sauerstoffatom (der salpetrigen Säure) im Wasser gelöst vorliegen muß, das zweite dagegen aus dem Wasser selbst stammt. Bei ausreichender Konzentration des Sauerstoffs fungiert dieser als terminaler Elektronenakzeptor:



Bei Mangel an gelöstem Sauerstoff kann salpetrige Säure diese Rolle übernehmen [78, 131, 145]:

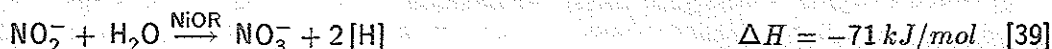


Unspezifische Reaktionen der Ammoniakoxidierer Die *Ammoniakmonooxygenase* wirkt nicht nur spezifisch auf Ammoniak, sondern kann auch reduzierte Kohlenstoffverbindungen umsetzen. Nachgewiesen wurde bisher die Oxidation von Kohlenmonoxid [88], Methan [80, 89], Methanol [178], Formaldehyd [178], Ethen [81], Benzol [82], und Alkanen bis C_8 [83] durch Ammoniakoxidierer.

Stoffwechsel der Nitritoxidierer⁴

Gegenüber den Ammoniakoxidierern sind die Nitritoxidierer nicht zwingend lithoautotroph, sondern können auch mit organischen Substanzen als Energie- und Kohlenstoffquelle wachsen.

Nitrit⁵ wird ohne nachweisbares Zwischenprodukt zu Nitrat umgewandelt [185]:



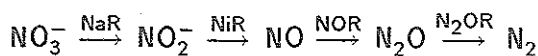
Auch hier nimmt, wie beim Zerfall des Enzym-Nitroxyl-Komplexes (s. o.), Wasser und nicht molekularer Sauerstoff an der Oxidation teil [19, 75, 98]. Das für diese Reaktion verantwortliche Enzym, die *Nitritoxidoreduktase* (NiOR), ist membrangebunden [165] und katalysiert auch die Rückreaktion [18].

⁴Eine *Symbiose* (Lebensgemeinschaft zweier verschiedener Organismen) der Nitritoxidierer mit den Ammoniakoxidierern läßt sich nur durch entsprechend ungünstige Umgebungsbedingungen für die Nitritoxidierer verhindern (s. S. 36ff).

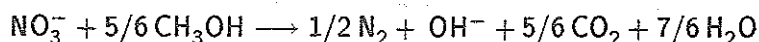
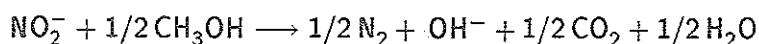
⁵Hier wird die übliche Darstellung mit Nitrit als Substrat zunächst übernommen; inwieweit die salpetrige Säure anstatt des Nitrits als Substrat in Frage kommt, wird in Kap. 3.1.1 unter *Kinetik der Nitritoxidation* erörtert.

Stoffwechsel der Denitrifizierer

Die Fähigkeit zur Nutzung von Nitrat, Nitrit und – in selteneren Fällen – von Lachgas (Distickstoffmonoxid) anstatt gelösten, molekularen Sauerstoffs als terminalen Elektronenakzeptor ist bei aeroben Bakterien weit verbreitet [95, 183] und wird als „anaerobe Atmung“ bezeichnet [149]. Der Stickstoff durchläuft dabei, katalysiert durch die Enzyme *Nitratreduktase* (NaR), *Nitritreduktase* (NiR), *Stickstoffmonoxidreduktase* (NOR) und *Distickstoffmonoxidreduktase* (N₂OR), folgende Stufen [59, 95]:



Für diese Reaktionen ist eine Energiequelle (Wasserstoffdonator) nötig. Im Rahmen dieser Arbeit wird neben den im Abwasser vorhandenen Kohlenstoffverbindungen vorrangig Methanol als Kohlenstoffquelle eingesetzt, so daß die *Summengleichungen* für die wichtigsten Denitrifikationsreaktionen mit Methanol formuliert werden:



Abhängig von den Umgebungsbedingungen (pH-Wert, Anwesenheit von Nitrit oder Ammonium) kann der Reaktionsablauf auch auf der Stufe des Lachgases stehenbleiben und das freigesetzte Lachgas an weiteren *nicht*biologischen Reaktionen teilnehmen [94, 95].

Ertragskoeffizienten

Aus einer Übersicht der im Schrifttum berichteten Ertragskoeffizienten (Tab. 3.1) lassen sich folgende wesentliche Merkmale herauslesen:

- Die Nitrifizierer bauen pro Mol umgesetzten Substrats wenig Zellmasse auf. Diese Eigenheit kann damit erklärt werden, daß sie die zum Zellaufbau benötigten Kohlenstoffverbindungen sehr energieaufwendig aus Kohlendioxid synthetisieren [60].
 - Der von den Nitrifizierern für den Zellaufbau benötigte Stickstoff stellt einen geringen Anteil des Gesamtumsatzes dar. Damit liegt er bei den vorliegenden Untersuchungen innerhalb der Meßgenauigkeit und wird bei späteren Berechnungen nur der Vollständigkeit halber berücksichtigt.
 - Der Vergleich zwischen der Denitrifikation mit Nitrat und Nitrit zeigt, daß im Falle von Nitrit ca. 40 Prozent des im Fall von Nitrat benötigten Methanols eingespart werden können. Der auf den Methanolumsatz bezogene Ertrag an Biomasse bleibt in beiden Fällen ähnlich. Dies weist darauf hin, daß der *Kohlenstoffabbau* – nicht die Reduktion der Stickstoffverbindungen – die bestimmende Reaktion ist.
 - Bei den Denitrifizierern liegt keine strenge Kopplung zwischen Auf- und Abbaureaktionen vor: Temperatur, pH-Wert und Verweilzeit der Bakterien lassen den gemessenen Biomasseertragskoeffizienten schwanken.
-

Ertragskoeffizient ^{a,b}	verwendete Werte ^c	weitere Literaturangaben	Bemerkungen	Quelle
Ammoniakoxidierer				
$Y_{X/NH_3}^{g/mol}$	$-2,0 \text{ g/mol}^d$	$-0,8 \dots -2,4 \text{ g/mol}$	$p_{CO_2} = 1 \dots 40 \text{ mbar}$	[60] [87]
$Y_{NO_2^-/NH_3}$	-0,982			
Y_{X-C/NH_3}	-0,087			
Y_{X-N/NH_3}	-0,018	$-0,017^e$		[36]
Y_{O_2/NH_3}	$1,51^f$			
Nitritoxidierer				
$Y_{X/NO_2^-}^{g/mol}$	$-0,5 \text{ g/mol}^d$			[60]
$Y_{NO_3^-/NO_2^-}$	-0,996			
Y_{X-C/NO_2^-}	-0,022			
Y_{X-N/NO_2^-}	-0,004	$-0,008^e$		[36]
Y_{O_2/NO_2^-}	$0,506^f$			
Denitrifizierer mit Nitrat				
Y_{CH_3OH/NO_3^-}	1,19	$1,03^g$ $>1,16$ $1,21 \dots 1,05$ $1,31 \dots 1,0$	minimal bei pH = 8...9 $\tau_X = 4,5 \dots 14 \text{ d}$ $\tau_X = 2 \dots 12 \text{ d}$	[34] [122] [170] [57]
$Y_{X/CH_3OH}^{g/mol}$	-8,2	$-5,3 \dots -6,2 \text{ g/mol}$ $-7,6 \dots -10,9 \text{ g/mol}$	$T = 283 \dots 303 \text{ K}$ $\tau_X = 14 \dots 4,5 \text{ d}$	[115] [164] [57]
$Y_{X/NO_3^-}^{g/mol}$	-9,8	-11 g/mol^h		[170]
Y_{N_2/NO_3^-}	$-0,46^i$			
Denitrifizierer mit Nitrit				
Y_{CH_3OH/NO_2^-}	0,75			[170]
$Y_{X/CH_3OH}^{g/mol}$	-7,6			
$Y_{X/NO_2^-}^{g/mol}$	-5,7	$-4,8 \text{ g/mol}^h$		[170]
Y_{N_2/NO_2^-}	$-0,48^i$			

^aDie Definition des Ertragskoeffizienten (Glg. 3.3, S. 10) bestimmt, daß er genau dann einen positiven Wert annimmt, wenn *nur Edukte* oder *nur Produkte* miteinander verglichen werden.

^bDie Einheit wird hochgestellt hinzugefügt, wenn der Ertragskoef. nicht in mol/mol ausgedrückt wird.

^cUm zu gewährleisten, daß die verwendeten Werte ein in sich übereinstimmendes System bilden, wird je Bakteriengruppe nur auf eine Literaturangabe zurückgegriffen (fett gedruckt), die restlichen Werte werden auf Basis dieser Literaturangabe sowie der entsprechenden Auf- und Abbaureaktionen berechnet.

^dMaximaler Ertragskoeffizient, nach Angaben der Autorin berechnet.

^eTheoretisch auf Basis thermodynamischer Überlegungen hergeleitet.

^fVorausgesetzt, der in die Zellmasse eingebaute Sauerstoff entstammt einem Sauerstoffmolekül.

^gTheoretisch auf Basis des über die Stoffwechselwege verfügbaren Wissens hergeleitet.

^hMit Methanol als Kohlenstoffquelle.

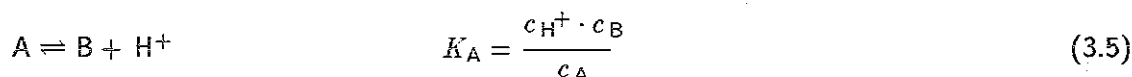
ⁱVorausgesetzt, es werden keine Stickoxide gebildet.

Tabelle 3.1: Ertragskoeffizienten

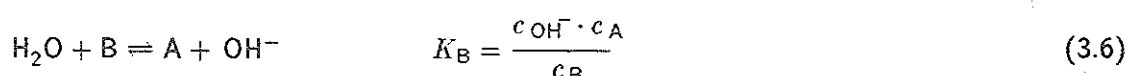
3.1.2 Wasserchemie

Säure–Base–Reaktionen

Die Säure–Base–Reaktionen nach Brönsted lauten in wäßriger Umgebung [125]:



mit der als Säurekonstante bezeichneten Massenwirkungsgesetz–Konstanten K_A bzw.:



in deren Basenkonstante K_B die Konzentration des Wassers bereits eingerechnet ist. Der Zusammenhang zwischen der Säure- und der Basenkonstante eines korrespondierenden Paares ergibt sich wie folgt:

$$K_A \cdot K_B = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_{H_2O} = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad (3.7)$$

Tabelle 3.2 listet die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Säurekonstanten auf, Abb. 3.1 stellt die wichtigsten Dissoziationsgleichgewichte⁶ graphisch dar.

Säure	Base	Säurekonstante K_A	pK_A	Quelle
NH_4^+	NH_3	$e^{-\frac{6344}{T}}$	$\frac{2753}{T}$	[22]
HNO_2	NO_2^-	$e^{-\frac{2300}{T}}$	$\frac{999}{T}$	[22]
CO_2	HCO_3^-		$\frac{17052}{T} + 215,21 \lg T - 0,12675 T - 545,56$	[160]
HCO_3^-	CO_3^{2-}		$\frac{2902}{T} + 0,0238 T - 6,50$	[160]

Tabelle 3.2: Säurekonstanten beteiligter chemischer Verbindungen

Die Elektroneutralitätsbedingung

Die Forderung nach der Elektroneutralität im System:

$$\sum_i c_i \cdot z_i = 0 \quad (3.8)$$

gewinnt ihre Bedeutung für die mathematische Abbildung des Prozesses dadurch, daß sie die mikrobiologischen Reaktionen, die Säure–Basen–Reaktionen und die Dosierung von Säure bzw. Lauge miteinander verknüpft. Sie sagt aus, daß die Anzahl der Kationenladungen (positive elektrochemische Wertigkeit z) stets betragsmäßig mit der der Anionenladungen (negatives z) übereinstimmen muß.

⁶Der Übersichtlichkeit halber wird in dem Diagramm auf die Darstellung des Gleichgewichts salpetrige Säure – Nitrit verzichtet, es verläuft analog dem des Systems Ammonium – Ammoniak, allerdings um etwa 6 pH-Wert-Einheiten in den sauren Bereich verschoben.

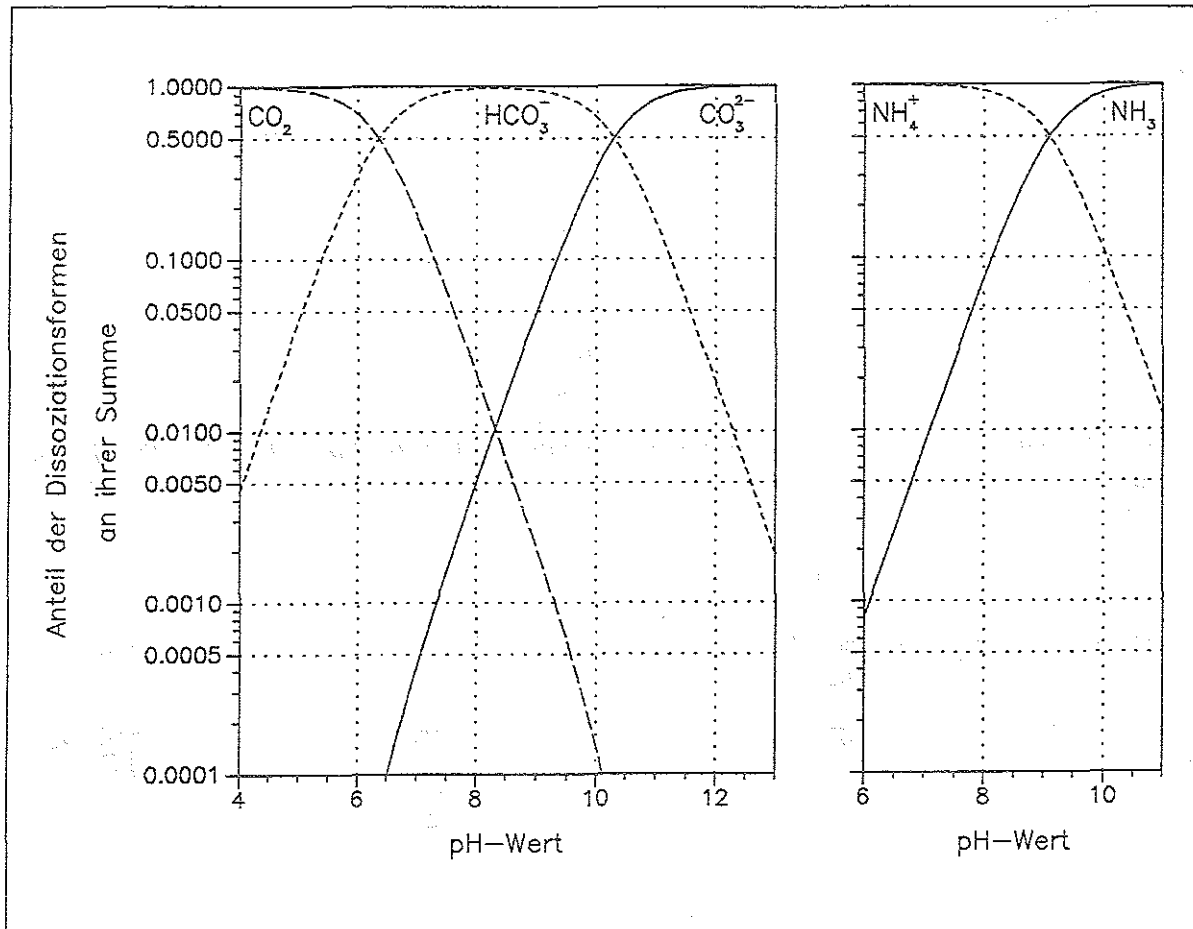


Abbildung 3.1: Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure und des Ammoniaks (bei $T = 303\text{ K}$)

Für die beabsichtigten Berechnungen ist es nicht nötig, alle Ionen explizit aufzuführen. Daher werden unter der Netto-Konzentration an Ionenladungen q diejenigen Anionen und Kationen zusammengefaßt, die entweder bei der Korrektur des pH-Wertes mit der Säure und Lauge eingetragen werden oder bereits im Reaktorzulauf vorhanden sind *und* an keiner Reaktion teilnehmen:

$$\sum_i c_i \cdot z_i = c_{\text{NH}_4^+} + c_{\text{H}^+} - (c_{\text{NO}_2^-} + c_{\text{NO}_3^-} + c_{\text{HCO}_3^-} + 2c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{OH}^-}) + q = 0 \quad (3.9)$$

Zur Interpretation der Säurekapazität

Die Konzentration der Summe der Kohlensäureformen:

$$c_{\text{SC}} = c_{\text{CO}_2} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3.10)$$

kann ausgehend von einer Titration mit Salzsäure ermittelt werden. Der mit der Titration bis zu einem pH-Wert von $\text{pH} = 4,3$ (s. [53]) ermittelte m -Wert – traditionell Säurekapazität genannt – ist aber nicht unmittelbar gleich der Konzentration der Summe der Kohlensäureformen.

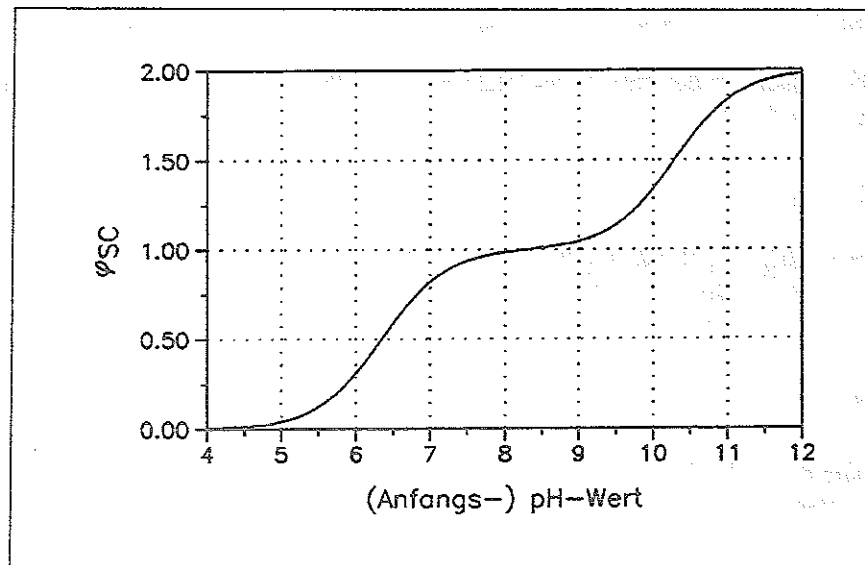


Abbildung 3.2: Äquivalenzfaktor φ_{SC} für die Interpretation der Säurekapazität

Grohmann [63] bemüht sich um eine genaue Definition des m -Wertes, die hier durch die in Klammern zugefügten Teile auf den Fall der Anwesenheit von Ammoniak ausgedehnt sei⁷:

Unter dem m -Wert versteht man die Stoffmenge Wasserstoff-Ionen, die ein bestimmtes Volumen Wasser aufgrund seines Gehaltes an Kohlensäure und deren Anionen (sowie an Ammoniak) aufnehmen kann, bis eine Kohlendioxid- (und Ammonium-)Lösung entstanden ist.

Damit gilt:

$$m = c_{\text{HCO}_3^-} + 2 \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{NH}_3} + c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+} \quad (3.11)$$

In diesem Zusammenhang können die Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxidionen vernachlässigt werden, so daß – unter Berücksichtigung der Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure – für die Summe der Kohlensäureformen folgt (vgl. [62, 160]):

$$c_{SC} = \frac{m - c_{\text{NH}_3}}{\varphi_{SC}} \quad (3.12)$$

mit dem Äquivalenzfaktor φ_{SC} :

$$\varphi_{SC} = \frac{K_{A,\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}^+} + 2K_{A,\text{CO}_2} \cdot K_{A,\text{HCO}_3^-}}{(c_{\text{H}^+})^2 + K_{A,\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}^+} + K_{A,\text{CO}_2} \cdot K_{A,\text{HCO}_3^-}} \quad (3.13)$$

Den Verlauf dieses Faktors bei einer Temperatur von 303 K zeigt Abb. 3.2.⁸

⁷Die ursprüngliche ebenso wie die hier erweiterte Definition setzen voraus, daß *nur* die explizit erwähnten Puffersysteme wirken.

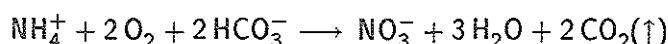
⁸Um gleichzeitig auch die Grenzwerte dieses Faktors bei hohen und bei niedrigen pH-Werten darzustellen, wird dort für die Abzisse der Bereich von pH = 4 bis pH = 12 gewählt. Gleichwohl sei aber darauf hingewiesen, daß die Säurekapazität erst für pH-Werte oberhalb von pH = 4,3 (vgl. [53]) definiert ist.

Erweiterte Reaktionsgleichungen der biologischen Stickstoffentfernung

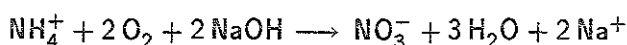
Wenn bei der Formulierung der Reaktionsgleichungen die Wasserchemie berücksichtigt wird, lassen sich die unten und rechts formulierten *Grenzfälle*^{9,10} annehmen:

für die Nitrifikation:

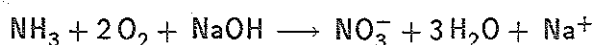
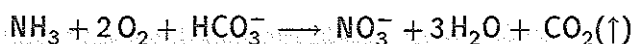
- Bei einem niedrigen pH-Wert ($\text{pH} < 7,5 \dots 8$) und wenn Hydrogenkarbonat im Ausgangsgemisch vorhanden ist, kann Kohlendioxid gebildet¹¹ werden und die Summenreaktion der Nitrifikation bis zum Nitrat schreibt sich:



- Entfällt eine dieser beiden Voraussetzungen, so muß zur pH-Wert-Korrektur Natronlauge eingesetzt werden:



- Die beiden vorgenannten Gleichungen vernachlässigen den Ammoniakanteil des Ausgangsgemisches. Unabhängig von dem Mechanismus der pH-Wert-Korrektur gilt es bei dem Edukt Ammoniak nur die *Hälfte* (gegenüber Ammonium) der Wasserstoffionen zu neutralisieren:



Neben den Einsparmöglichkeiten, die sich hier durch die geeignete Wahl des pH-Wertes schon bei einer *isolierten* Betrachtung je der Nitrifikation und der Denitrifikation eröffnen, ergeben sich weitere durch eine *Verschaltung* der Teilprozesse: So zeigen die Reaktionsgleichungen auf dieser Doppelseite, daß – in dem hier verwendeten erweiterten Sinn – nicht nur die Nitrifikation mit Nitrit bzw. Nitrat ein Edukt für die Denitrifikation bereitstellt, sondern auch *umgekehrtes* der Fall ist: Hydrogenkarbonat und Ammoniak als Produkt der *vorgeschalteten* Denitrifikation können als Edukt an der Nitrifikationsreaktion teilnehmen und dort zur Minimierung des Laugebedarfs beitragen.

Bevor nun aufbauend *nur* auf diesen Zusammenhängen eine pH-Regelung der Anlage entworfen wird, muß eine weitere, durch die Wasserchemie aufgeworfene Fragestellung bearbeitet werden: Welcher der Partner der Dissoziationsgleichgewichte Ammonium – Ammoniak und salpetrige Säure – Nitrit ist das Substrat für den Stoffwechsel der jeweiligen Bakterien? Sind es die ungeladenen Formen Ammoniak oder salpetrige Säure, deren Anteil im interessierenden pH-Wert-Bereich ($\text{pH} = 6 \dots 9$) eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert aufweisen, oder sind es Ammonium und Nitrit, die im wesentlichen unbeeinflußt bleiben? Diese Fragestellung wird im folgenden kurz „Substratfrage“ genannt.

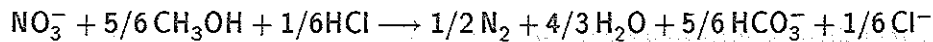
⁹Eine differenziertere Betrachtung erlaubt erst das in Kap. 3.3.1 vorgestellte Gleichungssystem.

¹⁰Die Wirkung von Karbonat (CO_3^{2-}) und im übersättigten Zustand vorliegendem Kohlendioxid ist von geringerer Bedeutung, so daß sie – der Übersichtlichkeit halber – nicht berücksichtigt werden.

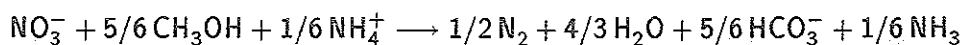
¹¹Abhängig von den Stoffübergangsbedingungen wird das Kohlendioxid entweder gestrippt oder verbleibt (physikalisch gelöst) Zustand in der Flüssigkeit.

für die Denitrifikation:

- Ausgehend vom Nitrat kann bei pH-Werten oberhalb von $\text{pH} = 8$ das Produkt Kohlendioxid als Hydrogenkarbonat im Wasser gelöst werden:

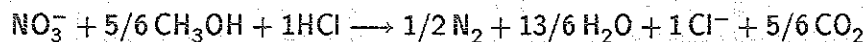


- Wenn in der Denitrifikation der pH-Wert deutlich über $\text{pH} = 8$ gewählt wird, kann das Ammonium–Ammoniak–Gleichgewicht genutzt und so viel Ammonium in Ammoniak überführt werden, daß *keine* Salzsäure mehr benötigt wird:

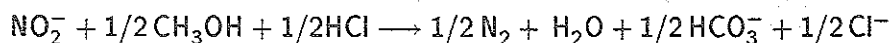


Dieser Grenzfall läßt sich aber nur annehmen, wenn im Ausgangsgemisch eine nennenswert hohe Ammonium/Ammoniakkonzentration vorliegt, bei bestimmungsgemäßigem Betrieb also nur in der *vorgeschalteten* Denitrifikationsstufe.

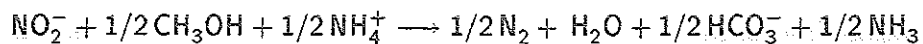
- Wird dagegen bei einem niedrigen pH-Wert denitrifiziert, so kann der Säurebedarf bis auf ein Mol pro Mol Formelumsatz steigen:



- Aufgrund des niedrigeren Bedarfs an Methanol bei der Denitrifikation von Nitrit wird entsprechend weniger Kohlendioxid erzeugt und der günstigste Säurebedarf – wenn nur die Kohlen säureformen puffern – liegt deutlich höher als im analogen Fall der Denitrifikation von Nitrat:



- Auch bei dieser Reaktion kann das Ammonium–Ammoniak–Gleichgewicht die gebildeten Hydroxidionen abpuffern helfen:



3.1.3 Reaktionskinetik der biologischen Stickstoffentfernung

Um den Gedankengang bei der Argumentation zur Substratfrage (s. S. 25ff) nachvollziehbar zu gestalten, ist zunächst die Vorstellung einiger grundlegender Enzymkinetik-Modelle nötig.

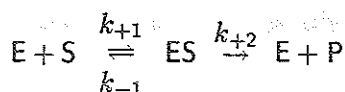
Modelle biologischer Reaktionskinetiken

Die bei der biologischen Stickstoffumwandlung stattfindenden Prozesse im Bakterium sind so komplex, daß eine Zerlegung der Gesamtkinetik auf die Kinetik der Einzelreaktionen (strukturiertes Modell) bisher nicht gelang. Gleichwohl kann aber auch schon mit unstrukturierten Modellen eine befriedigende Beschreibung des Stoffwechsels erreicht werden. Um zu diesen unstrukturierten Modellen zu gelangen, werden folgende Annahmen getroffen:

1. Die langsamste Reaktion bestimmt die Geschwindigkeit des gesamten Stoffwechsels.
2. Die Diffusion innerhalb des Bakteriums kann vernachlässigt werden.

Dies bedeutet, daß der gesamte Stoffwechsel durch die Kinetik der Reaktionen an *genau* einem Enzym beschrieben werden kann. Mit diesen Vorgaben werden die für diese Arbeit benötigten Reaktionskinetiken ausgehend von den Mechanismen der entsprechenden *Enzymreaktionen* hergeleitet¹². Hemmungen der Reaktion lassen sich dadurch erklären, daß das Enzym neben der Verbindung mit dem gewünschten Substrat noch andere – in Hinblick auf die gewünschte Reaktion wirkungslose – Verbindungen eingeht. Den hier beschriebenen Hemmungen ist ihre Reversibilität gemeinsam. Schließlich wird allgemein gezeigt, welche weiteren Annahmen es ermöglichen, die im folgenden hergeleiteten Enzymkinetiken auf den Gesamtstoffwechsel zu übertragen.

Ein-Substrat-ein-Enzym-Kinetik Der Kinetik enzymatisch katalysierter Reaktionen wird – im einfachsten Fall – folgendes Reaktionsschema zugrundegelegt:



In diesem Reaktionsschema wird wiederum ein Schritt, der Zerfall des Enzym-Substrat-Komplexes ES zu freiem Enzym E und Produkt P, als bestimmend für die Geschwindigkeit r der Gesamtreaktion angenommen:

$$r = k_{+2} \cdot c_{ES} \quad (3.14)$$

Die Stoffbilanz für den Enzym-Substrat-Komplex führt dann – stationäre Verhältnisse vorausgesetzt – zu einer Kinetikgleichung der Form (im folgenden *Michaelis-Menten-Kinetik* genannt):

$$r = c_{\Sigma E} \cdot k_{+2} \cdot \frac{c_S}{c_S + K_{m,S}} \quad (3.15)$$

worin für die Gesamtenzymkonzentration $c_{\Sigma E}$ gilt:

$$c_{\Sigma E} = c_E + c_{ES} \quad (3.16)$$

¹²Neben den mechanistisch erklärbaren Kinetiken werden im einschlägigen Schrifttum auch Ansätze verwendet, die auf einer rein phänomenologischen Kurvenanpassung basieren (vgl. z.B. [117]).

Die Sättigungskonstante $K_{m,S}$ läßt sich dabei unterschiedlich interpretieren: L. Michaelis und M. L. Menten [113] vernachlässigen die Geschwindigkeitskonstante k_{+2} der Zerfallsreaktion gegenüber denen der Bildungsreaktion; damit ist die Sättigungskonstante $K_{m,S}$ identisch mit der Massenwirkungsgesetz-Konstante K_1 der Bildungsreaktion:

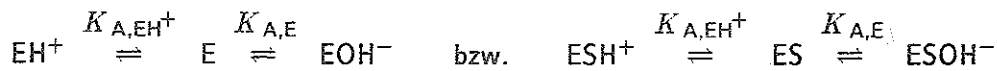
$$K_{m,S} = K_1 = \frac{k_{-1}}{k_{+1}} \quad (3.17)$$

Briggs und Haldane [45] berücksichtigen dagegen auch die Zerfallsgeschwindigkeit und gelangen so zu einer Deutung der Sättigungskonstante als:

$$K_{m,S} = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}} \quad (3.18)$$

Da beide Ansätze zu *derselben* Form der Kinetikgleichung führen, ist es für die vorliegende Arbeit unerheblich, die Frage nach der wahrheitsgetreuen Deutung der Sättigungskonstante $K_{m,S}$ zu klären.

Einfluß des pH-Wertes Der Einfluß des pH-Wertes auf die Aktivität eines Enzyms¹³ kann dadurch beschrieben werden, daß das Enzym – unabhängig davon, ob es in der freien Form oder aber im Enzym-Substrat-Komplex gebunden vorliegt – als zweiwertige Säure an Säure-Base-Reaktionen (vgl. Kap. 3.1.2, S. 15) teilnimmt¹⁴:



Damit gilt für die Gesamtkonzentration $c_{\Sigma\text{E}}$:

$$c_{\Sigma\text{E}} = (c_{\text{E}} + c_{\text{ES}}) \left(\frac{c_{\text{H}^+}}{K_{A,\text{EH}^+}} + 1 + \frac{K_{A,\text{E}}}{c_{\text{H}^+}} \right) \quad (3.19)$$

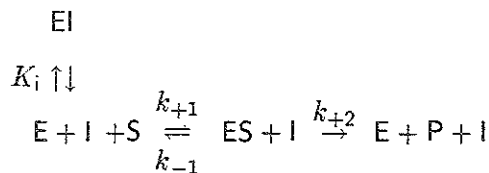
und für die Enzymkinetik (vgl. [117]):

$$r = c_{\Sigma\text{E}} \cdot k_{+2} \cdot \frac{c_{\text{S}}}{(c_{\text{S}} + K_{m,S}) \left(\frac{c_{\text{H}^+}}{K_{A,\text{EH}^+}} + 1 + \frac{K_{A,\text{E}}}{c_{\text{H}^+}} \right)} \quad (3.20)$$

¹³Ein Beispiel zum Einfluß des pH-Wertes zeigt Abb. 3.3, S. 26.

¹⁴Bei diesem Reaktionsmodell wird vorausgesetzt, daß die Säurekonstanten des freien Enzyms gleich denen des Enzym-Substrat-Komplexes sind. Wenngleich sich diese Voraussetzung nicht *zwingend* aus den Modellvorstellungen der Enzymkinetik ableiten läßt [171], so erscheint sie hier dennoch als zweckmäßig. Zwar werden von K. F. Tipton und H. B. F. Dixon [171] die Konsequenzen unterschiedlicher Säurekonstanten für das Reaktionsverhalten von Enzymen aufgezeigt; ein derart differenziertes Modell ist aber wohl nur auf isolierte Enzyme anwendbar, nicht aber auf *lebende* Mikroorganismen. So wird denn – und dies diene zur Untermauerung der oben getroffenen Voraussetzung – in keiner anderen Veröffentlichung, die in dieser Arbeit zitiert wird, zwischen den Säurekonstanten für das freie Enzym und für den Enzym-Substrat-Komplex unterschieden.

Kinetik der kompetitiven Hemmung An die aktive Stelle des Enzyms kann sich ein *dem Substrat ähnliches* Molekül anlagern und damit die gewünschte Reaktion behindern:



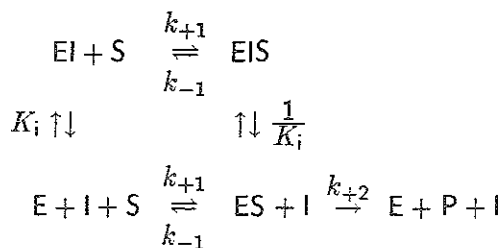
Mit der Gesamtkonzentration $c_{\Sigma\text{E}}$:

$$c_{\Sigma\text{E}} = c_{\text{E}} \left(1 + \frac{c_{\text{I}}}{K_{\text{i,I}}} \right) + c_{\text{ES}} \quad (3.21)$$

folgt für die Enzymkinetik:

$$r = c_{\Sigma\text{E}} \cdot k_{+2} \cdot \frac{c_{\text{S}}}{c_{\text{S}} + K_{\text{m,S}} \left(1 + \frac{c_{\text{I}}}{K_{\text{i,I}}} \right)} \quad (3.22)$$

Kinetik der nichtkompetitiven Hemmung Das hemmende Molekül lagert sich an einer *nichtaktiven* Stelle des Enzyms an. Es verhindert dadurch zwar nicht die Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes, wohl aber dessen Zerfall in Produkt und Substrat:



In diesem Fall ist die Enzymgesamtkonzentration $c_{\Sigma\text{E}}$:

$$c_{\Sigma\text{E}} = (c_{\text{E}} + c_{\text{ES}}) \left(1 + \frac{c_{\text{I}}}{K_{\text{i,I}}} \right) \quad (3.23)$$

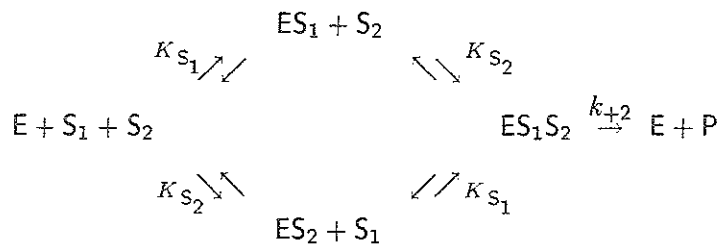
und die Kinetikgleichung:

$$r = c_{\Sigma\text{E}} \cdot k_{+2} \cdot \frac{c_{\text{S}}}{(c_{\text{S}} + K_{\text{m,S}}) \left(1 + \frac{c_{\text{I}}}{K_{\text{i,I}}} \right)} \quad (3.24)$$

Kinetik der Substratüberschußhemmung Diese Hemmung ist ein Sonderfall der nicht kompetitiven Hemmung: Sie wird nicht von einem fremden Molekül, sondern vom Substratmolekül selbst verursacht. Entsprechend lautet die Kinetikgleichung:

$$r = c_{\Sigma\text{E}} \cdot k_{+2} \cdot \frac{c_{\text{S}}}{(c_{\text{S}} + K_{\text{m,S}}) \left(1 + \frac{c_{\text{S}}}{K_{\text{i,S}}} \right)} \quad (3.25)$$

Doppelt-Substrat-Kinetik Werden zwei Substrate für die enzymatische Katalyse benötigt, so läßt sich die Reaktion allgemein mit dem *random-bi-uni* Mechanismus beschreiben:



der sich, wie M. Biselli [38] zeigt, in die Form der *Michaelis-Menten-Doppelt-Substrat-Kinetik*:

$$r = c_{\Sigma E} \cdot k_{+2} \cdot \frac{c_{S_1}}{c_{S_1} + K_{m,S_1}} \cdot \frac{c_{S_2}}{c_{S_2} + K_{m,S_2}} \quad (3.26)$$

überführen läßt.

Stoffwechsel des Bakteriums Die Übertragung der Enzymkinetiken auf das gesamte Bakterium bzw. auf eine Bakteriensuspension gelingt dadurch, daß aufgrund der Annahmen:

$$c_{\Sigma E} = c_X \cdot \frac{1}{k_X} \quad (3.27)$$

und

$$k_{+2} = v_{max} \cdot k_X \quad (3.28)$$

mit:

c_X	Konzentration der Bakterien in kg/m^3
v_{max}	biomassspezifische Reaktionsgeschwindigkeit in $mol/kg/h$
k_X	Proportionalitätsfaktor

der in jeder Kinetikgleichung auftretende Term $c_{\Sigma E} \cdot k_{+2}$ durch:

$$c_X \cdot v_{max} = c_{\Sigma E} \cdot k_{+2} \quad (3.29)$$

ersetzt wird.

Die Menge M ist eine σ -Algebra, wenn sie die folgenden Eigenschaften erfüllt:

(i) $\emptyset \in M$

(ii) $A \in M \Rightarrow A^c \in M$

(iii) $A_1, A_2, \dots \in M \Rightarrow \bigcup_{n=1}^{\infty} A_n \in M$

(iv) $A_1, A_2, \dots \in M \Rightarrow \bigcap_{n=1}^{\infty} A_n \in M$

(v) $A_1, A_2, \dots \in M \Rightarrow \bigcup_{n=1}^{\infty} A_n^c \in M$

Die Menge M ist eine σ -Algebra, wenn sie die folgenden Eigenschaften erfüllt:

(i) $\emptyset \in M$

(ii) $A \in M \Rightarrow A^c \in M$

(iii) $A_1, A_2, \dots \in M \Rightarrow \bigcup_{n=1}^{\infty} A_n \in M$

Die Menge M ist eine σ -Algebra, wenn sie die folgenden Eigenschaften erfüllt:

(i)

(ii)

Die Menge M ist eine σ -Algebra, wenn sie die folgenden Eigenschaften erfüllt:

(i) $\emptyset \in M$

(ii)

Reaktionskinetik der Ammoniakoxidation

Der Ammoniakoxidation kommt, da sie in der Reaktionskette der biologischen Stickstoffentfernung am Anfang steht, eine Schlüsselrolle zu. Bei der Ermittlung der Reaktionskinetik steht die Substratfrage im Vordergrund. Sie verdient deswegen besondere Beachtung, weil sich für den Fall, daß die Ammoniakkonzentration die Geschwindigkeit der Ammoniakoxidation bestimmt, diese Geschwindigkeit vorteilhaft über den pH-Wert regeln ließe. Diese Feststellung sei anhand der Verteilung der Dissoziationsformen (s. Abb. 3.1, S. 16) erklärt: in dem für biologische Reaktionen interessanten pH-Bereich von $\text{pH} = 6 \dots 9$ läßt sich die Ammoniakkonzentration um 2,5 Zehnerpotenzen variieren, ohne die Schadstoffkonzentration zu ändern, die von der Summe aus Ammonium und Ammoniak gebildet wird.

Die Substratfrage sei zunächst anhand veröffentlichter Ergebnisse diskutiert. Um eigene Untersuchungen zur Kinetik der Ammoniakoxidation durchzuführen, wird anschließend eine Methode entwickelt, mit der reaktionskinetische Daten auch in *Mischkulturen mit Biomasserückführung* ermittelt werden können. Die behelfs dieser Methode ermittelten Kinetikdaten werden vorgestellt und mit *ausgewählten* Literaturdaten verglichen.

Diskussion der Substratfrage anhand veröffentlichter Ergebnisse Die Substratfrage, schon 1917 von Meyerhof [112] gestellt, wurde erstmals von I. Suzuki et al. [168] systematisch untersucht, indem er Kinetiken bei verschiedenen pH-Werten ($\text{pH} = 6 \dots 9$) aufnahm. Bei der Auswertung der Versuche nahm er eine (einfache) *Michaelis-Menten-Kinetik* (s. Glg. 3.15, S. 20) an und zeigte, daß der $K_{m,S}$ -Wert *dieser Kinetik* nur dann unabhängig vom pH-Wert wird, wenn Ammoniak als Substrat angesehen wird. Dieses wichtige Ergebnis wurde insbesondere durch die intensiven Untersuchungen zur Kinetik der Ammoniakoxidation von P. Bergeron [36] und T. Dombrowski [54] bestätigt.

Wenn sich aber die Begründung für Ammoniak als Substrat *nur* auf diese Untersuchungen stützt, ist sie *anfechtbar*!¹⁵

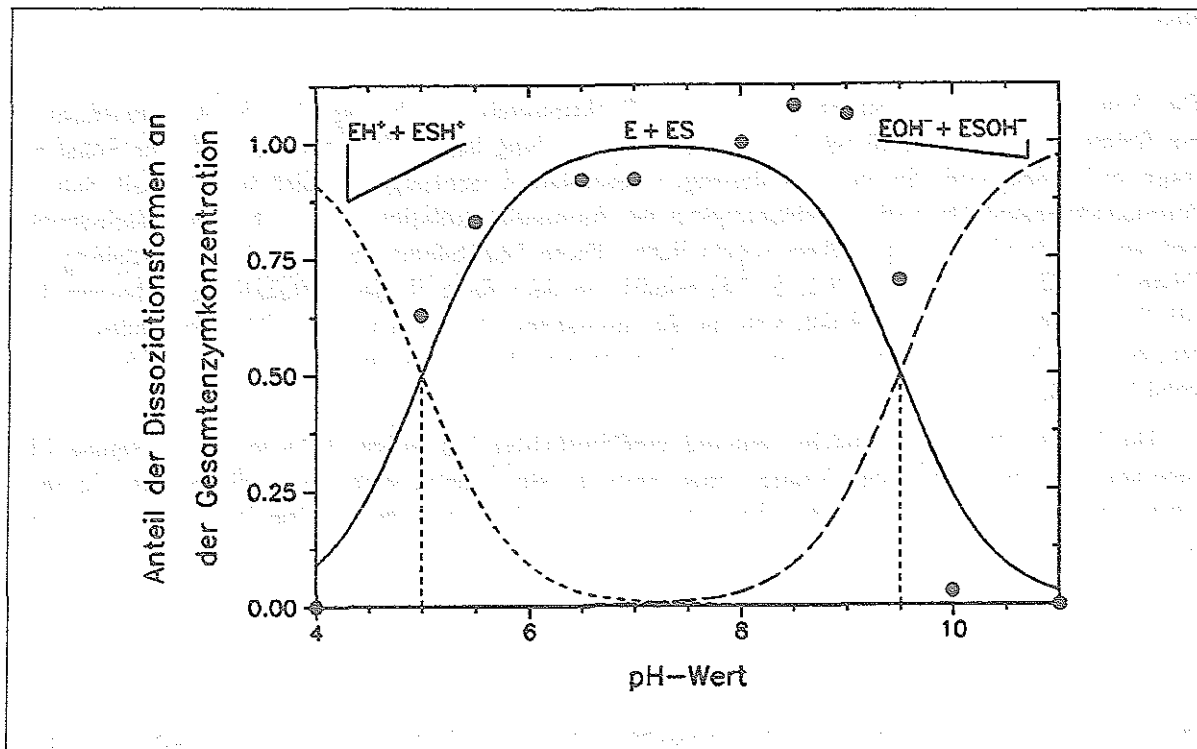
Außer der einfachen *Michaelis-Menten-Kinetik* umfassen die Modellvorstellungen der Enzymkinetik auch Kinetikansätze, die von einem Einfluß des pH-Wertes auf die Aktivität des Enzyms ausgehen. (s. S. 21, „Einfluß des pH-Wertes“).

Grundsätzlich könnte also eine „scheinbare“ pH-Wert-Abhängigkeit des $K_{m,S}$ -Wertes dann, wenn eine *Michaelis-Menten-Kinetik* angesetzt wird, auch mit einem Kinetikmodell erklärt werden, das eine Säure-Base-Reaktion des Enzyms und Ammonium als Substrat annimmt¹⁶.

Als zwingend *eindeutiges* Argument für Ammoniak sei hier das Verhalten der *Ammoniakmonooxygenase* gegenüber hemmenden Stoffen angeführt: die von I. Suzuki nachgewiesene *kompetitive* Hemmung durch Methan, Kohlenmonoxid, Methanol [169] und Ethen [167] sowie die auf S. 11 aufgeführten unspezifischen Reaktionen der Ammoniakoxidierer setzen eine Anlagerung *ungeladener* Moleküle an die aktive Stelle des Enzyms voraus. Daraus erhellt, daß auch das Substrat selbst ungeladen sein muß, mithin die Substratfrage zugunsten von Ammoniak entschieden werden kann.

¹⁵Gleichwohl fügt sich die pH-Wert-Unabhängigkeit des $K_{m,S}$ -Wertes – am Ende der nun folgenden Argumentationskette – widerspruchlos in die Vorstellung von Ammoniak als Substrat ein.

¹⁶Diese Interpretation wird in der Tat von H. Laudelout [100] vorgeschlagen. Er ermittelt bei 303 K für die Säurekonstante pK_{A,EH^+} des Enzyms den Wert 9,5 (zum Vergleich: $pK_{A,NH_4^+} = 9,1$ bei 303 K).



Die Ordinaten der durchgezogenen Linie (—) sind proportional zur Aktivität.

Abbildung 3.3: Durch Säure-Base-Reaktionen des Enzyms bedingte pH-Wert-Abhängigkeit der Aktivität von *Nitrosomonas europaea* (Meßpunkte (•) nach Jones und Morita [89])

Diese Argumentation wird zusätzlich durch die – in diesem Zusammenhang sehr interessanten – Untersuchungen von Jones und Morita [89] untermauert. Sie untersuchen die pH-Wert-Abhängigkeit (im Bereich $\text{pH} = 4 \dots 11$) der Aktivität von *Nitrosomonas europaea*, *Nitrosomonas* sp. 4W30 und *Nitrosococcus oceanus*. Indem sie Kohlenstoffmonoxid als Substrat wählten, schließen sie eine Verfälschung der Ergebnisse durch eine pH-Wert-abhängige Substratkonzentration aus. Ihre Ergebnisse zeigen somit deutlich die Säure-Base-Reaktionen *nur* des Enzyms *Ammoniakmonooxygenase*. Die aus ihren Darstellungen herausgelesenen *scheinbaren* Säure-Konstanten sind in Tab. 3.3 aufgeführt und in Abb. 3.3 am Beispiel von *Nitrosomonas europaea* dargestellt.

Bakterium	pK_{A, EH^+}	$pK_{A, E}$
<i>Nitrosomonas europaea</i>	5	9,5
<i>Nitrosomonas</i> sp. 4W30	5,5	9,5
<i>Nitrosococcus oceanus</i>	5	9

Tabelle 3.3: Säurekonstanten der *Ammoniakmonooxygenase*

Der Zusatz „scheinbar“ ist deswegen zunächst nötig, weil nicht zwingend davon ausgegangen werden kann, daß das Enzym den gemessenen pH-Wert wahrnimmt. Dazu müßte die membran-gebundene *Ammoniakmonooxygenase* entweder Umgebungsbedingungen ausgesetzt sein, oder, falls diese Annahme nicht zutrifft, auch innerhalb der Zelle der pH-Wert der Umgebung vorliegen. Hier helfen die Untersuchungen von I. Suzuki und Mitarbeitern [168] weiter. Sie finden für ganze Zellen und für Zellbruchstücke ein sehr ähnliches Verhalten gegenüber verschiedenen pH-Werten. Damit

ist anzunehmen, daß *Nitrosomonas* über keine oder nur geringe Fähigkeiten zur Korrektur des zellinternen pH-Werts verfügt, mithin der Zusatz „scheinbar“ entfallen kann.

Die Untersuchungen zeigen also deutlich, daß der Einfluß des pH-Wertes im Bereich von pH = 6...8,5 auf die Aktivität von Bakterien der Gattung *Nitrosomonas* vernachlässigt werden kann.

Kinetikansatz für die Ammoniakoxidierer Mit Sauerstoff als zweitem an die *Ammoniakmonooxygenase* bindendem Substrat kann damit von dieser Doppelsubstratkinetik für die Ammoniakoxidierer ausgegangen werden^{17,18}:

$$r = c_{X, AO} \cdot v_{max, AO} \cdot \underbrace{\frac{c_{NH_3}}{(c_{NH_3} + K_{m, NH_3}) \left(1 + \frac{c_{NH_3}}{K_{i, NH_3}}\right)}}_{\Phi_{NH_3}} \cdot \underbrace{\frac{c_{O_2}}{c_{O_2} + K_{m, O_2}}}_{\Phi_{O_2}} \quad (3.30)$$

Für die nachfolgenden Berechnungen ist es zweckmäßig, sie zusammengefaßt zu schreiben:

$$r = c_{X, AO} \cdot v_{max, AO} \cdot \prod_{i=NH_3, O_2} \Phi_i \quad (3.31)$$

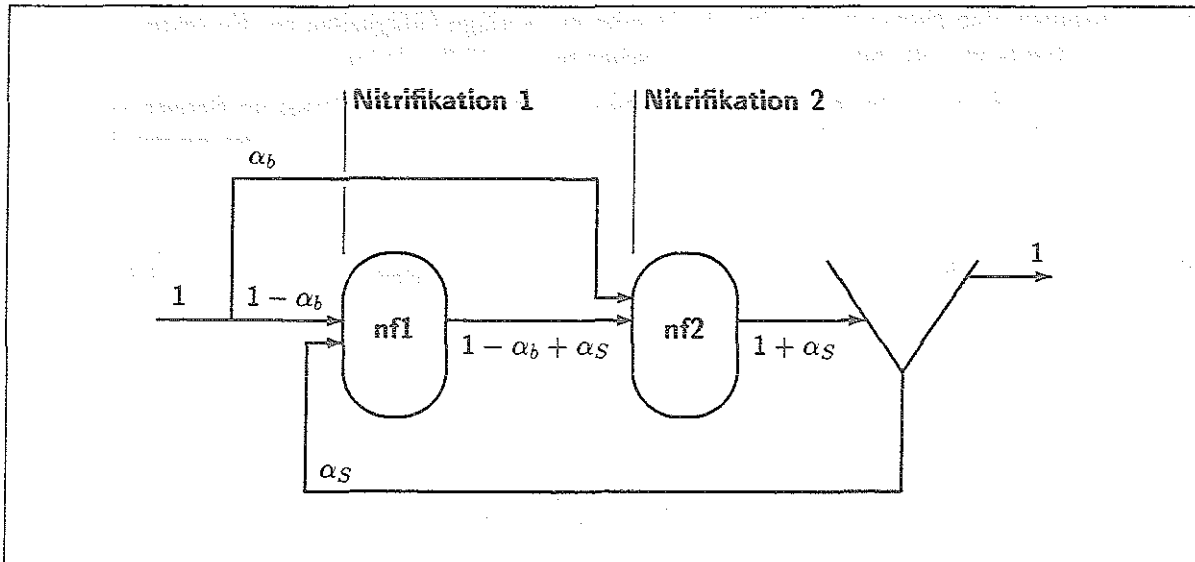
Konzept zur Bestimmung reaktionskinetischer Daten in Mischkulturen Kinetikdaten sind um so aussagekräftiger, je ähnlicher die Umgebung, in der sie ermittelt werden, derjenigen ist, wo sie „eingesetzt“ werden sollen (z.B. zur Regelung des Prozesses). Hier wird eine weitgehende Übereinstimmung dadurch erreicht, daß zur Ermittlung der Kinetikdaten und für die späteren Betriebsversuche dieselben Nitrifikationsreaktoren verwandt und unter ähnlichen Bedingungen betrieben werden.

Gegenüber Untersuchungen in Reinkulturen tritt bei diesem Vorhaben aber die Schwierigkeit auf, daß die Konzentration der Ammoniakoxidierer in einer Mischkultur, d.h. bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Bakteriengruppen, mit den herkömmlichen Methoden (Trübung oder Trockensubstanz, vgl. [47]) nicht zu ermitteln ist. E. Hall und Mitarbeiter [65] zeigen, daß die Konzentration von Ammoniakoxidierern (und auch von Nitritoxidierern) zwar prinzipiell auch in Mischkulturen bestimmt werden kann. Die von ihnen dazu vorgeschlagene Prozedur ist aber so umfangreich, daß ihrer Anwendung aufgrund des erforderlichen Aufwandes enge Grenzen gesetzt sind.

Die hier entwickelte Methode umgeht diese Problematik dadurch, daß beide Nitrifikationsreaktoren mit einem *gemeinsamen* Biomassekreislauf betrieben werden, wie Abb. 3.4 schematisch zeigt.

¹⁷Auf die Literaturübersicht in Tab. 3.5, S. 32 vorgehend wird eine Substratüberschußhemmung durch Ammoniak angesetzt.

¹⁸Eine Beeinträchtigung der Reaktionskinetik durch Mangel an Kohlendioxid kann hier ausgeschlossen werden: Die hohe Säurekapazität des untersuchten Abwassers erlaubt es, im Rahmen dieser Arbeit von einer Kohlendioxidkonzentration in der Flüssigphase auszugehen, die stets über der von M. Gieren [60] ermittelten Sättigungskonzentration von $c_{CO_2} = 30 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ liegt.



Die Ziffern bzw. Variablen setzen die Volumenströme zueinander ins Verhältnis.

Abbildung 3.4: Biomasseführung der Nitrifikationsreaktoren

Damit ist die Voraussetzung dazu geschaffen, daß (hier zunächst vereinfachend gesagt, im folgenden Berechnungsgang aber detailliert dargelegt) die Konzentrationen der Ammoniakoxidierer aus den Berechnungen *herausgekürzt* werden können, nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit des einen Nitrifikationsreaktors durch diejenige des anderen geteilt wurde.

Zu Beginn der Berechnungen werden – entsprechend der Biomasseführung der Nitrifikationsreaktoren – die Konzentrationen der Ammoniakoxidierer in beiden Reaktoren – für den stationären Fall – zueinander in Beziehung gesetzt:

$$C_{X,AO,nf2} = C_{X,AO,nf1} \left(1 - \frac{\alpha_b}{1 + \alpha_{S,nf2}} \right) + r_{AO,nf2} \cdot \tau_{nf2} \quad (3.32)$$

Mit der Definition der Wachstumsrate (Glg. 3.2, S. 9) gilt analog zu Glg. 3.31:

$$r_{AO,nf2} = C_{X,AO,nf2} \cdot \mu_{max,AO} \cdot \prod_{i=NH_3,O_2} \Phi_{i,nf2} \quad (3.33)$$

Damit folgt:

$$C_{X,AO,nf2} = C_{X,AO,nf1} \cdot \frac{1 - \frac{\alpha_b}{1 + \alpha_{S,nf2}}}{1 - \mu_{max,AO} \cdot \tau_{nf2} \cdot \prod_{i=NH_3,O_2} \Phi_{i,nf2}} \quad (3.34)$$

Werden dann die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten in den beiden Reaktoren aufeinander bezogen:

$$\frac{r_{nf1}}{r_{nf2}} = \frac{C_{X,AO,nf1} \cdot v_{max,AO} \cdot \prod_{i=NH_3,O_2} \Phi_{i,nf1}}{C_{X,AO,nf1} \cdot \frac{1 - \frac{\alpha_b}{1 + \alpha_{S,nf2}}}{1 - \mu_{max,AO} \cdot \tau_{nf2} \cdot \prod_{i=NH_3,O_2} \Phi_{i,nf2}} \cdot v_{max,AO} \cdot \prod_{i=NH_3,O_2} \Phi_{i,nf2}} \quad (3.35)$$

so läßt sich die Konzentration der Ammoniakoxidierer herauskürzen. Mit dieser Rechenoperation entfällt die Notwendigkeit einer analytischen Bestimmung. Unter der Annahme:

$$v_{max} = v_{max,nf1} = v_{max,nf2} \quad (3.36)$$

vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\frac{r_{nf1}}{r_{nf2}} = \frac{\prod_{i=NH_3, O_2} \Phi_{i,nf1}}{1 - \frac{\alpha_b}{1 + \alpha_{S,nf2}}} \cdot \frac{\prod_{i=NH_3, O_2} \Phi_{i,nf2}}{1 - \mu_{max,AO} \cdot \tau_{nf2} \cdot \prod_{i=NH_3, O_2} \Phi_{i,nf2}} \quad (3.37)$$

Diese Gleichung läßt sich dazu nutzen, die in den Ausdrücken Φ_i enthaltenen Kinetikkonstanten zu bestimmen, wie im folgenden gezeigt sei.

Mit einem Parametersatz K_{m,NH_3} , K_{i,NH_3} , K_{m,O_2} und $\mu_{max,AO}$ werden auf Basis des Kinetikmodells (Glg. 3.30, S. 27) (Kopfzeiger M) die vier Koeffizienten $\Phi_{i,j}^M$ (mit $i = NH_3, O_2$ und $j = nf1, nf2$) bestimmt. Jeweils einer der Koeffizienten (Kopfzeiger V) läßt sich darüber hinaus mit Glg. 3.37 aus Versuchsdaten berechnen, wenn die jeweils drei anderen Koeffizienten anhand des Modells bestimmt werden. Für den Koeffizienten $\Phi_{NH_3,nf1}$ gilt dann:

$$\Phi_{NH_3,nf1}^M = \frac{c_{NH_3}}{(c_{NH_3} + K_{m,NH_3}) \left(1 + \frac{c_{NH_3}}{K_{i,NH_3}} \right)} \quad (3.38)$$

$$\Phi_{NH_3,nf1}^V = \frac{r_{nf1}}{r_{nf2}} \cdot \frac{1 - \frac{\alpha_b}{1 + \alpha_{S,nf2}}}{\frac{1}{\prod_{i=NH_3, O_2} \Phi_{i,nf2}^M} - \mu_{max,AO} \cdot \tau_{nf2}} \cdot \frac{1}{\Phi_{O_2,nf1}^M} \quad (3.39)$$

Die Beziehungen für die anderen (drei) Koeffizienten lassen sich analog herleiten.

Da bei den Versuchen die Konzentration zweier Substrate (c_{NH_3} und c_{O_2}) gleichzeitig geändert werden, ist eine einfache *graphische* Auswertung der Versuche zur Kinetik nicht möglich. Diese Aufgabe kann ein Rechner unter Verwendung eines Optimier-Algorithmus durchführen. Damit können gleichzeitig die mit der graphischen Auswertung verbundenen Ungenauigkeiten durch *objektiv* bewertete Gütekriterien vermieden werden.

Die Anpassung der Kinetikparameter geschieht im vorliegenden Fall, indem der Parametersatz behelfs des Rosenbrock-Algorithmus¹⁹ mit dem Ziel variiert wird, die Summe S der Quadrate aller Differenzen $\Phi_{i,j,k}^V - \Phi_{i,j,k}^M$ (mit k = Versuchsnummer) zu minimieren:

$$S = \sum_{k=1}^l \sum_{j=nf1, nf2} \sum_{i=NH_3, O_2} (\Phi_{i,j,k}^V - \Phi_{i,j,k}^M)^2 \stackrel{!}{=} \min \quad (3.40)$$

mit:

l = Anzahl der Versuche

¹⁹An dieser Stelle möchte ich den Herren S. Freyer und M. Wedy dafür danken, daß sie mir eine programmierte Version des Rosenbrock-Algorithmus zur Verfügung stellten.

V Versuchsergebnisse zur Reaktionskinetik der Ammoniakoxidierer Die Auswertung mittels der vorgeschlagenen Methode setzt Stationarität der zugrundeliegenden Versuche voraus. Dazu wird der Versuchsverlauf der jeweils letzten 24h online auf Stationarität beurteilt. Stationarität – auch für die Konzentrationen der Ammoniakoxidierer in beiden Nitrifikationsreaktoren – wird dann angenommen, wenn für die Parameter $c_{\text{NH}_x^{(+)}}$, $c_{\text{NO}_x^-}$, c_{O_2} und pH-Wert die Erwartung: „stationärer Wert x innerhalb der Toleranzgrenze T “, also:

$$\bar{x} - T \leq x \leq \bar{x} + T \quad (3.41)$$

mit:

$\bar{x}$ arithmetischer Mittelwert

mit 95%iger Wahrscheinlichkeit zutrifft. Für die einzelnen Parameter werden folgende Toleranzen angesetzt:

$$T_{c_{\text{NH}_x^{(+)}}} = 0,03 \cdot \bar{c}_{\text{NH}_x^{(+)}} \quad \text{minimal } 0,67 \text{ mol/m}^3 \quad (3.42)$$

$$T_{c_{\text{NO}_x^-}} = 0,03 \cdot \bar{c}_{\text{NO}_x^-} \quad \text{minimal } 0,67 \text{ mol/m}^3 \quad (3.43)$$

$$T_{\text{pH}} = 0,02 \cdot \bar{\text{pH}} \quad (3.44)$$

$$T_{c_{\text{O}_2}} = 0,1 \cdot \bar{c}_{\text{O}_2} \quad (3.45)$$

Nr.	Nitrifikation 1					Nitrifikation 2					α_S	α_b
	c_{NH_3} $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	c_{O_2} $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	pH	$r_{\text{NO}_x^-}$ $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$	τ h	c_{NH_3} $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	c_{O_2} $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	pH	$r_{\text{NO}_x^-}$ $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$	τ h		
1	0,16	0,056	7,5	2,69	10,5	0,12	0,083	7,5	2,07	7,2	0,20	0,38
2	0,11	0,073	7,1	2,28	12,5	1,03	0,079	8,2	1,51	8,5	0,20	0,38
3	0,22	0,075	7,2	2,58	9,4	0,89	0,076	8,2	1,85	7,6	0,20	0,23
4	0,04	0,098	6,8	1,02	30,7	0,39	0,147	7,8	0,90	17,9	0,20	0,50

Tabelle 3.4: Stationäre Versuchspunkte für die Kinetikermittlung

Die online-Analyse²⁰ der Stickstoffverbindungen $\text{NH}_x^{(+)}$ und NO_x^- legt als langsamste Messung die Zahl der für die Überprüfung der Stationarität nutzbaren Messwerte pro Parameter zu sieben fest. Von allen anderen Parametern werden je sieben gleichmäßig über die letzten 24 h verteilte Messwerte herangezogen. Vier Versuchspunkte²¹ mit den in Tab. 3.4 aufgelisteten stationären Daten werden zur Bestimmung der Kinetikparameter genutzt.

²⁰Die Meßwerterfassung wird detailliert in Kap. 4.2 beschrieben.

²¹Die unterschiedlichen Versuchspunkte werden durch die gezielte Einstellung der Parameter Zulaufvolumenstrom, pH-Wert in beiden Nitrifikationsreaktoren und Bypass-Volumenstromverhältnis erreicht. Der Betrieb der Sedimenter – er wird auf S. 69 beschrieben – wird dagegen während des gesamten Versuchszeitraumes nicht geändert und führt zu einer Konzentration der Trockensubstanz von 0,5 ... 0,9 kg_X/m^3 im ersten bzw. 0,3 ... 0,6 kg_X/m^3 im zweiten Nitrifikationsreaktor.

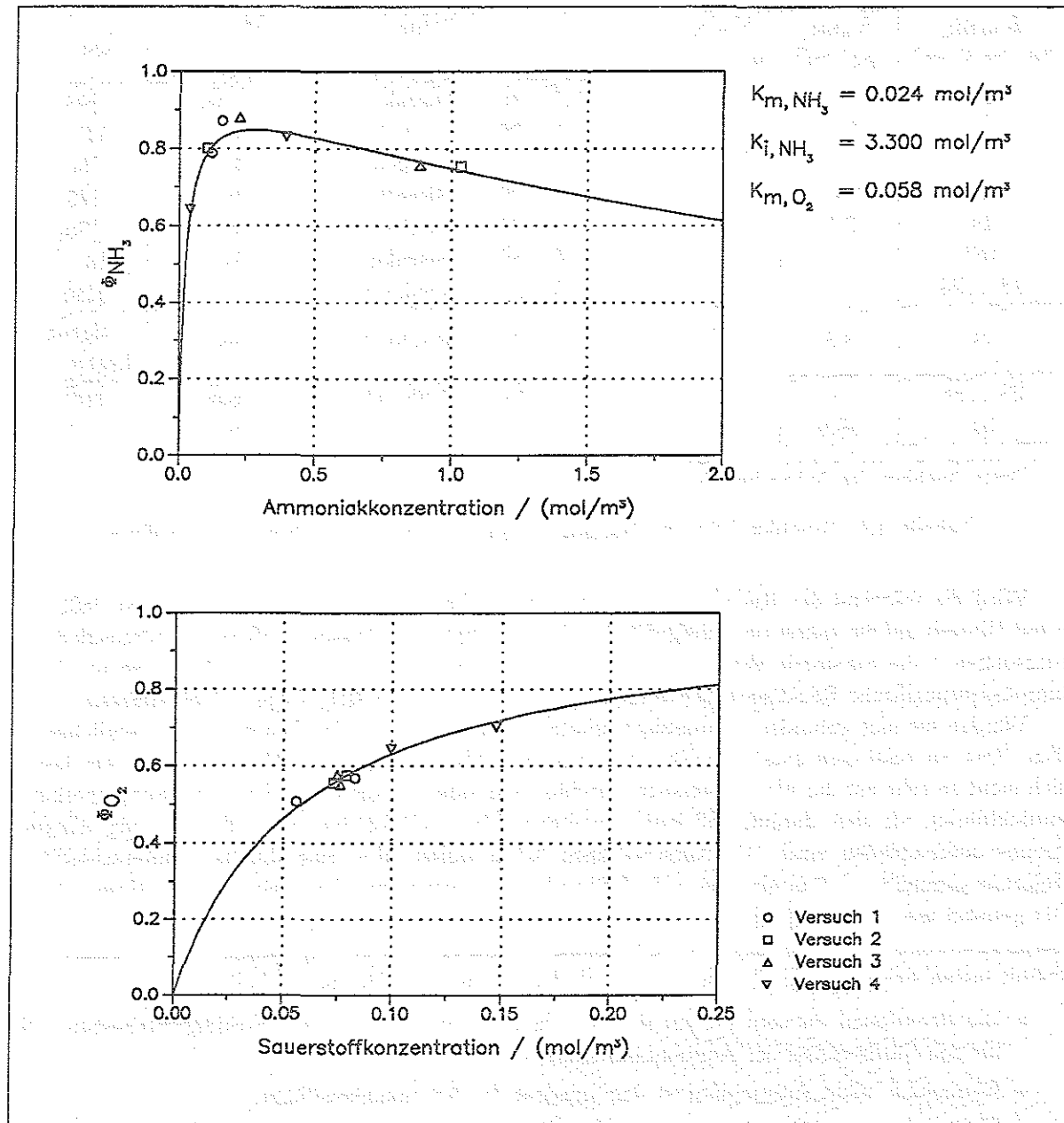


Abbildung 3.5: Versuchsauswertung: Kinetik der Ammoniakoxidation

Das Ergebnis der Kurvenanpassung (s. Abb. 3.5) zeigt, daß die Versuche mit dem Kinetikmodell Glg. 3.30 gut beschrieben werden können.

Eine Studie zum Einfluß der Wachstumsrate $\mu_{max, \text{AO}}$ auf das Ergebnis der Parameteroptimierung zeigt, daß die Wachstumsrate in dem Bereich²² $\mu_{max, \text{AO}} = 0,01 \dots 0,1 \text{ h}^{-1}$ einen sehr geringen Einfluß auf die Güte der Anpassung²³ aufweist, die Methode also zur Ermittlung von $\mu_{max, \text{AO}}$ weniger gut geeignet ist.

²²M. Gieren [60] ermittelt für eine *Nitrosomonas*-Reinkultur eine maximale Wachstumsrate von $\mu_{max, \text{AO}} = 0,11 \text{ h}^{-1}$ (vgl. Tab. 3.7, S. 37).

²³Innerhalb des angegebenen Bereichs ändern sich weder die Fehlerquadratsumme S noch die Kinetikparameter um mehr als 0,5 Prozent.

K_{m,NH_3} 10^{-3} mol/m^3	K_{i,NH_3} mol/m^3	K_{m,O_2} mol/m^3	pH-Wert	T K	Bakterien- bzw. Enzymherkunft	Versuchs- durchf.	Quelle
6 ^a	–	–	7,7	303	Mischkultur	batch	[93]
8 ^a	3,6 ^a	–	7,8	298	Reinkultur	batch	[175]
9 ^a	–	0,031	7,6	303	Reinkultur	konti.	[60]
13	35,7	–	7...9	296	Mischkultur	batch	[73]
14	2,5	0,056	6...9	298	Mischkultur	batch	[36]
16 ^a	–	–	8	303	Mischkultur	konti.	[118, 157]
18...24	–	–	6...9	297	Reinkultur	batch	[168]
24	3,3	0,058	6,8...8,2	303	Mischkultur	konti.	eigene Ergebnisse
23...58	–	–	6...9	298	Zellbruchstücke	batch	[168]
51	38,6	–	7...9	293	Mischkultur	batch	[54]

^aNach Angaben des Autors berechnet.

Tabelle 3.5: Kinetikkonstanten K_{m,NH_3} , K_{i,NH_3} und K_{m,O_2} der Ammoniakoxidierer

Wird die während der Kinetikversuche gemessene Trockensubstanz hinzugezogen, so läßt sich – mit Hinweis auf die weiter oben aufgeführten Anmerkungen zur Aussagekraft von Trockensubstanzmessungen – die maximale Wachstumsrate zu $\mu_{max} > 0.013 \text{ h}^{-1}$ und entsprechend die maximale biomassenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit von $v_{max} > 5 \text{ mol NH}_3/(\text{kgX} \cdot \text{h})$ abschätzen.

Werden die hier gefundenen Kinetikparameter mit weiteren veröffentlichten Daten verglichen (s. Tab. 3.5), so zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Abweichungen der Werte voneinander lassen sich nicht so sehr auf die Art der Versuchsdurchführung oder auf die Bakterien- bzw. Enzymherkunft zurückführen, als eher darauf, daß kaum zwischen den verschiedenen Arten der Gattung *Nitrosomonas* unterschieden wird. Die verschiedenen Arten weisen aber eine durchaus unterschiedliche Toleranz gegenüber Ammoniak auf, eine Eigenschaft, die sogar zur phänotypischen Bestimmung der Art genutzt werden kann [68].

Damit lassen sich folgende Thesen zur Kinetik der Ammoniakoxidation festhalten:

- Die Reaktionen an dem Enzym *Ammoniakmonooxygenase* sind geschwindigkeitsbestimmend für den Stoffwechsel der Ammoniakoxidierer.
- Ammoniak, nicht Ammonium ist das Substrat der Ammoniakoxidierer.
- Eine andere pH-Wert-Abhängigkeit der Kinetik als die über die Dissoziation des Substrats erfaßte braucht nicht berücksichtigt zu werden.
- Eine Rechnerauswertung erlaubt die gleichzeitige Variation mehrerer Einflußparameter.
- Mit der hier entwickelten Methode können die Kinetikparameter K_{m,NH_3} , K_{i,NH_3} und K_{m,O_2} allein auf Grundlage von online-Analysen ermittelt werden; die Bestimmung des Kinetikparameters $\mu_{max,AO}$ scheitert dagegen an der Unempfindlichkeit der Methode. Dabei wird eine personalintensive und/oder ungenaue Bestimmung der Konzentration einer Bakteriengruppe umgangen.
- Wird der Rosenbrock-Algorithmus (oder ein anderer Optimier-Algorithmus) in die Rechenabläufe des Versuchsrechners eingegliedert, so läßt sich eine *vollständig automatische* Kinetikuntersuchung verwirklichen.

Reaktionskinetik der Nitritoxidation

Das Studium dieser Kinetik führt – analog zur Ammoniakoxidation – zu der Frage: „Ist Nitrit oder die salpetrige Säure das Substrat der Nitritoxidation?“

In ihrer frühen, umfangreichen Untersuchung nehmen Boon und Laudelout [44] Nitrit als Substrat an und gelangen zu einem Kinetikmodell, das eine nichtkompetitive Hemmung durch die salpetrige Säure und eine kompetitive Hemmung durch die Hydroxid-Gruppe einschließt:

$$v = v_{max,NO} \cdot \frac{c_{NO_2^-}}{\left[c_{NO_2^-} + K_{m,NO_2^-} \left(1 + \frac{c_{OH^-}}{K_{i,OH^-}} \right) \right] \left(1 + \frac{c_{NO_2^-} \cdot c_{H^+}}{K_{i,HNO_2} \cdot K_{A,HNO_2}} \right)} \quad (3.46)$$

Mit der anfangs aufgestellten Fragestellung setzten sie sich nicht auseinander.

Dieses Problemfeld wurde erstmals von O'Kelley und Mitarbeitern [123] bearbeitet, die aufgrund der pH-Wert-Abhängigkeit des auf Nitrit bezogenen K_{m,NO_2^-} -Wertes – der (einfachen) *Michaelis-Menten-Kinetik* (s. Glg. 3.15, S. 20) – die salpetrige Säure als Substrat annehmen und so zu einem K_{m,HNO_2} -Wert gelangen, der sich unabhängig vom pH-Wert verhält. Zu demselben Ergebnis gelangen P. Bergeron [36] und T. Dombrowski [54] in ihren Dissertationen.

Wie ist der Widerspruch dieser Ergebnisse zu denen von Boon und Laudelout zu erklären, wo er aufgrund des Umfangs ihrer Untersuchungen hätte auffallen müssen? Als Erklärung sei hier eine andere *Interpretation* der von Boon und Laudelout vorgeschlagenen mathematischen Formel zur Beschreibung der Kinetik aufgezeigt.

Dazu wird zunächst die Nitrit-Konzentration mit Hilfe der Säurekonstante in die Konzentration der salpetrigen Säure überführt:

$$c_{NO_2^-} = K_{A,HNO_2} \cdot \frac{c_{HNO_2}}{c_{H^+}} \quad (3.47)$$

und in Glg. 3.46 eingesetzt. Einfache mathematische Umformungen führen dann zu der Gleichung:

$$v = v_{max,NO} \cdot \frac{c_{HNO_2}}{\left[c_{HNO_2} + \frac{K_{m,NO_2^-}}{K_{A,HNO_2}} \cdot \frac{K_{H_2O}}{K_{i,OH^-}} \left(1 + c_{H^+} \cdot \frac{K_{i,OH^-}}{K_{H_2O}} \right) \right] \left(1 + \frac{c_{HNO_2}}{K_{i,HNO_2}} \right)} \quad (3.48)$$

mit:

K_{H_2O} Ionenprodukt des Wassers (vgl. Glg. 3.7, S. 15)

Mit den Substitutionen (Kopfzeiger S):

$$K_{m,HNO_2}^S = \frac{K_{m,NO_2^-}}{K_{A,HNO_2}} \cdot \frac{K_{H_2O}}{K_{i,OH^-}} \quad (3.49)$$

und

$$K_{i,H^+}^S = \frac{K_{H_2O}}{K_{i,OH^-}} \quad (3.50)$$

schreibt sich dann die Kinetikgleichung:

$$v = v_{max,NO} \cdot \frac{c_{HNO_2}}{\left[c_{HNO_2} + K_{m,HNO_2}^S \left(1 + \frac{c_{H^+}}{K_{i,H^+}^S} \right) \right] \left(1 + \frac{c_{HNO_2}}{K_{i,HNO_2}} \right)} \quad (3.51)$$

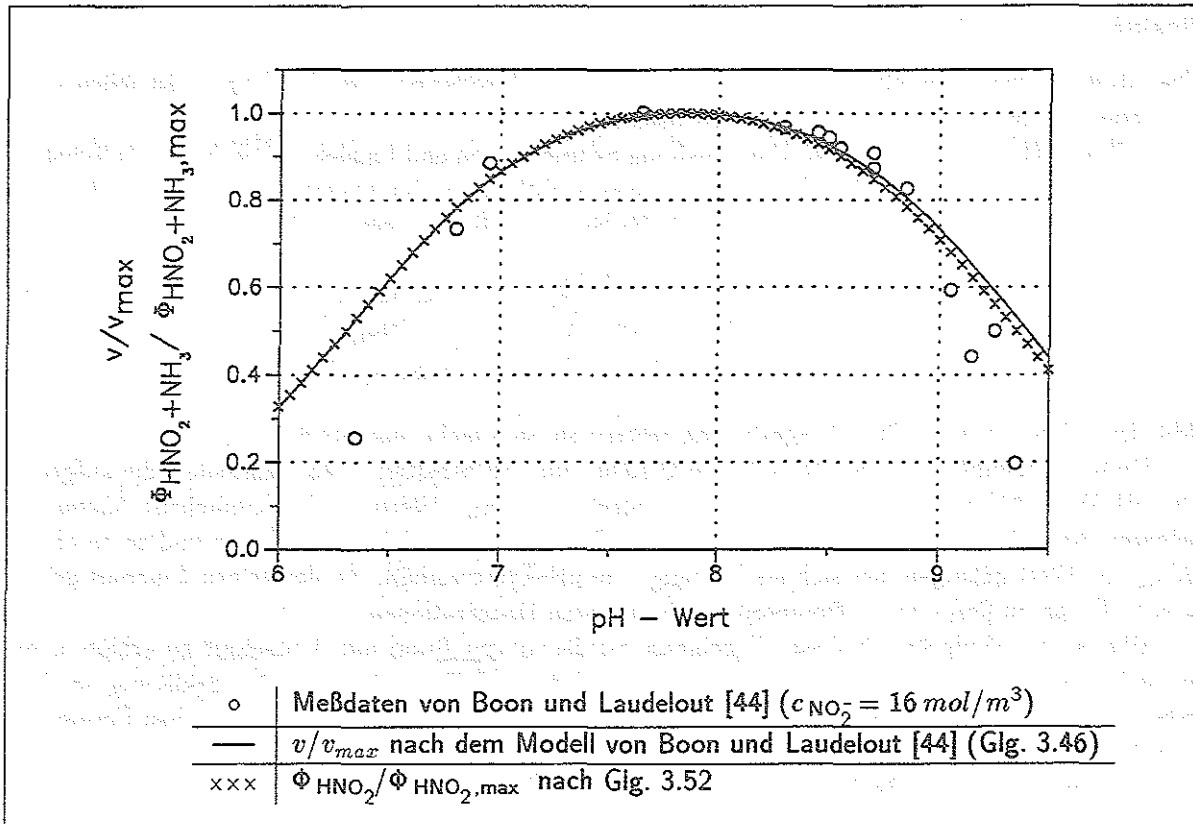


Abbildung 3.6: Vergleich von Kinetikmodellen der Nitritoxidation

Diese Gleichung ist *äquivalent* zu der von Boon und Laudelout vorgeschlagenen Glg. 3.46, kann aber, wie die hier hergeleitete Schreibweise verdeutlichen soll, anders interpretiert werden: Sie bildet eine Substratüberschußkinetik mit salpetriger Säure als Substrat ab. Gleichzeitig wird eine kompetitive Hemmung – jetzt aber durch das H^+ -Ion – berücksichtigt.

Schließlich bleibt zu klären, ob in der umgeformten Gleichung 3.51 die kompetitive Hemmung durch das H^+ -Ion überhaupt noch berücksichtigt werden muß. Dagegen spricht, daß Bergeron und Dombrowski ihre Versuchsergebnisse gut ohne die Berücksichtigung einer derartigen Hemmung beschreiben können. Deshalb wird in Abb. 3.6 für die von Boon und Laudelout eingesetzte Nitritkonzentration die von ihnen vorgeschlagene Kinetikgleichung (Glg. 3.46) mit der hier umgeformten Gleichung verglichen, in der aber eine kompetitive Hemmung durch das H^+ -Ion außer acht gelassen wird:

$$v = v_{\text{max}, \text{NO}} \cdot \frac{c_{\text{HNO}_2}}{\underbrace{(c_{\text{HNO}_2} + K_{\text{m}, \text{HNO}_2}^S) \left(1 + \frac{c_{\text{HNO}_2}}{K_{\text{i}, \text{HNO}_2}}\right)}_{\Phi_{\text{HNO}_2}}} \quad (3.52)$$

Diese Gleichung (3.52) kann die Meßdaten sogar etwas *besser* beschreiben, als jene von Boon und Laudelout hergeleitete. Dies bedeutet, daß die von ihnen getätigte Annahme einer kompetitiven Hemmung durch das OH^- -Ion, dazu gedacht, eine abfallende Aktivität im alkalischen Bereich zu erklären, jetzt *überflüssig* wird, da sie aufgrund der mit steigendem pH-Wert abfallenden Substratkonzentration erklärt werden kann.

K_{m,HNO_2} 10^{-6} mol/m^3	K_{i,HNO_2} mol/m^3	K_{m,O_2} mol/m^3	pH-Wert	T K	Bakterien- bzw. Enzymherkunft	Versuchs- durchf.	Quelle
3	0,019	—	6,5...9,5	293	Mischkultur	batch	[54]
12 ^a	0,014 ^a	—	7,8	298	Reinkultur	batch	[175]
16 ^b	0,014	—	6,4...9,3	299	Reinkultur	batch	[44]
17 ^a	—	—	7,6	298	Reinkultur	konti.	[60]
18	0,013	0,044	5,9...9,1	298	Mischkultur	batch	[36]
22 ^b	0,008	—	7,7...9,2	299	zellfreier Extrakt	batch	[44]
50	0,0002	0,026	6,8...8,0	293	zellfreier Extrakt	batch	[123]

^aNach Angaben der Autorin berechnet.

^bNach Glg. 3.49 berechnet.

Tabelle 3.6: Kinetikkonstanten K_{m,HNO_2} , K_{i,HNO_2} und K_{m,O_2} der Nitritoxidierer

Die geringere Anzahl der Kinetikparameter, die Übereinstimmung mit anderen umfangreichen Kinetikuntersuchungen und die sogar leicht verbesserte Anpassung an die Versuchsdaten legen es nahe, die von Boon und Laudelout gemessene Kinetik *abweichend* von ihrem Vorschlag als Substratüberschußinhibition mit salpetriger Säure als Substrat zu interpretieren.

Der entsprechend Glg. 3.49 mit den von Boon und Laudelout angegebenen Kinetikdaten ($K_{m,NO_2} = 1,6 \text{ mmol/l}$ und $K_{i,OH^-} = 10^{-5,6}$) berechnete, auf die salpetrige Säure bezogene K_{m,HNO_2} -Wert fügt sich – überraschend – gut zu den anderen Literaturwerten (vgl. Tab. 3.6). Wertet man die obere und die untere Zeile dieser Tabelle als „Ausreißer“, so kann sogar von einer sehr guten Übereinstimmung der auf die salpetrige Säure bezogenen Kinetikdaten gesprochen werden.

Während bei der Ammoniakoxidation mit dem Nachweis der Umsetzung ungeladener Substanzen die Argumentation zugunsten von Ammoniak geschlossen werden konnte, muß im Fall der Nitritoxidation auf einen solchen Schlußstein verzichtet werden. Dennoch kann aufgrund der vorangegangenen Überlegungen davon ausgegangen werden, daß die Kinetik der Nitritoxidation durch eine Doppelt-Substrat-Kinetik, zusammengesetzt aus einer Substratüberschußhemmung durch das Substrat salpetrige Säure und einer einfachen Kinetik für das Substrat Sauerstoff, *vollständig*²⁴ beschrieben werden kann. Der sprachlichen Einfachheit halber wird trotzdem weiterhin die Oxidation der salpetrigen Säure „Nitritoxidation“ genannt.

Daraus folgt, daß sich auch die Geschwindigkeit der Nitritoxidation vorteilhaft über den pH-Wert regeln ließe. Wird aber der pH-Wert schon zur Regelung der Ammoniakkonzentration genutzt, so muß dieses Vorhaben fallengelassen werden, da der Ammoniakoxidation als Startreaktion höhere Priorität eingeräumt werden muß.

²⁴Die Hemmung durch andere Stoffe sei hier zunächst ausgeschlossen.

Selektive Hemmung der Nitritoxidation Bieten sich andere Möglichkeiten an, die Nitritoxidation zu beeinflussen, ohne gleichzeitig die Ammoniakoxidation zu beeinträchtigen? Diese Frage zielt auf Methoden ab, die eine selektive *Hemmung* der Nitritoxidation ermöglichen, da die Nitritoxidation naturgemäß nicht *schneller* als die Ammoniakoxidation ablaufen kann.

In einer Literaturübersicht nennt Alleman [20] sieben Bedingungen, die zu einer erhöhten Nitritkonzentration in einem nitrifizierenden System führen können:

1. niedrige Temperatur,
2. begrenzende Sauerstoff- oder Kohlendioxidkonzentration,
3. erhöhter pH-Wert,
4. Anwesenheit von Ammoniak,
5. erhöhter Festkörperaustrag,
6. akute Prozeßbelastung und
7. versteckte Nitratreduktion.

Diese Liste deutet zwar Möglichkeiten an, läßt aber noch zu viele Fragen offen. So wird z.B. nicht erwähnt, ob bei niedrigen Temperaturen neben der Nitrit- nicht auch die Ammoniumkonzentration ansteigt oder ob die erhöhte Nitritkonzentration von Dauer ist.

Eine bessere Basis bietet die Gegenüberstellung der charakteristischen Kinetikparameter von Ammoniak- und Nitritoxidation (s. Tab. 3.7). Im Sinne einer guten Vergleichbarkeit werden dazu nur Untersuchungen herangezogen, die sich beiden Bakteriengruppen gleichzeitig widmen.

Die Suche nach den Parametern, die am weitesten auseinanderliegen, lenkt den Blick schnell zu den Werten, die die Hemmung durch Ammoniak beschreiben: vereinfacht gesagt sind die Nitritoxidierer gegenüber Ammoniak um etwa zwei Größenordnungen empfindlicher als die Ammoniakoxidierer. Alle anderen Kinetikparameter (die Hemmung durch salpetrige Säure zunächst ausgenommen) unterscheiden sich höchstens um den Faktor drei.

Auffällig ist die extrem niedrige Konstante der kompetitiven Hemmung der Ammoniakoxidation durch salpetrige Säure mit $K_{i,\text{HNO}_2} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^3$, die noch um zwei Größenordnungen unter dem von Suzuki [169] für Methanol mit $K_{i,\text{CH}_3\text{OH}} = 120 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^3$ angegebenen Wert liegt, der seinerseits bereits recht niedrig erscheint. Wenn auch dieses Argument nicht triftig genug ist, diese Angabe von Bergeron zu *übergehen*, so lassen sich weitere anführen, die dies nahelegen:

1. Während bei diskontinuierlich durchgeführten Kinetik-Versuchen mit Reinkulturen von Ammoniakoxidierern eine Beeinträchtigung durch salpetrige Säure nicht zwingend auffiele, so aber auf jeden Fall bei entsprechenden kontinuierlich Versuchen. Damit werden die Untersuchungen von M. Gieren [60] interessant, in denen sie die Kinetikparameter der Ammoniakoxidanten anhand kontinuierlicher Fermentationen ermittelt. Die in Tab. 3.7 aufgeführte maximale biomassenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit $v_{\max}$ der Ammoniakoxidierer erzielte sie bei einer – errechneten – Konzentration der salpetrigen Säure von $c_{\text{HNO}_2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$: das ist mit dem von Bergeron angegebenen K_{i,HNO_2} -Wert unvereinbar.
2. Auch bei den eigenen Kinetikuntersuchungen, bei denen die Nitritkonzentration zwischen 30 und 50 mol/m^3 schwankten, wäre eine derart empfindliche Reaktion der Ammoniakoxidierer auf salpetrige Säure aufgefallen.

Parameter	Ammoniak-oxidierer	Nitrit-oxidierer	Einheit	Rein-kultur	Quelle
$\mu_{max}(303K)$	0,11	0,071	h^{-1}	ja	[60]
$v_{max}(303K)$	51 ^a	152 ^a	$\frac{mol}{kg \cdot h}$	ja	[60]
	4,2	8,0		nein	[36]
$v_{max}(293K)$	23	49		nein	[65]
	5,6	16...18		ja	[162]
K_{i,NH_3}^b	2,5	0,05	mol/m^3	nein	[36]
Grenzwert für Ammoniak ^c	0,7...11	0,007...0,07	mol/m^3	nein	[22]
K_{i,HNO_2}^b	0,0035	13	$10^{-3}mol/m^3$	nein	[36]
Grenzwert für salpetrige Säure ^c	>14...100 ^d	14...100	$10^{-3}mol/m^3$	nein	[22]
K_{m,O_2}	0,018	0,044	mol/m^3	nein	[36]
	0,018	0,041		nein	[85]
$\frac{dv_{max}}{dT}$	$0,056 \cdot v_{max}/1K$	$0,035 \cdot v_{max}/1K$	$\frac{mol}{kg \cdot h \cdot K}$	nein	[36]
$\frac{d\mu_{max}}{dT}$	$0,095 \cdot \mu_{max}/1K^e$	$0,058 \cdot \mu_{max}/1K^e$	$1/(h \cdot K)$	nein	[93]

^aaus μ_{max} und den entsprechenden Ertragskoeffizienten errechnet.

^bKonstante der kompetitiven bzw. Substratüberschuß-Hemmung

^cUnterer Wert: keine Hemmung; oberer Wert: vollständige Hemmung

^dDa der entsprechende Wert für die Nitritoxidierer bei der Nitrifikation ausgehend vom Ammonium festgestellt wurde, muß der Grenzwert für die Ammoniakoxidierer gegenüber demjenigen für die Nitritoxidierer höher liegen.

^eDie verglichen mit der hier aufgeführten Temperaturabhängigkeit der maximalen biomassenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten v_{max} höheren Werte lassen sich laut Bergeron [36] auf die Temperaturabhängigkeit der Säurekonstanten der Substrate zurückführen.

Tabelle 3.7: Vergleich von Kinetikkonstanten der Nitrifikationsreaktionen

3. Weitere Untersuchungen, die Shrama und Ahlert in ihrer Literaturübersicht [159] auflisten, bieten keine Bestätigung einer solch schwerwiegenden Hemmung.

Wieso weicht Bergeron mit seinen sehr sorgfältigen Untersuchungen gerade mit diesem Wert derart ab? Als Antwort kann hier nur vermutet werden, daß die Ammoniakoxidierer zwar prinzipiell sehr empfindlich gegenüber der salpetrigen Säure reagieren, diese Empfindlichkeit aber aufgrund eines hohen Anpassungspotentials ausgleichen können.

Festlegung der Nitrifikationskinetiken Als Ergebnis der vorangegangenen Überlegungen werden zur Beschreibung der Kinetiken folgende Gleichungen angesetzt:

Kinetik der Ammoniakoxidation (identisch mit Glg. 3.30, S. 27)

$$r_{\text{NH}_3} = c_{\text{X},\text{AO}} \cdot v_{\text{max},\text{AO},\text{NH}_3} \cdot \underbrace{\frac{c_{\text{NH}_3}}{(c_{\text{NH}_3} + K_{\text{m},\text{NH}_3}) \left(1 + \frac{c_{\text{NH}_3}}{K_{\text{i},\text{NH}_3}}\right)}}_{\Phi_{\text{NH}_3,\text{AO}}} \cdot \underbrace{\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2} + K_{\text{m},\text{O}_2}}}_{\Phi_{\text{O}_2,\text{AO}}} \quad (3.53)$$

mit:

$$\left. \begin{aligned} v_{\text{max},\text{AO},\text{NH}_3} &= 5,2 \text{ mol NH}_3/(\text{kg}_\text{X} \cdot \text{h}) \\ K_{\text{m},\text{NH}_3,\text{AO}} &= 24 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3 \\ K_{\text{i},\text{NH}_3,\text{AO}} &= 3,3 \text{ mol/m}^3 \\ K_{\text{m},\text{O}_2,\text{AO}} &= 58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{eigene} \\ \text{Ergebnisse} \end{array}$$

Kinetik der Nitritoxidation

$$r = c_{\text{NO}} \cdot v_{\text{max},\text{NO}} \cdot \underbrace{\left[\frac{c_{\text{HNO}_2}}{c_{\text{HNO}_2} + K_{\text{m},\text{HNO}_2} \left(1 + \frac{c_{\text{NH}_3}}{K_{\text{i},\text{NH}_3}}\right)} \right] \left(1 + \frac{c_{\text{HNO}_2}}{K_{\text{i},\text{HNO}_2}}\right)}_{\Phi_{\text{HNO}_2+\text{NH}_3,\text{NO}}} \cdot \underbrace{\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2} + K_{\text{m},\text{O}_2}}}_{\Phi_{\text{O}_2,\text{NO}}} \quad (3.54)$$

mit:

$$\begin{aligned} v_{\text{max},\text{NO}} &= 17 \text{ mol HNO}_2/(\text{kg}_\text{X} \cdot \text{h}) & [162] \\ K_{\text{m},\text{HNO}_2,\text{NO}} &= 18 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^3 & [36] \\ K_{\text{i},\text{HNO}_2,\text{NO}} &= 13 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3 & [36] \\ K_{\text{i},\text{NH}_3,\text{NO}} &= 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3 & [36] \\ K_{\text{m},\text{O}_2,\text{NO}} &= 44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3 & [36] \end{aligned}$$

Anhand der pH-Wert-Abhängigkeit der Terme $\Phi_{\text{NH}_3,\text{AO}}$ und $\Phi_{\text{HNO}_2+\text{NH}_3,\text{NO}}$ – in Abb. 3.7 für verschiedene Konzentrationen an Ammonium und Ammoniak sowie an Nitrit und salpetriger Säure dargestellt – wird deutlich, wie sich die unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber Ammoniak nutzen läßt.

Setzt man, um eine deutliche Hemmung der Nitritoxidierer zu bewirken, ein Verhältnis der pH-Wert-abhängigen Terme von $\Phi_{\text{HNO}_2+\text{NH}_3,\text{NO}} / \Phi_{\text{NH}_3,\text{AO}} < 0,2$ an, so lassen sich aus dieser kleinen Parameterstudie folgende Zusammenhänge ablesen:

- Bei niedriger Nitritkonzentration kann schon bei pH-Werten von 7,6...8,2 eine Hemmung erreicht werden, wobei in diesen pH-Bereich auch die Maxima der $\Phi_{\text{NH}_3,\text{AO}}$ -Kurve fallen.
- Wird – eine Gesamtkonzentration der Stickstoffverbindungen von 30 mol/m^3 angenommen – nur Nitrit gebildet, lassen sich die oben genannten Bedingungen nur dann noch einhalten, wenn der pH-Wert über 8,5 liegt.

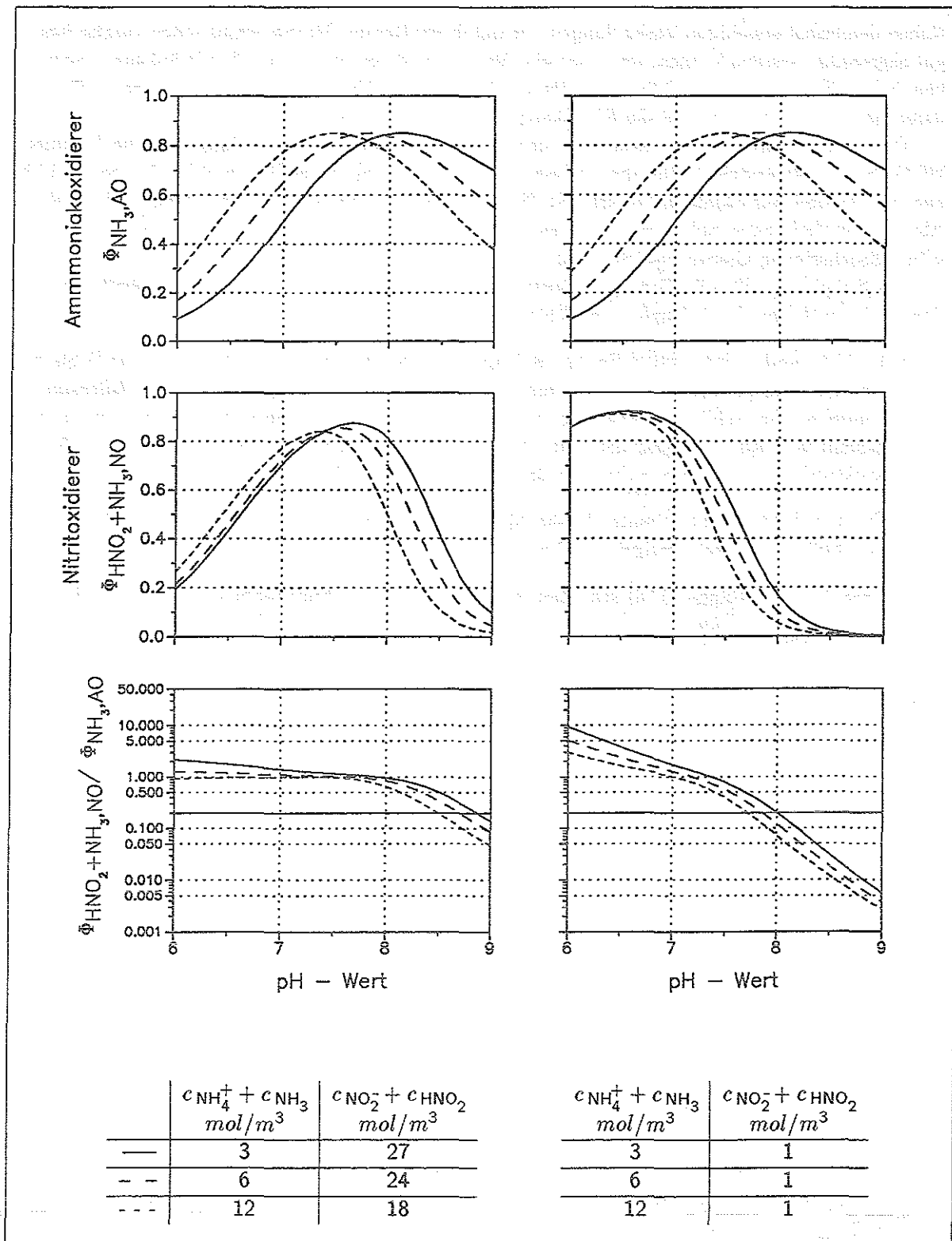


Abbildung 3.7: pH-Wert-Abhängigkeit der Nitrifikationskinetiken

Hemmung der Nitrifikation

Neben den bisher erwähnten Verbindungen, die mit ihrem Hemm-Mechanismus schon vergleichsweise gut eingeordnet werden können, sind noch eine Vielzahl anderer hemmender Stoffe bekannt. So wurde von Richardson 1985 eine Liste mit mehr als zweihundert Verbindungen zusammengestellt [144], deren hemmende Wirkung auf die Nitrifikation untersucht wurde.

Da bei den meisten dieser Stoffe für den jeweils untersuchten Anwendungsfall eine hemmende Wirkung zwar festgestellt, nicht aber auf einen Mechanismus zurückgeführt wurde, sind solche Listen eher als *Hinweis* auf eventuell kritische Stoffe zu verstehen. Eine gegenseitige Beeinflussung der im Abwasser enthaltenden Substanzen fügt ein übriges hinzu, so daß an dieser Stelle einer mathematischen Beschreibung Grenzen gesetzt sind.

Als Beispiel für die sehr komplexe Wirkung eines hemmenden Stoffes sei die Beeinflussung der Ammoniakoxidation durch Kupfer angeführt:

- Loveless und Painter [106] finden, daß sowohl eine zu niedrige ($< 0,03 \text{ g Cu/m}^3$) als auch eine zu hohe ($> 0,05 \text{ g Cu/m}^3$) Konzentration an Kupfer das Wachstum von *Nitrosomonas* hemmen. Sie schließen daraus, daß Kupfer ein essentielles Spurenelement für das Enzymsystem von *Nitrosomonas* darstellt. Dieser Befund wird von Shaers und Wood [156] nach spektroskopischen Untersuchungen der *Ammoniakmonooxygenase* unterstützt.
- Die von Loveless und Painter beobachteten Effekte verschwinden ganz bei der Anwesenheit von Etylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz (5 g/m^3).
- Sato und Mitarbeiter [148] schreiben eine Hemmung bei Anwesenheit von Kupfer nicht dem Kupfer selbst, sondern Kupfer-Amin-Komplexen zu. Nach ihrer Vorstellung müssen also Ammoniumkonzentration und pH-Wert mit in die Betrachtung einbezogen werden.

Reaktionskinetik der Denitrifikation

Da bei der Denitrifikation zwei Substrate, Nitrit oder Nitrat (NO_x^-) als Elektronenakzeptor und eine Kohlenwasserstoffverbindung als Energiequelle (CQ) verbraucht werden, ist zur Beschreibung der Reaktionskinetik eine Doppelsubstratkinetik üblich:

$$r = c_{\text{DN}} \cdot v_{\text{max,DN}} \cdot \underbrace{\frac{c_{\text{NO}_x^-}}{c_{\text{NO}_x^-} + K_{\text{m,NO}_x^-}}}_{\phi_{\text{NO}_x^-}} \cdot \underbrace{\frac{c_{\text{CQ}}}{c_{\text{CQ}} + K_{\text{m,CQ}}}}_{\phi_{\text{CQ}}} \quad (3.55)$$

Hier ist hervorzuheben, daß sich dieser Ansatz bewährt hat, obwohl beide Substrate an unterschiedlichen Enzymen binden und damit eine einfache mechanistische Erklärung der Kinetik mit einem *random-bi-uni*-Schema (s. Glg. 3.26, S. 23) nicht möglich ist.

Während im vorigen Abschnitt für die Reaktionskinetiken der Nitrifikation noch vergleichsweise umfangreiche Gleichungen und genaue Parameter erarbeitet werden konnten, ist dies aus folgenden Gründen für die Denitrifikation nicht mehr möglich:

1. Die zur Denitrifikation befähigten Bakterien stammen aus den unterschiedlichsten Gattungen. *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Neisseria*, *Paracoccus* und *Pseudomonas* [94] sowie *Hyphomicrobium* [170] sind hier als wichtigste Vertreter zu nennen.
2. Sowohl Nitrat als auch Nitrit können als Elektronenakzeptor dienen; als Energiequelle kann praktisch jedes biologisch abbaubare Substrat dienen.

So werden in der Literatur verschieden ausgeprägte pH-Wert-Optima im Bereich von $\text{pH} = 7 \dots 8,0$ berichtet [95]. Eigene Versuche zeigen, daß der pH-Wert ohne Leistungseinbuße zwischen $\text{pH} = 7,3$ und $\text{pH} = 8$ (s. Abb. 3.8) hin- und hergeschaltet, aber auch auf $\text{pH} = 9$ angehoben werden kann²⁵. In diesem Bereich muß also kein Einfluß des pH-Wertes angenommen werden.

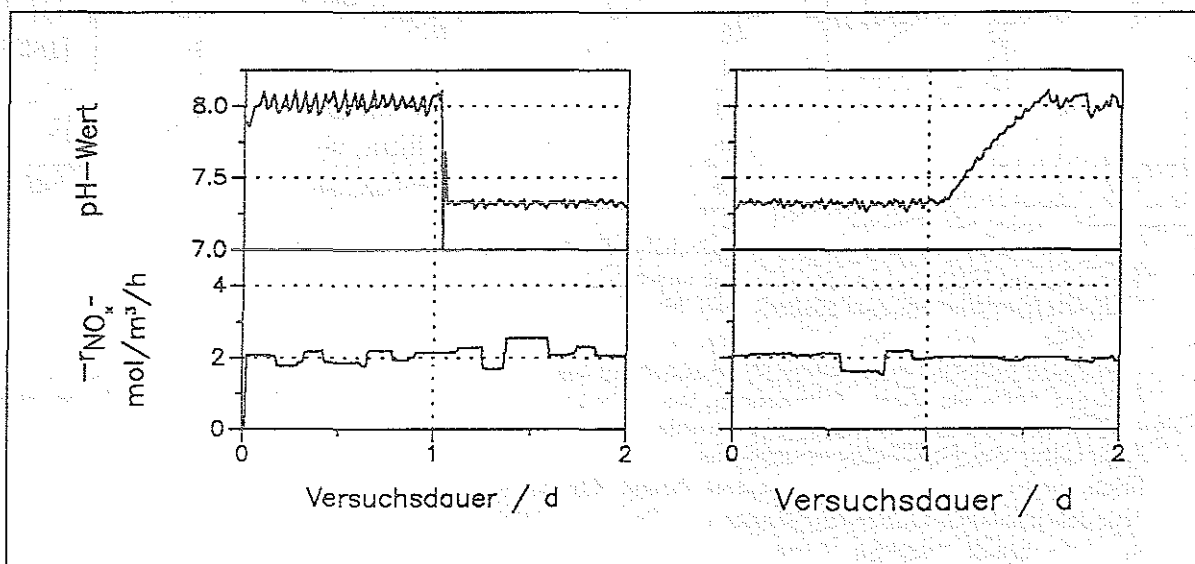


Abbildung 3.8: Reaktion der Denitrifizierer auf pH-Wert-Änderungen

²⁵Dieser Versuch wird in Kap. 5.3 ausführlich besprochen.

K_{m,NO_x^-} $\frac{mol}{m^3}$	$K_{m,CQ}$ $\frac{kg_{CSB}}{m^3}$	μ_{max} h^{-1}	v_{max} $\frac{mol NO_x^-}{h \cdot kg_X}$	pH- Wert	T K	Substrate	Versuchs- durchf.	Quelle
0,003	—	0,022 ^a	—	?	293	Nitrat, Methanol	konti.	[57]
< 0,07	< 0,8	0,024	2,3 ^b	9,5	298	Nitrat, Methanol	batch	[170] ^c
—	—	0,024	4,9			Nitrit, Methanol		
< 0,07	30	—	0,96	7,5	298	Nitrat, Methanol	batch	[34] ^d
—	—	—	1,7			Nitrit, Methanol		
—	67	0,18	—	?	283	Nitrat, Methanol	konti.	[164]
—	110	1,04	—		293			
—	91	0,54	—		303			
—	—	—	$10^{\frac{-2422}{T}+7,38}$	?	278	Nitrat, Methanol	batch	[103]
—	—	—	$10^{\frac{-2369}{T}+7,56}$		...	Nitrat, Acetat		
—	—	—	$10^{\frac{-2602}{T}+7,87}$		308	Nitrat, Aceton		
1,7	—	0,39	—	7,2	303	Nitrat ^e , Acetat	konti.	[35, 96]
→ 0	—	0,65	—	8,0				
3,2	—	0,46	—	8,8				
9,3	—	0,12	7	8,0	303	Nitrat ^f , Acetat	batch	[96]
2,7	—	0,38	23					
1,4	19	0,26	—	≈ 7	?	Nitrat, Glucose	konti.	[155]
2,4	33	0,30	16	7,0	293	Nitrat, Glucose	konti.	[158] ^g
0,3	42	0,15	14			Nitrit, Glucose		
—	—	—	2,1	?	?	Nitrat, div. ^h	batch	[173] ⁱ
—	—	—	3,5			Nitrit, div. ^h		
0,7	—	—	8,6	6,9	303	Nitrat, div. ^j	?	[90] ^g

^a Bei einer Methanolkonzentration entsprechend einem $CSB = 8,4 \dots 11,7 kg/m^3$.

^b Bezogen auf Methanol wurde bei Nitrit und Nitrat die gleiche Verbrauchsrate gemessen.

^c Mit *Hyphomicrobium ssp.* angereicherte Mischkultur.

^d An Nitratabbau adaptierte Mischkultur.

^e Als Stickstoffquelle wurde zusätzlich Ammonium zugesetzt.

^f Die gegenüber der oberen Zeile höheren Werte der unteren Zeile wurden dadurch erreicht, daß Ammonium als zusätzliche Stickstoffquelle angeboten wurde.

^g Reinkultur von *Paracoccus denitrificans*.

^h Hefe- und Fleischextrakt, Bactopepton, Acetat, Glucose und Lactose.

ⁱ An den jeweiligen Elektronenakzeptor adaptierte Mischkultur.

^j Glucose, Fructose und Saccharose.

Tabelle 3.8: Kinetikkonstanten denitrifizierender Mischkulturen

Die Vielfalt an weiteren Daten zur Kinetik der Denitrifikation, die sich in der einschlägigen Literatur darbietet (s. Tab. 3.8), läßt sich zu folgendem Bild verdichten:

- Die Michaelis-Menten Konstante $K_{m,CQ}$ für die Energiequelle kann mit guter Berechtigung zwischen 20 und 100 kg_{CSB}/m^3 angenommen werden.
- Nitrit wird schneller abgebaut als Nitrat: ein weiterer Anhaltspunkt dafür, daß der Kohlenstoffabbau die bestimmende Reaktion darstellt (vgl. Kommentare zu Tab. 3.1, S. 12). Untersuchungen von Turk und Mitarbeitern [173] und Morawe [116] zeigen zusätzlich, daß sich eine an Nitratabbau adaptierte Mischkultur ohne Leistungseinbuße auf Nitritabbau umstellen kann, während im umgekehrten Fall nur langsame Änderungen toleriert werden.
- Die Werte der Sättigungskonstante für den Elektronenakzeptor schwanken erheblich und lassen nicht zwingend für alle Energiequellen die von Lompe [105] vorgenommenen Abschätzung mit $K_{m,NO_x^-} < 0,07 \text{ mol}/m^3$ zu. Zieht man jedoch in Betracht, daß die Denitrifikation mit Methanol zur Anreicherung von *Hyphomicrobium* führt [161, 170], und bewertet die für diesen Fall berichteten Daten gesondert, so wird die Abschätzung von Lompe bestätigt.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Kohlenstoffquelle ab: mit Acetat oder Glucose lassen sich höhere Raten als mit Methanol erzielen – deutlich über den Sättigungskonstanten liegende Substratkonzentrationen vorausgesetzt.

Kinetik der Denitrifikation Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wird folgende Denitrifikationskinetik angenommen:

$$r = c_{DN} \cdot v_{max,DN} \cdot \underbrace{\frac{c_{NO_x^-}}{c_{NO_x^-} + K_{m,NO_x^-}}}_{\Phi_{NO_x^-,DN}} \cdot \underbrace{\frac{c_{CH_3OH}}{c_{CH_3OH} + K_{m,CH_3OH}}}_{\Phi_{CH_3OH,DN}} \quad (3.56)$$

mit:

$$\begin{aligned} v_{max,DN} &= 4,2 \text{ mol NO}_3^- / (kg_X \cdot h) \text{ bzw. } 7 \text{ mol NO}_2^- / (kg_X \cdot h) \\ K_{m,NO_x^-,DN} &= 0,1 \\ K_{m,CH_3OH,DN} &= 0,8 \text{ mol}/m^3 \end{aligned}$$

Die Menge $\mathcal{A}$ ist eine σ -Algebra, falls $\mathcal{A}$ eine Familie von Teilmengen von Ω ist, die die folgenden Eigenschaften erfüllt:

- (i) $\Omega \in \mathcal{A}$ (das Universum ist messbar).
- (ii) $A \in \mathcal{A} \Rightarrow A^c \in \mathcal{A}$ (Komplementbildung).
- (iii) $\{A_n\}_{n \in \mathbb{N}} \subset \mathcal{A} \Rightarrow \bigcup_{n \in \mathbb{N}} A_n \in \mathcal{A}$ (Zählbare Vereinigung).

Die Elemente von $\mathcal{A}$ sind die *messbaren Ereignisse*. Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen. Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen.

Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen. Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen.

Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen. Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen.

Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen. Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen.

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \{A \subset \Omega : A \text{ ist messbar}\} \\ \mathcal{A} &= \{A \subset \Omega : A \text{ ist messbar}\} \\ \mathcal{A} &= \{A \subset \Omega : A \text{ ist messbar}\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \{A \subset \Omega : A \text{ ist messbar}\} \\ \mathcal{A} &= \{A \subset \Omega : A \text{ ist messbar}\} \\ \mathcal{A} &= \{A \subset \Omega : A \text{ ist messbar}\} \end{aligned}$$

Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen. Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen.

Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen. Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen.

Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen. Die σ -Algebra $\mathcal{A}$ ist die kleinste σ -Algebra, die alle Ereignisse enthält, die aus den Ergebnissen $\omega \in \Omega$ durch Zählbare Vereinigung, Komplementbildung und Schnittbildung entstehen.

3.2 Verfahrenstechnische Aspekte

Das Geschehen bei jedem verfahrenstechnischen Prozeß muß physikalischen Grundprinzipien folgen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen ist hier insbesondere das Gesetz der Massenerhaltung zu nennen, das für die Stoffart i und in molaren Einheiten formuliert lautet [37]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -(\nabla \cdot c_i \vec{v}^*) + \mathcal{D}_{ij} \nabla^2 c_i - \dot{n}_i'''(s) + r_i \quad (3.57)$$

zeitliche Änderung der Konzentration	konvektiver Transport	diffusiver Transport	Transport über die Phasengrenze ²⁶	Produktions- rate
--	--------------------------	-------------------------	---	----------------------

mit der mittleren molaren Geschwindigkeit:

$$\vec{v}^* = \frac{\sum_i c_i \vec{v}_i}{\sum_i c_i} \quad (3.58)$$

Wenn eine konstante Dichte ρ und ein konstanter Diffusionskoeffizient $\mathcal{D}_{ij}$ vorausgesetzt werden – beide Annahmen sind für verdünnte Lösungen bei konstanter Temperatur und Druck üblich [37] –, vereinfacht sich die Massenerhaltung für den eindimensionalen Fall zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -v_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + \mathcal{D}_{ij} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \dot{n}_i'''(s) + r_i \quad (3.59)$$

Ist das betrachtete Volumen ideal durchmischt, bildet sich also kein Konzentrationsgradient aus, so kann Glg. 3.59 in die integrale Form der Stoffbilanz überführt werden:

$$V \frac{dc_i}{dt} = - \sum_n \dot{V}_n c_i - \dot{n}_i'''(s) + V \cdot r_i \quad (3.60)$$

Mit volumenspezifischen Größen schreibt sich diese Erhaltungsgleichung:

$$\frac{dc_i}{dt} = - \frac{1}{V} \sum_n \dot{V}_n c_i - \dot{n}_i'''(s) + r_i \quad (3.61)$$

Die Annahme einer konstanten Dichte führt im Fall der Gasphase bei deutlichen Druckgradienten zu ungenauen Ergebnissen, so daß hier gegebenenfalls diese Vereinfachung wegfallen sollte:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{\partial(c_i v_x)}{\partial x} + \mathcal{D}_{ij} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \dot{n}_i'''(s) + r_i \quad (3.62)$$

Der Prozeß der biologischen Stickstoffentfernung untergliedert sich in *Prozeßstufen*, in denen sich die *Prozeßschritte* Reaktion und Trennen wiederholen. Für diese Operationen werden Blasensäulen bzw. Sedimenter bereitgestellt. Welche der obigen Gleichungen sinnvoll zur Beschreibung der einzelnen Prozeßschritte eingesetzt werden und wie die einzelnen Terme der in Frage kommenden Bilanzgleichungen bestimmt werden, wird Gegenstand der folgenden Abschnitte sein. Da die Gleichungen für die Produktionsraten bereits im vorangegangenen Kap. 3.1.1 hergeleitet wurden, sind hier also die Beziehungen für die Stofftransportmechanismen zu klären.

²⁶Dieser Wert ist positiv, wenn der Stoff aus der betrachteten Phase *heraus* transportiert wird.

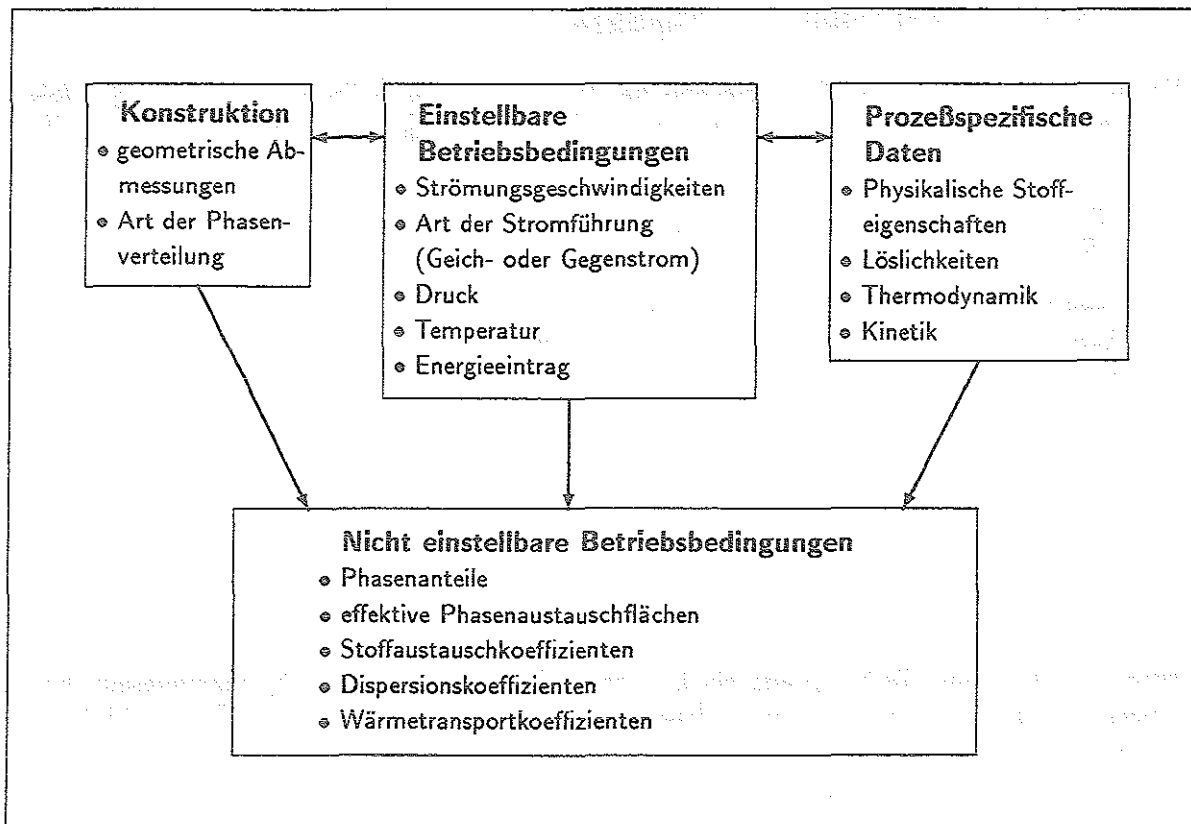


Abbildung 3.9: Wirkungsgefüge in Blasensäulen, nach Deckwer [50]

3.2.1 Stofftransportmechanismen in der Blasensäule

Blasensäulen sind Reaktions- und Stoffaustauschapparate, deren kennzeichnende Eigenschaft die in einer kontinuierlichen Flüssigphase dispergierte Gasphase ist. Die wesentlichen Vorteile (vgl. [50]):

- einfache Bauweise,
- keine mechanisch bewegten Bauteile und
- gute Stoff- und Wärmeaustauschraten

empfehlen diese Reaktorbauweise gerade auch für die Abwasserreinigung, wie der zunehmende Einsatz beispielsweise der *Bayer-Turmbiologie* [32] oder des *Bio-Hochreaktors*²⁷ [74, 102] belegt (s. [177]).

Einen Kontrast zu der einfachen Bauart – gleichzeitig aber auch durch sie bedingt – bilden die äußerst komplexen hydrodynamischen Verhältnisse [151]. Wenn der Prozeß erst einmal durch die Konstruktion des Reaktors, Betriebsbedingungen und Reaktionssystem festgelegt ist, müssen *nicht einstellbare* Betriebsbedingungen in Kauf genommen werden (vgl. Abb. 3.9).

Da die hydrodynamischen Zusammenhänge noch nicht vollständig verstanden sind, ist eine Vorhersage auf Basis von Ähnlichkeits- oder Analogiebetrachtungen mit Ungewissheiten behaftet; im Fall der Abwasserreinigung werden diese Schwierigkeiten dadurch verschärft, daß die Gasleerrohrgeschwindigkeit mit $\bar{u}_G < 25 \text{ m/h}$ im unteren Bereich der bei anderen Anwendungen üblichen liegt, was die Vergleichsmöglichkeiten einschränkt.

²⁷ Beide Reaktorbauweisen werden in [120] vorgestellt.

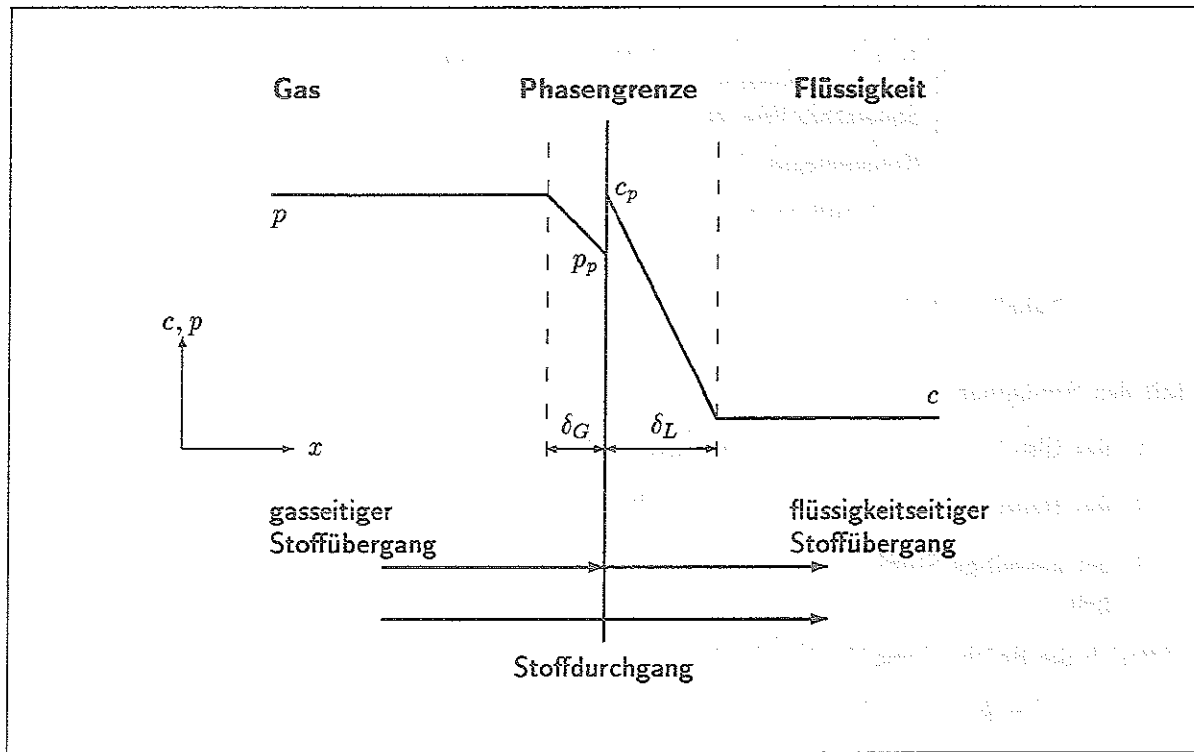


Abbildung 3.10: Stoffübergang nach der Zweifilmtheorie

Für die vorliegenden Untersuchungen wird von einem im obigen Sinne festgelegten Prozeß ausgegangen. Die nicht einstellbaren Betriebsparameter des Stoffaustauschs zwischen den Phasen sowie der Durchmischung, die zur weiteren mathematischen Beschreibung nötig sind, sollen in den folgenden Abschnitten auf Basis von Versuchsergebnissen erarbeitet werden.

Stoffübergang zwischen Flüssig- und Gasphase

Der Beschreibung des Stofftransports $\dot{n}^{(s)}$ über die Phasengrenze liegt das Zweifilmmodell zugrunde (s. Abb. 3.10), welches von einer ruhenden oder laminar strömenden Konzentrationsgrenzschicht beiderseits der Phasengrenze ausgeht. Damit ist die flächenbezogene Stofftransportdichte $\dot{n}''^{(s)}$ proportional zu den Gradienten der Konzentration bzw. des Partialdrucks:

$$\dot{n}_L''^{(s)} = k_L \cdot (c - c_p) \quad (3.63)$$

$$\dot{n}_G''^{(s)} = k_G \cdot (p - p_p) \quad (3.64)$$

mit:

- p Partialdruck
- p als Index: Phasengrenze
- k_L flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient
- k_G gasseitiger Stoffübergangskoeffizient

Im stationären Zustand gilt:

$$\dot{n}_L''^{(s)} = -\dot{n}_G''^{(s)} = k_L \cdot (c - c_p) = -k_G \cdot (p - p_p) \quad (3.65)$$

System	Henrykoeffizient	Einheit
Sauerstoff/Wasser	86,8	$10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}}$
Kohlendioxid/Wasser	3,42	
Stickstoff/Wasser	58,6	

Tabelle 3.9: Henrykoeffizienten bei 303 K (nach Angaben aus [101] berechnet)

Mit den Annahmen (s. [50]):

1. das Gleichgewicht an der Phasengrenze stellt sich spontan ein,
2. das Henry'sche Gesetz: $p = H \cdot c$ ist gültig (Henrykoeffizienten s. Tab. 3.9) und
3. der gasseitige Stofftransportwiderstand ist gegenüber dem flüssigkeitsseitigen zu vernachlässigen

läßt sich die Beschreibung der Stofftransportdichte vereinfachen:

$$\dot{n}_L''(s) = k_L \cdot (c - c^*) \quad (3.66)$$

mit:

c^* mit dem Partialdruck im Kern der Gasphase
im Gleichgewicht stehende Konzentration

Für das Gesetz der Stoffhaltung wird eine volumenbezogene Stofftransportdichte benötigt, so daß an dieser Stelle die volumenbezogene Phasengrenzfläche a eingeführt werden muß:

$$\dot{n}_L'''(s) = \dot{n}_L''(s) \cdot a = k_{La} \cdot (c - c^*) \quad (3.67)$$

Deckwer stellt in seiner Monographie [50] eine Vielzahl wechselseitiger Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Parametern bereit, mit denen die flüssigkeitsseitige volumenspezifische Stoffübergangszahl k_{La} bestimmt werden kann. Zu Vergleichszwecken sei hier die Beziehung:

$$k_{La} = b \bar{u}_G^n \quad (3.68)$$

herangezogen: sie beschreibt die gesuchte Größe k_{La} direkt in Abhängigkeit von einer gut meßbaren Größe, der Gasleerrohrgeschwindigkeit $\bar{u}_G$. Für die Anwendungsfälle:

1. Begasung durch Begasungskreuze oder Lochplatten mit Bohrungsdurchmessern größer oder gleich 1 mm,
2. Begasung von Wasser oder Salzlösungen mit Luft und
3. Gasleerrohrgeschwindigkeiten zwischen 7 ... 290 m/h

nennt er die Werte²⁸:

$$n = 0,82$$

$$b = 2,04$$

²⁸Der nahe bei 1 liegende Wert für n erlaubt es, vereinfachend von einer annähernd linearen Beziehung zwischen der volumenspezifischen Stoffübergangszahl und der Gasleerrohrgeschwindigkeit zu sprechen.

Sie gelten für den Fall, daß die Größen mit folgenden Dimensionen behaftet sind:

$$\begin{aligned} k_L a & \text{ in } h^{-1} \\ \bar{u}_G & \text{ in } m/h \end{aligned}$$

Für die gleichzeitige Absorption von Sauerstoff und Desorption von Kohlendioxid ermittelt Hallensleben [66] ein Verhältnis von:

$$\frac{k_L a_{O_2}}{k_L a_{CO_2}} = \frac{3}{2} \quad (3.69)$$

Deshalb wird bei der Desorption von Kohlendioxid für den phänomenologischen Ansatz (Glg. 3.68) ein entsprechend modifizierter Koeffizient ($b_{CO_2} = 1,36$) gewählt.

$k_L a$ -Werte der Versuchsanlage Um aus Betriebsdaten der Versuchsanlage $k_L a$ -Werte zu erhalten, müssen in Glg. 3.67 die Größen c^* und $\dot{n}_{i,L}'''(s)$ indirekt bestimmt werden. Unter den Voraussetzungen:

- stationärer Zustand (vgl. Glg. 3.65, S. 47),
- vernachlässigbare Abnahme des Gasvolumenstroms (d.h. $\dot{V}_G = \text{konst.}$),
- vernachlässigbarer konvektiver Transport in der Flüssigphase und
- ideale Durchmischung der Gasphase

läßt sich aus den mit volumenspezifischen Größen geschriebenen Bilanzen (Glg. 3.61) des Sauerstoffs bzw. des Kohlendioxids in der Flüssig- und Gasphase sowie mit Hilfe der Zustandsgleichung für ideale Gase [92]:

$$V_m = \frac{\mathcal{R} \cdot T}{\pi} \quad (3.70)$$

mit:

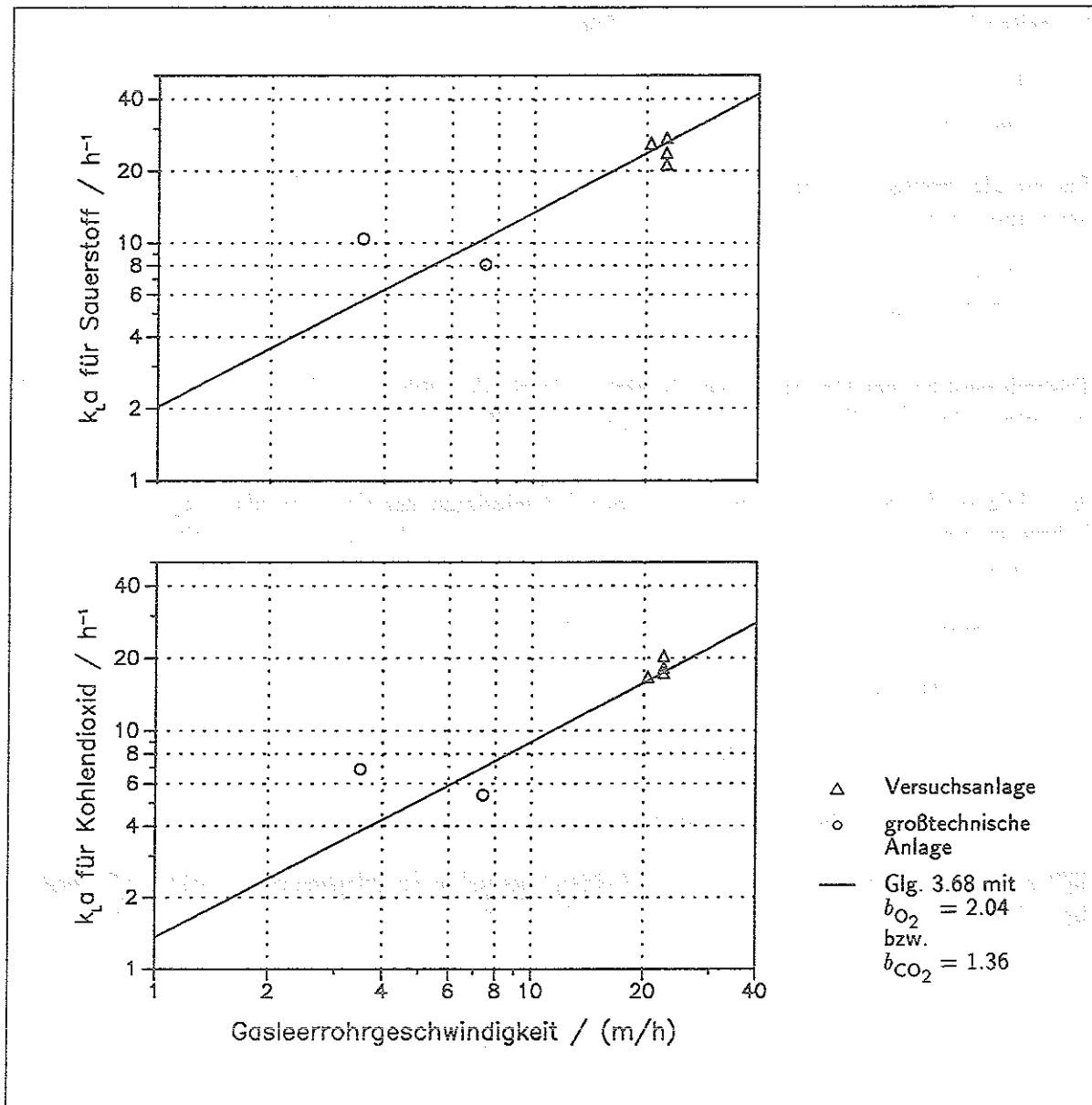
$$\begin{aligned} \mathcal{R} & \text{ allgemeine Gaskonstante } (\mathcal{R} = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}) \\ \pi & \text{ Gesamtdruck} \\ V_m & \text{ Molvolumen} \end{aligned}$$

folgende Beziehung herleiten:

$$c_{i,L} - \frac{\pi}{H_i} \left(y_{i,\alpha} + \frac{\dot{n}_{i,L}'''(s) \cdot V \cdot V_m}{\dot{V}_G} \right) = k_L a_i \quad (3.71)$$

mit:

$$\begin{aligned} y & \text{ Molenbruch in der Gasphase} \\ \alpha & \text{ Zustand bei Eintritt in den Reaktor} \end{aligned}$$

Abbildung 3.11: k_{La} -Werte

Um die Stofftransportdichte des Sauerstoffs zu bestimmen, wird die Nitrit-/Nitrat-Bilanz²⁹ in der Flüssigphase und der Ertragskoeffizient Y_{O_2/NO_2^-} der Ammoniakoxidierer sowie Y_{O_2/NO_3^-} der Nitrifizierer zu Hilfe gezogen (vgl. Glg. 3.80, S. 57):

$$\dot{n}_{O_2, L}'''(s) = r_{O_2} = r_{NO_x^-} \cdot \left(Y_{O_2/NO_2^-} + (1 - \beta_{NO_2^-}) Y_{O_2/NO_3^-} \right) \quad (3.72)$$

mit:

$\beta_{NO_2^-}$ Nitritanteil (s. Glg. 3.79, S. 56)

²⁹ Es werden nur Versuchspunkte ausgewertet, an denen kein aerober Abbau von Kohlenwasserstoffen stattfindet.

Im Fall von Kohlendioxid muß analog ein Reaktionsterm für die Summe der Kohlensäureformen (SC) berücksichtigt werden, der den Aufbau der Zellmasse durch Fixierung von Kohlendioxid beschreibt:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2, L}'''^{(s)} = -\frac{1}{V} \sum_n \dot{V}_n c_{\text{SC}, n} + r_{\text{NO}_x^-} \cdot \left(Y_{\text{X-C}/\text{NO}_2^-} + (1 - \beta_{\text{NO}_2^-}) Y_{\text{X-C}/\text{NO}_3^-} \right) \quad (3.73)$$

Neben den Meßwerten der Versuchsanlage und der von Deckwer angegebenen Beziehung sind in Abbildung 3.11 – um einen Vergleich zu ermöglichen – auch die an der großtechnischen Anlage gefundenen Werte (vgl. Tab. 3.16) eingetragen³⁰. Die von Deckwer angegebene Beziehung kann die an der Versuchsanlage gemessenen k_{La} -Werte sowohl für Sauerstoff als auch für Kohlendioxid gut widerspiegeln.

Der Stoffübergang von Kohlendioxid ist vom pH-Wert abhängig, da der pH-Wert die Verteilung der Kohlensäureformen bestimmt. Daher sei hier darauf hingewiesen, daß die Daten der Versuchsanlage den pH-Wert-Bereich von pH = 7,5 bis pH = 8,8 abdecken.

Durchmischung

Eine theoretische Behandlung des Stofftransports durch Konvektion braucht im Rahmen dieser Arbeit nicht vertieft zu werden: Während eine ideale Durchmischung der Flüssigphase in der Laboranlage augenfällig ist, zeigen erst Messungen an Reaktoren großtechnischen Maßstabs (vgl. Kap. 3.4.2), daß diese Annahme auch dort getätigt werden darf. Ideale Durchmischung kann aufgrund der geringen Verweilzeit in den Reaktoren der Versuchsanlage auch für die Gasphase angenommen werden, für die großtechnischen Reaktoren wird (bei der Berechnung der Gesamtanlage) der Einfachheit halber mit dem *arithmetischen* Mittel von Eintritts- und Austrittszustand gerechnet.

³⁰Für die dort eingesetzten Schlitzstrahldüsen gelten allerdings andere als die in Glg. 3.68 dargestellte Beziehungen für den k_{La} -Wert (vgl. [189]).

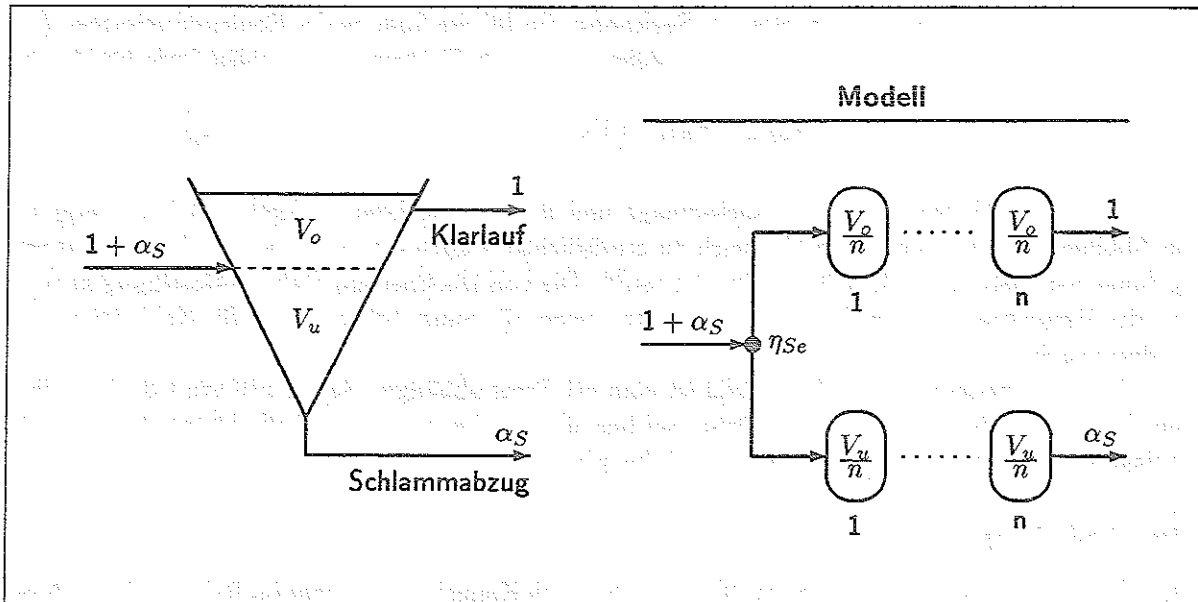


Abbildung 3.12: Modellierung der Sedimentier

3.2.2 Abtrennung der Bakterien durch Sedimentation

Prinzipiell läßt sich die Sedimentation durch eine Kräftebilanz an dem abzutrennenden Teilchen beschreiben [136]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist jedoch eine von diesem Grundprinzip ausgehende Untersuchung des Sedimentationsverhaltens aus folgenden Gründen nicht zweckmäßig³¹:

- In den Sedimentern der Versuchsanlage ist der Wandeinfluß zu groß: die Flocken haften an der schrägen Wand des Konus, so daß sie durch periodisches Durchmischen (jede halbe Stunde) des gesamten Sedimenters durch unten eingblasene Luft aufgewirbelt werden müssen (vgl. „Betrieb des Sedimenters“, S. 69)
- Unerwünschte Denitrifikation und damit Flotation kann in den Sedimentern nicht ausgeschlossen werden.
- Der Mechanismus der Flockenbildung kann nicht beschrieben werden. Damit fehlt eine Beziehung für den auf die Flocken bzw. auf die schwebenden Einzelzellen entfallende Anteil der Bakterien.

Da den Sedimentern aber trotzdem eine Trenneigenschaft zugeschrieben werden muß und das Abwasser eine Zeitspanne in ihnen verweilt, wird das in Abb. 3.12 skizzierte Modell verwendet. Es geht davon aus, daß sich die Bakterien zunächst entsprechend dem Wirkungsgrad:

$$\eta_{Se} = \frac{\dot{m}_{X,S}}{\dot{m}_{X,zu}} = \frac{\alpha_S \cdot c_{X,S}}{(1 + \alpha_S) c_{X,zu}} = 1 - \frac{c_{X,Kl}}{(1 + \alpha_S) c_{X,zu}} \quad (3.74)$$

auf Klarlauf und Schlammabzug verteilen. Das Verweilzeitverhalten dieser beiden Ströme wird anschließend über eine Kaskade ideal durchmischter Rührkessel abgebildet.

³¹Wie schwierig die Modellierung von Sedimentern ist, wird an der Arbeit von Härtel [69] deutlich: Obwohl sie sich hauptsächlich diesem Problem widmet, benötigt er Standzylinderexperimente, eine von ihm definierte Hilfsfunktion und mehrere Anpassungsparameter, um die Sedimentation von Belebtschlamm nur halbwegs zufriedenstellend abzubilden.

Sedimenter	nf2		dn2		Einheit
	arithmetisches Mittel	Standardabweichung ^a	arithmetisches Mittel	Standardabweichung ^a	
Wirkungsgrad η_{Se}	0,674	0,143	0,756	0,092	–
Konzentration der Trockenmasse					
im Zulauf $c_{X,zu}$	0,645	0,225	1,177	0,581	kg_X/m^3
im Klarlauf $c_{X,Kl}$	0,234	0,089	0,383	0,140	kg_X/m^3
Volumenstromverhältnis α_S	0,2	–	0,5	–	
Anzahl der Messungen	11	–	15	–	

^aEs sei darauf hingewiesen, daß die Standardabweichung der Wirkungsgrade anders zu interpretieren ist als die der Konzentrationen der Trockenmasse. Während sie im ersten Fall ein Maß für die Güte der Modellierung darstellt, trifft sie im zweiten Fall eine Aussage dazu, welcher Konzentrationsbereich durch die Messungen abgedeckt wird.

Tabelle 3.10: Sedimenterwirkungsgrade an der Versuchsanlage

Den in Tab. 3.10 angegebenen Wirkungsgraden liegen Messungen der Trockenmassenkonzentration zugrunde, die im Verlauf eines halben Jahres während des Betriebes der Versuchsanlage bei gleichbleibender hydraulischer Belastung durchgeführt wurden.

Aus den Daten läßt sich – dies sei erwähnt, ohne daß es in die weiteren Berechnungen Eingang findet – dadurch eine für beide Sedimenter gültige Beziehung ableiten, daß ein konstantes Verhältnis zwischen der Trockenmassenkonzentration im Klarlauf $c_{X,Kl}$ und im Zulauf $c_{X,zu}$ angenommen wird. Das arithmetische Mittel aller Messungen und die Standardabweichung s sind dann:

$$\left(\frac{c_{X,Kl}}{c_{X,zu}} \right) = 0,375 \quad (3.75)$$

$$s = 0,151 \quad (3.76)$$

3.2.3 Fließschemata für Anlagen zur biologischen Stickstoffentfernung

Wie können in einer Anlage die Reaktionen Nitrifikation, Denitrifikation und Abbau organischer Verbindungen miteinander verschaltet werden? Hier sind praktisch alle Kombinationen denkbar, wie die Vielzahl der in der Literatur vorgeschlagenen Verfahrensschemata belegt (z.B. [27, 28, 42, 64, 72, 143]). Die *einzige* Einschränkung resultiert daraus, daß gleichzeitig mit Ammoniak auch organische Verbindungen abgebaut werden, sofern sie in den Nitrifikationsreaktor gelangen. Die Vielzahl an Möglichkeiten läßt sich auf die beiden *Grundschemata* der nach- und der vorgeschalteten Denitrifikation (s. Abb.3.13) reduzieren, deren wesentliche Merkmale³² auf der folgenden Seite vorgestellt seien.

³²Auf eine vollständige Darstellung der Vor- und Nachteile der Grundschemata sei hier verzichtet, da sie sich mit Hilfe verfahrenstechnischer Überlegungen und den hier vorgestellten Grundlagen leicht herleiten lassen.

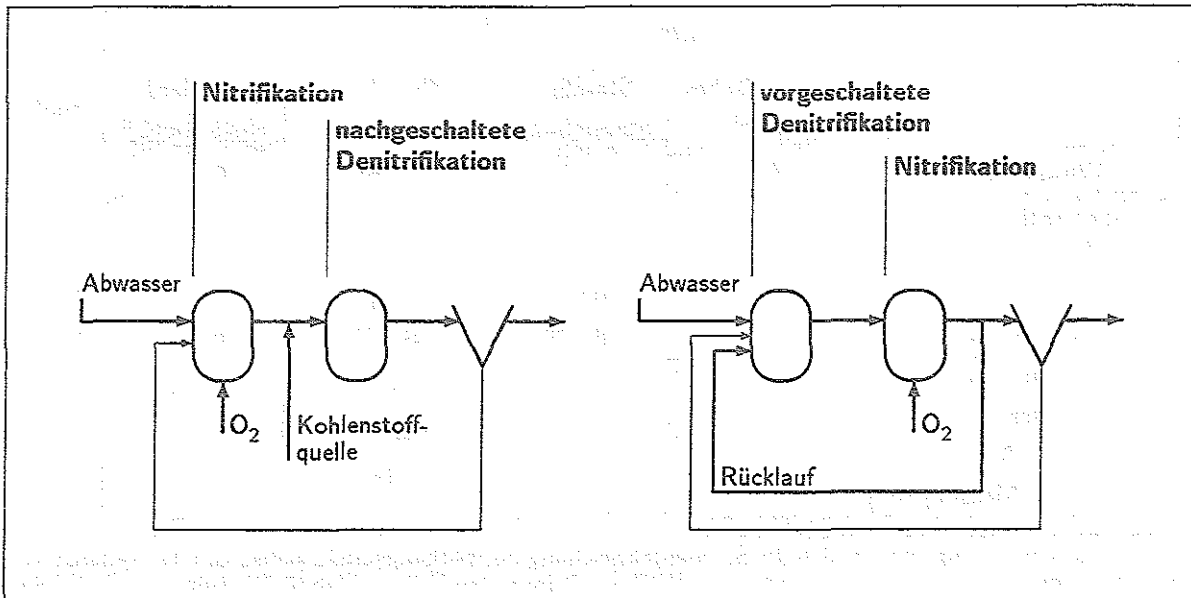


Abbildung 3.13: Grundschemata der nach- und vorgeschalteten Denitrifikation

Nachgeschaltete Denitrifikation Das Grundscheina der nachgeschalteten Denitrifikation, erstmals 1957 von Wuhrmann [186] untersucht, folgt aus einer verfahrenstechnischen Entwicklung, bei der sich die Blickrichtung nur auf den Ablauf der Anlage konzentriert. Von einem solchen Standpunkt aus betrachtet ist es naheliegend, die Denitrifikationsstufe der Stufe *nachzuschalten*, in der das Nitrit bzw. Nitrat produziert wird. Da in der Nitrifikation neben Ammoniak aber auch die organischen Verbindungen abgebaut werden, müssen die zur Denitrifikation benötigten im *richtigen* Verhältnis *zudosiert* werden (Kohlenstoffquelle). Die Funktion einer Kohlenstoffquelle können entweder ein Teilstrom des Rohabwassers, zudosierte Chemikalien oder intrazelluläre Reservestoffe [187] übernehmen.

Vorgeschaltete Denitrifikation Bei dem zweiten Grundscheina, das auf Ludzack und Ettinger [107] zurückzuführen ist, wird die Problematik der richtigen Dosierung einer Kohlenstoffquelle dadurch vermieden, daß im Abwasser vorhandene organische Verbindungen in einer vorgeschalteten Denitrifikation genutzt werden. Der zur Denitrifikation fehlende Reaktionspartner Nitrit/Nitrat wird bei dieser Version über einen Rücklauf bereitgestellt. Nachteilig ist hierbei, daß der Rücklauf gleichzeitig die Konzentration an Nitrit/Nitrat im Nitrifikationsreaktor bis unter den vorgegebenen Grenzwert verdünnen muß.

Bei dem hier untersuchten Abwasser würde diese Vorgehensweise ein zu hohes Rücklaufverhältniss erfordern; die Fließschemata der Versuchsanlage (Abb. 4.1, S. 68) und der entsprechenden großtechnischen Anlage (Abb. 2.1, S. 5) gehen daher von einer Kombination beider Grundschemata aus. Die Einzelheiten dieser Fließschemata werden zweckmäßigerweise bei der Beschreibung der Versuchsanlage (Kap. 4) aufgeführt und diskutiert.

3.3 Vernetzung der Mechanismen – Lösung der Gleichungssysteme

„Eine der höchstentwickelten Fähigkeiten in der heutigen westlichen Zivilisation ist die Zerlegung jedes Problems in die kleinstmöglichen Komponenten. Darin sind wir wirklich gut. So gut, daß wir häufig vergessen, die Teile auch wieder zusammenzusetzen.“

Mit diesen Worten von Alvin Toffler (im Vorwort zu [132]) sei an das Ziel dieses Kapitels erinnert, das bei der Beschreibung der *einzelnen* Mechanismen aus dem Blickfeld geraten sein mag: der *gesamte* Prozeß soll mathematisch abgebildet werden.

Dies geschieht, indem zunächst die einzelnen Stoffbilanzen für einen Reaktor formuliert und miteinander gekoppelt werden (Kap. 3.3.1) um sie dann zusammen mit den Sedimentergleichungen für vorgegebene Randbedingungen zu lösen (Kap. 3.3.2).

Die Tatsache, daß die Reaktoren ideal durchmischt sind, bedeutet dabei eine wesentliche Vereinfachung der Berechnungen: durch die Möglichkeit, mit integralen Bilanzen zu rechnen, reduziert sich sowohl der Programmieraufwand wie auch die Rechenzeit erheblich.

Gleichwohl kann auch das Gleichungssystem für einen nicht ideal durchmischten Reaktor numerisch gelöst werden, wie in Kap. 3.4.1 skizziert wird. Der in Kap. 3.4.2 beschriebene *experimentelle* Nachweis der vollständigen Durchmischung rechtfertigt aber die vereinfachte Rechnung mit integralen Bilanzen.

3.3.1 Gleichungssystem für die Gesamtanlage

Aus den bisher besprochenen Beziehungen kann das Gleichungssystem für die Gesamtanlage zusammengefügt werden³³. Es besteht zu einem wesentlichen Teil aus den integralen, mit volumenspezifischen Größen geschriebenen Stoffbilanzen (s. Glg. 3.61) für die Nitrifikations- bzw. Denitrifikationsreaktoren. Wie die einzelnen Terme in den Bilanzen der verschiedenen Stoffe besetzt werden, zeigen die beiden Tabellen 3.11 und 3.12 und bieten so eine *vollständige* Übersicht der Stoffbilanzen. Die zur Vollständigkeit des Gleichungssystems noch fehlenden Randbedingungen werden zweckmäßigerweise im folgenden Kapitel zusammen mit dem Programm zur Lösung des Systems besprochen.

³³Die einzelnen Gleichungen dieses Systems und die Zahlenwerte der in ihnen verwendeten Konstanten sind in Anhang C, S. 155ff zu einer Übersicht zusammengestellt.

Nitrifikation (und aerober Abbau von Kohlenwasserstoffen)												
Flüssigphase								Gasphase				
Bilanzterm	$\text{NH}_x^{(+)}$	NO_x^-	O_2	SC	CH_3OH	X_{AO}	q	Bilanzterm	O_2	N_2	CO_2	
$\frac{dc_i}{dt}$	+	+	+	+	+	+	+	$\frac{dc_i}{dt}$	+	+	+	
$\frac{1}{V} \sum_n \dot{V}_n c_{i,n}$	+	+	o	+	+	+	+	$\frac{1}{V} \sum_n \dot{V}_n c_{i,n}$	+	+	+	
$\dot{n}_i^{(s)}$	o ^a	–	+	+	o	–	–	$\dot{n}_i^{(s)}$	+	–	+	
r_i	a,z,s	a	a,z	a,z,s	a	z	–	r_i	–	–	–	

+ berücksichtigt

– findet nicht statt

o Größenordnung vernachlässigbar

a Produkt oder Edukt der Ammoniak-, Nitrit- oder Kohlenwasserstoffoxidation

z Produkt oder Edukt bei der Zellmassebildung

s Teilnahme an Säure-Base-Reaktionen

^avgl. Kommentar zur Stickstoffbilanz in Abb. 5.8, S. 105

Tabelle 3.11: Integrale Stoffbilanzen der Nitrifikationsreaktoren

Denitrifikation										
	Flüssigphase							Gasphase		
Bilanzterm	$\text{NH}_x^{(+)}$	NO_x^-	N_2	SC	CH_3OH	X_{DN}	q	Bilanzterm	N_2	CO_2
$\frac{dc_i}{dt}$	+	+	+	+	+	+	+	$\frac{dc_i}{dt}$	+	+
$\frac{1}{V} \sum_n \dot{V}_n c_{i,n}$	+	+	o	+	+	+	+	$\frac{1}{V} \sum_n \dot{V}_n c_{i,n}$	+	+
$\dot{n}_i^{(s)}$	o	-	+	+	o	-	-	$\dot{n}_i^{(s)}$	+	+
r_i	-	a,z	a	a,s	a,z	z	-	r_i	-	-

+ berücksichtigt

- findet nicht statt

o Größenordnung vernachlässigbar

a Produkt oder Edukt der Reduktion von Nitrit oder Nitrat

z Produkt oder Edukt bei der Zellmassebildung

s Teilnahme an Säure-Base-Reaktionen

Tabelle 3.12: Integrale Stoffbilanzen der Denitrifikationsreaktoren

Besonderheiten der Berechnungen Auf sie sei an dieser Stelle hingewiesen, da sie sich nicht in die Systematik der bisherigen Darstellungen einordnen lassen:

- Die Methanolkonzentration ist in der Hinsicht als Summenparameter zu verstehen, als in ihr der vom Rohabwasser verursachte CSB mit einem äquivalenten Anteil eingerechnet ist. Für die Umrechnung gilt:

$$1 \text{ kg CSB} \triangleq \frac{1}{0,048} \text{ mol CH}_3\text{OH} \cong 21 \text{ mol CH}_3\text{OH} \quad (3.77)$$

Auf diese Weise kann der Beitrag von im Abwasser bereits vorhandenen Kohlenwasserstoffen zu den Reaktionen zumindest näherungsweise erfaßt werden. Der CSB des Rohabwassers ist typischerweise $\text{CSB} = 0,2 \dots 0,8 \text{ kg/m}^3$ (vgl. Tab. 2.1, S. 7).

- In den Nitrifikationsreaktoren wird der Abbau des Methanols nicht über reaktionskinetische Beziehungen, sondern über einen vorgegebenen relativen Methanolumsatz $\zeta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ beschrieben. Er gibt an, welcher Anteil des in den Reaktors eintretenden Methanols im Reaktor abgebaut wird:

$$\tau_{\text{CH}_3\text{OH}} = \zeta_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{1}{V} \sum_e \dot{V}_e \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH},e} \quad (3.78)$$

mit:

e in den Reaktor eintretende Ströme

- In den Bilanzen wird nicht *explizit* zwischen Nitrit und Nitrat unterschieden:

– Für die Nitrifikationsreaktoren bedeutet dies, daß keine Reaktionskinetik für die Nitritoxidierer aufgestellt wird³⁴. Deren Reaktionsumsatz wird mit Hilfe des Nitritanteils:

$$\beta_{\text{NO}_2^-} = \frac{c_{\text{NO}_2^-}}{c_{\text{NO}_x^-}} \quad (3.79)$$

³⁴Konsequenterweise erübrigt sich damit auch eine Bilanz der Nitritoxidierer.

und den für den Summenparameter NO_x^- gebildeten Ertragskoeffizienten Y_{i, NO_x^-} entsprechend:

$$Y_{i, \text{NO}_x^-} = \underbrace{Y_{i, \text{NO}_2^-}}_{\text{Ammoniak-oxidierer}} + \underbrace{(1 - \beta_{\text{NO}_2^-}) Y_{i, \text{NO}_3^-}}_{\text{Nitritoxidierer}} \quad (3.80)$$

für

$$i = \text{O}_2, \text{SC}$$

berücksichtigt. Diese Gleichung folgt daraus, daß an der Umsetzung von Ammoniak zu Nitrit *nur* Ammoniakoxidierer beteiligt sind, an der Umwandlung von Ammoniak zu Nitrat dagegen *neben* den Ammoniakoxidierern noch als *zweite* Bakteriengruppe die Nitritoxidierer teilnehmen (vgl. Kap. 3.1.1, S. 10f).

- Gleichermaßen wird in den **Denitrifikationsreaktoren** mit für den Summenparameter NO_x^- gebildeten Ertragskoeffizienten Y_{i, NO_x^-} gerechnet:

$$Y_{i, \text{NO}_x^-} = \underbrace{\beta_{\text{NO}_2^-} Y_{i, \text{NO}_2^-}}_{\text{Denitrifikation von Nitrit}} + \underbrace{(1 - \beta_{\text{NO}_2^-}) Y_{i, \text{NO}_3^-}}_{\text{Denitrifikation von Nitrat}} \quad (3.81)$$

für

$$i = \text{X}, \text{N}_2, \text{SC}, \text{CH}_3\text{OH}$$

Mikrobiologische Grundlage dieser Gleichung ist, daß die Denitrifikation von Nitrat ebenso wie die Denitrifikation von Nitrit jeweils vollständig in *einem* Bakterium stattfindet.

Die Formulierung dieser Ertragskoeffizienten ist dann exakt, wenn für *jeden* Reaktor mindestens eine der beiden folgenden Voraussetzungen erfüllt ist:

- Der Nitritanteil ist mit dem bei der Formulierung der Ertragskoeffizienten (Glg. 3.80 und 3.81) verwendeten identisch.
- Der den Reaktor verlassende Molenstrom an Nitrit/Nitrat ist gegenüber dem eintretenden zu vernachlässigen: in diesem Fall spielt der Nitritanteil im Reaktor eine untergeordnete Rolle.

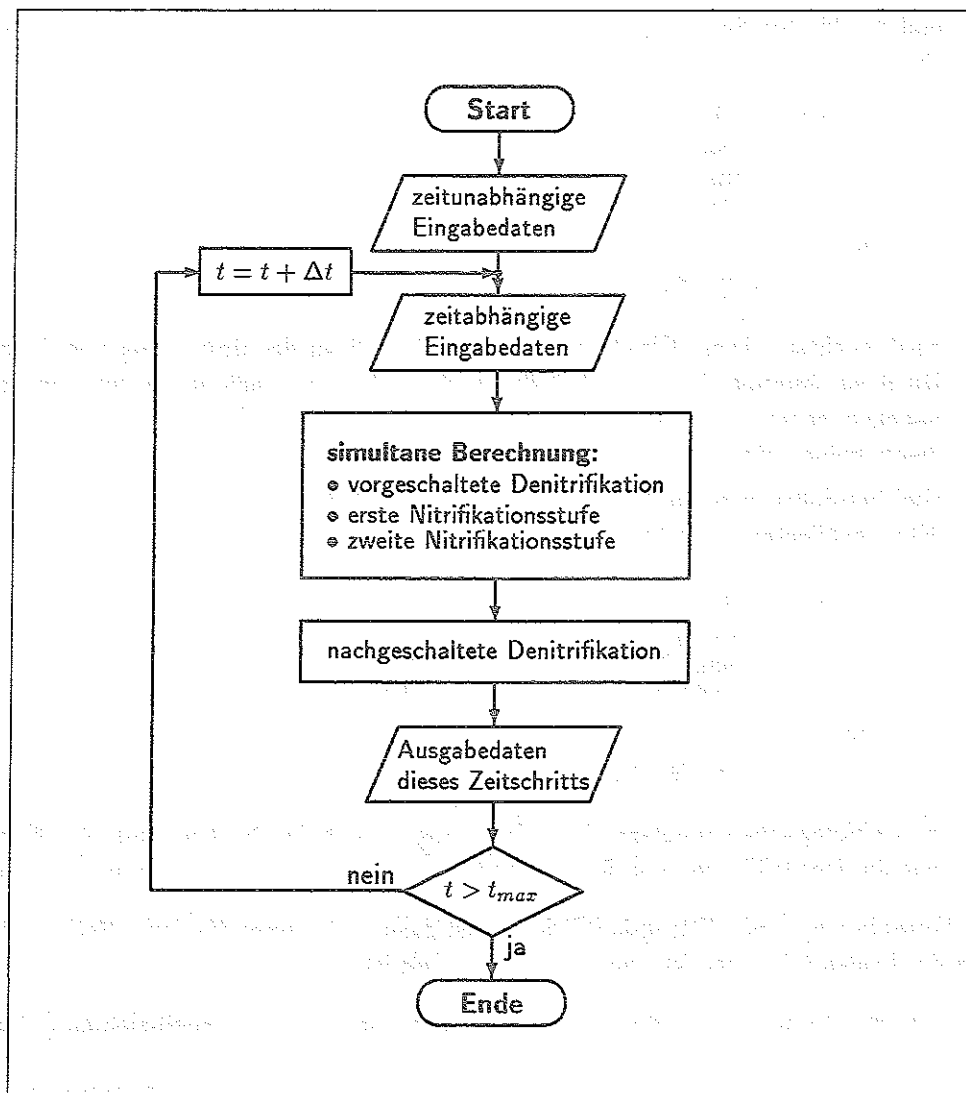


Abbildung 3.14: Flußdiagramm zur Berechnung des Prozesses

3.3.2 Lösung des Gleichungssystems für den Prozeß

Um das Gleichungssystem für vorgegebene Randbedingungen zu lösen, wurde von A. Müller ein Rechnerprogramm erstellt [119], das im folgenden vorgestellt wird.

Programmablauf Der Rechenteil dieses Programms wird durch die Flußdiagramme Abb. 3.14 und 3.15 dargestellt.

Das Flußdiagramm zur Berechnung des (Gesamt-)Prozesses berücksichtigt die *Rückkopplung* in dem mit dem Rücklauf gebildeten Kreis (vgl. Abb. 2.1, S. 5 oder 4.1, S. 68) insofern, als die davon betroffenen Prozeßstufen einer simultanen Berechnung unterworfen werden. Erst wenn hier die Iteration (für den jeweiligen Zeitschritt) abgeschlossen ist, wird die nachgeschaltete Denitrifikationsstufe berechnet.

Die für jede Prozeßstufe durchgeführten Berechnungen sind im entsprechenden Flußdiagramm (Abb. 3.15) aufgeschlüsselt. Hier läßt die Elektroneutralitätsbedingung zunächst zwei Berechnungs-

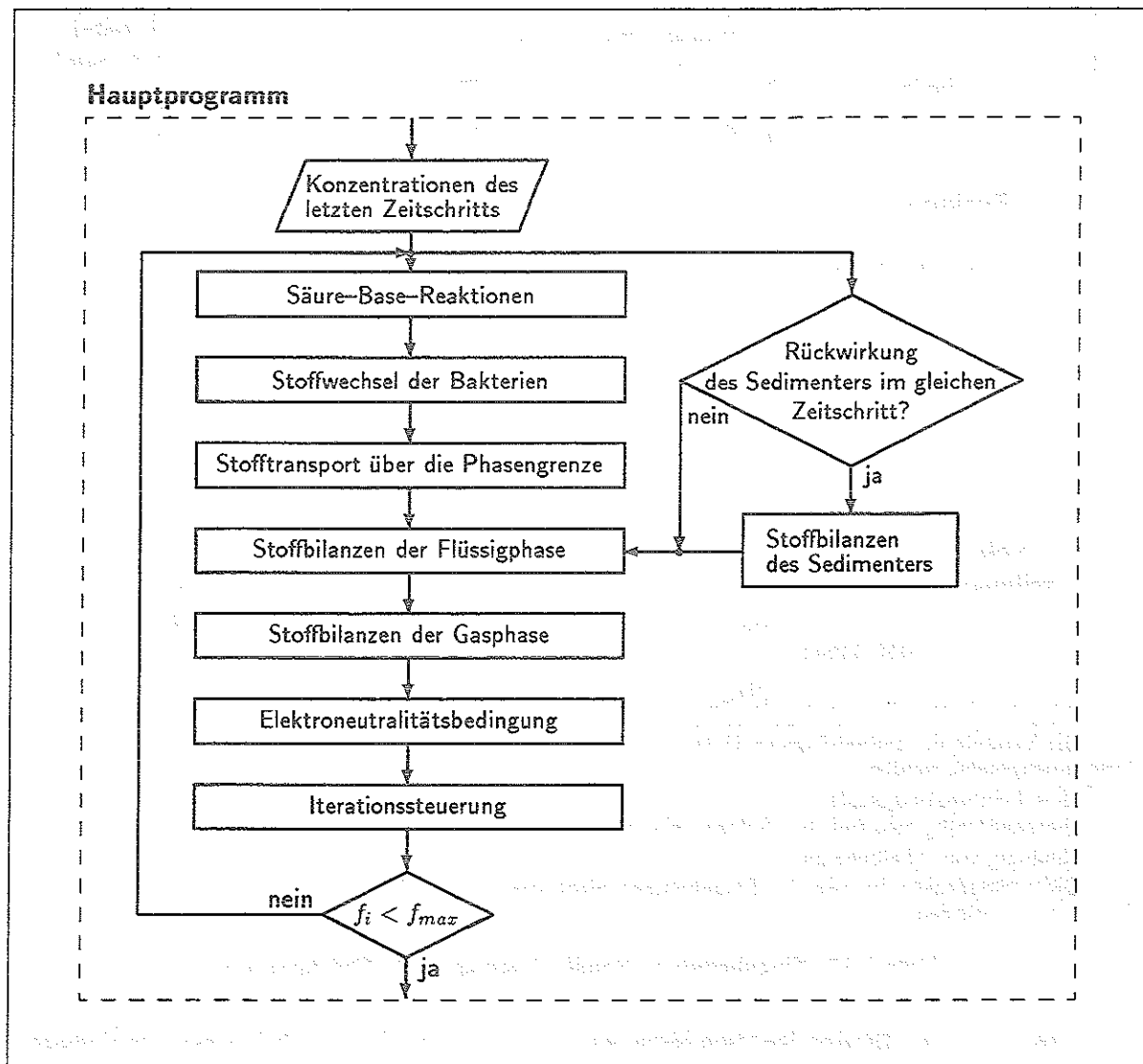


Abbildung 3.15: Flußdiagramm zur Berechnung einer Prozeßstufe

möglichkeiten offen (vgl. Glg. 3.9, S. 16):

1. Zusammen mit den Randbedingungen wird ein pH-Wert vorgegeben. Damit liegt die Verteilung der an Säure-Base-Reaktionen teilnehmenden Ionen fest und die Größe q kann anhand einer linearen Gleichung bestimmt werden. Dies bedeutet aber, daß bei entsprechend ungünstigen Verhältnissen die Berechnungen eine Zugabe von Säure in die Nitrifikationsreaktoren³⁵ bzw. von Lauge in die Denitrifikationsreaktoren³⁶ simulieren, obwohl diese Möglichkeit an den Anlagen nicht gegeben ist.
2. Anhand einer Überprüfung der Größe q können diese Fälle erkannt und der zweiten Berechnungsmöglichkeit unterworfen werden: sie gibt für Glg. 3.9 die Größe q vor, so daß der pH-Wert *errechnet* werden kann. Die Auflösung nach der Wasserstoffionenkonzentration führt jedoch wegen der Säure-Base-Reaktionen zu einer Gleichung 5. Grades (vgl. [67]). Diese läßt sich

³⁵ Dieser Fall liegt z.B. vor, wenn wenig Ammoniak oxidiert und viel Kohlendioxid gestrippt wird.

³⁶ Dieser Fall liegt beispielsweise bei geringer Denitrifikationsrate und niedrigem pH-Wert im Zulauf vor.

Randbedingungen		zeitab- hängig ^a
Fließschema		
Reaktorvolumina	großtechnische Anlage (s. Abb. 2.1) ^{b,c} Versuchs-Anlage (s. Abb. 4.1) ^b	nein
eintretende Stoff- und Volumenströme	$V_{R,n}$ $n = dn1, nf1, nf2, dn2$	nein
Abwasser		
Methanol	$\dot{V}_\alpha, \text{pH}, c_{i,\alpha}$ $i = \text{NH}_x^{(+)}, \text{SC}, \text{CH}_3\text{OH}$	ja
Luft	$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},n}$ $n = dn1, dn2$	ja
Volumenstromver- teilungskoeffizienten	$\dot{V}_G$ $n = nf1, nf2$	ja
pH-Wert	$\alpha_{S,n}, \alpha_r, \alpha_b$ $n = dn1, nf1^d, nf2, dn2$	nein
	pH_n $n = dn1, nf1, nf2, dn2$	ja ^e

^aDie Verläufe der zeitabhängigen Daten können aus Sprung- und Rampenfunktionen sowie Schwingungen zusammengesetzt werden.

^bohne Feinbelegungsstufe

^cDie zweistraßig ausgeführten Anlagenteile werden zu je einem zusammengefaßt.

^dabhängig vom Fließschema

^eDiese Möglichkeit ist zwar im Eingabemenu nicht vorgesehen, kann aber durch Änderung im Quelltext bereitgestellt werden.

Tabelle 3.13: Eingabedaten: Randbedingungen des Gleichungssystems

zwar mit einer Newton-Iteration lösen, was aber bedeutet, daß innerhalb eines Iterationsschrittes eine weitere Iteration durchzuführen ist.

Die *geschachtelte* Iteration im zweiten Fall verursacht eine deutlich längere Rechenzeit, so daß hier die erste Möglichkeit gewählt wird. Für die Simulationsrechnungen bedeutet dies, daß bei der Wahl der Randbedingungen auf Vermeidung der oben erwähnten ungünstigen Verhältnisse zu achten ist.

Iterationsverfahren Zur Iteration wird das Relaxationsverfahren [65] eingesetzt. Dieses Verfahren ermittelt den neuen Iterationswert x_i^{r+1} durch eine Wichtung zwischen dem Wert, der sich aus den bisher formulierten Zusammenhängen ergibt, sich also als Funktion (gekennzeichnet durch $\langle \dots \rangle$) der aktuellen Iterationswerte und der Eingabedaten formulieren läßt:

$$x_i = x(x_j^r, x_{j,j \neq i}^{r+1}, \text{Eingabedaten}) \quad (3.82)$$

und dem Wert x_i^r aus dem letzten Iterationslauf:

$$x_i^{r+1} = \Omega_i \cdot x(x_j^r, x_{j,j \neq i}^{r+1}, \text{Eingabedaten}) + (1 - \Omega_i) \cdot x_i^r \quad (3.83)$$

Die Iteration eines Zeitschrittes wird dann abgebrochen, wenn die relativen Fehler f_i aller Werte mit:

$$f_i = \frac{x_i^{r+1} - x_i^r}{x_i^r} \quad (3.84)$$

Konstanten und Koeffizienten	
Reaktionen	
Nitrifikation	$K_{m,NH_3}, K_{i,NH_3}, K_{m,O_2}, v_{max,NO_x^-},$ $Y_{X/NH_3}^{g/mol}, Y_{NO_x^-/NH_3}, Y_{O_2/NO_x^-}, Y_{X-C/NO_x^-}$
Denitrifikation	$K_{m,NO_x^-}, K_{m,CH_3OH}, v_{max,NO_x^-},$ $Y_{X/NO_x^-}^{g/mol}, Y_{N_2/NO_x^-}, Y_{SC/NO_x^-}, Y_{CH_3OH/NO_x^-}$
Nitrit- anteil	$\beta_{NO_2^-}$
aerober Abbau von Methanol	$\zeta_{n,CH_3OH}, n = nf1, nf2$
Säure-Base Reaktionen	$K_{A,i}, i = NH_4^+, CO_2, HCO_3^-$
Stofftransport über die Phasengrenze	$H_i, k_L a_i, \pi, i = O_2, CO_2, N_2$
Sedimenter	$\eta_{Se,n}, V_{o,n}, V_{u,n}, n_n, n = dn1, nf1^a, nf2, dn2$

^aabhängig vom Fließschema

Tabelle 3.14: Konstanten und Koeffizienten

den vorgegebenen maximalen Fehler f_{max} unterschreiten³⁷. Um eine möglichst effektive Annäherung an das Iterationsziel zu erreichen, wird der Iterationsfaktor Ω_i jedes zu iterierenden Wertes in Abhängigkeit des relativen Fehlers gesteuert (s. [119]).

Eingabe Die vorzugebenden Randbedingungen des Gleichungssystems listet Tab. 3.13 auf. Je nach dem Zweck der Simulation kann ein Teil der Eingabedaten einer Änderung während des Berechnungszeitraumes unterworfen werden:

- Soll mit dem Programm der Einfluß von *Auslegungsdaten* wie z.B. Reaktorgröße oder Volumenstrom der Zuluft studiert werden, so ist eine Rechnung mit zeitlich konstanten Rahmenbedingungen ausreichend.
- Für die Planung von *Regelungen* ist es dagegen nötig, die Berechnungen mit zeitabhängigen Randbedingungen durchzuführen, die dann eine schwankende Belastung der Anlage simulieren. Die in diesem Programm verfügbaren Regelungen für die pH-Werte der Nitrifikationsreaktoren sowie für die Dosierung der Kohlenstoffquelle in die Denitrifikationsreaktoren sind *identisch* mit denjenigen, die im Kap. 5 hergeleitet werden.

³⁷Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wird $f_{max} = 1 \cdot 10^{-4}$ vorgegeben.

Tab. 3.14 listet die Konstanten und Koeffizienten auf, die im Rahmen dieser Arbeit als gesichert angenommen oder aber aufgrund von Meßdaten vorgegeben werden. Sie werden nicht im Eingabemenu abgefragt, können aber bei Bedarf trotzdem schnell geändert werden, da im Quelltext für ihre Belegung ein eigener Programmteil vorgesehen ist.

Mit dem hier bereitgestellten Gleichungssystem ist es nun möglich, das Verhalten eines *scheinbar* realen Prozesses nur anhand von Berechnungen zu *simulieren*. Damit kann die Entwicklung einer mathematische Beschreibung des Prozesses als abgeschlossen gelten: Es verbindet die Erkenntnisse aller betroffenen Disziplinen, bleibt aber trotzdem möglichst einfach und *nachvollziehbar* (vgl. S. 8). Das Gleichungssystem tritt jetzt für die Dauer einiger Kapitel in den Hintergrund, um im Rahmen des Vergleichs zwischen Betriebsprotokoll und Prozeßsimulation (Kap. 5.3) sowie von Parameterstudien (Kap. 6) wieder eine tragende Rolle zu spielen. Bevor sich die Arbeit der Beschreibung der Versuchsanlage zuwendet, sei skizzenhaft auf die Verhältnisse in einem großtechnischen Reaktor eingegangen.

3.4 Durchmischung in großtechnischen Reaktoren

3.4.1 Gleichungssystem für nicht ideal durchmischte Nitrifikationsreaktoren

Die sich aufgrund der Hydrodynamik einstellenden Betriebsbedingungen in Reaktoren großtechnischen Maßstabs werden an den *Nitrifikationsreaktoren* (der in Abb. 2.1, S. 5 gezeigten Anlage) untersucht. Diese Wahl ist darauf zurückzuführen, daß im Vergleich mit den Denitrifikationsreaktoren dort eher mit Konzentrationsgradienten der Edukte zu rechnen ist:

- Die Löslichkeit des Sauerstoffs ist druckabhängig und nimmt daher mit der Höhe über dem Reaktorboden ab.
- Die zur pH-Wert-Regelung benötigte Lauge wird nur auf einer Höhe eingespeist. Da der pH-Wert die Ammoniakkonzentration beeinflusst, ist auch für dieses Substrat ein Gradient denkbar.

Zudem sollen die Untersuchungen Aussagen über die flüssigkeitsseitige Stoffübergangszahl $k_L a$ für Sauerstoff und Kohlendioxid liefern.

J. Hannes [67] erarbeitete ein Rechnerprogramm, das eine nicht ideale Durchmischung modelliert. Tab. 3.15 zeigt das auf die Untersuchung der Hydrodynamik abgestimmte Gleichungssystem, das zunächst noch keine Biomassebilanz enthält und stationäre Zustände annimmt.

Nitrifikation										
Flüssigphase							Gasphase			
Bilanzterm	$\text{NH}_x^{(+)}$	NO_x^-	O_2	SC	CH_3OH	q	Bilanzterm	O_2	N_2	CO_2
$v_x \frac{\partial c_i}{\partial x}$	+	+	+	+	+	+	$\frac{\partial(c_i v_x)}{\partial x}$	+	+	+
$\dot{n}_i'''(s)$	o	-	+	+	o	-	$\dot{n}_i'''(s)$	+	-	+
r_i	a,s	a	a	s	a	-	r_i	-	-	-

- + berücksichtigt
- findet nicht statt
- o Größenordnung vernachlässigbar
- a Produkt oder Edukt der Ammoniak-, Nitrit- oder Kohlenstoffoxidation
- s Teilnahme an Säure-Base-Reaktionen

Tabelle 3.15: Differentielle Stoffbilanzen in den Nitrifikationsreaktoren

	nf1	nf2	
gemessene Eingangsdaten			
$\dot{V}_L^a$	650	650	$\frac{m^3}{h}$
$\dot{V}_G$	2100	1000	$\frac{Nm^3}{h}$
h_R	18	18	m
d_R	19	19	m
$c_{NH_x^{(+)}, zu}^a$	34,7	18,9	$\frac{mol}{m^3}$
$\beta_{NO_2^-}$	0,08	0,06	–
m_{zu}^a	6,5	3,4	$\frac{mol}{m^3}$
$c_{CH_3OH, zu}^a$	3,5	0	$\frac{mol}{m^3}$
ζ_{CH_3OH}	1,0	1,0	–
c_X	5,8	5,8	$\frac{kg}{m^3}$
angepaßte Parameter^b			
$v_{NO_x^-, max}$	1,2	3,2	$\frac{mol}{kg \cdot h}$
$k_L a_{O_2}$	8,1	10,4	$\frac{1}{h}$
$k_L a_{CO_2}$	5,4	6,9	$\frac{1}{h}$

^aIn diese Werte ist der Schlammabzug aus dem jeweiligen Sedimenter eingerechnet ($\alpha_S = 0,5$).

^bAnmerkungen zu den angepaßten Parametern finden sich auf S. 66.

Tabelle 3.16: Eingangsdaten der Modellierung großtechnischer Nitrifikationsreakoren

Die wesentlichen Merkmale dieses Gleichungssystems sind:

1. Der konvektive Stofftransport in der Flüssigphase wird mit Hilfe des Dispersionsansatzes³⁸ beschrieben [50].
2. Die Dispersion in der Gasphase wird vernachlässigt; dort wird also die Charakteristik eines idealen Strömungsrohres angenommen.
3. Das Gleichungssystem wird entsprechend einem Zellenmodell [127] diskretisiert. Dabei wird der Reaktor in Scheiben (Zellen) unterteilt und jede dieser Scheiben als idealer Rührkessel betrachtet.
4. Das Gleichungssystem wird durch Iteration nach dem Relaxationsverfahren gelöst.

³⁸Der Dispersionsansatz entspricht formal der Beschreibung des Stofftransports durch Diffusion (Fick'sches Gesetz), in der dann der Diffusionskoeffizient $\mathcal{D}$ durch den Dispersionskoeffizienten D ersetzt wird. Vielfach wird die Kolmogoroffsche Theorie verwendet, um den Dispersionskoeffizienten auf Grundlage hydrodynamischer Kenngrößen ähnlichkeiththeoretisch herzuleiten.

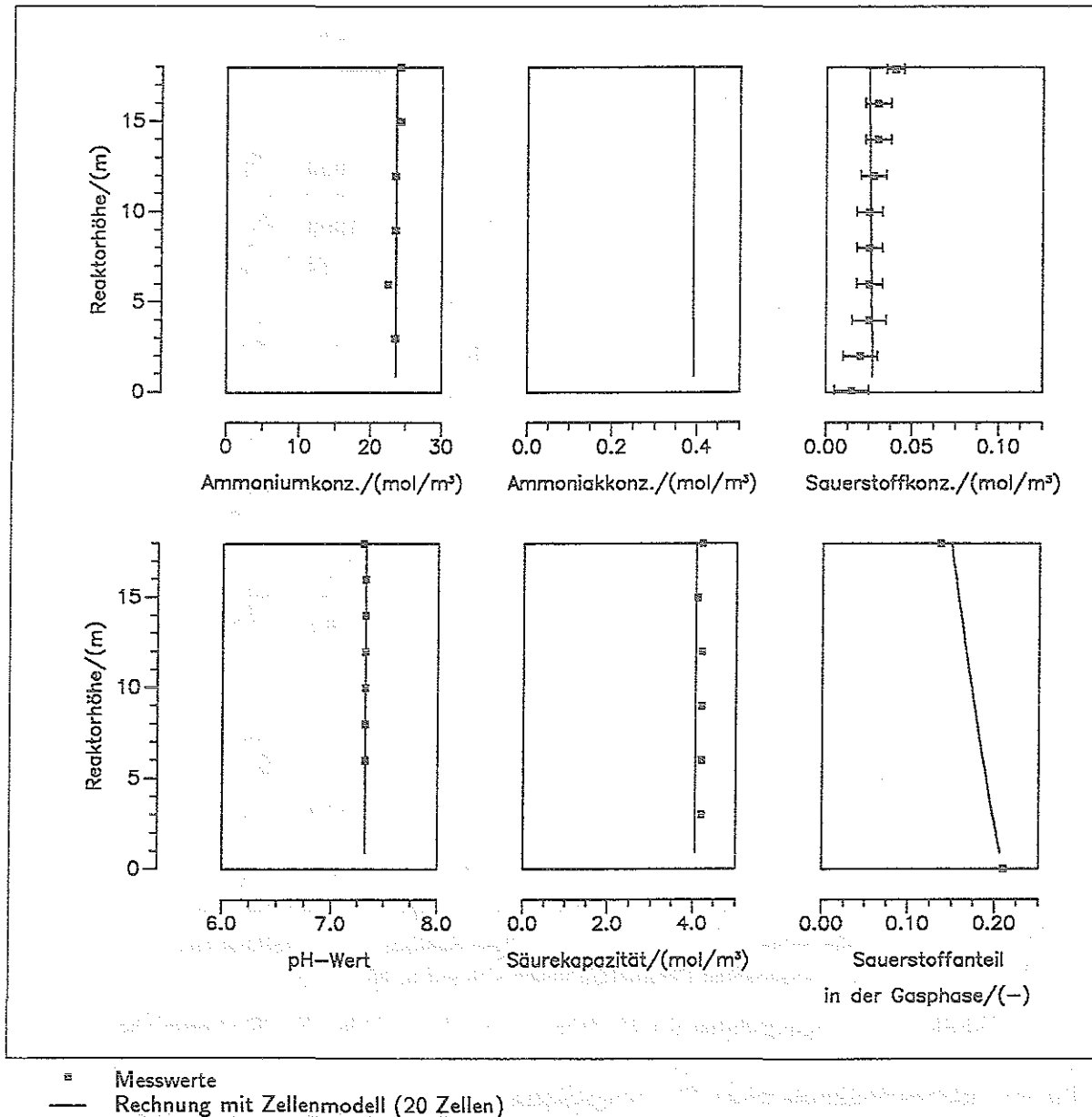


Abbildung 3.16: Konzentrationsprofile in einem Nitrifikationsreaktor der ersten Stufe

3.4.2 Messungen an Reaktoren großtechnischen Maßstabs

Die Konzentrationsprofile wurden anhand folgender Methoden vermessen:

- Flüssigkeitsproben wurden mit einem Gefäß entnommen. Dieses geschlossene Gefäß wurde von oben bis zur gewünschten Höhe in die Flüssigkeit herabgelassen und dort mittels Druckluft und pneumatischem Ventil so lange geöffnet, daß eine vollständige Füllung gewährleistet war. Diese Messungen wurden nur in einem Reaktor der ersten Nitrifikationsstufe durchgeführt.
- Der pH-Wert und die Sauerstoffkonzentration wurden *direkt* mit den entsprechenden Elektroden gemessen. Dazu wurden sie beschwert, der Übergang der Elektrode zum Meßkabel sorgfältig abgedichtet und bis zur gewünschten Höhe in die Flüssigkeit eingetaucht.

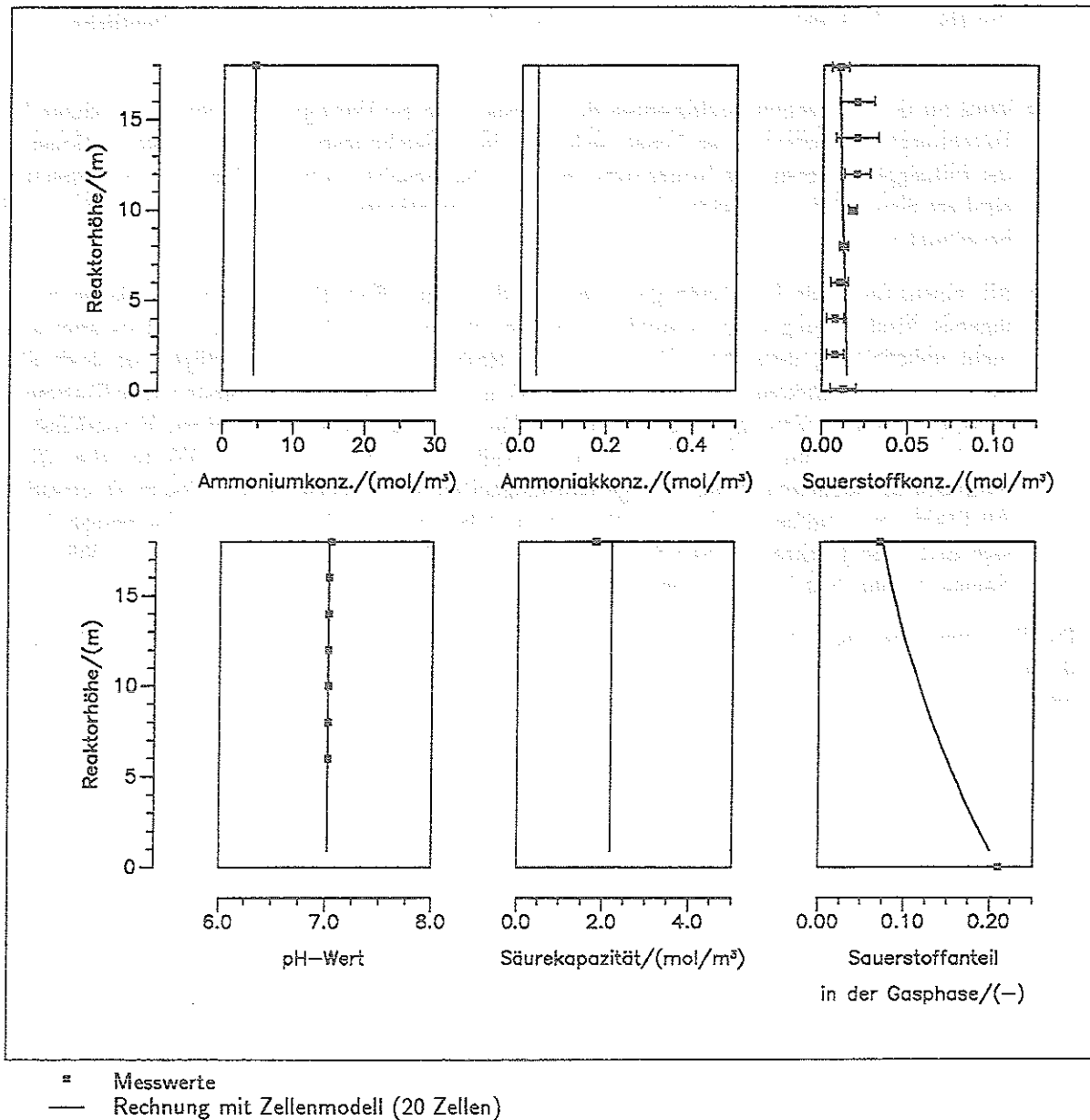


Abbildung 3.17: Konzentrationsprofile in einem Nitrifikationsreaktor der zweiten Stufe

- Der Sauerstoffanteil der Abluft konnte an einem fest vor Ort installierten Gasanalysator abgelesen werden.

Die Abbildungen 3.16 und 3.17 zeigen die gemessenen und die berechneten Konzentrationsprofile. Die bei der Rechnung verwendeten Daten sind in Tab. 3.16 aufgeführt, die nicht explizit aufgeführten Kinetikparameter werden aus Kap. 3.1.3, S. 38 übernommen.

Aufgrund dieser Untersuchungen können eine Reihe wichtiger Feststellungen getroffen werden:

- Die Messungen belegen *eindeutig* die vollständige Durchmischung der Flüssigphase beider Reaktoren. Insbesondere der über die Höhe konstante pH-Wert untermauert diese Feststellung: Einerseits sind die Messungen dieser Größe sehr genau, andererseits zeigt eine Parameterstudie

von Hannes [67], daß diese Größe bei abnehmender Durchmischung schnell ein deutliches Profil ausbildet.

- Wird für den Dispersionskoeffizienten der Flüssigphase ein Wert gewählt, der eine vollständige Durchmischung bedeutet, so lassen sich mit dem Gleichungssystem die Konzentrationen in der Flüssigphase sowie das Konzentrationsprofil der Gasphase *gut* abbilden. Diese Bewertung wird vor dem Hintergrund getroffen, daß *alle* Konzentrationsverläufe eines Reaktors *gleichzeitig* berechnet werden.
- Mit einem für beide Reaktoren gültigen Satz der angepaßten Parameter konnte keine befriedigende Modellierung erreicht werden. Für den Kinetikparameter $v_{\text{NO}_x^- \text{max}}$ ist es aber auch nicht naheliegend, denselben Wert für beide Reaktoren anzusetzen, verfügen sie doch über getrennte Schlammkreisläufe. So ließe sich der niedrigere Wert für den ersten Nitrifikationsreaktor durch die Dosierung von Eisensalzen in den Zulauf des Reaktors erklären. Bemerkenswert sind weiterhin die im Reaktor der zweiten Nitrifikationsstufe höheren $k_L a$ -Werte: Hier wären aufgrund der kleineren Gasleerrohrgeschwindigkeiten eher niedrigere $k_L a$ -Werte zu erwarten. Als Erklärung kann der Einfluß von Abwasserinhaltsstoffen vermutet werden. Gleichwohl findet sich in beiden Reaktoren das von Hallensleben [65] berichtete Verhältnis der $k_L a$ -Werte für Sauerstoff und Kohlendioxid von 3 : 2.

Da die Denitrifikationsreaktoren bei – bezogen auf die Hydrodynamik – vergleichbaren Rahmenbedingungen betrieben werden, kann auch bei ihnen von einer idealen Durchmischung ausgegangen werden.

Kapitel 4

Beschreibung der Versuchsanlage

Die herausragenden Merkmale der Versuchsanlage sind ihr mehrstufiger Aufbau (s. Kap. 4.1) und die umfangreiche Meß- und Regeltechnik, deren Beschreibung¹ schrittweise vorgenommen wird: die Meß- und Regeleinrichtungen, deren Einsatz auf eine Stufe begrenzt ist, werden zusammen mit dem Aufbau der jeweiligen Stufen behandelt (Kap. 4.1.1 bis 4.1.3). Der stufenübergreifenden Meß- und Regeltechnik wird dagegen ein gesondertes Kapitel gewidmet (Kap. 4.2). Dort wird beschrieben, wie die Analysengeräte, die mehrere Reaktoren bedienen², in die Versuchsanlage integriert werden, welche Struktur das Meß- und Regelsystem zeigt, wenn alle einzelnen Einrichtungen zusammengefügt werden, und welche Aufgaben dem Prozeßrechner in diesem System zukommen.

Insbesondere aufgrund der Mehrstufigkeit der Anlage und der Absicht, die Anlage nahezu ununterbrochen zu betreiben, gewinnt die Zuverlässigkeit der Versuchsanlage eine hohe Bedeutung. Dieser Anforderung wird durch folgende Gestaltungskriterien entsprochen:

- Für einzelnen Stufen werden weitgehend ähnliche Fließschemata gewählt („modularer“ Aufbau).
- Für die einzelnen Aufgaben werden möglichst einfache Bauteile eingesetzt (z.B. 3/2-Wege-Ventile zur Steuerung des Rücklauf- und Bypassvolumenstroms).
- Die Bedienungstätigkeit wird auf ein Mindestmaß reduziert, um Fehlbedienungen zu vermeiden (z.B. bei der Förderung des Abwassers durch die Anlage).
- Wichtige Sicherheitsschaltungen werden redundant ausgeführt.

Der *modulare* Aufbau erlaubt es, die Darstellung der einzelnen Stufen auf die prinzipiellen Schemata einer Nitrifikationsstufe (Kap. 4.1.1) bzw. einer Denitrifikationsstufe (Kap. 4.1.3) zu beschränken. Dies erspart es, die Verschaltung z.B. jeder einzelnen Pumpe³ zu beschreiben.

4.1 Fließschema der Versuchsanlage

Die Versuche wurden an einer fünfstufigen Anlage durchgeführt. Der Stoffwechsel der suspendierten Bakterien findet in thermostatisierten *Blasensäulen*^{4,5} statt. Sedimenter⁴ werden eingesetzt,

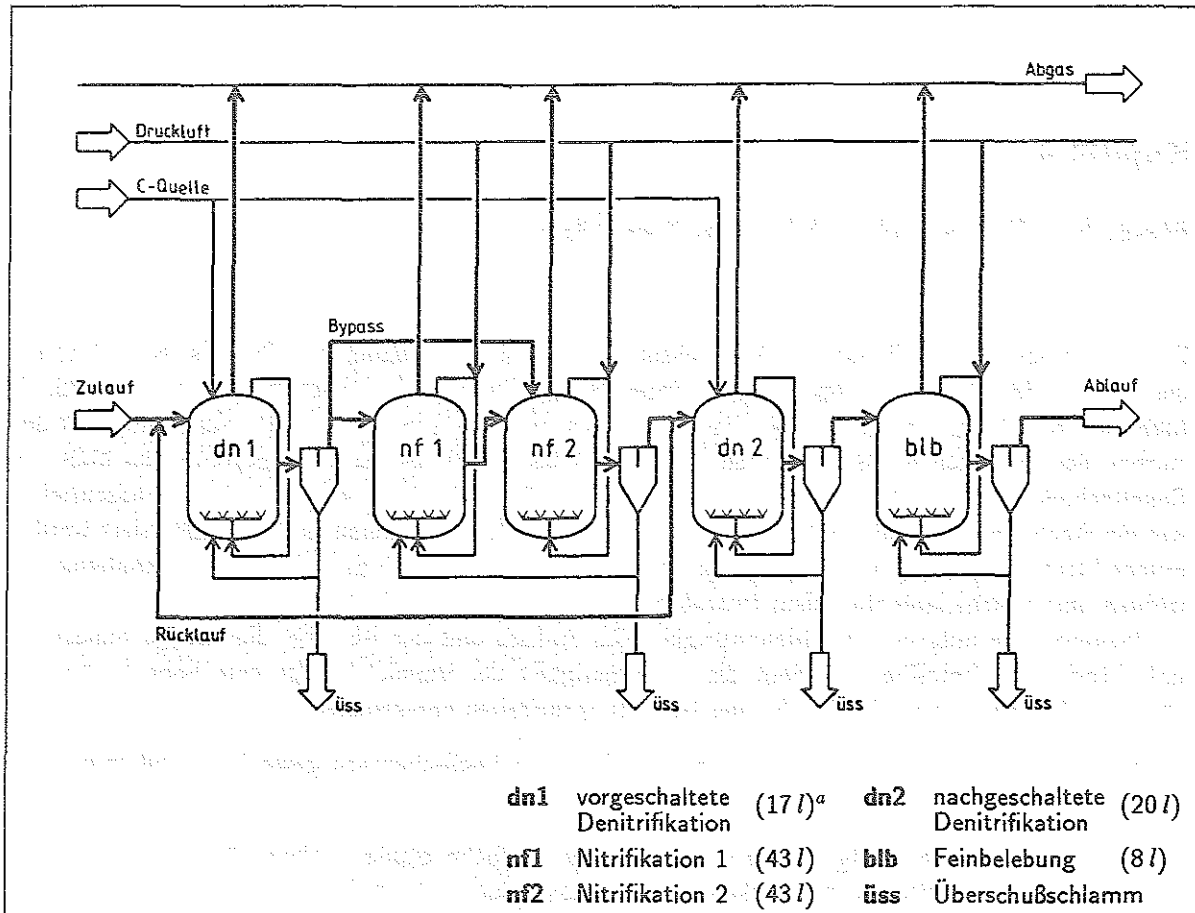
¹Da sich diese Beschreibung auch auf Teile der Regelkreise erstreckt, werden dabei die Ergebnisse des nachfolgenden Kap. 5 schon angedeutet.

²Das Vorhaben, mehrere Reaktoren mit demselben Analysengerät zu vermessen, führt zwei bedeutsame Konsequenzen mit sich: 1.) sinkt die Anzahl der Meßwerte eines Reaktors, so daß die Regelungen träge werden und 2.) muß der Meßbereich auf die höchste zu erwartende Konzentration angepaßt werden, so daß – als Kompromiß – relativ hohe Ungenauigkeiten im unteren Meßbereich hinzunehmen sind.

³Allein zur Förderung des Abwassers werden 16 Pumpen eingesetzt

⁴Das hochgestellte A weist auf eine weitere Beschreibung im Verzeichnis der verwendeten Geräte (Anhang E, S. 167ff) hin.

⁵Üblicherweise werden in der Biotechnologie für Versuche im 50 l-Maßstab nicht Blasensäulen, sondern Rührkesselreaktoren eingesetzt. Im vorliegenden Fall wird die Reaktorauswahl hauptsächlich durch die damit weiterhin erhaltene gute Vergleichbarkeit mit großtechnischen Anlagen begründet.



^aVolumina der begasten Flüssigkeit

Abbildung 4.1: Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage

um durch Rückführung eines gegenüber dem Klarlauf bakterienreicheren Abwasserstroms („Schlammabzug“) die mittlere Verweilzeit der Bakterien gegenüber der des Abwassers zu erhöhen.

Das aus diesen Einzelschritten zusammengefügte Verfahrensfliessbild (s. Abb. 4.1) ähnelt dem der bereits erwähnten großtechnischen Anlage (s. Abb. 2.1, S. 5): die zweistufige Nitrifikation ist von einer vorgeschalteten und einer nachgeschalteten Denitrifikationsstufe umrahmt. Abschließend wird das Abwasser in einem „Feinbelebungsstufe“ genannten Reaktor noch einmal belüftet, um durchbrechende Kohlenstoffverbindungen oder durchbrechendes Ammoniak zu oxidieren.

Verglichen mit der großtechnischen Anlage weist das Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage drei Modifikationen auf:

1. Mit dem Bypassvolumenstrom wird die Möglichkeit eröffnet, die Belastung der zweiten Nitrifikationsstufe zumindest teilweise von der der ersten zu entkoppeln.
2. Beide Nitrifikationsreaktoren werden mit einem gemeinsamen Schlammkreislauf betrieben.
3. Dagegen verfügen die nachgeschaltete Denitrifikationsstufe und die Feinbelebungsstufe über jeweils getrennte Schlammkreisläufe.

Förderung des Abwasserstroms durch die Anlage

Den Abwasserzulauf zur Versuchsanlage regelt eine Dosierstrecke entsprechend einem manuell vorgegebenen Sollwert⁶. Die Rechneinheit dieser Dosierstrecke, die Dosiersteuerung⁴, empfängt die Signale einer Waage, auf der das Vorlagengefäß (3 I) steht, und regelt so über ein Analogsignal die Dosierpumpe⁷, die Abwasser aus der Vorlage in den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor fördert. Unterschreitet das Gewicht der Vorlage einen vorgebbaren Minimalwert, schaltet die Rechneinheit eine Nachfüllpumpe so lange ein, bis der ebenfalls vorgebbare Maximalwert erreicht ist.

Rücklauf- und Bypassvolumenstrom werden jeweils über 3/2-Wege-Ventile⁴ gesteuert, die entsprechend von Hand vorgegebener Werte vom Prozeßrechner aus geschaltet werden. Das Prinzip sei am Beispiel des Rücklaufs erläutert: Bei Stellung „1“ des Ventils wird der aus dem Sedimenter der zweiten Nitrifikationsstufe abgepumpte Klarlauf vollständig in die nachgeschaltete Denitrifikation durchgelassen, Stellung „2“ zweigt ihn dagegen zur vorgeschalteten Denitrifikationsstufe ab. Die Schaltzeiten der beiden Stellungen werden so berechnet, daß sie dem gewünschten Volumenstromverhältnis α_r entsprechen und sich zu 20 min addieren.

Für die Förderung des Abwassers in den einzelnen Stufen wird ein einheitliches Schema angewendet (vgl. Abb. 4.2):

Der Flüssigkeitsspiegel in den Reaktoren betätigt einen Schwimmer-Füllstandsregler⁴, der über ein nachgeschaltetes Relais⁴ die Stromversorgung jeweils derjenigen Pumpen ein bzw. ausschaltet, durch die der Ablauf des Reaktors und der Klarlauf des folgenden Sedimenters strömt. Die Drehzahl n_{Ab} der Ablaufpumpe wird nahe an dem maximal für diese Pumpe möglichen Wert gewählt, die Drehzahl der Klarlaufpumpe n_{Kl} wird entsprechend dem gewünschten Volumenstromverhältnis α_S reduziert⁸:

$$n_{Kl} = n_{Ab} \cdot \frac{1}{1 + \alpha_S} \quad (4.1)$$

Im Sedimenter wird der Flüssigkeitsspiegel dadurch (von der Schalthysterese abgesehen) konstant gehalten, daß hier ein weiterer Füllstandsregler die Schlammabzugspumpe betätigt. Auf diese Weise wird die sich aus den unterschiedlichen Drehzahlen ergebende Volumenstromdifferenz von (Reaktor-) Ablauf und Klarlauf als Schlammabzug in den Reaktor zurückgeführt. Diese Schaltungen ermöglichen es, die Förderung des Abwasserstroms durch die gesamte Anlage allein über die Dosierstrecke zu kontrollieren⁹.

Um einem Mangel an Spurenelementen bzw. Phosphor vorzubeugen, wird dem Zulauf eine Spurenelemente- und eine Phosphatlösung zugegeben. Die auf den Abwasservolumenstrom bezogene Dosierung ist in Tab. E.1, S. 170 aufgeführt.

Betrieb der Sedimenter Mit der geringen Baugröße der Sedimenter gehen ungünstige Strömungsverhältnisse einher: Der im Vergleich zur Schlammabzugsgeschwindigkeit große Wandeinfluß (geringe Reynoldszahl) führt am Übergang vom Konus zum Hals (vgl. Abb. E.1, S. 170) zu einem Bakterienpfropfen, der dort hängenbleibt. Zusätzlich haftet ein Teil der Bakterien auf der schrägen Wand des Konus. Beides führt zu einer Ansammlung der Bakterien im Sedimenter, statt daß sie über den Schlammabzug in die Reaktoren zurückgepumpt werden. Dem wird durch eine periodische Durchmischung der gesamten Sedimenter mittels Druckluft sowie durch einen Rührfisch (ca. 150 Umdrehungen pro Minute) in der Erweiterung am unteren Ende des Halses erfolgreich entgegengewirkt.

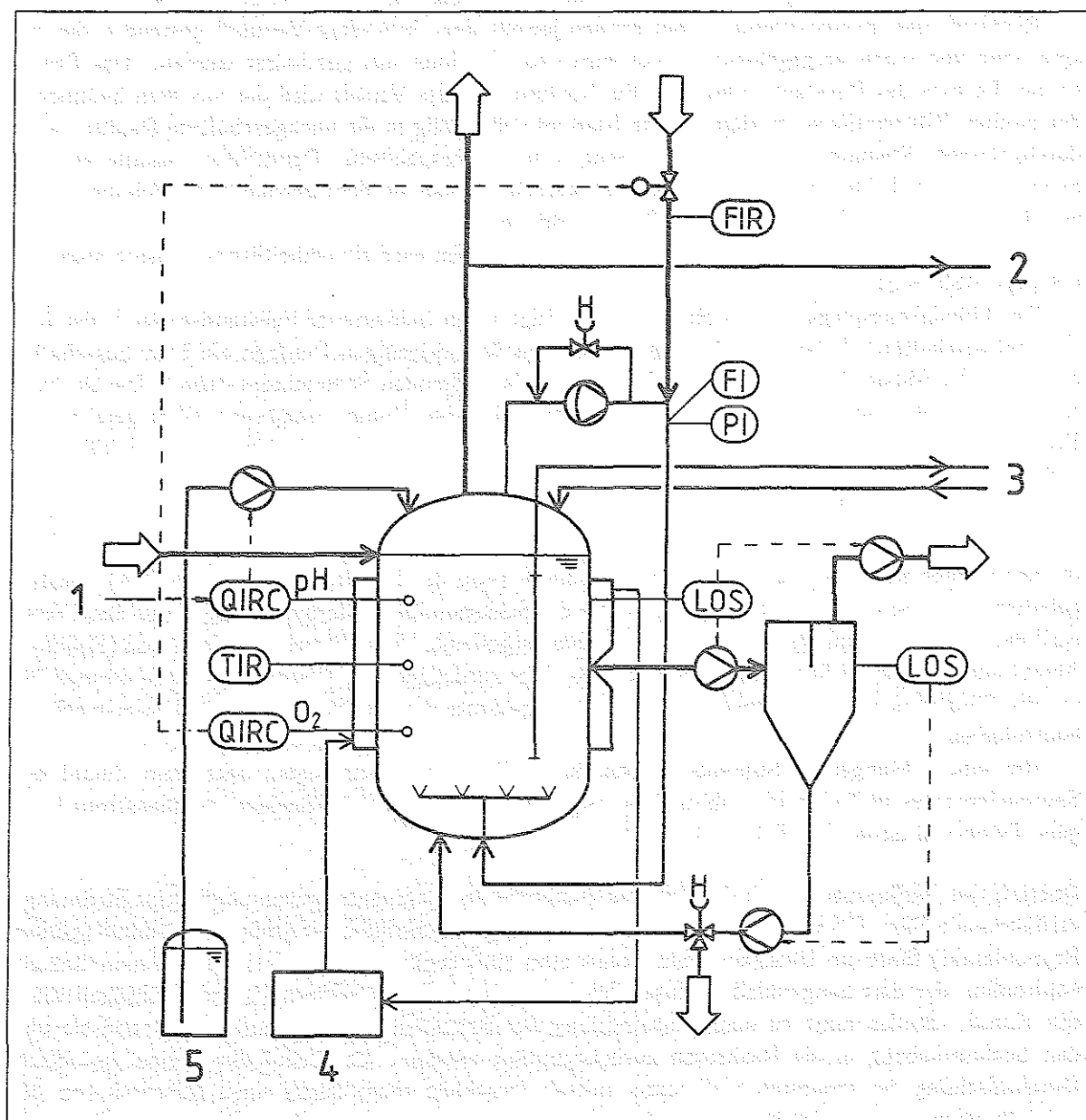
⁶Die Dosierstrecke kann auch von einem Prozeßrechner angesteuert werden, diese Möglichkeit wird aber im Rahmen dieser Arbeit nicht genutzt.

⁷Alle Flüssigkeitsströme werden durch Schlauchpumpen⁴ gefördert.

⁸Die bauartgleichen Pumpen sind mit Schläuchen gleichen Durchmessers bestückt.

⁹Wird z.B. der Zufluß über die Dosierstrecke gestoppt, so stehen *automatisch* alle Pumpen, nachdem alle Füllstände unterhalb des Ansprechpunktes der Füllstandsregler angelangt sind.

Regelung der Temperatur Die Temperatur in den Reaktoren wird auf 303 K geregelt und mittels Thermoelemente⁴ überwacht.



- 1 vom Prozeßrechner vorgegebener Soll-pH-Wert
- 2 Probestrom zur Gasanalytik (vgl. Abb. 4.6, S. 76)
- 3 Probestrom zu/von der Flüssiganalytik
- 4 Thermostat
- 5 Laugenvorlage (4n NaOH)

Abbildung 4.2: Schema einer Nitrifikationsstufe

4.1.1 Aufbau der Nitrifikationsstufen

In den Nitrifikationsreaktoren⁴ wird den Bakterien eine aerobe Umgebung bereitgestellt. Eine nach dem amperometrischen Prinzip (s. [47]) arbeitende Sauerstoffelektrode^{4,10} mißt dazu die Sauerstoffkonzentration. Das Meßsignal wird einem Prozeßregler⁴ zugeleitet, dem von Hand ein Sollwert vorgegeben wird. Das Stellsignal dieses Reglers wirkt auf eine Durchflußregleinheit⁴, über die Druckluft in den von einem Doppelkolbenmembrankompressor⁴ umgewälzten Gasstrom gespeist wird. Ein thermischer Massendurchflußsensor⁴ (s. [47]) mißt den Volumenstrom der Zuluft, der sich zwischen 0,15 und 0,9 Nm³/h bewegt. Der Volumenstrom des umgewälzten Gases bleibt dabei aufgrund der Druckverhältnisse im Bereich von 1,3...1,6 Nm³/h. Im Reaktor wird das Gas über eine Ringbelüftung¹¹ verteilt.

Eine pH-Einstabmeßkette⁴ (s. [47]) überwacht den pH-Wert. Die standardmäßig verwendeten pH-Wert-Meßverstärker und -regler⁴ können keinen über ein Analogsignal vom Prozeßrechner vorgegebenen Sollwert einlesen, so daß dazu ein eigener Prozeßregler⁴ eingesetzt wird. In diesem Regler werden Soll- und Istwert miteinander verglichen und zu einem Stellsignal verarbeitet, welches die Laugepumpe steuert¹².

4.1.2 Aufbau der Feinbelebungsstufe

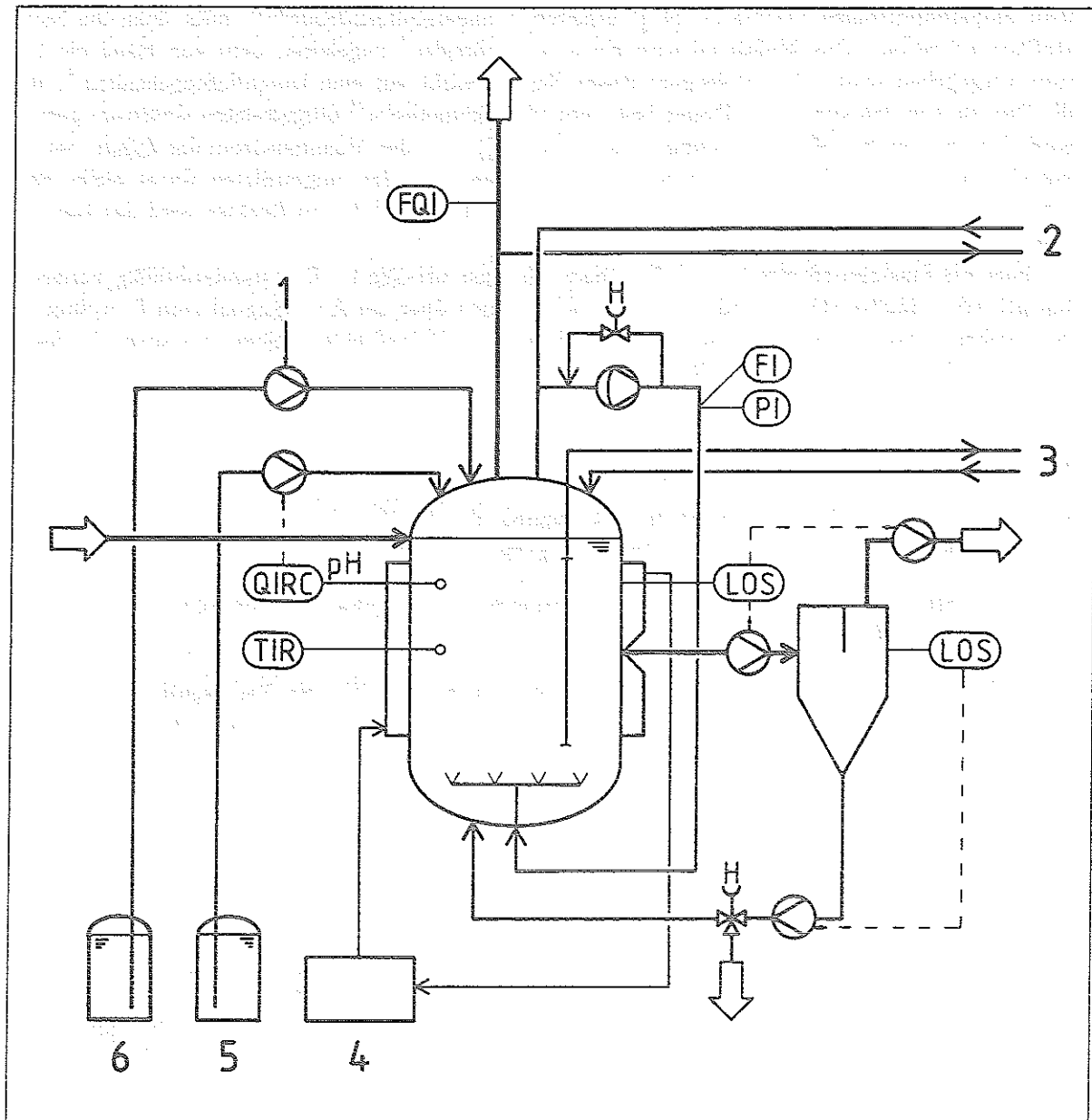
Die Ausstattung der Feinbelebungsstufe ist gegenüber der der Nitrifikationsstufen insofern reduziert, als in ihr *nur* der Füllstand und die Temperatur geregelt werden:

- Der pH-Wert wird zwar gemessen und gespeichert, nicht aber zur Dosierung von Säure oder Lauge genutzt.
- Die Sauerstoffkonzentration wird *nicht* gemessen, es wird über ein Nadelventil ein konstanter Volumenstrom Druckluft (0,15 Nm³/h) in den umgewälzten Gasstrom eingespeist.

¹⁰Der Aufbau der Sauerstoffelektrode ist mit demjenigen eines Bakteriums insofern vergleichbar, als der Reaktionsraum durch eine lipophile Membran vom Abwasser getrennt wird. Damit kann davon ausgegangen werden, daß mit der Sauerstoffelektrode der Zustand gemessen wird, den auch das Enzym wahrnimmt. Ob diese Größe treffender mit „Sauerstoffkonzentration des Abwassers“ oder „mit der Sauerstoffkonzentration des Abwassers im Gleichgewicht stehender Sauerstoffpartialdruck“ bezeichnet wird, hängt davon ab, ob die lipophilen Membrane sich eher wie Flüssigkeiten oder eher wie Gase gegenüber den Abwasserinhaltsstoffen verhalten. Diese Fragestellung kann aber im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Da hier der Einfluß von Wasserinhaltsstoffen auf die Löslichkeit von Sauerstoff nicht berücksichtigt wird, wird in beiden Fällen das gleiche Ergebnis erzielt. Um die Rechnungen nicht unnötig kompliziert zu gestalten wird die gemessene Größe – wie sonst auch üblich – Sauerstoffkonzentration genannt.

¹¹Ringdurchmesser 0,2 m, Bohrungsdurchmesser 1 mm, 40 Bohrungen

¹²Die Laugepumpe wird deswegen nicht direkt vom Prozeßrechner angesteuert, weil der pH-Wert eines jeden Reaktors dort nur im Viertelstundentakt eingelesen wird (s. Kap. 4.2.2). Dieser große Zeitabstand kann keine schnell reagierende pH-Wert-Regelung gewährleisten.



- 1 vom Prozeßrechner geregelte Methanolfpumpe^a
- 2 Probestrom zu/von der Gasanalytik (vgl. Abb. 4.6, S. 76)
- 3 Probestrom zu/von der Flüssiganalytik
- 4 Thermostat
- 5 Säurevorlage (4n HCl)
- 6 Methanolvorlage^a (780 mol/m^3)

^azeitweise wird alternativ Natriumacetat (520 mol/m^3) verwendet.

Abbildung 4.3: Schema einer Denitrifikationsstufe

4.1.3 Aufbau der Denitrifikationsstufen

Wenn im zugeführten Abwasserstrom nicht genügend Kohlenwasserstoffverbindungen vorhanden sind, um die beabsichtigte Denitrifikationsrate zu gewährleisten, müssen zusätzlich welche zugegeben werden („Kohlenstoffquelle“). Dazu werden die Methanolpumpen – sowohl der nachgeschalteten wie auch der vorgeschalteten Denitrifikation – über ein Analogsignal direkt von der Prozeßrechner/Dateninterface-Einheit geregelt. In den Denitrifikationsreaktoren⁴ wird der Soll-pH-Wert von Hand eingestellt, so daß der schaltende Ausgang der pH-Wert-Meßverstärker und -regler zur Betätigung der Säurepumpe genutzt werden kann.

Die Gasproduktion liegt mit $0,1 \dots 1,5 \text{ l/h}$ so niedrig und zudem ist der Gasvolumenstrom durch den aufgrund der Schalthysterese der Füllstandsregler sich stets ändernden Gasraum oberhalb der Flüssigkeit so stark verrauscht, daß der Einsatz von thermischen Massendurchflußmessgeräten nicht sinnvoll ist: hier werden Gasuhren⁴ verwendet, die täglich abgelesen werden. Das mit $0,9 \dots 1,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ umgewälzte Gas wird über eine im Reaktorboden eingebaute Brause verteilt.

4.2 Meß- und Regeltechnik

Die bisher aufgeführten (Standard-) Meßfühler erlauben keine Aussage über die Stoffe, denen der Prozeß gewidmet ist: die Stickstoffverbindungen. Diese zentrale Aufgabe übernimmt der Prozeßmonitor⁴, der in Kap. 4.2.1 zusammen mit den Gasanalysatoren beschrieben wird, die Aufschluß über Nebenreaktionen der Bakterien bieten (s. Kap. 5.2.3, S. 118f). Im anschließenden Kap. 4.2.2 wird die Struktur des Meß- und Regelsystems zusammengefaßt und die Rolle des Prozeßrechners erläutert.

4.2.1 Analysengeräte

Analyse der Stickstoffverbindungen in der Flüssigphase

Die Konzentrationen an Ammonium und Ammoniak, $c_{\text{NH}_4^+}$, sowie an Nitrat und Nitrit, $c_{\text{NO}_3^-}$, werden naßchemisch in einem kontinuierlich arbeitenden Prozeßmonitor analysiert, der reihum alle Reaktoren bedient. Dabei wird Ammonium in saurer Umgebung zum blau-grünen Farbstoff Indophenolblau¹³ und Nitrit – Nitrat wird zuvor mittels Hydrazinsulfat zu Nitrit reduziert – zum roten Azofarbstoff¹⁴ umgesetzt. Die Konzentrationen werden in einer Durchflußküvette aufgrund der Extinktion von Licht der Wellenlänge 660 nm bzw. 540 nm ermittelt.

Bereitstellung der Probe Die Probe wird bereits im Reaktor filtriert („in-situ“-Filtration). Dazu wird als Filtrationsmembran ein poröser Polypropylenschlauch^{4,15} in die Flüssigkeit gehängt. Ein Ende wird dabei durch ein kurzes Glasröhrchen gezogen (Ballast), umgeknickt und mit einem Kabelbinder verschlossen, das andere wird etwa $0,1 \text{ m}$ auf einen Teflonschlauch mit 1 mm Außendurchmesser geschoben und dort mit einem Kabelbinder fixiert. Diese in-situ-Filtration erspart es, mit zusätzlichen fünf Pumpen die Probeströme aus den Reaktoren durch externe Filtrationsmoduln zu fördern. Alle Probeströme werden durch die Mehrkanalpumpe der Meßstellen-Regereinheit des Prozeßmonitors kontinuierlich gefördert. Vom Prozeßmonitor aus gesteuerte 3/2-Wege-Ventile dieser Einheit schalten den zu analysierenden Probestrom auf den Probeneingang des Analysengerätes, die nicht benötigten werden wiederum durch Teflonschläuche in die jeweiligen Reaktoren zurückgegeben.

¹³Anfärbung nach DIN 38406-E5: „Ammonium-Ionen reagieren bei einem pH-Wert von etwa 12,6 mit Hypochlorit-Ionen und Salicylat-Ionen in Gegenwart von Natriumpentacyanosylferrat(2-)(Nitroprussidnatrium) als Katalysator zu einem blauen Farbstoff. Die Hypochlorit-Ionen entstehen im alkalischen Medium durch Hydrolyse der Ionen der Dichlorisocyanursäure.“

¹⁴Anfärbung nach DIN 38405-D10: „Nitrit-Ionen diazotieren in saurer Lösung (pH-Wert $\approx 1,9$) Sulfanilamid, das anschließend durch Kupplung mit N-(1-Naphthyl)ethyldiamin einen roten Farbstoff bildet.“

¹⁵etwa $0,5 \text{ lang}$, Innendurchmesser 1 mm

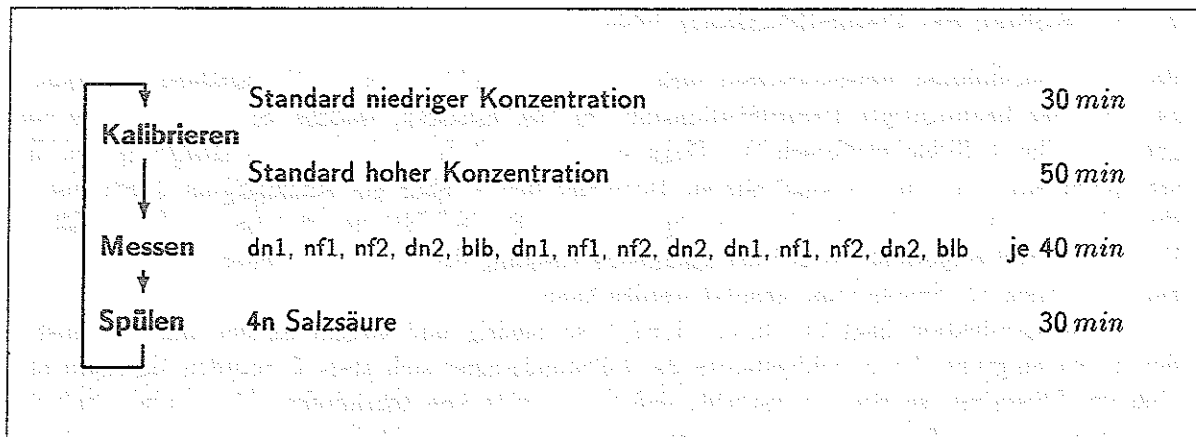


Abbildung 4.4: Zyklus des Prozeßmonitors

Die Steuereinheit des Prozeßmonitors erlaubt dem Benutzer, die Probenabfolge und -zeiten sowie die Kalibrierzeiten frei zu programmieren. Abb. 4.4 zeigt die für die vorliegenden Versuche gewählte Konfiguration.

Trotz der Segmentierung der Analysenströme durch Luftblasen entsteht nach dem Umschalten der Ventile von einem Probestrom auf den nächsten eine Übergangszone, in der beide Proben vermischt sind. Um diese Übergangszone sicher von den unvermischten Zonen zu trennen, verfügt der Prozeßmonitor über eine *Probenerkennungsfunktion* (vgl. Abb. 4.5). Mit dieser Funktion ist eine Relaischaltung gekoppelt, in der jedem Probestrom eines Reaktors pro Modul je ein Relais zugeordnet ist, das *genau* dann geschlossen ist, wenn unvermischte Probe durch die Küvette strömt. Diesen Zeitraum (T_{mess} bzw. dicker Balken (■) in Abb. 4.5) ermittelt der Prozeßmonitor anhand von zwei Zeiten:

1. Die Totzeit T_{tot} ist die Zeit, die zwischen dem Umschalten der Ventilsteuerung und der ersten darauf zurückzuführenden Änderung des Photometersignals verstreicht. Sie wird mit jeder Kalibrierung beim Umschalten vom Standard niedriger auf den hohen Konzentration neu bestimmt und liegt für das Ammoniummodul bei 13...16 min sowie für das Nitrat/Nitritmodul bei 16...20 min.
2. Als Übergangszeit $T_{\text{Übergang}}$ wählt das Gerät die Hälfte der Zeit, die vom Benutzer für den Standard hoher Konzentration festgelegt wird; bei den hier vorliegenden Versuchen gilt $T_{\text{Übergang}} \leq 25 \text{ min}$. Aus Gründen, die im Rahmen der Prozeßdatenverarbeitung (Kap. 4.2.2) erläutert werden, muß mindestens 15 min lang unvermischte Probe durch die Küvetten strömen ($T_{mess} \geq 15 \text{ min}$), so daß aufgrund der vorangegangenen Überlegungen an Prozeßmonitor eine Probezeit von $T_{Probe} = T_{\text{Übergang}} + T_{Mess} = 40 \text{ min}$ eingestellt wird.

Wie kann nun das Prozeßdatenverarbeitungssystem die Meßsignale den einzelnen Proben zuordnen? Die *Probenerkennungsfunktion* ermöglicht es, die Meßsignalausgänge des Prozeßmonitors je einem Modul und einem Probestrom zuzuordnen, also z.B. dem Ammonium in der vorgeschalteten Denitrifikation, und diesen Ausgang *genau* dann mit dem direkten Signal des Photometers zu belegen, wenn der entsprechende Probestrom unvermischt die Küvette durchströmt, ansonsten aber mit dem letzten Meßwert („haltendes Meßsignal“).

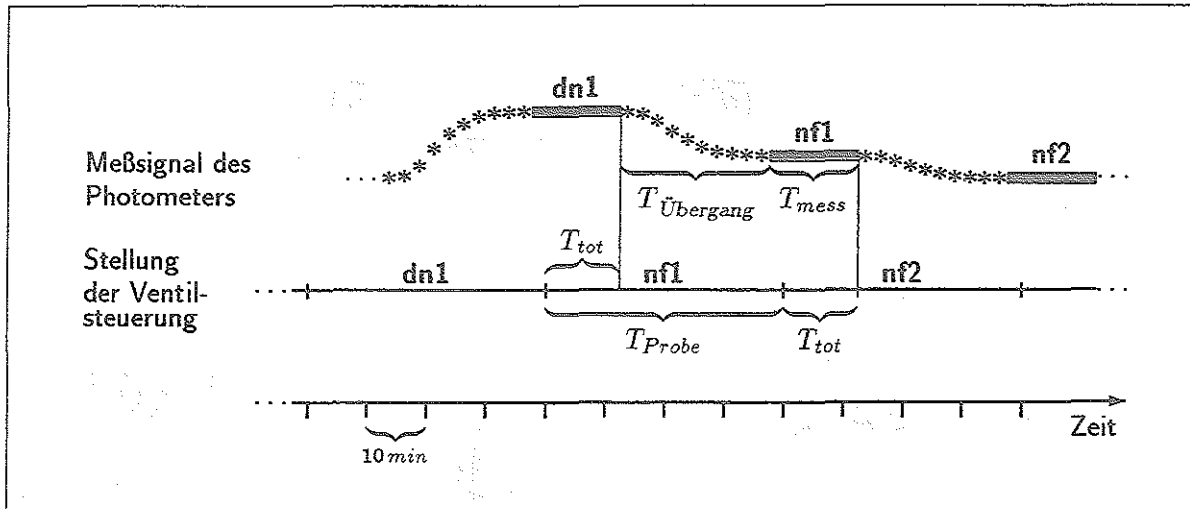


Abbildung 4.5: Probenerkennung im Prozeßmonitor

Das Gerät verfügt nur über acht Meßsignalausgänge: zwei zu wenig, um die Meßwerte für fünf Probeströme mit je zwei Komponenten zu übertragen. So werden die Ammoniumkonzentrationen mit den haltenden Meßsignalen an das Prozeßdatenverarbeitungssystem geleitet. Um die Nitrit/Nitratwerte zu lesen, werden (über den sechsten Meßsignalausgang) das unmittelbare Signal des Photometers und die Relaisausgänge¹⁶ des Nitrat/Nitritmoduls weitergegeben, so daß hier die Abfrage, ob unvermischte Probe im Photometer vorliegt und von welchem Reaktor sie stammt, vom Prozeßdatenverarbeitungssystem selbst vorgenommen werden kann.

Diese Schaltungen erübrigen eine Synchronisation der im Prozeßmonitor und im Prozeßdatenverarbeitungssystem ablaufenden Zyklen und erlauben es, z.B. den Zyklus des Prozeßmonitors für Wartungsarbeiten zu unterbrechen, ohne daß Werte im Prozeßverarbeitungssystem falsch zugeordnet werden.

Analyse der Stickstoffverbindungen in der Gasphase

Auch bei der Bestimmung der Lachgas (N_2O)- und Ammoniakkonzentration müssen sich mehrere Reaktoren¹⁷ die Analysengeräte teilen (vgl. Abb. 4.6). Die damit nötige Ventilsteuerung übernimmt der Prozeßrechner: reihum schaltet er die Gasphasen der Reaktoren für je 15 min über einen Elektrogaskühler⁴ auf die Infrarot-Gasanalysatoren^{4,18}. Die Tot- und Übergangszeit nach dem Umschalten wird dadurch ausgeklammert, daß der Meßwert aus dem Mittel der Meßwerte der letzten drei Minuten des jeweiligen Viertelstundentaktes gebildet wird.

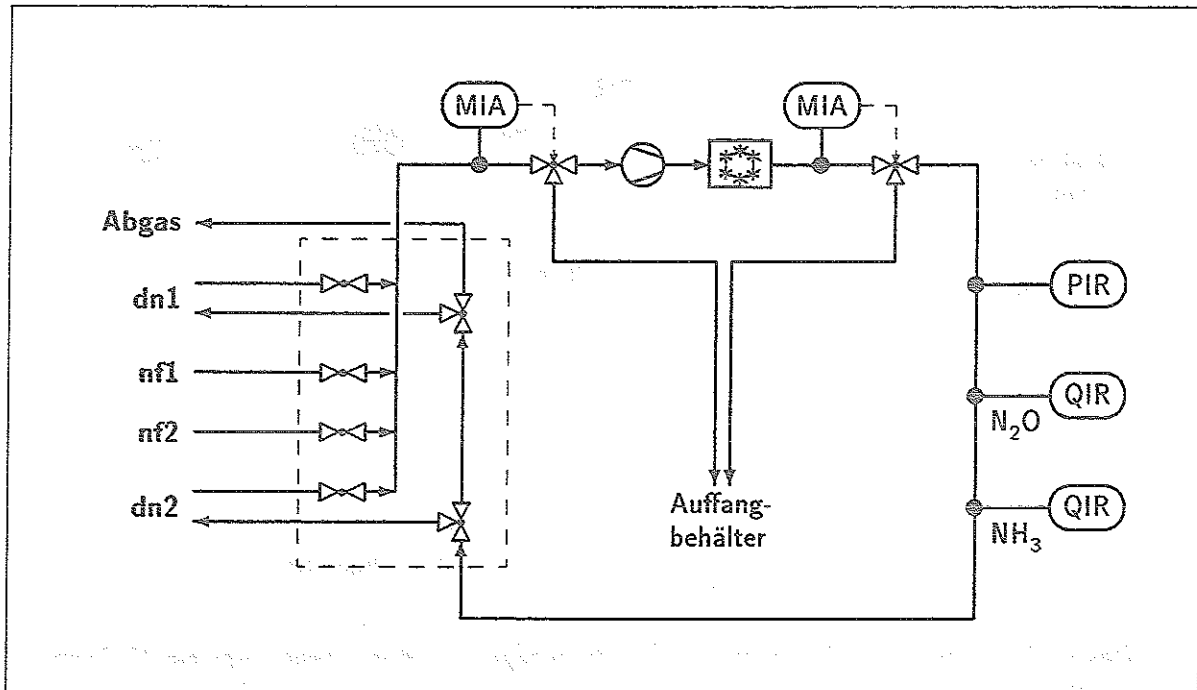
Zur Gasanalyse wird ein Gasvolumenstrom von 30 ... 60 l/h benötigt. Dieser kann zwar aus dem Abgasstrom der Nitrifikationsreaktoren abgezogen werden, da aber in den Denitrifikationsreaktoren höchstens etwa 1,5 l Gas pro Stunde entstehen, wird hier der Gasprobestrom in die jeweilige Stufe zurückgeführt¹⁹.

¹⁶Die Relaisausgänge sind zusätzlich zu den Meßsignalausgängen installiert.

¹⁷Die Gasphase der Feinbelebungsstufe wird nicht analysiert.

¹⁸Eine Kalibrierung wird manuell etwa alle zwei Monate durchgeführt.

¹⁹Damit die Meßgasfördereinheit nicht gegen den vom Kompressor aufgebauten Druck arbeiten muß, wird der Probestrom vor der Gasuhr entnommen und auf der Ansaugseite des Kompressors wieder eingespeist (vgl. Abb. 4.3, S. 72).



Die Ventile im gestrichelten Rahmen werden vom Prozeßrechner aus geschaltet.

Abbildung 4.6: Verschaltung der Probestrome für die Gasanalyse

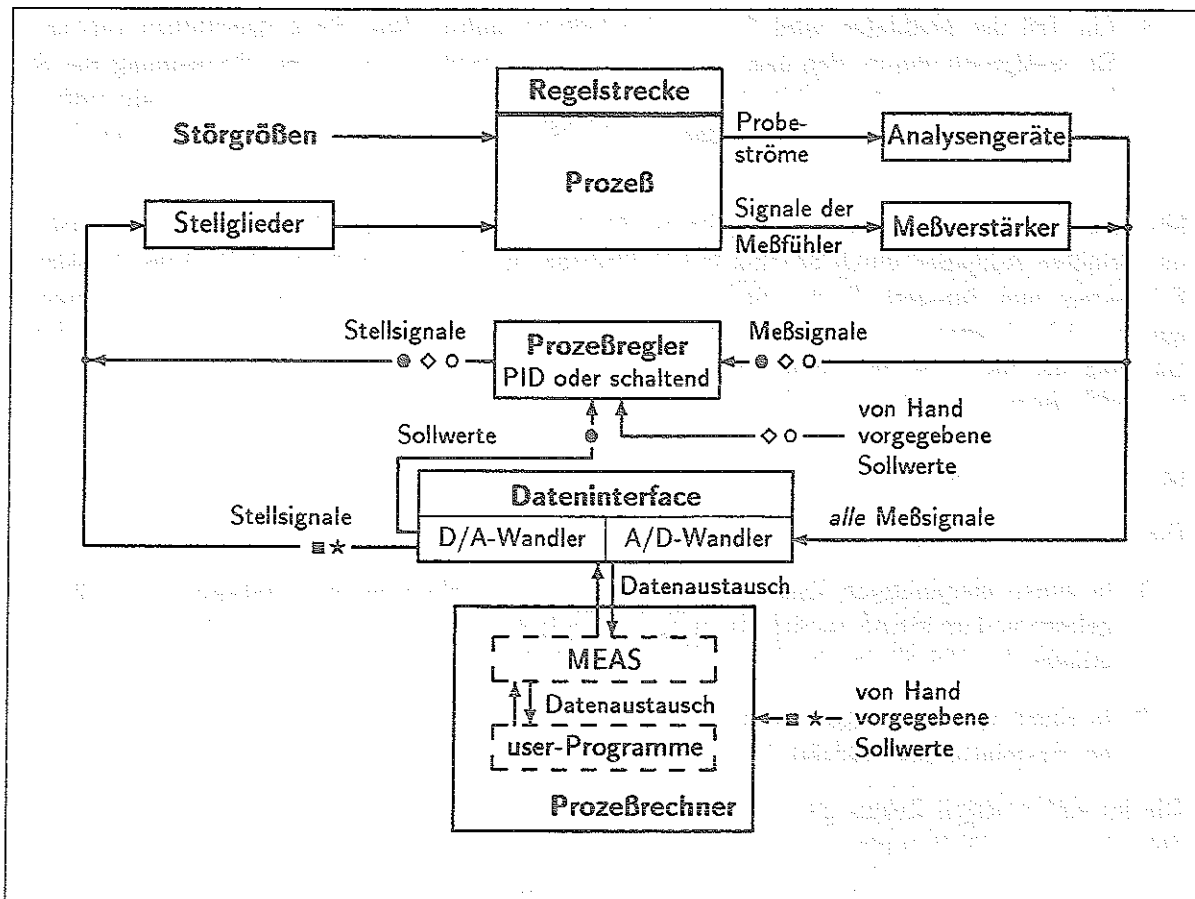
Der Druckaufnehmer^A (PIR) trägt dem Umstand Rechnung, daß das Meßsignal der Gasanalysatoren vom Druck in der Meßküvette abhängig ist [70] und die Meßwerte entsprechend korrigiert werden müssen:

$$y = \check{y} \frac{\pi_E}{\pi} \quad (4.2)$$

mit:

- y Molenbruch in der Gasphase
- $\check{y}$ Meßwert ohne Druckkorrektur
- π_E Gesamtdruck in der Meßküvette bei Eichung des Gasanalysators
- π Gesamtdruck in der Meßküvette bei der Messung

Um die Gasanalytik vor Flüssigkeit zu schützen – etwa bei Versagen der Füllstandsregelung in einem Reaktor – ist vor der Meßgasfördereinheit^A sowie hinter dem Elektrogaskühler je ein Kondensatwächter^A (MIA) angebracht, der – wenn er anspricht – über Relaischaltungen und 3/2-Wege-Ventile die Gasleitung zur Analytik sperrt.



- pH-Wert der Nitrifikationsreaktoren
- ◇ Sauerstoffkonzentration der Nitrifikationsreaktoren
- pH-Wert der Denitrifikationsreaktoren (Meßverstärker und Regler sind hier in einer Baueinheit untergebracht.)
- Kohlenstoffquelle der Denitrifikationsreaktoren
- ★ Rücklauf- und Bypassvolumenstrom

Abbildung 4.7: Struktur des Meß- und Regelsystems

4.2.2 Prozeßdatenverarbeitung

Die zentrale Rolle des Prozeßrechners für die Prozeßkontrolle wird dann deutlich, wenn die bisher (nur) in kleineren Zusammenhängen beschriebenen Meß- und Regeleinheiten zusammengefügt werden (s. Abb. 4.7). Die in diesem Rahmen dem Prozeßrechner übertragene Verarbeitung *aller* Prozeßdaten untergliedert sich in vier Schritte:

1. Die Meßdaten werden zum Zweck der Dokumentation eingelesen, geordnet und gespeichert („Meßdatenerfassung“, S. 78f).
2. Die Meßdaten werden zu aussagekräftigen Größen verrechnet, um den Betreiber effektiv zu informieren („Meßdatenverarbeitung“, S. 79f).
3. Verrauschte Meßdaten werden geglättet („Glättung der Meßdaten“, S. 81ff). Wegen der Eigenheiten eines Abwasserreinigungsprozesses wird dazu ein Tiefpaßfilter eingesetzt. Anhand des Frequenzganges des Filters werden die bei diesem Eingriff zu berücksichtigenden Zusammenhänge aufgezeigt.

4. Ein Teil der Meßdaten wird für die Bearbeitung *aufwendiger* Regelalgorithmen verwendet. Diese Algorithmen werden deswegen „aufwendig“ genannt, weil sie zur Berechnung des Soll- bzw. Stellwertes mehrere Eingangsgrößen benötigen und somit nicht mehr mit einem einfachen Prozeßregler bewältigt werden können. Die Regelalgorithmen werden im folgenden Kap. 5 erarbeitet.

Mit Ausnahme des Sortierens der Temperaturwerte werden alle unter *Meßdatenerfassung* zusammengefaßten Aufgaben durch den frei programmierbaren Teil („Formelinterpreter“) des Meßdaten-Erfassungs- und -Auswerte-System (MEAS)⁴ bearbeitet. Die Kapazität dieses Formelinterpreters ist aber auf 100 Programmzeilen beschränkt, so daß die Verarbeitungsschritte *Meßdatenaufarbeitung*, *Glättung der Meßdaten* und *Berechnung der Regelalgorithmen* mit Hilfe eines parallel zum MEAS laufenden *Benutzerprogramms*²⁰ bestritten werden.

Meßdatenerfassung

Die Meßdatenerfassung ist zwei Zyklen unterworfen:

1. In einem einminütigen Zyklus werden die an den Analogeingängen anliegenden Meßsignale gelesen und im MEAS zunächst vorübergehend gespeichert. Diese vorübergehende Speicherung erlaubt den Zugriff auf die jeweils letzten 20 Meßwerte.
2. In einem viertelstündigen Zyklus werden die zu dokumentierenden Werte dauerhaft (d.h. auf der Festplatte des Prozeßrechners) gespeichert.

Die im einminütigen Zyklus gelesenen Werte sind aus einem der folgenden Gründe nicht mit den dokumentierten Werten identisch:

- Über den A/D-Wandler können nur 16 Analogeingänge gelesen werden. Dieser Engpaß wird durch einen vom Prozeßrechner aus getakteten *Meßstellenumschalter*⁴ behoben. An diesen Umschalter sind
 - die 5 pH-Meßsignale,
 - die 5 *haltenden* Meßsignale des Ammoniummoduls des Prozeßmonitors,
 - die 5 mit der *Probenerkennungsfunktion* gekoppelten Relaisschaltungen des Nitrit/Nitratmoduls,
 - die 2 O₂-Meßsignale der Nitrifikationsreaktoren und
 - die 2 Meßsignale der thermischen Massendurchflusssensoren für den Volumestrom der Zuluft in die Nitrifikationsreaktoren

angeschlossen (vgl. Tab. 4.1).

Jeweils alle artgleichen Meßwerte, d.h. jede Spalte in Tab. 4.1, belegen zeitlich versetzt für je 3 min einen Analogeingang des A/D-Wandlers. Da das MEAS den Takt vorgibt, kann es im Prozeßrechner die Werte ihrem jeweiligen Herkunftsort zuordnen, indem es die Werte entsprechend benannten Variablen zuweist.

Damit ist auch der Grund ersichtlich, weshalb die Relais der *Probenerkennungsfunktion* des Prozeßmonitors mindestens 15 min lang geschlossen sein müssen: nur so ist gewährleistet, daß ein neues Meßsignal nicht durch die Maschen des viertelstündigen Zyklus schlüpft.

²⁰Dabei handelt es sich um eine user-Programm-Schale⁴ die auf die Daten des MEAS zugreifen kann. Diese Schale wird entsprechend den vorgesehenen Aufgaben mit in TurboPascal 5.0 formulierten Programmabläufen gefüllt.

Herkunft (Reaktor)	Signale					Zeit- intervall
	pH	$c_{\text{NH}_x^{(+)}}$	$c_{\text{NO}_x^-}$	c_{O_2}	$\dot{V}_G$	
dn1	×	×	×			1. ... 3. min
nf1	×	×	×	×	×	4. ... 6. min
nf2	×	×	×	×	×	7. ... 9. min
dn2	×	×	×			10. ... 12. min
blb	×	×	×			13. ... 15. min

× belegt

Tabelle 4.1: Belegung des Meßstellenumschalters

- Ebenso von mehreren Reaktoren stammen die Meßsignale des Nitrat/Nitritmoduls, der Gasanalytik und der Temperatur, die jeweils direkt vom Meßgerät kommend den A/D-Wandler erreichen. Sie werden über unterschiedliche Verfahren ihrer Herkunft zugeordnet:
 - Bei den Nitrat/Nitrit-Werten wird die schon oben besprochene Relaischaltung der *Probenerkennungsfunktion* genutzt: Ist ein Relais geschlossen, so wird das Nitrit/Nitrat-Meßsignal gelesen und dem entsprechenden Reaktor zugeordnet. Gleichzeitig wird so das *haltende* Ammoniummeßsignal für diesen Reaktor als *neuer* Meßwert erkannt.
 - Die Werte der Gasanalytik können über einen Vergleich mit der Ventilschaltung zugeordnet werden.
 - Der Meßstellenumschalter der Temperaturmessung wird intern getaktet. Hier wird die Zahl der Meßstellen auf 6 eingestellt. Die *fiktive* sechste Meßstelle liefert dann einen Meßwert nahe 273 K. Diese Meßstelle wird im Prozeßdatenverarbeitungssystem gesucht und von dort aus entsprechend der bekannten Reihenfolge der Temperaturmessungen die anderen Meßstellen den Reaktoren zugeordnet.

Der viertelstündige Speicherzyklus ist im MEAS starr vorgegeben. Daher werden bei den Werten der Flüssigkeitsphasenkonzentration sowie der Gasphasenkonzentration, bei denen nicht jede Viertelstunde ein neuer Messwert eintrifft, die letzten Meßwerte fortgeschrieben („haltende Speicherung“). Daraus folgt ein stufenförmiger Verlauf der dauerhaft gespeicherten Konzentrationen.

Meßdatenverarbeitung

Das für die Meßdatenaufbereitung und für die aufwendigen Regelalgorithmen geschriebene Benutzerprogramm wird jeweils mit Beginn der zweiten Minute eines Viertelstundentaktes aufgerufen. Es errechnet:

- die Reaktionsgeschwindigkeiten $r_{\text{NO}_x^-}$ (in allen Reaktoren) und $r_{\text{NH}_x^{(+)}}$ (in den Nitrifikationsreaktoren) anhand instationärer Stoffbilanzen (vgl. Kap. 3.2). Eingangsgrößen sind hier die gemessenen NO_x^- - bzw. $\text{NH}_x^{(+)}$ -Konzentrationen, der der Versuchsanlage zugeführte Abwasserstrom und die eingestellten Volumenstromverhältnisse.
- die Ammoniakkonzentrationen – das sind die *Substratkonzentrationen* – in den Nitrifikationsreaktoren anhand der Säure-Base-Reaktionen (vgl. Kap. 3.1.2). In diese Rechnung gehen die $\text{NH}_x^{(+)}$ -Konzentrationen, die pH-Werte und die Temperaturen ein.

Schon bei diesen einfachen Berechnungen treten Schwierigkeiten auf:

1. Die Werte der Flüssigphasenkonzentration werden dann gespeichert, wenn sie *eintreffen*. Dieser Zeitpunkt liegt etwa 45 *min* *hinter* dem Zeitpunkt der Probenahme. Für eine korrekte Berechnung der Ammoniakkonzentration bedeutet dies, daß eine gerade neu eingetroffene $\text{NH}_x^{(+)}$ -Konzentration mit dem vor drei Zyklen abgespeicherten pH-Wert verrechnet werden muß.
2. Der auf den starren Speichertakt zurückzuführende stufenförmige Verlauf der Werte erschwert eine instationäre Betrachtung. Hier sind insbesondere die Werte der Flüssigphasenkonzentrationen betroffen, die in wesentlich größeren, *unregelmäßigen* Abständen eintreffen.
3. Die Stoffbilanzen benötigen Konzentrationen in mehreren Reaktoren, die *gleichzeitig* vorliegen.

Weiterhin erfahren die geglätteten Meßdaten, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, eine zeitliche Verzögerung um mehrere Stunden, die bei der Verrechnung mit nicht geglätteten Daten berücksichtigt werden muß. Daher sind im Benutzerprogramm Funktionen vorgesehen, die zwar in den Bereich der Meßwerterfassung fallen, vom MEAS aber nicht geleistet werden können:

1. Das Benutzerprogramm legt ein Datenfeld an, in dem alle Meßdaten der letzten 24 Stunden²¹ zusammen mit der Angabe abgelegt werden, zu welcher Zeit sie im jeweiligen Reaktor vorlagen. Diese Maßnahme, die Meßdaten mit einer möglichst genauen Angabe über ihre *zeitliche* Herkunft zu versehen, wird im folgenden „Zeitzuordnung“ genannt. Für die Konzentrationen der Flüssigphase bedeutet dies, daß sie *nur* dann in das Datenfeld eingetragen werden, wenn ein *neuer* Meßwert vorliegt, und daß die korrespondierende Zeitangabe um 45 *min* gegenüber der laufenden Prozeßzeit zurückversetzt wird.
2. Dieses Datenfeld dient als Basis, um für jeden Zeitpunkt²² (der letzten 24 Stunden) eine zeitlich korrekte Zustandsbeschreibung der Anlage zu erhalten. Sind für diesen Zeitpunkt keine Konzentrationen der Flüssig- oder Gasphase eingetragen, so wird zwischen zeitlich benachbarten Meßwerten *interpoliert*. Ist noch kein gegenüber diesem Zeitpunkt jüngerer Meßwert vorhanden, so wird der letzte Meßwert verwendet: eine *Extrapolation* findet nicht statt. Analog zu diesem Vorgehen wird der zeitliche Gradient ermittelt.

²¹ Ältere Daten verfallen.

²² Zeitpunkt bedeutet hier ein Zeitintervall von 15 *min*; eine genauere zeitliche Auflösung kann das Prozeßdatenverarbeitungssystem aufgrund des Speichertaktes nicht leisten.

Glättung der Meßdaten

Die Meßungenauigkeiten bei den Flüssigphasenkonzentrationen wirken sich aufgrund der hohen Verweilzeiten ungünstig aus: die Reaktionsgeschwindigkeiten werden stark verrauscht. Dieses Rauschen ist für einige Regelungsanwendungen unerwünscht.

Die Suche nach Abhilfe wird begleitet von der Frage, welche einem Filter zugrundeliegende Modelle mit den Eigenheiten eines Abwasserreinigungsprozesses vereinbar sind. Bei der Abwasserreinigung muß z.B. mit dem unerwarteten Auftreten eines hemmenden Stoffes gerechnet werden (vgl. Abb. 5.7, S. 103). Mit solchen *zufälligen* Ereignissen zu rechnen heißt, das für die Glättung der Meßdaten gewählte Modell auf die einfachsten (physikalischen) Gesetze zurückzuschrauben:

Die auf die mittlere hydraulische Verweilzeit des Abwassers zurückzuführende *Trägheit* der Reaktorvolumina erlaubt – bei sinnvoll begrenzter Reaktionsgeschwindigkeit – keine beliebig hohe *Frequenz* bei der Änderung der Konzentrationen.

Dieser Sachverhalt sei mathematisch anhand eines einfachen, ideal durchmischten Rührkesselreaktors ohne Stoffübergang, mit konstantem zu- sowie abfließendem Volumenstrom und mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit²³ aufgezeigt. Wird der Reaktorzufluß mit einer um den Wert c_0 harmonisch schwingenden Konzentration der Frequenz ν_S und Amplitude a_S (Index „S“ für Störung) beaufschlagt, so gilt:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{\dot{V}_L}{V}(c_0 + a_S \sin(\omega_S t) - c) + r \quad (4.3)$$

mit:

$$\omega_S \quad \text{Kreisfrequenz } (\omega_S = 2\pi\nu_S)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung (vgl. [46]):

$$c = a_S \underbrace{\frac{1}{\tau\omega_S + \frac{1}{\tau\omega_S}} \left(\frac{1}{\tau\omega_S} \sin(\omega_S t) + \cos(\omega_S t) \right)}_{\text{harmonisch schwingender Teil } c_\omega} + k_1 e^{-\frac{t}{\tau}} + c_0 - r \tau \quad (4.4)$$

mit:

$$\tau \quad \text{mittlere Verweilzeit des Abwassers } (\tau = V/\dot{V}_L)$$

$$k_1 \quad \text{Integrationskonstante in mol/m}^3$$

beinhaltet einen harmonisch schwingenden Teil c_ω . Das Verhältnis von dessen Amplitude $a_{c\omega}$:

$$a_{c\omega} = a_S \frac{1}{\tau\omega_S + \frac{1}{\tau\omega_S}} \left| \frac{1}{\tau\omega_S} \sin\left(\arctan\left(-\frac{1}{\tau\omega_S}\right)\right) - \cos\left(\arctan\left(-\frac{1}{\tau\omega_S}\right)\right) \right| \quad (4.5)$$

zu derjenigen des Reaktorzuflusses ist der Amplitudengang $A_{RK}(\sin(\omega t))$ eines idealen Rührkesselreaktors. In Abb. 4.8, S. 83 wird er über der mit der mittleren hydraulischen Verweilzeit im Reaktor normierten (dimensionslosen) Frequenz $\nu_S \cdot \tau$ aufgetragen. Sein Verlauf zeigt, daß zwar die Amplituden von Störungen mit tiefen normierten Frequenzen ($\nu_S \cdot \tau < 0,1$) unbeeinträchtigt bleiben, sie bei höheren normierten Störfrequenzen ($\nu_S \cdot \tau > 2$) jedoch fast vollständig eingeebnet werden.

²³Die Annahme einer sich ändernden Reaktionsgeschwindigkeit führt zu einem vergleichbaren Ergebnis, würde aber die mathematische Behandlung komplizierter gestalten.

Der Butterworth-Tiefpaßfilter 2. Ordnung²⁴ Diese Eigenschaft eines Reaktors findet im Bereich der Meßtechnik ihre Entsprechung beim *Tiefpaßfilter*: auch er läßt bevorzugt *tiefe* Frequenzen *passieren*. Als Filterfunktion wird die Butterworthfunktion 2. Ordnung gewählt. Ihre rekursive Form:

$$\tilde{x}^r = Cx^r + 2Cx^{r-1} + Cx^{r-2} - D\tilde{x}^{r-1} - E\tilde{x}^{r-2} \quad (4.6)$$

mit:

$$C = \frac{1}{1 + \sqrt{2} \cot(\pi\nu_e T_0) + [\cot(\pi\nu_e T_0)]^2} \quad (4.7)$$

$$D = \frac{2(1 - [\cot(\pi\nu_e T_0)]^2)}{1 + \sqrt{2} \cot(\pi\nu_e T_0) + [\cot(\pi\nu_e T_0)]^2} \quad (4.8)$$

$$E = \frac{1 - \sqrt{2} \cot(\pi\nu_e T_0) + [\cot(\pi\nu_e T_0)]^2}{1 + \sqrt{2} \cot(\pi\nu_e T_0) + [\cot(\pi\nu_e T_0)]^2} \quad (4.9)$$

und:

- $\tilde{x}$ gefilterter Wert
- x (ungefilterter) Meßwert
- r Zähler des Abtastschrittes
- ν_e Eckfrequenz des Tiefpaßfilters
- T_0 Abtastperiode

wird über die *bilineare* z -Transformation (s. [33, 134]) im Laplacebereich gewonnen [152].

Üblicherweise wird die Abtastperiode T_0 durch den zeitlichen Abstand der Messungen vorgegeben. Da einerseits die Messungen der Flüssigphasenkonzentrationen aperiodisch eintreffen, andererseits aber der rekursive Filteralgorithmus äquidistante Messungen voraussetzt, wird hier anders verfahren: Durch Interpolation zwischen zwei Meßpunkten werden entsprechend einer *vorgegebenen* Abtastperiode äquidistante „pseudo“-Messpunkte geschaffen. Für die vorgegebene Abtastperiode gilt:

$$T_0 = \frac{196}{\nu_e} \quad (4.10)$$

Wie durch den Eingriff des Tiefpaßfilters die Meßwerte verändert werden, läßt sich am Frequenzgang des Filters ablesen. Im Zeitbereich gilt für den Frequenzgang H der Butterworthfunktion 2. Ordnung:

$$H\langle e^{-j\omega T_0} \rangle = \frac{\tilde{x}\langle e^{-j\omega T_0} \rangle}{x\langle e^{-j\omega T_0} \rangle} = C \frac{1 + 2e^{-j\omega T_0} + e^{-j\omega 2T_0}}{1 + De^{-j\omega T_0} + Ee^{-j\omega 2T_0}} \quad (4.11)$$

Zweckmäßigerweise wird der Frequenzgang in den Amplitudengang A_{TPF} ²⁵ und den Phasengang φ_{TPF} aufgespalten [134, 152]:

$$H\langle e^{-j\omega T_0} \rangle = A_{TPF} \cdot e^{j\varphi_{TPF}} \quad (4.12)$$

²⁴Die dem Tiefpaßfilter zugrundeliegende Theorie der digitalen Datenverarbeitung wird ausführlich in [33] und [134] erläutert, so daß hier auf eine weitere theoretische Behandlung des Tiefpaßfilters verzichtet werden kann.

²⁵In der einschlägigen Literatur ist es üblich, den quadrierten Amplitudengang darzustellen [134].

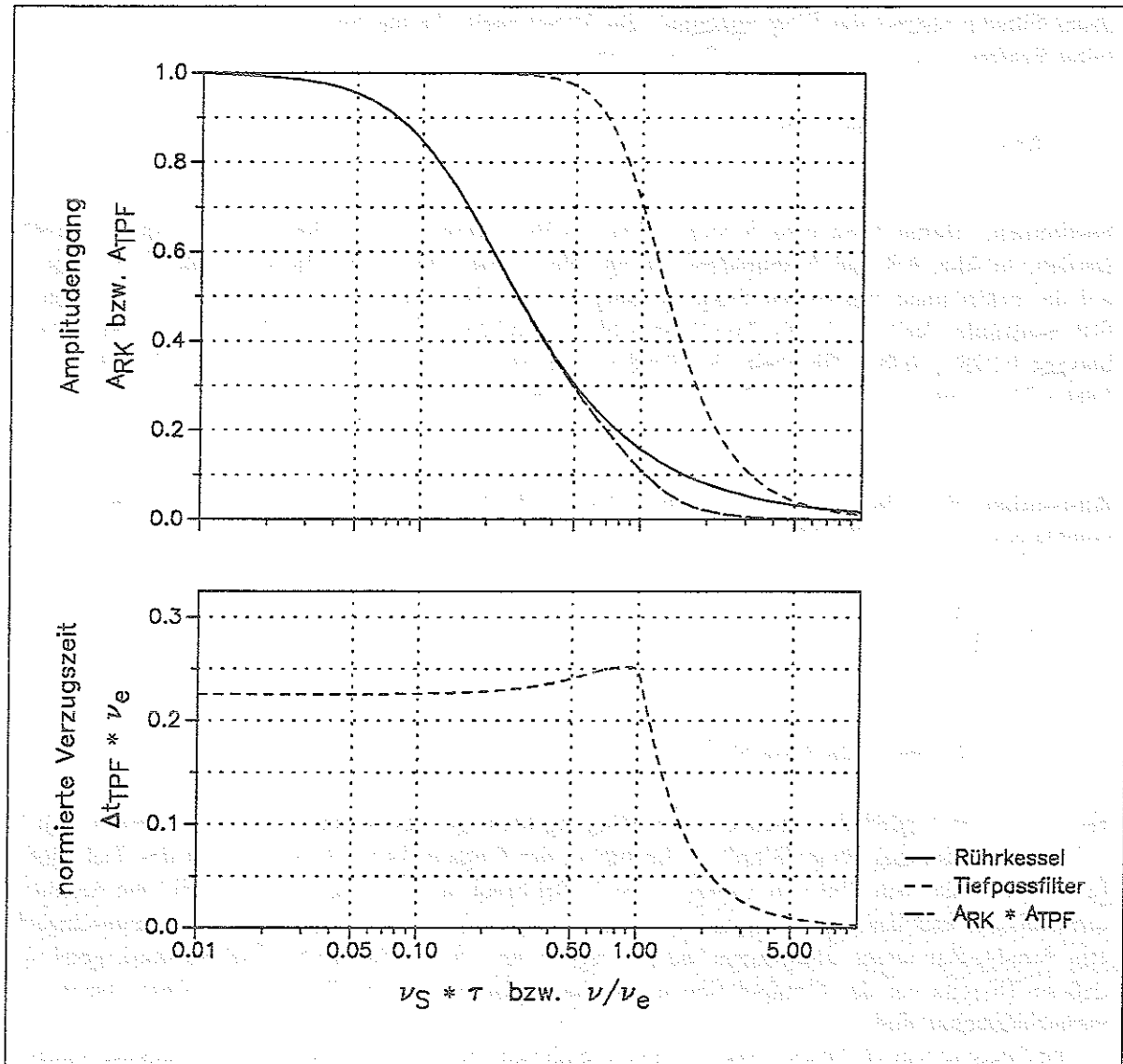


Abbildung 4.8: Wirkung des Tiefpaßfilters

mit:

$$A_{TPF} = |H(e^{-j\omega T_0})| = \sqrt{\operatorname{Re}^2\langle H \rangle + \operatorname{Im}^2\langle H \rangle} \quad (4.13)$$

$$\varphi_{TPF} = \arctan \frac{\operatorname{Im}\langle H \rangle}{\operatorname{Re}\langle H \rangle} \quad (4.14)$$

Der Realteil $\operatorname{Re}\langle H \rangle$ und der Imaginärteil $\operatorname{Im}\langle H \rangle$ kann über die Eulersche Formel für komplexe Zahlen bestimmt werden:

$$e^{-j\omega t} = \cos(\omega t) + j \sin(\omega t) \quad (4.15)$$

Jedes Filter verzögert das Eingangssignal. Die Verzugszeit, die hier zweckmäßigerweise mit Hilfe der Filter-Eckfrequenz normiert wird, läßt sich anhand des Phasengangs zu:

$$\Delta t_{TPF} \cdot \nu_e = \frac{\varphi_{TPF}}{2\pi} \cdot \frac{\nu_e}{\nu} \quad (4.16)$$

bestimmen. Damit kann eine Aussage über die Verzögerung durch diesen Tiefpaßfilter getroffen werden. In Abb. 4.8 sind Amplitudengang und Verzugszeit des verwendeten Tiefpaßfilters über der auf die Eckfrequenz bezogenen Frequenz aufgetragen. Bis nahe an die Eckfrequenz zeigt sich ein fast *konstantes* Verhalten: die Amplituden bleiben unbeeinträchtigt und die normierte Verzugszeit beträgt 0.225...0.25. Oberhalb der Eckfrequenz nimmt dagegen sowohl die Durchlässigkeit des Filters für Amplituden als auch die normierte Verzugszeit schnell ab.

Anwendung des Tiefpaßfilters Mit Hinblick auf die Analogie zwischen der Trägheit des Reaktorvolumens und dem Tiefpaßfilter liegt es nahe, die Eckfrequenz an die Verweilzeit zu koppeln:

$$\nu_e = \frac{1}{k \cdot \tau} \quad (4.17)$$

mit:

k dimensionslose Konstante

Hier wird $k = 1$ gewählt. Nach dieser Festlegung kann gezeigt werden, wie eine bereits durch die Trägheit des Rührkessels gedämpfte Schwingung der Eingangskonzentration durch das Tiefpaßfilter (zusätzlich) beeinträchtigt wird ($A_{TPF} \cdot A_{RK}$). Bei Frequenzen bis $\nu_S = 0,5/\tau$ bleibt die Amplitude unverfälscht. Erst bei Frequenzen über $\nu_S = 1/\tau$ wird sie durch das Tiefpaßfilter deutlich geschwächt. Die Amplituden dieser Frequenzen werden aber schon durch den Rührkessel so stark gedämpft, daß sie (bereits vor der Manipulation durch das Tiefpassfilter) im Rahmen des Gesamtspektrums vernachlässigbar sind.

Die Verzugszeit für die hauptsächlich am Spektrum beteiligten Amplituden ist nahezu konstant und wird mit Hinblick auf die oben eingeführte Kopplung zu $\Delta t_{TPF} = 0,25 \cdot \tau$ festgelegt.

Damit läßt sich festhalten: für den Hauptteil des Spektrums ($\nu_S \leq 0,5 \dots 1 \cdot 1/\tau$) beschränkt sich die Beeinflussung durch das Tiefpaßfilter darauf, daß die Meßwerte um eine *frequenzunabhängige* Zeit verzögert werden. So ist es möglich, obwohl die Frequenzen der Meßdaten nicht bekannt sind, das Datenfeld des Benutzerprogramms um die gefilterten Daten unter Beibehaltung der *Zeitzuordnung* zu erweitern: Die gefilterten Daten werden gegenüber der aktuellen Prozeßzeit um:

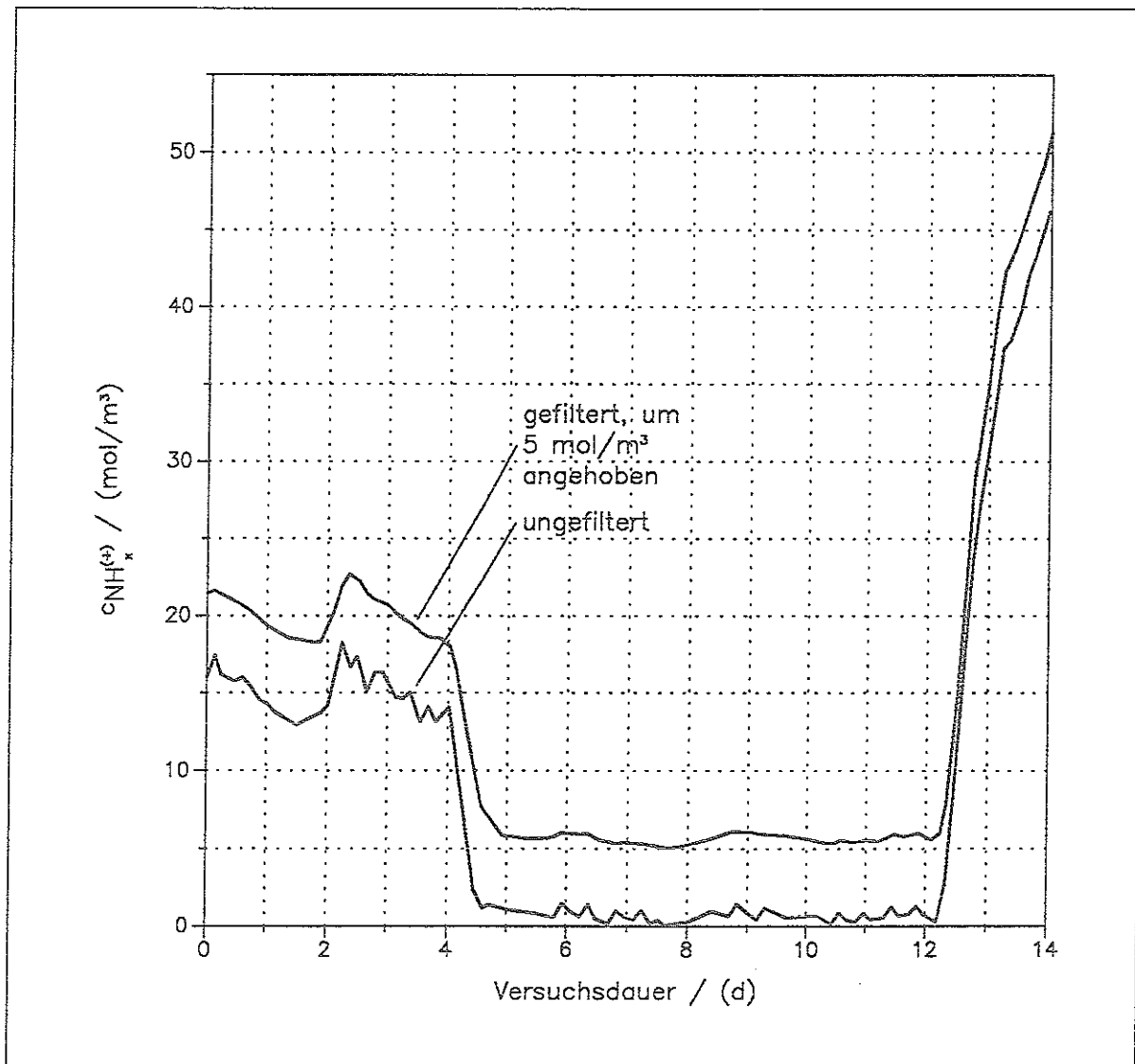
$$\Delta t_{\tilde{x}} = 0,25 \tau_n + 45 \text{ min} \quad (4.18)$$

mit:

n Index für den jeweiligen Reaktor

zurückdatiert. Bei den Versuchen liegen die Werte für $\Delta t_{\tilde{x}}$ typischerweise im Bereich 2,5...4 h.

Vor diesem Hintergrund kann der mit $k = 1$ eingegangene *Kompromiß* beurteilt werden: Ein größeres k würde zwar die Meßdaten stärker glätten, sie aber gleichzeitig auch stärker verzögern.



bis Versuchstag 8: $\tau = 14.3 \text{ h}$
 ab Versuchstag 8: $\tau = 10 \text{ h}$

Abbildung 4.9: Beispiel für die Tiefpaßfilterung eines Konzentrationsverlaufes

Abb. 4.9 zeigt ein Beispiel der Wirkung des Tiefpaßfilters. Die Verläufe sind so dargestellt, wie sie vom Benutzerprogramm unter Zuhilfenahme des Datenfeldes „gesehen“ werden. Insbesondere bei der hohen Verweilzeit können die Meßdaten effektiv geglättet werden. Trotz der Glättung kann das Filter den steilen Anstieg ab Versuchstag 12 gut wiedergeben. Ebenso kann an den Verläufen der Kurve abgelesen werden, daß die gefilterten Daten sehr gut zeitlich eingeordnet werden.

Das Tiefpaßfilter leistet also auch bei einer geringen Anzahl von Meßpunkten (ca. sieben pro Tag) noch eine wünschenswerte Beeinflussung der Meßdaten. Dabei zeichnet es sich dadurch aus, daß zeitliche Verzüge gut korrigiert werden können und daß es aufgrund der rekursiven Formulierung sehr einfach programmierbar ist.

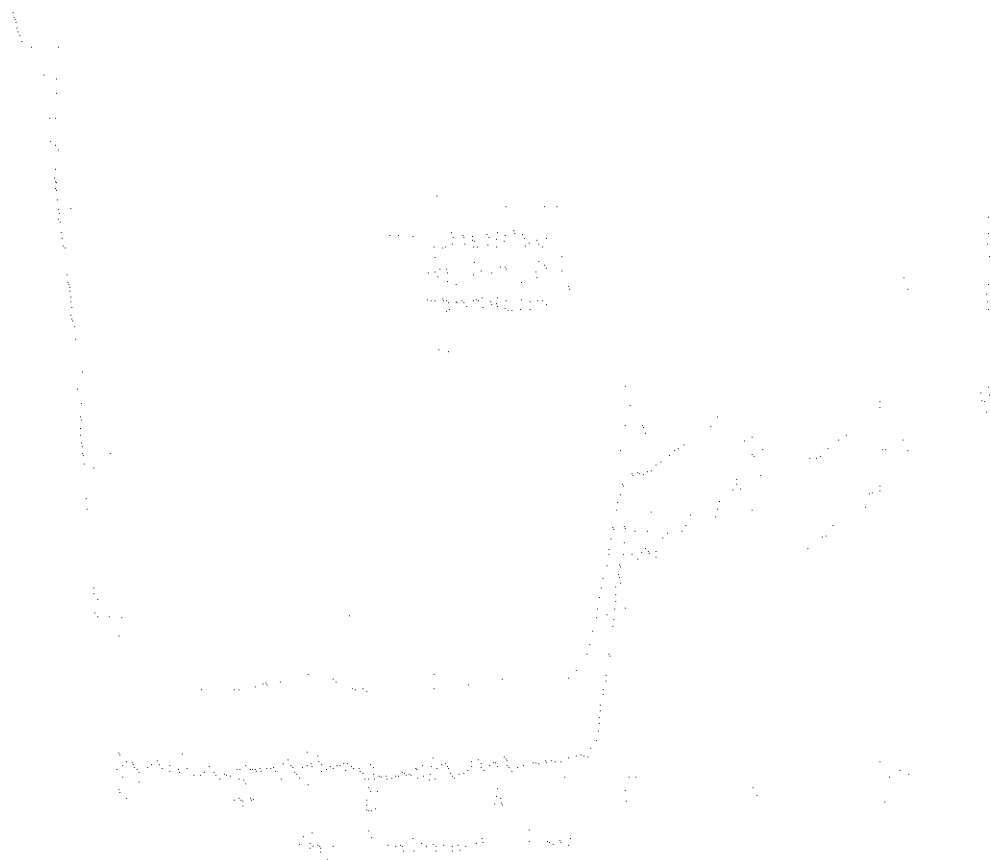


Abbildung 4.1: Temperaturverlauf im Reaktor und im Gefäß

Die Temperatur im Reaktor wird über einen Pt100-Sensor gemessen, der in den Reaktor eingebracht ist.

Die Temperatur im Gefäß wird über einen Pt100-Sensor gemessen, der in das Gefäß eingebracht ist. Die Temperatur im Reaktor wird über einen Pt100-Sensor gemessen, der in den Reaktor eingebracht ist. Die Temperatur im Gefäß wird über einen Pt100-Sensor gemessen, der in das Gefäß eingebracht ist. Die Temperatur im Reaktor wird über einen Pt100-Sensor gemessen, der in den Reaktor eingebracht ist. Die Temperatur im Gefäß wird über einen Pt100-Sensor gemessen, der in das Gefäß eingebracht ist.

Kapitel 5

Prozeßkontrolle – Entwurf und Ergebnisse

Die Prozeßkontrolle erfordert eine Vielzahl von Regelungen und Steuerungen¹. In diesem System übernehmen die Regelungen die Aufgabe, *Istwert*, *Sollwert* und *Stellsignal* miteinander zu verknüpfen. Im vorliegenden Fall werden diese Verknüpfungen als lineare Abtastregler oder als schaltende Regler ausgeführt.

Weitaus wichtiger als die Ausführung der jeweiligen Regelungen ist die *Vorgabe des Sollwertes*². Der Entwurf von Regelungskonzepten wird daher durch die Frage eingeleitet: Welche Möglichkeiten lassen die Rahmenbedingungen

- Verhalten der Mikroorganismen,
- Fließschema des Prozesses,
- verfügbare Analytik und
- Abwassergesetzgebung

bei der Vorgabe der Sollwerte offen? Innerhalb des so abgesteckten Spielraums müssen sich die *möglichen* Regelkonzepte – insbesondere dann, wenn sich Alternativen anbieten – anhand folgender Fragestellungen der Prüfung unterziehen, ob sie auch *sinnvoll* sind:

- Können Kosten gespart werden?
- Werden unnötige Störungen anderer Regelungen vermieden?

Wo bieten sich Möglichkeiten, über Regelungskonzepte *gestaltend* auf den Prozeß einzuwirken? Ob nun z.B. dem pH-Wert ein Sollwert von $\text{pH} = 7,5$ oder $\text{pH} = 8$ vorgegeben wird, dadurch wird dem Prozeß zunächst noch kein deutlicher Unterschied aufgeprägt, wenngleich die Bedeutung einer pH-Wert-Regelung grundlegend bleibt. Vor diesem Hintergrund bleibt als Antwort auf die oben gestellte Frage:

Das einzige *herausragende* Merkmal, das dem Prozeß durch Regelungen aufgeprägt werden kann, ist der Abbauweg der Ammoniaks: Die Bakterien erlauben sowohl den Weg über Nitrat („Nitrat-Fahrweise“) als auch den „kürzeren“ über Nitrit („Nitrit-Fahrweise“).

Die Wahl des *Abbauweges* wird durch die Regelung des pH-Wertes in dem ersten Nitrifikationsreaktor umgesetzt (s. Kap. 5.1.3 und 5.1.4) und durch die Verschaltung der Reaktoren unterstützt. Gleichwohl sind auch Auswirkungen in den Denitrifikationsstufen festzustellen. Die dort angewendeten Regelungskonzepte, die sinnvollerweise auch den Rücklaufvolumenstrom einschließen, werden in Kap. 5.2 erarbeitet.

¹ Diese einfachste Art, auf einen Prozeß einzuwirken, zeichnet sich dadurch aus, daß das Stellsignal ohne eine Rückkopplung mit dem Prozeßzustand bestimmt wird.

² Die Sollwerte können *konstant* gewählt werden und sind damit unabhängig von den Prozeßbedingungen. Es sind aber auch sich mit der Belastung *ändernde* Sollwerte denkbar! So ist z.B. nach den theoretischen Ausführungen einsichtig, daß in den Nitrifikationsreaktoren eine Änderung des pH-Soll-Wertes abhängig von der Ammonium/Ammoniak-Konzentration zweckmäßig sein kann.

Die Bearbeitung aller Regelungskonzepte wird dabei nach folgendem Grundmuster durchgeführt:

1. Zunächst werden die Überlegungen und Berechnungen dargelegt, auf denen die Konfiguration der einzelnen Regelungen beruht. Dabei wird eine *klare* und *nachvollziehbare* Darstellung angestrebt, um eine einfache Übertragbarkeit auch auf andere Rahmenbedingungen zu ermöglichen (s. dazu auch Kap. 7, S. 142ff).
2. Die Durchführbarkeit und Wirksamkeit, aber auch die Schwächen der Regelungen werden an Versuchsverläufen gezeigt. Dazu werden in den Abb. 5.2 – 5.14 zunächst einzelne Versuchsabschnitte als Beispiele angeführt, um die Merkmale der Regelungen zu beschreiben. Anschließend dokumentiert ein vollständiges Protokoll den Betrieb der Versuchsanlage mit allen Regelungen (Kap. 5.3).
3. In einer Rückschau auf *alle* gezeigten Versuchsverläufe ist es dann möglich, die Regelungen zu diskutieren und zu bewerten (Kap. 5.4). Die Auswirkung der gewählten Sollwerte auf die Betriebskosten werden hier zunächst ausgeklammert; sie werden im Zusammenhang mit der Parameterstudie (Kap. 6) erörtert.

Erkennen von Fehlfunktionen des Prozeßmonitors Die Analyse der Flüssigkeitskonzentrationen, der bedeutenste Eckpfeiler der Regelungen, ist noch nicht so zuverlässig, wie z.B. die hier eingesetzten Meßfühler für den pH-Wert oder die Temperatur. Daher wird bei jedem vom Prozeßmonitor abhängigen Regelungsalgorithmus zunächst eine Abfrage vorgenommen, ob eine Fehlfunktion des Gerätes erkennbar ist. Wird diese Frage bejaht, so werden die vom Betreiber für diesen Fall vorgegebenen Soll- bzw. Stellwerte (mit dem Index „ff“ für Fehlfunktion gekennzeichnet) verwendet. Folgende Zusammenhänge werden genutzt, um eine Fehlfunktion zu erkennen:

- Für die Nitrifikationsreaktoren kann die Massenbilanz für Stickstoff allein durch die vom Prozeßmonitor gemessenen Konzentrationen an Ammonium/Ammoniak und Nitrat/Nitrit aufgestellt werden³. Die Bilanz wird überprüft, indem der austretende Molenstrom und der stationäre Term auf die Summe der eintretenden Molenströme bezogen wird:

$$\text{N-Bilanz} = \frac{\frac{1}{V} \sum_a \dot{V}_a c_{N,a} + \frac{dc_N}{dt}}{\frac{1}{V} \sum_e \dot{V}_e c_{N,e}} \quad (5.1)$$

mit:

$$c_N = c_{\text{NH}_4^{(+)}} + c_{\text{NO}_3^-}$$

e Index für eintretende Volumenströme

a Index für den austretenden Volumenstrom

Fällt dieser Quotient unter 0,5 oder steigt er über 1,5, so wird dies als Fehlfunktion interpretiert.

- Anhand der *Probenerkennungsfunktion* des Prozeßmonitors kann die Prozeßdatenaufarbeitung *neue* Meßwerte erkennen. Bleiben neue Meßwerte für einen längeren Zeitraum aus, als er mit der zum Spülen und Kalibrieren benötigten Zeit erklärbar ist (das sind hier 2,3 h, 0,3 h Sicherheit eingeschlossen) wird dies als Ausfall des Prozeßmonitors gedeutet.

³In diesem Zusammenhang werden der in die Zellmasse eingebaute und der mit gasförmigen Stickstoffverbindungen (Ammoniak, Lachgas) ausgetragene Stickstoff vernachlässigt.

5.1 Regelkonzepte für die Nitrifikation

Die einschlägigen Veröffentlichungen zur großtechnischen Anlage [150, 126] lassen keinen nachvollziehbaren Grund für die zweistufige Ausführung der Nitrifikation erkennen, so daß hier die Annahme bautechnischer (und nicht verfahrenstechnischer) Gründe naheliegt. Gleichwohl läßt sich dieses Fließschema auch in verfahrenstechnischer Hinsicht nutzen: Da auch die Reaktoren großtechnischen Maßstabs ideal durchmischt sind, stellt eine zwei- (oder mehr-) stufige Ausführung der Nitrifikation die *einzige* Möglichkeit dar, Regelungskonzepte mit *unterschiedlichen* Sollwerten zu verwirklichen. Darüber hinaus werden die Vorzüge des Fließschemas durch den Betrieb beider Nitrifikationsstufen mit einer *gemeinsamen* Biomasse noch ausgebaut:

1. Nicht analytisch erfaßte Einflüsse auf die Abbaubarkeit der Stickstoffverbindungen können schon im ersten Nitrifikationsreaktor *beobachtet* und bei der Regelung des zweiten Nitrifikationsreaktors berücksichtigt werden⁴.
2. Um bei zweistufiger Nitrifikation den Abbauweg über Nitrit zu führen, ist es notwendig, unterschiedliche Umgebungsbedingungen auf dieselben Bakterien wirken zu lassen.

Unabhängig von der Wahl der Fahrweise wird in der zweiten Nitrifikationsstufe ein Regelkonzept verwendet, welches sich *nur* an der Bedeutung des pH-Wertes für die Ammoniakkonzentration orientiert (s. Kap. 5.1.2). Diese Bedeutung des pH-Wertes tritt bei den zwei *alternativen* Regelungskonzepten für die erste Nitrifikationsstufe *etwas* in den Hintergrund: Bei der Nitrit-Fahrweise steht der pH-Wert mittels der Hemmung der Nitritoxidation durch Ammoniak im Vordergrund (s. Kap. 5.1.3); bei der Nitrat-Fahrweise wird ein niedriger pH-Wert-Bereich hauptsächlich deswegen gewählt, weil dadurch die Säurekapazität wirksam zur Reduzierung des Laugenverbrauchs genutzt werden kann (s. Kap. 5.1.4). In diese Konzepte findet die Regelung des Sauerstoffs insofern Eingang, als für die Sauerstoffkonzentration angenommen wird, sie sei *quasikonstant*.

5.1.1 Regelung der Sauerstoffkonzentration

Der Sauerstoffkonzentration in beiden Nitrifikationsreaktoren wird ein konstanter Sollwert von:

$$c_{O_2, \text{soll}} = 0,12 \text{ mol/m}^3 \quad (\hat{=} 0,5 c_{O_2}^* \text{ bei } p_{O_2} = 21 \cdot 10^3 \text{ Pa, d.h. 50\% Luftsättigung}) \quad (5.2)$$

vorgegeben. Eine untere und eine obere Begrenzung des zugeführten Volumenstroms (beide Grenzen werden am jeweiligen Prozeßregler eingegeben) können dazu führen, daß der Sollwert bleibend über- bzw. unterschritten wird. Gleichwohl sind diese Grenzen notwendig:

1. Die untere Grenze ($\dot{V}_{G, \text{min}} = 0,15 \text{ Nm}^3/\text{h}$) stellt sicher, daß der Abgasvolumenstrom nicht unter den minimalen für die Gasanalytik benötigten fällt.
2. Die obere Grenze ($\dot{V}_{G, \text{max}} = 0,90 \text{ Nm}^3/\text{h}$) ist als Maßnahme bei Fehlfunktion der Sauerstoffelektrode zu verstehen: Während der Versuche ließ sich nicht mit der nötigen Sicherheit verhindern, daß die Membran der Sauerstoffelektrode bewächst. Dies führt zu einer geringeren „gemessenen“ Sauerstoffkonzentration, als sie im Reaktor vorliegt.

Bei den Regelkonzepten für den pH-Wert wird aufgrund dieses Mangels von *konstanten* Sauerstoffkonzentrationen ausgegangen.

⁴In [16] stellen Aivaidis und Mitarbeiter weitere Möglichkeiten vor, eine Beeinträchtigung der Ammoniakoxidation frühzeitig und mit Hilfe biologischer Systeme zu erfassen.

5.1.2 Regelung des pH-Werts im zweiten Nitrifikationsreaktor

In der zweiten Nitrifikationsstufe wird – mit Hinblick auf die gesetzlichen Bestimmungen (s. Anhang A.2, S. 150f) – eine Ammonium/Ammoniakkonzentration von $c_{\text{NH}_4^{+}}, \text{soll} = 3 \text{ mol/m}^3$ angestrebt. Eine einfache, aber durchaus schon ausreichende Regelung könnte den pH-Wert entsprechend der optimalen Substratkonzentration einstellen. Diese ist aus den Beziehungen für eine Kinetik mit Substratüberschußinhibition über:

$$\frac{d\phi_{\text{NH}_3, \text{opt}}}{dc_{\text{NH}_3}} = 0 \quad (5.3)$$

zu

$$c_{\text{NH}_3, \text{opt}} = \sqrt{K_{\text{m}, \text{NH}_3} \cdot K_{\text{i}, \text{NH}_3}} \quad (5.4)$$

ableitbar. Mit den in Kap. 3.1.3 auf S. 38 vorgestellten Zahlenwerten gilt:

$$c_{\text{NH}_3, \text{opt}} = 0,28 \text{ mol/m}^3 \quad (5.5)$$

Bei der Abwasserreinigung ist aber immer mit Belastungsschwankungen zu rechnen. So sollte zwar dann, wenn die Belastung den maximalen Wert annimmt, die optimale Substratkonzentration eingestellt werden. Zu Zeiten niedriger Belastung aber braucht diese nur mit einem hohen pH-Wert von $\text{pH} \cong 8,1$ einzustellende Substratkonzentration nicht bereitgestellt zu werden. Sie kann entsprechend dem Bedarf gesenkt werden, um Lauge zu sparen.

Auf diesen Überlegungen basiert das Regelungskonzept für den pH-Wert der zweiten Nitrifikationsstufe: über den pH-Wert wird die Ammoniakkonzentration so geregelt, daß die von ihr abhängige Abbauleistung genau dem gerade benötigten Wert entspricht. Der dazu im Benutzerprogramm durchlaufene Algorithmus ist in Abb. 5.1 dargestellt und sei im folgenden erläutert.

Verfügbare Abbauleistung Zu Beginn der Berechnungen gilt es zu klären, welche Abbauleistung $r_{\text{NO}_x^-, \text{opt}}$ die im zweiten Nitrifikationsreaktor vorhandenen Ammoniakoxidierer unter optimalen Bedingungen erreichen. Diese Rechengröße sei fortan „verfügbare Abbauleistung“ genannt. Da die Ammoniakoxidierer eine Teilpopulation darstellen und da nicht erfaßte Abwasserinhaltsstoffe ihre biomassenspezifische Abbauleistung beeinträchtigen können⁵, ist hier die Gleichung:

$$r_{\text{NO}_x^-, \text{opt}} = c_{\text{X}, \text{AO}} \cdot v_{\text{max}, \text{AO}} \cdot \phi_{\text{NH}_3, \text{opt}} \quad (5.6)$$

nicht anwendbar⁶. So bleibt nur die Möglichkeit, die verfügbare Abbauleistung über die in den Reaktoren gemessene zu errechnen:

$$r_{\text{NO}_x^-, \text{opt}} = \frac{1}{2} \left(\underbrace{\frac{r_{\text{NO}_x^-, \text{nf1}}}{\phi_{\text{NH}_3, \text{nf1}}}}_{r_{\text{NO}_x^-, \text{nf1}, \text{opt}}} \cdot \frac{1}{1 + \alpha_b} + \underbrace{\frac{r_{\text{NO}_x^-, \text{nf2}}}{\phi_{\text{NH}_3, \text{nf2}}}}_{r_{\text{NO}_x^-, \text{nf2}, \text{opt}}} \right) \cdot \phi_{\text{NH}_3, \text{opt}} \quad (5.7)$$

⁵Für diesen Algorithmus wird angenommen, daß diese Beeinträchtigung sich nur auf den Kinetikparameter v_{max} erstreckt.

⁶Für die im folgenden entwickelte *Regelung* ist eine Aufschlüsselung der verfügbaren Abbauleistung in die Konzentration der Ammoniakoxidierer und ihre biomassenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit auch nicht notwendig. Mit anderen Worten: Für die Regelung ist es gleichbedeutend, ob die Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor durch wenige „gut“ arbeitende oder durch viele „schlecht“ arbeitende Ammoniakoxidierer erzielt wird.

Zu dieser Berechnung ist folgendes anzumerken:

1. Es wird das arithmetische Mittel beider Reaktoren⁷ gewählt, um eine Veränderung der optimalen Abbauleistung in dem ersten Nitrifikationsreaktor (z.B. durch einen hemmenden Stoff), die ja unweigerlich etwas später auch den zweiten Nitrifikationsreaktor trifft, frühzeitig bei der Regelung zu berücksichtigen.
2. Nähert sich die Ammoniakkonzentration – und damit auch der Kinetikkoeffizient Φ_{NH_3} – dem Wert *Null*, so strebt die errechnete verfügbare Abbauleistung gegen *Unendlich*. Eine entsprechende Abfrage verhindert dies, indem sie die zur Berechnung verwendeten Ammoniakkonzentrationen nicht unter $c_{\text{NH}_3} = 0,1 K_{m, \text{NH}_3}$ fallen läßt.
3. Bei der Berechnung von Φ_{NH_3} und $r_{\text{NO}_x^-}$ der beiden Reaktoren werden die gefilterten Flüssigphasenkonzentrationen zugrundegelegt. Um die zeitliche Übereinstimmung zu gewährleisten, wird die verfügbare Abbauleistung für den Zeitpunkt berechnet, der gegenüber der aktuellen Prozeßzeit um:

$$\Delta t = 0,25 \tau_{nf1} + 45 \text{ min} \quad (5.8)$$

zurückliegt (s. S. 84).

4. Schließlich wird in Glg. 5.7 berücksichtigt, daß bei einer Kinetik mit Substratüberschußinhibition r_{max} nicht erreicht werden kann. Für die maximal mögliche, hier „optimal“ genannte Reaktionsgeschwindigkeit gilt:

$$r_{\text{NO}_x^-, \text{opt}} = r_{\text{NO}_x^-, \text{max}} \cdot \Phi_{\text{NH}_3, \text{opt}} \quad (5.9)$$

Der Kinetikkoeffizient $\Phi_{\text{NH}_3, \text{opt}}$ wird mit $c_{\text{NH}_3, \text{opt}}$ (s. Glg. 5.4) gebildet und ist (mit den in Kap. 3.1.3, S. 38 vorgestellten Zahlenwerten):

$$\Phi_{\text{NH}_3, \text{opt}} = \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{K_{m, \text{NH}_3}}{K_{i, \text{NH}_3}}}\right)^2} = 0,85 \quad (5.10)$$

Benötigte Abbauleistung Anhand der Meßdaten wird noch eine zweite Eingangsinformation für den Regelalgorithmus bereitgestellt: welche Abbauleistung im zweiten Nitrifikationsreaktor benötigt wird. Diese *Soll*-Abbauleistung $r_{\text{NO}_x^-, \text{soll}}$ wird über die Stoffbilanz zu:

$$r_{\text{NO}_x^-, \text{soll}} = Y_{\text{NO}_x^-/\text{NH}_3} \cdot \left(\frac{1}{V} \sum_e \dot{V}_e c_{\text{NH}_x^{(+)}, e} - V_a c_{\text{NH}_x^{(+)}, \text{soll}} + \frac{c_{\text{NH}_x^{(+)}} - c_{\text{NH}_x^{(+)}, \text{soll}}}{\frac{\tau_{nf2}}{2}} \right) \quad (5.11)$$

mit:

- e Index für eintretende Volumenströme
- a Index für den austretenden Volumenstrom

bestimmt. Der auf die halbe Verweilzeit bezogene Term der Stoffbilanz berücksichtigt die stationären Zustände.

⁷Der Faktor $1/(1 + \alpha_b)$ berücksichtigt eine mögliche Verdünnung der Bakterienkonzentration des ersten Nitrifikationsreaktors durch den Bypass.

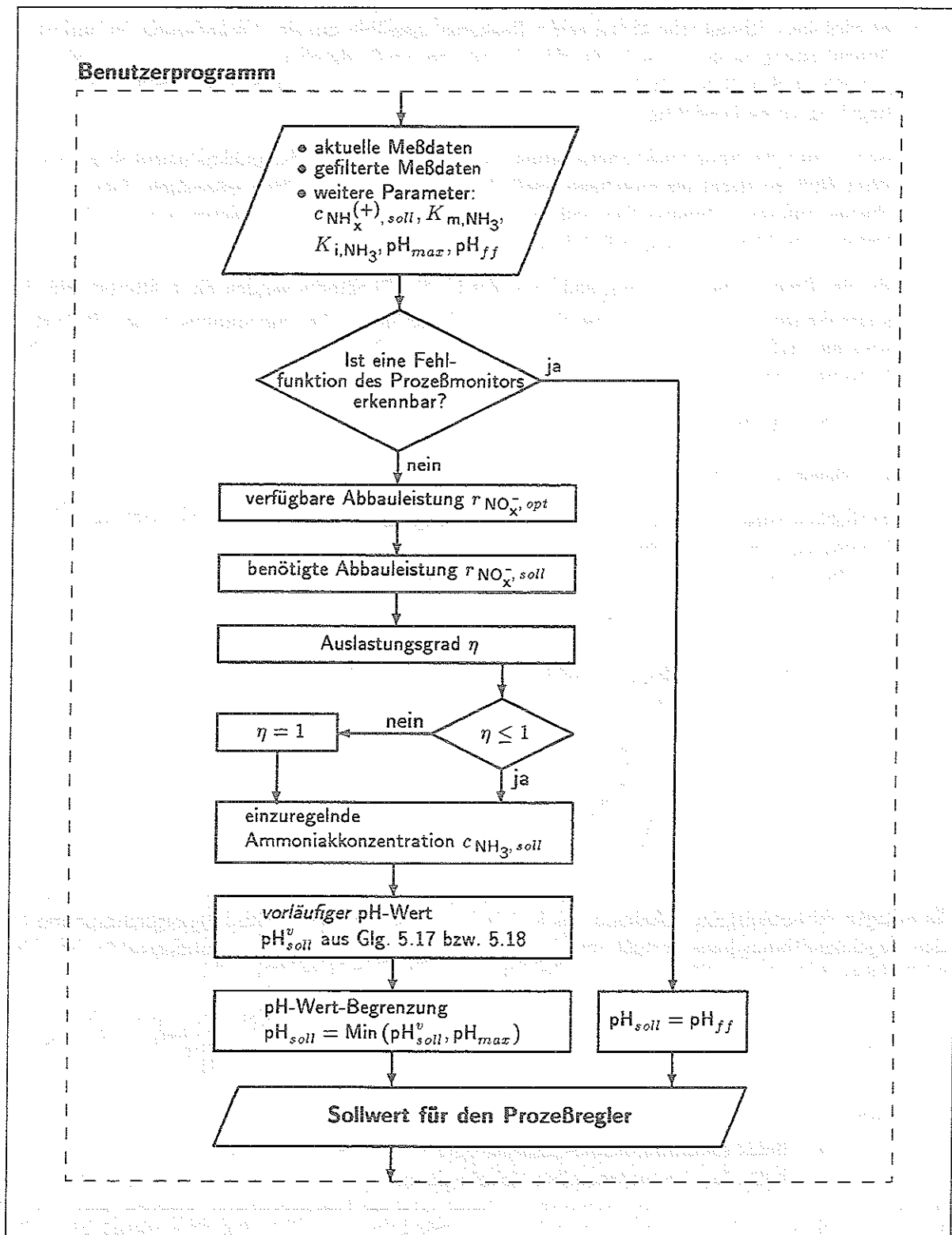


Abbildung 5.1: Flußdiagramm: pH-Wert-Regelung im zweiten Nitrifikationsreaktor

Auslastungsgrad Im nächsten Schritt wird das Verhältnis zwischen der benötigten und der (optimal) verfügbaren Abbauleistung als *Auslastungsgrad des zweiten Nitrifikationsreaktors* definiert:

$$\eta \equiv \frac{r_{\text{NO}_x^-, \text{soll}}}{r_{\text{NO}_x^-, \text{opt}}} \quad (5.12)$$

gleichzeitig gilt:

$$\eta = \frac{\Phi_{\text{NH}_3, \text{soll}}}{\Phi_{\text{NH}_3, \text{opt}}} \quad (5.13)$$

Frühwarnfunktion des Auslastungsgrades Diesem Auslastungsgrad kommt über seine Rolle im Regelalgorithmus hinaus noch eine *weitaus bedeutendere* Aufgabe zu: mit *höchstmöglicher* Aussagekraft informiert er den Betreiber über die Auslastung der Nitrifikation. Steigt dieser Wert über 1, so bedeutet dies, daß mit einem Überschreiten der beabsichtigten Ammonium-/Ammoniakkonzentration zu rechnen ist und entsprechende Gegenmaßnahmen zu treffen sind.

Einzuregelnde Ammoniakkonzentration Wird Gleichung 5.13 zunächst nach $\Phi_{\text{NH}_3, \text{soll}}$ aufgelöst und dieser Term ausführlich, d.h. mit der Ammoniakkonzentration und den Kinetikkonstanten geschrieben, so nimmt sie die Form einer quadratischen Gleichung an. Damit diese Gleichung im reellen Zahlenraum gelöst werden kann, wird der Auslastungsgrad auf $\eta \leq 1$ begrenzt. Die beiden Lösungen geben diejenigen Ammoniakkonzentrationen $c_{\text{NH}_3, \text{soll}, i}$ an, mit denen sich der gewünschte Auslastungsgrad erzielen läßt: bei der niedrigen durch *Substratlimitierung* und bei der höheren durch *Substratüberschußinhibition*.

Dieser Regelalgorithmus verfolgt den Zweck, nicht ständig die optimale Substratkonzentration zur Verfügung zu stellen, sondern die Ammoniakkonzentration bei Bedarf zu *senken*; also stellt die kleinere Lösung die gesuchte Ammoniakkonzentration dar. Für sie gilt:

$$c_{\text{NH}_3, \text{soll}} = -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad (5.14)$$

mit:

$$p = K_{m, \text{NH}_3} + K_{i, \text{NH}_3} \left(1 - \frac{1}{\eta \cdot \Phi_{\text{NH}_3, \text{opt}}} \right) \quad (5.15)$$

$$q = K_{m, \text{NH}_3} \cdot K_{i, \text{NH}_3} \quad (5.16)$$

pH-Sollwert Mit dieser Ammoniakkonzentration und der gefilterten Ammonium/Ammoniakkonzentration wird anhand der Beziehungen der Wasserchemie (Kap. 3.1.2) ein zunächst vorläufiger (Kopfzeiger „v“) pH-Wert zu:

$$\text{pH}_{\text{soll}}^v = -\log \left[\left(\frac{\tilde{c}_{\text{NH}_x^{(+)}}}{c_{\text{NH}_3, \text{soll}}} - 1 \right) e^{-\frac{6344}{T}} \right] \quad (5.17)$$

abgeleitet. Wenn die gefilterte Ammonium/Ammoniakkonzentration unter die beabsichtigte Ablaufkonzentration fällt, wird der Soll-pH-Wert mit der letzteren berechnet:

$$\text{wenn: } \tilde{c}_{\text{NH}_x^{(+)}} < c_{\text{NH}_x^{(+)}, \text{soll}} \quad \text{dann: } \text{pH}_{\text{soll}}^v = -\log \left[\left(\frac{c_{\text{NH}_x^{(+)}, \text{soll}}}{c_{\text{NH}_3, \text{soll}}} - 1 \right) e^{-\frac{6344}{T}} \right] \quad (5.18)$$

Diese Maßnahme wirkt als weitere Grenze gegen einen unnötig hohen pH-Wert und hat eine über die durch den instationären Term hinausgehende Verminderung der Soll-Abbauleistung für den Fall niedriger Ablaufkonzentrationen zur Folge. Darüber hinaus kann der Betreiber über $\text{pH}_{\max}$ auch eine explizite pH-Wert-Grenze vorgeben⁸.

Da das Stellsignal dieser Regelung nur auf eine *Laugenpumpe* wirkt, stellt der pH-Sollwert die *untere* Grenze des pH-Wertes dar. Überwiegt eine pH-Wert-Änderung durch das Strippen von Kohlendioxid, so kann der pH-Wert auch *darüber* liegen.

Erläuterung zu den Versuchsverläufen An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß bei der Definition der Größe „N-Bilanz“ (Glg. 5.1, S. 88) der in die Zellmasse eingebaute und der mit gasförmigen Stickstoffverbindungen (Ammoniak, Lachgas) ausgetragene Stickstoff vernachlässigt wird.

Beispiel 1

Der in Abb. 5.2 dargestellte Versuchsabschnitt ist den Merkmalen Frühwarnfunktion, Begrenzung des pH-Wertes und Erkennung von Fehlfunktionen gewidmet. Der gleichzeitig in der ersten Nitrifikationsstufe aufgenommene Versuchsverlauf ist in Abb. 5.7, S. 103 dargestellt⁹.

Frühwarnfunktion Zur Versuchszeit $t = 12,5 d$ erliegt (nach einem Wechsel der Abwassercharge) die Nitrifikationsleistung im ersten Nitrifikationsreaktor vollständig (vgl. $r_{\text{NO}_x^-}$ in Abb. 5.7). Da der Auslastungsgrad mit gefilterten Daten und damit zeitverzögert arbeitet, steigt er ab $t = 12,7 d$ an und überschreitet die Auslastungsgrenze von $\eta = 1$ bei $t = 13 d$. Trotz des Zeitverzugs liegt die Ammonium/Ammoniakkonzentration in dem zweiten Nitrifikationsreaktor zu diesem Zeitpunkt noch bei dem gewünschten Wert ($c_{\text{NH}_4^+}^{\text{NH}_3}, \text{sol} = 3 \text{ mol/m}^3$), so daß Gegenmaßnahmen noch hätten rechtzeitig eingeleitet werden können. Der Auslastungsgrad η wird also seiner Frühwarnfunktion voll gerecht.

Die pH-Wert-Regelung reagiert prompt auf den Anstieg der Belastung, und hebt die Ammoniakkonzentration über den pH-Wert an. Ein ungünstiges Verhältnis zwischen Reaktion und Strippen von Kohlendioxid läßt im weiteren Versuchsverlauf den pH-Wert weiter steigen und damit die Ammoniakkonzentration deutlich über die optimale steigen.

Begrenzung des pH-Wertes Die pH-Wert-Spitzen zu den Zeiten $t = 5,2 d$ und $t = 5,8 d$ belegen die Notwendigkeit, den pH-Wert zu begrenzen: nach dem Auftreten der ersten beiden Spitzen werden deshalb die explizite pH-Wert-Grenze (mit $\text{pH}_{\max} = 9$) und die mit Glg. 5.18, S. 93 formulierte Bedingung eingefügt.

Erkennen von Fehlfunktionen Ab dem Zeitpunkt $t \cong 2 d$ ermittelt das Nitrit/Nitratmodul (aufgrund einer fehlerhaften Kalibrierung) eine zu hohe Nitrit/Nitratkonzentration (vgl. Abb. 5.7). Dies führt dazu, daß die Stickstoffbilanz außerhalb der tolerierten Grenzen gerät. Für diesen Fall war zunächst ein pH-Wert $\text{pH}_{ff} = 6,0$ eingegeben, so daß der pH-Wert sinkt. Noch bevor die Stick-

⁸Beide Maßnahmen zur Begrenzung des pH-Wertes werden erst im Verlauf des als Beispiel 1 geschilderten Versuches eingeführt.

⁹Für jeden Versuchsabschnitt die Versuchsverläufe in allen fünf Reaktoren abzubilden, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, wie an dem Versuchsprotokoll in Kap. 5.3 nachvollzogen werden kann. Um aber auch bei diesen Beispielen weitestmöglich die wechselseitigen Beziehungen zwischen den Reaktoren zu verdeutlichen, wird an den entsprechenden Stellen auf diejenigen zeitgleich aufgenommene Verläufe hingewiesen, die ebenfalls als Beispiel angeführt werden.

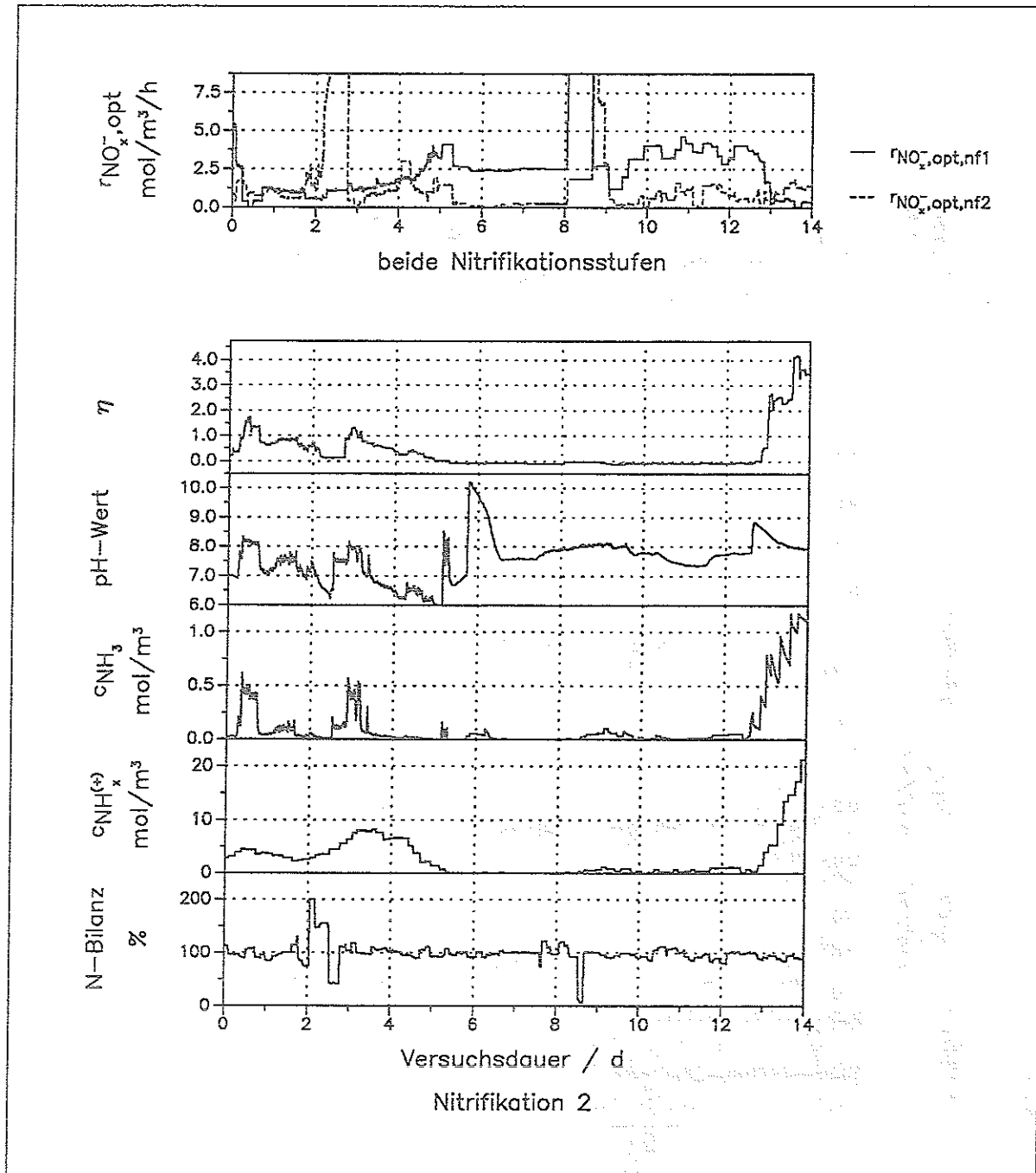


Abbildung 5.2: Regelung des pH-Wertes in der zweiten Nitrifikationsstufe: Beispiel 1

stoffbilanz wieder im tolerierten Bereich liegt wurde dieser Wert manuell auf $\text{pH}_{ff} = 7,5$ angehoben. Eine erneute Fehlkalibrierung des Nitrit/Nitratmoduls bei $t \cong 7,6 \text{ d}$ (vgl. Abb. 5.7) bleibt deswegen ohne Folgen, weil bereits in der ersten Stufe voll nitrifiziert wird und sich der pH-Wert hauptsächlich aufgrund Strippens von Kohlendioxid frei einstellt.

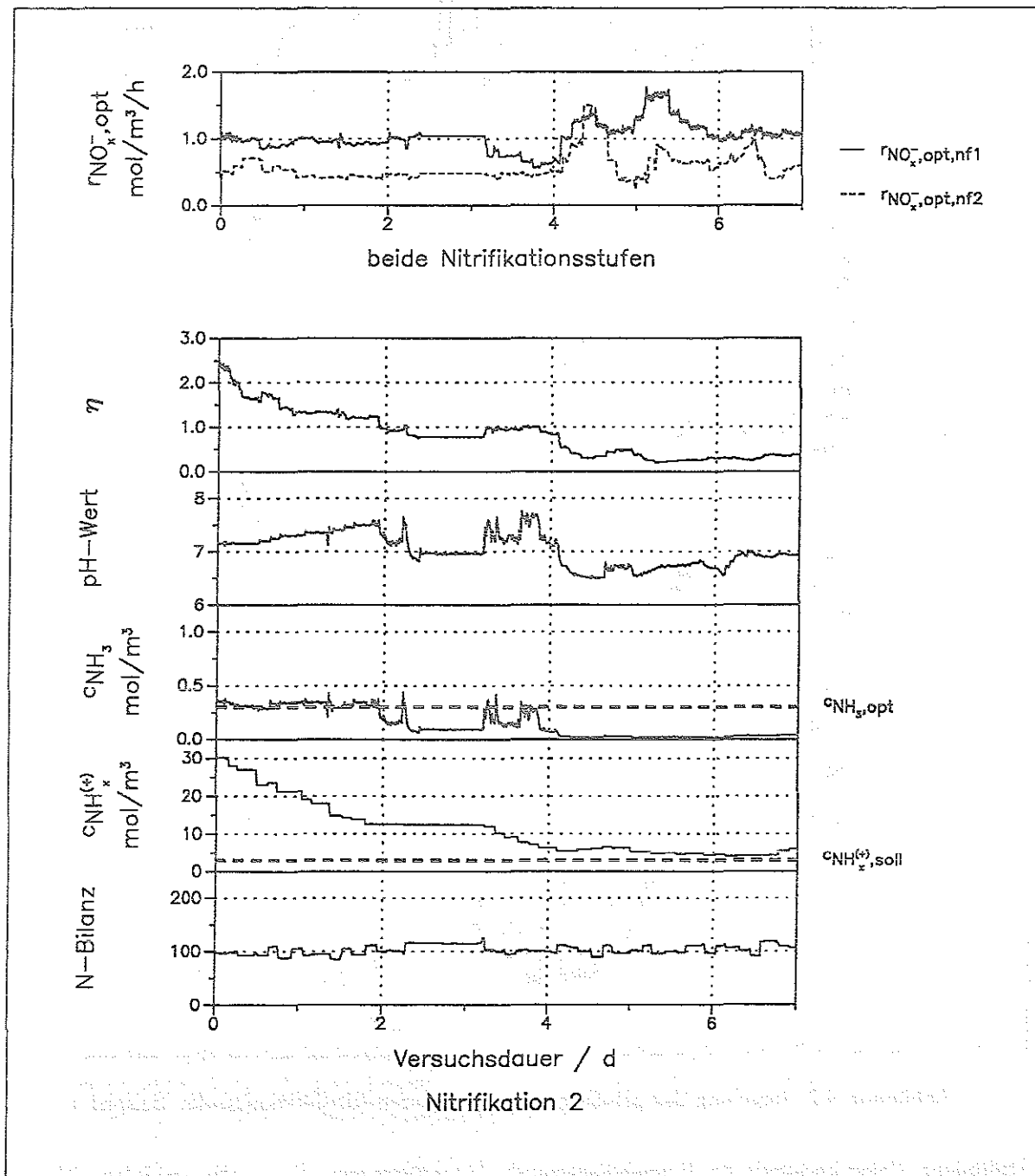


Abbildung 5.3: Regelung des pH-Wertes in der zweiten Nitrifikationsstufe: Beispiel 2

Beispiel 2

An diesem Versuchsabschnitt (der korrespondierende Versuchsverlauf in dem ersten Nitrifikationsreaktor findet sich in Abb. 5.8, S. 104) soll diskutiert werden, wie sich die Regelung bei „normaler“ Auslastung ($0 < \eta < 1$) und bei Überlastung verhält.

Normallastbereich Während des Zeitraums $4d < t < 7d$ ist der zweite Nitrifikationsreaktor normal belastet. Trotz sich ändernder Belastung kann die Regelung die Ammonium/Ammoniakkonzentration auf einem fast konstanten Niveau halten. Dieses Niveau liegt aber leicht über der angestrebten Konzentration von $c_{\text{NH}_x^{(+)}, \text{soll}} = 3 \text{ mol/m}^3$. Dies ist auf die Mittelwertbildung bei der Berechnung der optimalen Abbauleistung zurückzuführen, die in diesem Fall die in dem zweiten Nitrifikationsreaktor verfügbare Abbauleistung zu hoch einschätzt¹⁰.

Überlastung In den ersten beiden Tagen dieses Versuchsabschnitts ist der Reaktor überlastet¹¹: dies bedeutet *unweigerlich* eine Überschreitung des geplanten Ablaufwertes $c_{\text{NH}_x^{(+)}, \text{soll}}$. Die bestmögliche Reaktion¹² auf eine solche Situation ist es, den Reaktor mit der optimalen Ammoniakkonzentration zu betreiben. Diese wird von der pH-Wert-Regelung bei fallender Ammonium/Ammoniakkonzentration durch einen entsprechend nachgeführten pH-Wert sehr gut eingehalten.

Dieser Vorgang wird durch einen Ausfall des Prozeßmonitors unterbrochen: aufgrund eines internen Lecks bei $t = 2,3d$ schaltet dieser sich ab. Das Prozeßkontrollsystem erkennt den Ausfall daran, daß neue Meßdaten ausbleiben, und gibt an den Prozeßregler den für diesen Fall vorgesehenen pH-Soll-Wert von $\text{pH}_{ff} = 7,0$ weiter.

Nach Beheben dieser Störung führt die Regelung die Ammonium/Ammoniakkonzentration in die Nähe des gewünschten Wertes (s.o.).

¹⁰ Daß dies keine allgemeingültige Feststellung ist, zeigt das nächste Beispiel.

¹¹ Mit anderen Worten: Die Konzentration der Ammoniakoxidierer, ihre biomassenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit oder beide Größen gleichzeitig sind niedriger, als es die benötigte Abbauleistung erfordert.

¹² Dies gilt für den Fall, daß das Abwasser behandelt werden *muß*, also kein Auffangbehälter zur zeitweisen Speicherung des Abwassers eingesetzt werden kann.

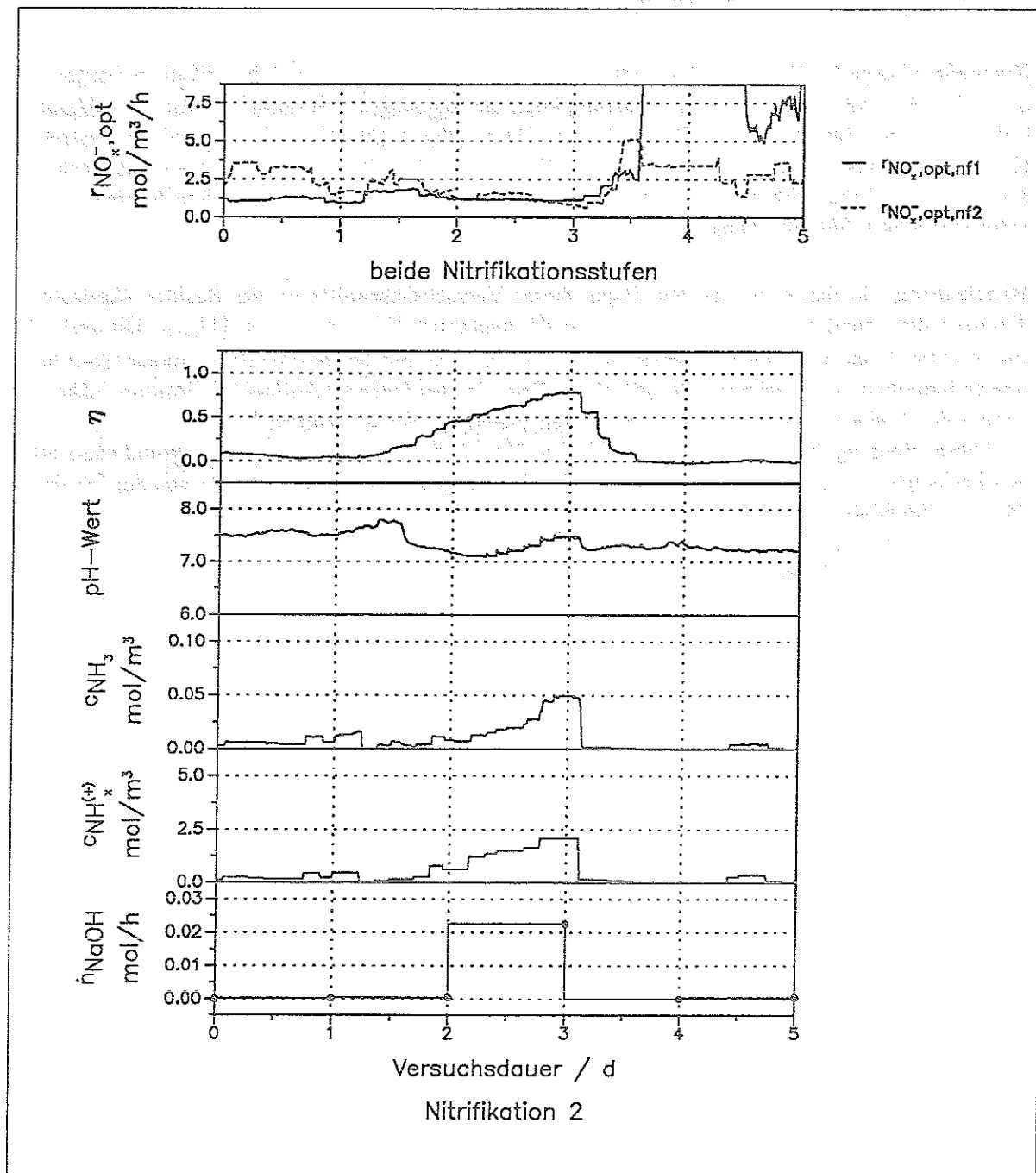


Abbildung 5.4: Regelung des pH-Wertes in der zweiten Nitrifikationsstufe: Beispiel 3

Beispiel 3: Minimierung des Laugenverbrauchs

Der in Abb. 5.4 gezeigte Versuchsabschnitt, zeitgleich mit den Verläufen in Abb. 5.9, S. 107 aufgenommen, verdeutlicht die Möglichkeit, über diese Regelung Lauge zu sparen. Bis zum Zeitpunkt $t = 2 d$ und ab dem Zeitpunkt $t = 3 d$ liegt die Belastung des Reaktors so niedrig, daß es keiner Laugendosierung bedarf: der sich selbst einstellende pH-Wert ist ausreichend. Erst mit steigendem Auslastungsgrad η muß dem nun auch aufgrund der zunehmenden Belastung fallenden pH-Wert durch Zugabe von Lauge entgegengewirkt werden. Der Belastungsanstieg ist teilweise auf einen Sprung der Ammonium/Ammoniakkonzentration am Eingang der Anlage, teilweise aber auch auf ein – unbeabsichtigtes – Ausfallen der periodischen Durchmischung des Sedimenters zurückzuführen (vgl. S. 69). Nachdem dieser Ausfall entdeckt und behoben wurde, steigt die Abbauleistung in dem ersten Nitrifikationsreaktor so stark an, daß der einzustellende Auslastungsgrad zu *null* wird und eine Laugendosierung überflüssig wird.

5.1.3 Regelung des pH-Werts im ersten Nitrifikationsreaktor: Nitritfahrweise

Dieses Regelkonzept ist auf die Aussicht zurückzuführen, durch die Hemmung der Nitritoxidation zwei Einspareffekte zu erzielen:

1. In den Nitrifikationsreaktoren wird weniger Luft benötigt, so daß der Energiebedarf für den Lufteintrag sinkt.
2. In den Denitrifikationsreaktoren wird der Bedarf an Kohlenwasserstoffe reduziert.

Bevor hier das eigene Konzept („nachhaltige Hemmung im ersten Nitrifikationreaktor“) vorgestellt wird, seien die bisher berichteten Ansätze diskutiert.

- *Hemmung in einem gesonderten Behälter:* Der Ansatz von Suthersan, der ausführlich in seiner Dissertation [166] vorgestellt wird, geht von einem einfachen Fließschema aus, das aus einem belüfteten Reaktor mit suspendierter Biomasse und einem Sedimenter besteht. Seine Idee ist es, den Schlammabzug nicht direkt in den Reaktor zurückzuführen, sondern in einem von ihm „Hemmkammer“ genannten Behälter verweilen zu lassen. Dort werden die Bakterien einem erhöhten pH-Wert ($pH = 8,8$) und damit einer erhöhten Ammoniakkonzentration ausgesetzt. Mit steigender Ammoniakkonzentration ($c_{NH_3} = 0,07 \dots 0,36 \text{ mol/m}^3$) und steigender Verweilzeit ($\tau = 4 \dots 8 h$) in der *Hemmkammer* wird die Nitritoxidation im Reaktor zunehmend unterbunden.

Ein näheres Studium seiner Untersuchungen fördert jedoch zwei Nachteile zutage:

1. Als erster Nachteil ist die beachtliche Größe der *Hemmkammer* zu nennen. Bei dem als optimal vorgeschlagenen Verhältnis der beiden Verweilzeiten ist die *Hemmkammer* von gleicher Größe wie der Reaktor¹³: die Hälfte der Reaktorkapazität liegt also brach.
2. Um in der *Hemmkammer* die erforderliche Ammoniakkonzentration bereitzustellen, wird in diesen Behälter eine konzentrierte Ammoniumchloridlösung zudosiert. Dies wird erst nach einem genauen Studium der Rohdaten im Anhang der Dissertation klar (und durch die zugehörige Patentschrift [58] bestätigt). Bei dem Hinweis auf die Einsparpotentiale durch die Hemmung der Nitritoxidation wird aber übergangen, daß *auch* das zudosierte Ammonium oxidiert und denitrifiziert werden muß. Anhand der Rohdaten läßt sich die *minimal* zudosierte Ammoniumchloridmenge abschätzen. Daraus ist abzulesen, daß die

¹³Dagegen verführt die in der zugehörigen Patentschrift [58] gezeigte Prinzipskizze zu der Annahme, die *Hemmkammer* sei klein gegenüber dem Reaktor.

Zudosierung bei einer Einlaufkonzentration in den Reaktor von $3,5 \text{ mol/m}^3$ den Ansatz *ad absurdum* führt: aufgrund der *zusätzlichen* Belastung werden *mehr* Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe – selbst bei vollständiger Hemmung der Nitritoxidation – gegenüber dem Fall benötigt, daß der Prozeß mit der ursprünglichen Belastung über Nitrat geführt wird.

Schon diese beiden gravierenden Nachteile – aber auch die in wesentlichen Fragen *unklar belassene* Darstellung – stehen einer technischen Umsetzung entgegen. Die von Suthersan in der Zusammenfassung seiner Dissertation getroffene Bewertung (eigene Übers.):

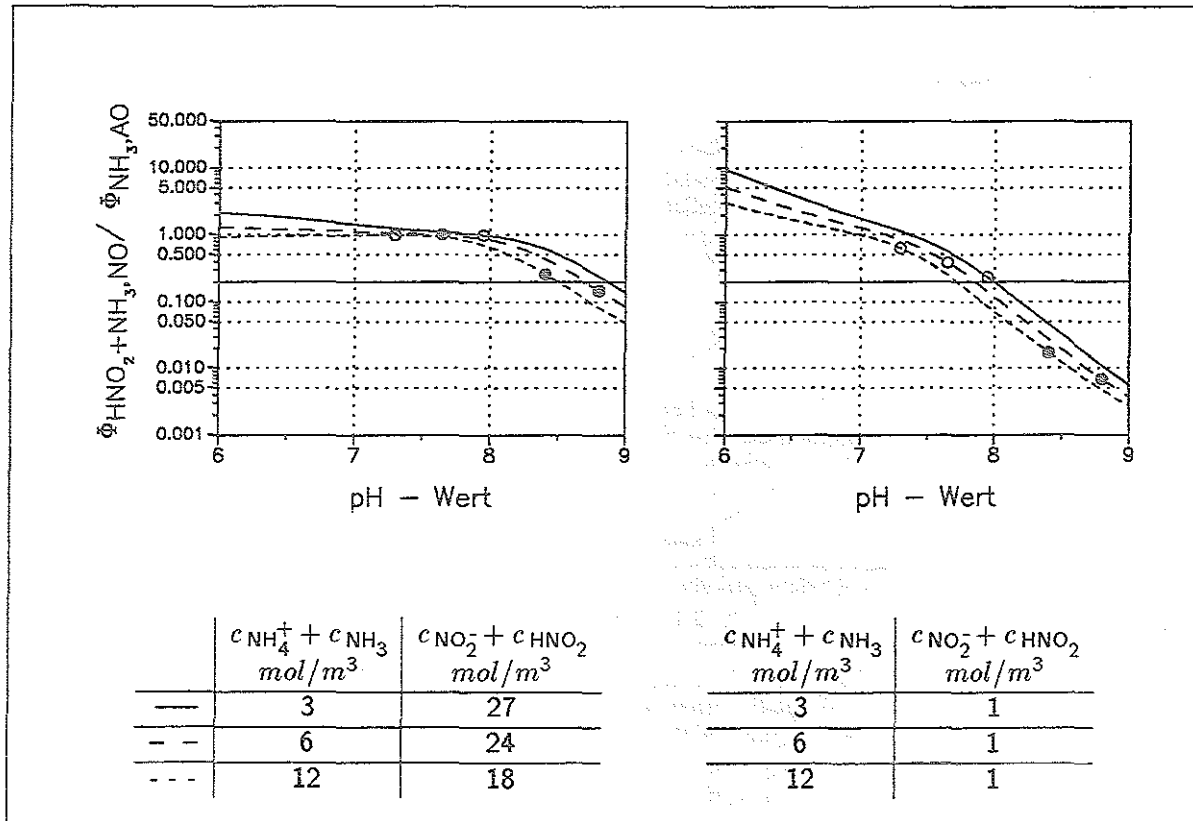
„Diese Modifikation führte zu einem Nitrifikationsprozeß, der technisch und ökonomisch effizienter ist.“

kann vor diesem Hintergrund nicht nachvollzogen werden.

- **Hemmung in der vorgeschalteten Denitrifikation:** Der zweite Vorschlag stammt von Turk und Mavinic (s. [173, 174]). Das Fließschema ihrer Anlage besteht aus einem vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor, gefolgt von einer Kaskade mit 3 bis 5 Nitrifikationsreaktoren. Die Verweilzeit beträgt in jedem Reaktor drei Stunden. Anschließend wird die suspendierte Biomasse in einem Sedimenter abgetrennt und in die Denitrifikationsstufe zurückgeführt: Denitrifikationsreaktor und Nitrifikationsreaktoren verfügen über einen gemeinsamen Schlammkreislauf. Eine Hemmung der Nitritoxierer bewerkstelligen sie durch eine Ammoniakkonzentration in dem Denitrifikationsreaktor von im Mittel $c_{\text{NH}_3} = 1 \text{ mol/m}^3$. Dadurch werden die Nitritoxidierer zwar so stark gehemmt, daß sie im nächstfolgenden Nitrifikationsreaktor nicht aktiv werden. Beim Durchlaufen der Kaskade erholen sie sich aber, so daß am Ende der Kaskade wieder Nitrat als Produkt der Nitrifikation vorliegt. Die Nitritoxidierer verbleiben damit in der Anlage und können sich so sogar im Laufe des Versuchs an die ungünstigen Bedingungen in dem Denitrifikationsreaktor anpassen. Da der hohe Nitritanteil der ersten Stufe zum Ende der Kaskade hin verloren geht, bleibt kein erkennbarer Vorteil dieses Verfahrens.
- **Hemmung mit getrennter Restoxidation:** Abeling und Mitarbeiter [13] hemmen die Nitritoxidierer in dem Nitrifikationsreaktor selbst. Dazu regeln sie in diesem mit einem Festbett bestückten Reaktor die Ammonium/Ammoniakkonzentration auf etwa $c_{\text{NH}_4^+} = 1,4 \text{ mol/m}^3$ und stellen mittels erhöhtem pH-Wert ($\text{pH} \cong 8,3$) eine Ammoniakkonzentration von $c_{\text{NH}_3} = 0,13 \text{ mol/m}^3$ ein. Der größte Teil des nitrifizierten Abwassers wird mit dem Rücklauf ($\alpha_r > 10$) direkt in die vorgeschaltete Denitrifikation geführt. Im Ablauf finden sie einen Mittelwert der Nitrat- und Nitritkonzentrationen von $c_{\text{NO}_2^-} = 1,5 \text{ mol/m}^3$ bzw. $c_{\text{NO}_3^-} = 4,5 \text{ mol/m}^3$. Aufgrund einer CSB-Bilanz schließen sie, daß überwiegend Nitrit denitrifiziert wird, und – konsequenterweise – Nitrit auch das überwiegende Produkt der Nitrifikation sein muß.

Der restliche Teil wird in einer anschließenden „Restoxidationsstufe“ behandelt. In diesem deutlich kleineren Reaktor wird das noch vorhandene Ammonium und das nicht denitrifizierte Nitrit zu Nitrat oxidiert.

Nachhaltige Hemmung in dem ersten Nitrifikationsreaktor Die hier entwickelte Methode geht von einer nachhaltigen Hemmung der Nitritoxidierer aus, um die Vorteile einer zweistufigen Nitrifikation nicht aufzugeben. Dabei stützt sie sich auf die unter „selektive Hemmung der Nitritoxidation“ (S. 36ff) dargelegten Überlegungen zur pH-Wert-Abhängigkeit der Nitrifikationskinetiken. Diese Zusammenhänge werden in Abb. 3.7 ausführlich dargestellt. Der für die Prozeßkontrolle wichtige Teil sei in Abb. 5.5 nochmals aufgegriffen. Die Kinetiken erlauben es, Nitritoxidierer zu hemmen, während



Die Bedeutung der Punkte (• und ○) werden im Text erklärt.

Abbildung 5.5: pH-Wert-Abhängigkeit der Nitrifikationskinetiken

gleichzeitig Ammoniak oxidiert wird. Dieses Ziel wird hier dadurch angestrebt, daß die Ammoniakkonzentration auf $c_{\text{NH}_3, \text{soll}} = 2 \text{ mol/m}^3$ geregelt wird (geschlossene Kreise (•) in Abb. 5.5)¹⁴.

Diesem Wert liegen folgende Überlegungen zugrunde:

1. Gegen eine noch höhere Ammoniakkonzentration spricht, daß auch die hier gewählte schon jenseits der für die Ammoniakoxidierer optimalen liegt:

$$\Phi_{\text{NH}_3}(c_{\text{NH}_3} = 2 \text{ mol/m}^3) = 0,72 \Phi_{\text{NH}_3, \text{opt}} \quad (5.19)$$

2. Gleichwohl müssen die Nitritoxidierer so stark gehemmt werden, daß die Wirkung in der zweiten Nitrifikationsstufe noch vorhält.

Insbesondere die zweite Überlegung kann sich auf *keine mathematische Formel* stützen: zuverlässige Modelle sind hier nicht verfügbar, so daß die Wahl der Ammoniakkonzentration einen *nicht weiter begründbaren* Kompromiß darstellt¹⁵.

Dieser Ansatz wird durch den in Abb. 5.6 (folgende Seite) gezeigten Regelalgorithmus umgesetzt. Gegenüber dem Regelalgorithmus für den pH-Wert des zweiten Nitrifikationsreaktors unterscheidet

¹⁴Die Bedeutung der offenen Kreise (○) wird auf S. 106 erläutert.

¹⁵Insbesondere die in Kap. 5.3 vorgestellten Versuche lassen – nachträglich – den Schluß zu, daß – für die hier anzutreffenden Rahmenbedingungen – die gewählte Ammoniakkonzentration im *unteren* Grenzbereich für eine nachhaltige Hemmung der Nitritoxidierer liegt.

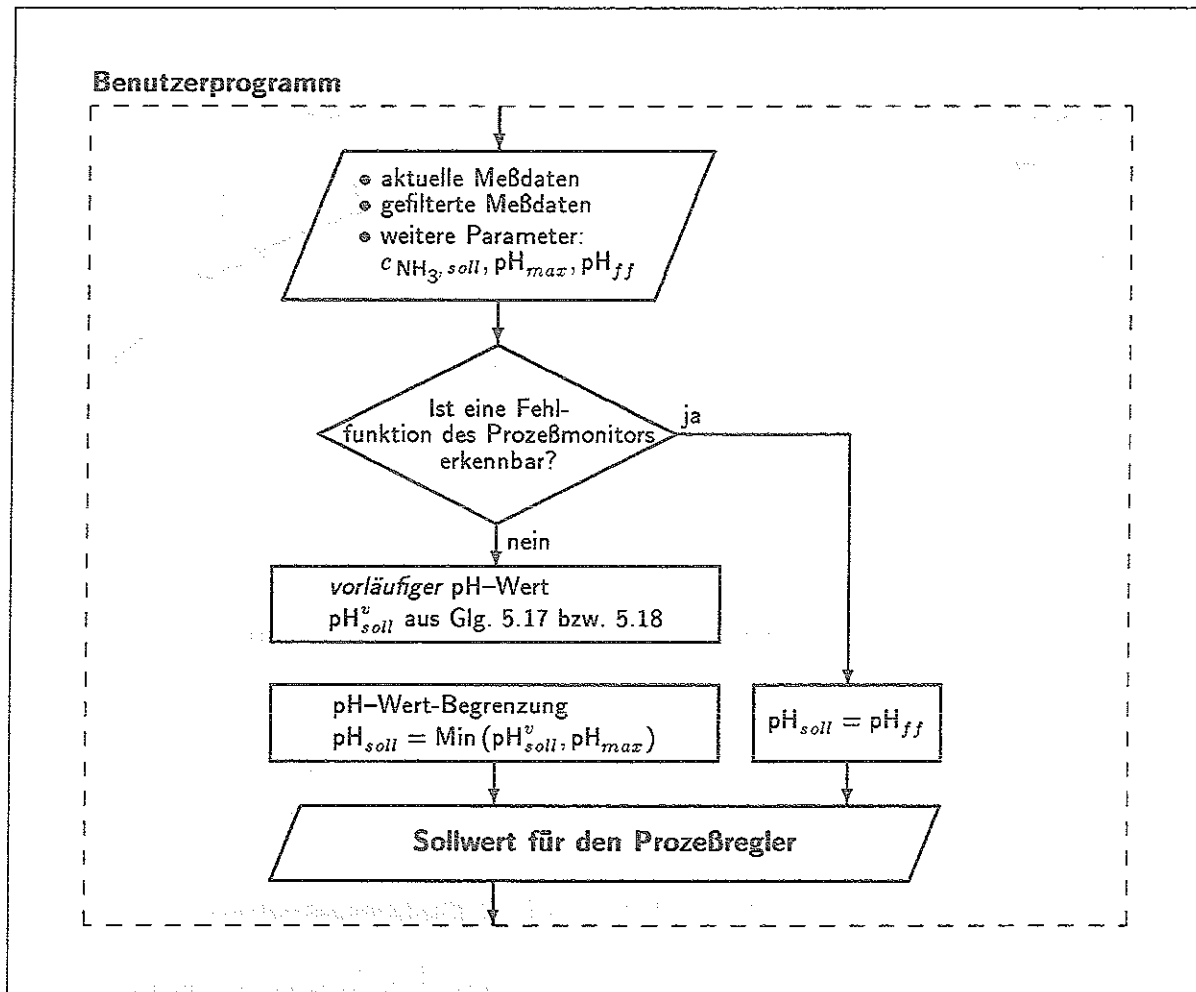


Abbildung 5.6: Flußdiagramm: pH-Wert-Regelung im ersten Nitrifikationsreaktor (bei Nitrit- und Nitratfahrweise)

er sich dadurch, daß hier eine *konstante* Ammoniakkonzentration vorgegeben wird, die Regelung sich also nicht nach dem Auslastungsgrad richtet. Demgemäß kann ein Teil der Berechnungen entfallen, während die übernommenen Berechnungen anhand derselben Gleichungen durchgeführt werden.

Erläuterung zu den Versuchsverläufen Es sei darauf hingewiesen, daß die zusammen mit $c_{\text{NO}_2^-}$ aufgetragenen Meßpunkte (•) den offline gemessenen Nitritanteil $\beta_{\text{NO}_2^-} = c_{\text{NO}_2^-} / c_{\text{NO}_x^-}$ darstellen und die Ordinaten dieser Meßpunkte *rechts* abzulesen sind.

Nitritfahrweise: Beispiel 1

Zeitgleich mit dem in Abb. 5.2, S. 95 dargestellten Verlauf wird diese Regelung getestet. Bis $t = 4,5 \text{ d}$ kann die Ammoniakkonzentration von $c_{\text{NH}_3, \text{soll}} = 2,0 \text{ mol/m}^3$ problemlos eingehalten werden. Der Nitritanteil bleibt in diesem Zeitraum – auch im zweiten Nitrifikationsreaktor – hoch. Danach kann er – bei einer Begrenzung des pH-Wertes auf $\text{pH}_{\text{max}} = 9,0$ – nicht mehr hoch gehalten werden, da infolge einer gestiegenen Abbauleistung die Ammonium/Ammoniakkonzentration zu stark gefallen ist¹⁶.

¹⁶Dieses Verhalten kann auch als Beleg dafür gelten, daß ein hoher pH-Wert für sich genommen nicht dazu ausreicht, einen hohen Nitritanteil herbeizuführen.

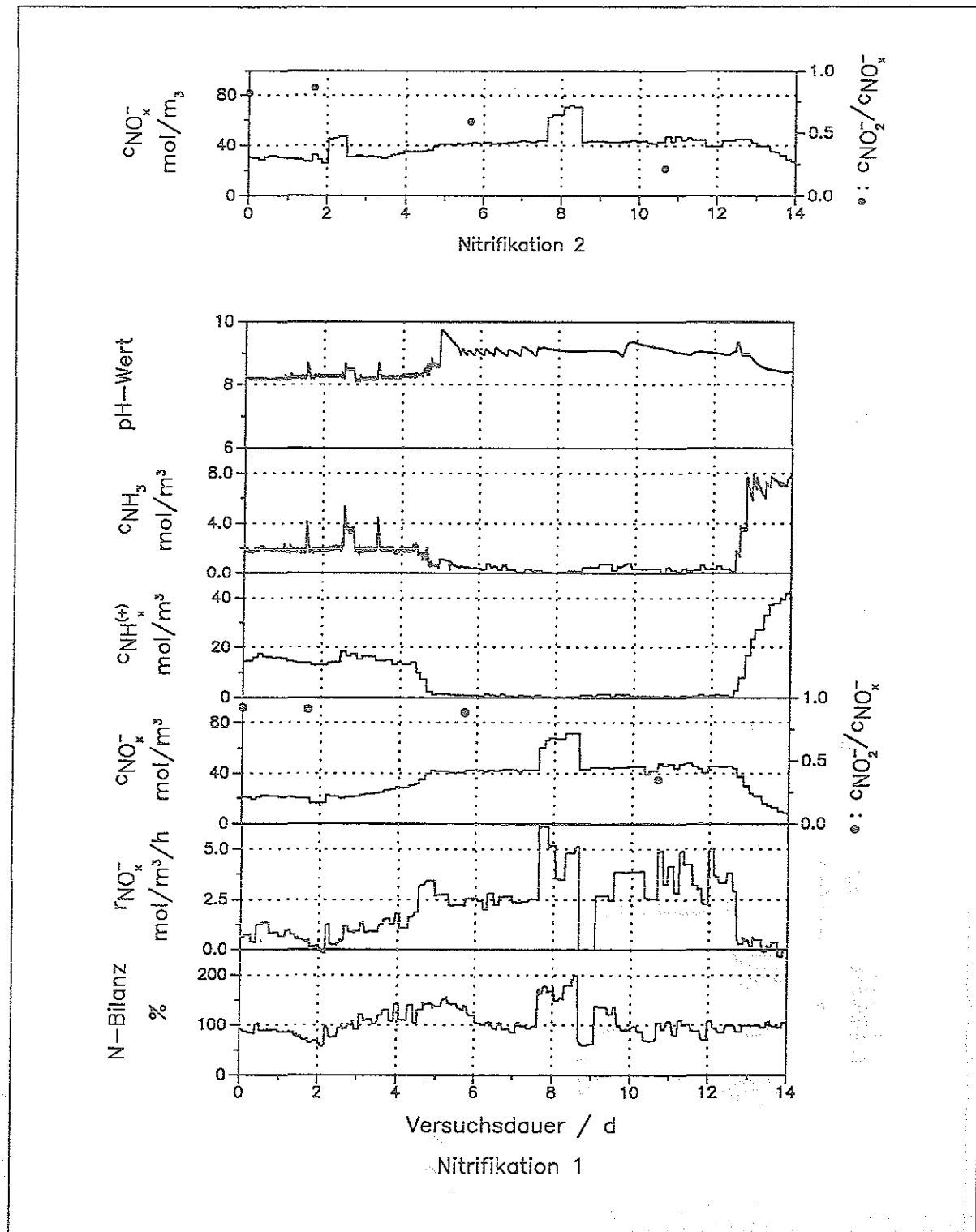


Abbildung 5.7: Regelung des pH-Wertes in der ersten Nitrifikationsstufe: Beispiel 1 für hohe Ammoniakkonzentration

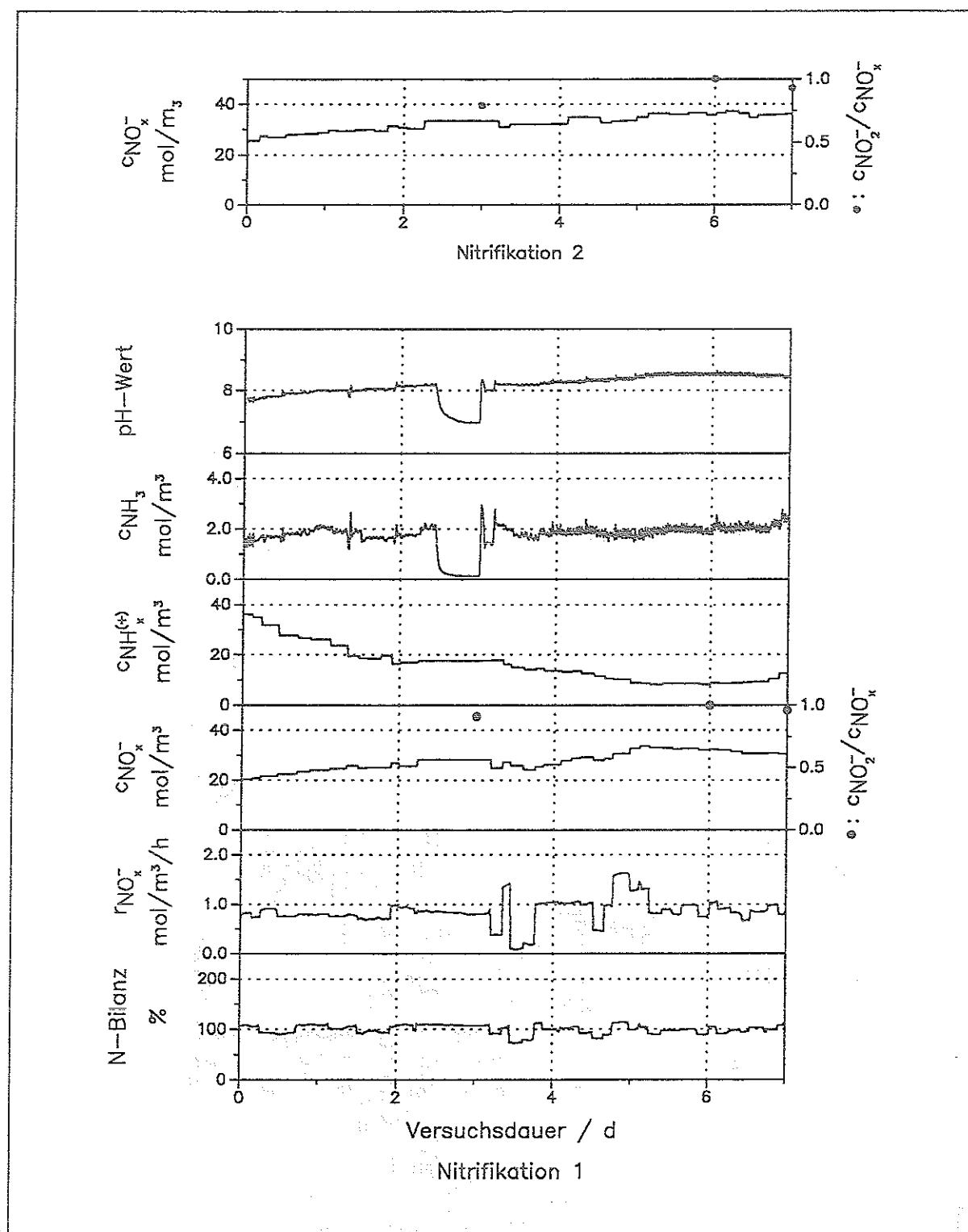


Abbildung 5.8: Regelung des pH-Wertes in der ersten Nitrifikationsstufe: Beispiel 2 für hohe Ammoniakkonzentration

Damit wird auch ein beachtenswerter – und gewissermaßen auch paradox anmutender – Kritikpunkt an dieser Regelung deutlich: sie läßt sich nur solange durchführen, wie die Abbauleistung der Ammoniakoxidierer das Maß nicht übersteigt, welches noch eine ausreichende Ammonium/Ammoniakkonzentration im Reaktor gewährleistet¹⁷.

Nitritfahrweise: Beispiel 2

Ist die Belastung des Reaktors dagegen entsprechend hoch, so kann mit dieser Regelung problemlos ein hoher Nitritanteil gehalten werden, wie Abb. 5.8 zeigt.

Stickstoffbilanz Für die anhand von Glg. 5.1 (S. 88) definierte Größe „N-Bilanz“ gilt im Mittel:

$$\text{N-Bilanz} \cong 1 \quad (5.20)$$

Gemäß der Definition von „N-Bilanz“ bedeutet dies, daß allein anhand der Konzentrationen von Ammonium/Ammoniak und Nitrat/Nitrit in der Flüssigphase die Stickstoffbilanz weitgehend geschlossen werden kann. Damit kann der Versuchsverlauf als Beleg dafür gelten, daß – auch bei der hohen Ammoniakkonzentration – der Stoffübergang von Ammoniak in die Gasphase vernachlässigt werden darf.

¹⁷Fr. Abeling, die sich mit derselben Problematik beschäftigte (vgl. [13]), konnte mir diese Tatsache im Okt. 1992 mündlich bestätigen.

5.1.4 Regelung des pH-Werts im ersten Nitrifikationsreaktor: Nitratfahrweise

Diese *anstelle* der Nitritfahrweise wählbare Regelung zielt darauf ab, den Verbrauch an *Säure* und *Lauge* möglichst gering zu halten. In diesem Fall wird die Ammoniakkonzentration auf $c_{\text{NH}_3, \text{soll}} = 0,2 \text{ mol/m}^3$ geregelt (offene Kreise (o) in Abb. 5.5, S. 101). Dies bewirkt zweierlei:

1. Eine Hemmung der Nitritoxidierer durch Ammoniak kann weitestgehend ausgeschlossen werden.
2. Der pH-Wert fällt gegenüber der Nitritfahrweise in einen Bereich, in dem ein nennenswerter Anteil der Kohlensäureformen als Kohlendioxid vorliegt. Die Pufferwirkung dieser Säure-Base-Reaktion wird zusätzlich noch dadurch verstärkt, daß bei der Denitrifikation ausgehend vom *Nitrat* mehr Kohlensäureformen produziert werden, als mit dem Edukt Nitrit.

Die Festlegung der Ammoniaksoilkonzentration orientiert sich an der optimalen:

$$\Phi_{\text{NH}_3}(c_{\text{NH}_3} = 0,2 \text{ mol/m}^3) = 0,99 \Phi_{\text{NH}_3, \text{opt}} \quad (5.21)$$

Da gegenüber der Nitritfahrweise nur eine andere Sollkonzentration des Ammoniaks vorgegeben wird, kann hier *derselbe* Regelalgorithmus (s. Abb. 5.6, S. 102) eingesetzt werden.

Nitratfahrweise: Beispiel

Bis $t \cong 2 \text{ d}$ und ab $t \cong 3,1 \text{ d}$ liegt die Ammonium/Ammoniakkonzentration unter der beabsichtigten

$$c_{\text{NH}_x^{(+)}} < c_{\text{NH}_x^{(+)}, \text{soll}} = 3 \text{ mol/m}^3 \quad (5.22)$$

Gemäß Glg. 5.18, S. 93 wird während dieser Zeiten der pH-Wert zu $\text{pH} \cong 8$ eingestellt.

Bei Überschreiten dieses Wertes wird der pH-Wert so gesenkt, daß die Ammoniakkonzentration das Regelungsziel:

$$c_{\text{NH}_3, \text{soll}} = 0,2 \text{ mol/m}^3 \quad (5.23)$$

gut erfüllt.

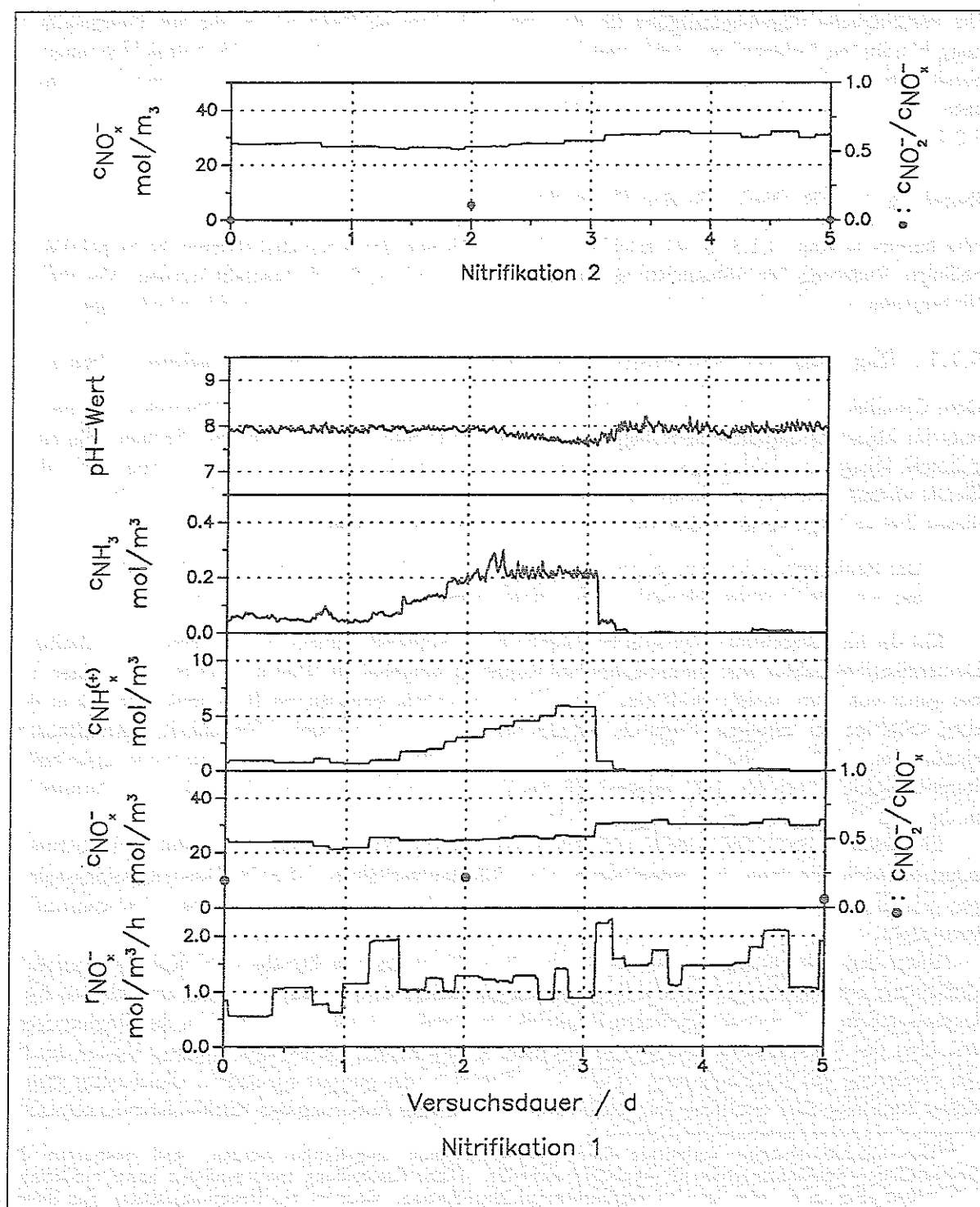


Abbildung 5.9: Regelung des pH-Wertes in der ersten Nitrifikationsstufe: Beispiel für niedrige Ammoniakkonzentration

5.2 Regelkonzepte für die Denitrifikation

Die vordringliche Regelungsaufgabe für die Denitrifikationsreaktoren ist es, die zur Energiegewinnung benötigten Kohlenwasserstoffe und Nitrit/Nitrat im *stöchiometrischen Verhältnis*¹⁸ zueinander bereitzustellen. Dazu kann über die Zugabe externer Kohlenstoffquellen in *beide* Denitrifikationsreaktoren, aber auch über das Rücklaufverhältnis auf den Prozeß eingewirkt werden (s. Kap. 5.2.1 und 5.2.2).

Regelung des pH-Wertes in den Denitrifikationsreaktoren

Wie bereits in Kap. 3.1.3, S. 41 erwähnt, konnte während des Versuchsbetriebes keine pH-Wertbedingte Änderung der Abbauleistung im Bereich $7,2 < \text{pH} < 9,0$ festgestellt werden. Vor diesem Hintergrund wird das Augenmerk auf die Bedeutung des pH-Wertes für den Säurebedarf gerichtet.

5.2.1 Regelung der Stöchiometrie des vorgeschalteten Denitrifikationsreaktors

Dem Grundfließschema des vorgeschalteten Denitrifikationsreaktors stand der Wunsch Pate, die bereits im Abwasser enthaltenen Kohlenwasserstoffe zur Denitrifikation zu nutzen. So kann die zuzugebende Menge an Kohlenwasserstoffen möglichst klein gehalten und überflüssiger Sauerstoffeintrag für die ansonsten in den Nitrifikationsreaktoren stattfindende Oxidation vermieden werden. Wird *nur* dieses Ziel verfolgt, so führt dies zu einer beträchtlichen Konsequenz:

Der Reaktionsumsatz im vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor wird *ausschließlich* von der – möglicherweise schwankenden – Abwasserzusammensetzung *bestimmt*.

Mit der hier eingeführten geregelten Zugabe einer Kohlenstoffquelle *auch* in den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor wird diese nachteilige Kopplung aufgehoben. Damit ist es möglich, einen Teil des sonst von dem nachgeschalteten Denitrifikationsreaktor bewältigten Reaktionsumsatzes in den vorgeschalteten zu verlegen. Dadurch läßt sich die zweite, *bedeutendere* Möglichkeit, Betriebskosten einzusparen, weiter ausbauen: Die im Rahmen dieser Arbeit detailliert beschriebenen *erweiterten* Reaktionsgleichungen (S. 18f) zeigen, daß das dort produzierte Hydrogencarbonat und Ammoniak in den Nitrifikationsreaktoren Lauge ersetzen kann.

Ein etwas anderer Blickwinkel eröffnet einen weiteren Vorteil dieser Maßnahme: Belastungsschwankungen, die dann aber entsprechend dem Rücklaufverhältnis auf *beide* Denitrifikationsreaktoren verteilt werden, werden *nur* noch durch eine schwankende Ammonium/Ammoniakkonzentration verursacht.

Unter dem Gesichtspunkt der Prozeßkontrolle eröffnet erst die Zugabe einer Kohlenwasserstoffverbindung eine *eindeutig sinnvolle* Regelungsmöglichkeit: Für den Fall, daß keine zusätzlichen Kohlenwasserstoffe in den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor dosiert werden, kann die Stöchiometrie *nur* über das Rücklaufverhältnis geregelt werden. Damit könnte als *einzig* weiterer Vorteil der für die Förderung des Rücklaufstroms eingesetzte Energieträger gespart werden¹⁹. Gleichzeitig stehen dieser Regelung aber deutliche Nachteile entgegen: Mit der Änderung des Rücklaufstroms schwankt

¹⁸Das stöchiometrische Verhältnis muß deswegen genau eingehalten werden, weil ansonsten der überschüssige Reaktionspartner im Abwasser verbleibt. Diese Feststellung mag zunächst banal erscheinen, beleuchtet aber einen interessanten Gegensatz zur Nitrifikation: Dort ist ein Reaktionspartner, der Sauerstoff, *gasförmig*, so daß hier eine überschüssige Dosierung keine Probleme bereitet. Auf die Denitrifikation übertragen eröffnen diese Zusammenhänge eine alternative Problemlösung für die Dosierung von Kohlenwasserstoffen. Dieser Weg wird hier zwar nicht weiter untersucht, ist darum aber nicht minder interessant: Der Einsatz *gasförmiger* Kohlenwasserstoffe (z.B. Methan).

¹⁹Die Betriebskosten der Rücklaufpumpe können in der Regel schon gegenüber den Kosten für den Sauerstoffeintrag vernachlässigt werden. Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß es zur (Drehzahl-)Regelung eines Pumpenmotors einer zusätzlichen Steuerung bedarf, die höhere Investitionskosten verursacht.

sowohl die Substratkonzentration in den Nitrifikationsreaktoren als auch die hydraulische Belastung der Sedimente; zumindest die pH-Wert-Regelung würde gestört. Werden diese Nachteile sowie der für die Regelung zu treibende Aufwand mit abgewägt, so liegt es nahe, auf eine Regelung des Rücklaufverhältnisses zu *verzichten*: der Vorteil, die im Abwasser vorhandenen Kohlenwasserstoffe zur Denitrifikation zu nutzen, kann ebenso durch ein *konstant* gehaltenes Rücklaufverhältnis abgeschöpft werden, welches dann entsprechend der höchsten im Abwasser zu erwartenden Konzentration der (biologisch abbaubaren) Kohlenwasserstoffe auszulegen ist.

Regelung bei konstantem Rücklaufverhältnis Werden dagegen Kohlenwasserstoffe *zugegeben*, so kann bei einem *konstanten* Rücklaufverhältnis der Molenstrom dieser Kohlenstoffquelle zur Regelung der Stöchiometrie genutzt werden (s. Abb. 5.10). Somit entfallen die Nachteile, die mit einem sich ständig ändernden Rücklaufverhältnis verbunden sind.

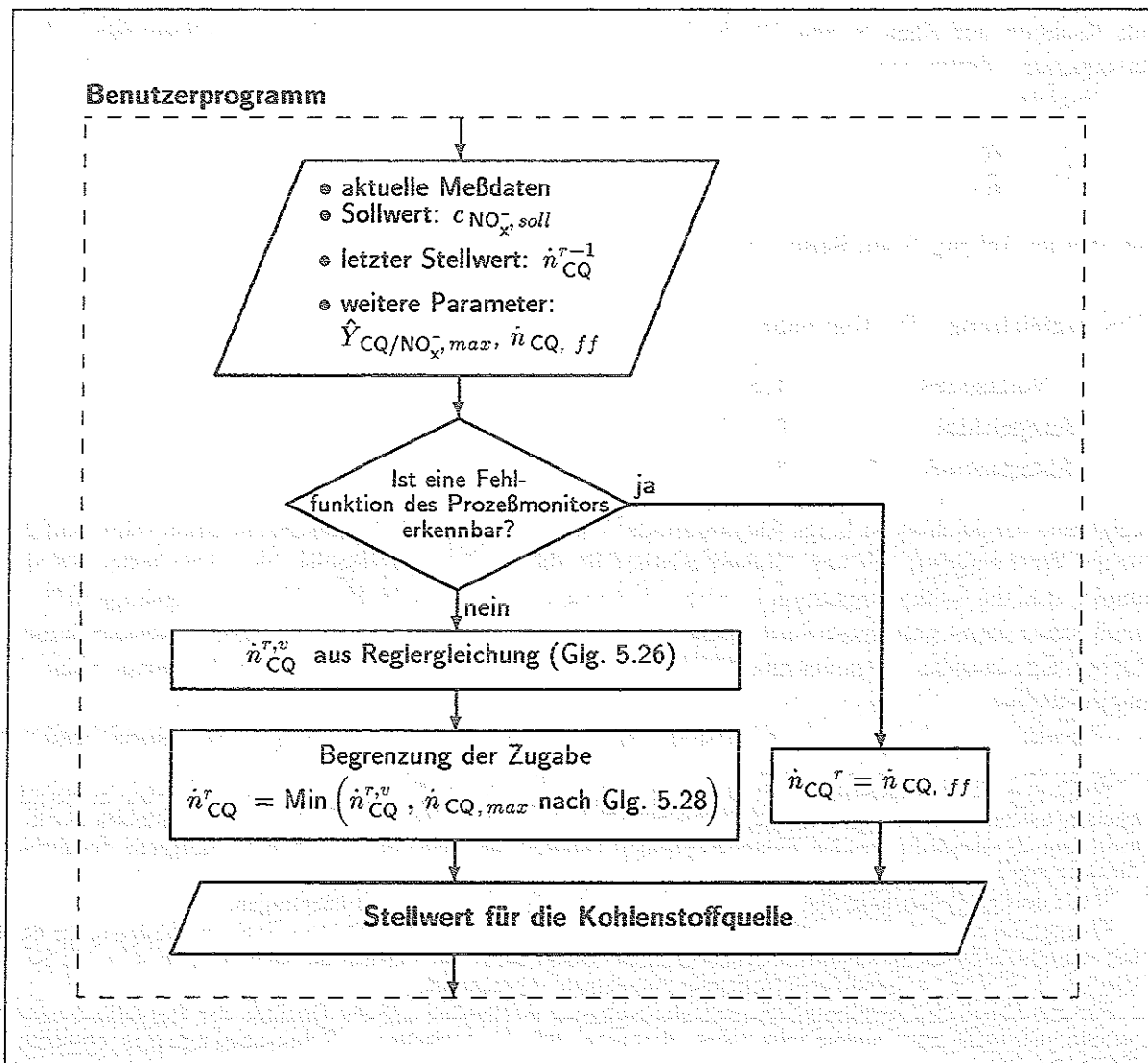


Abbildung 5.10: Flußdiagramm: Regelung der Kohlenstoffquelle für den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor

Wahl der Regelgröße und des Sollwertes

Da in dem Reaktor Nitrit bzw. Nitrat abgebaut werden soll, wird die Nitrit/Nitratkonzentration als Regelgröße gewählt. Zwar wäre es auch möglich, die Konzentration der Kohlenstoffquelle in der Flüssigphase, oder aber Molenbrüche in der Gasphase (vgl. Kap. 5.2.3, S. 118f) als Regelgrößen zu nutzen. Weil diese Größen aber nur *indirekt* mit der Nitrit/Nitratkonzentration in Beziehung stehen²⁰, ließe sich auf diese Weise die Nitrit/Nitratkonzentration nur schlecht kontrollieren.

Als Sollwert wird eine Konzentration von $c_{\text{NO}_x, \text{soll}} = 3 \text{ mol/m}^3$ gewählt, damit bei Prozeßschwankungen (sei es durch Zunahme des CSB-Wertes im Zulauf, sei es durch Zunahme des Nitritanteils im Rücklauf) eine „Reserve“ an Elektronenakzeptor vorhanden ist.

Auslegung des Reglers

In der Regelungstechnik ist es üblich, die Auslegung von Reglern auf das zeitabhängige Verhalten des Regelkreises abzustimmen. Eine Möglichkeit geht dabei von dem Verlauf der Regelgröße x als Reaktion auf einen Sprung der Stellgröße u aus (s. Abb. 5.11). Die im vorliegenden Fall zu erwartenden *Zeitkennwerte* Verzugszeit T_u und Ausgleichszeit T_g sowie der Verstärkungsfaktor k_R des Reglers:

$$k_R = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad (5.24)$$

werden im Anhang B am Beispiel von Methanol als zudosierte Kohlenstoffquelle abgeschätzt^{21,22}.

Reglergleichung Die Gegenüberstellung der Zeitkennwerte:

$$\begin{aligned} \text{Verzugszeit } T_u &= 1,5 \text{ h} \\ \text{Ausgleichszeit } T_g &= 0,59 \text{ h} \\ \text{Abtastperiode } T_0 &= 3 \text{ h} \end{aligned}$$

zeigt eine vergleichsweise lange Abtastperiode²³, in der sich die Methanolkonzentration schon auf den neuen Wert eingependelt hat. Zudem existiert für das vorliegende Regelproblem kein fester Arbeitspunkt, d.h. die Sollkonzentration ist nicht eindeutig an eine feste Methanoldosierung gekoppelt²⁴. Es muß sogar damit gerechnet werden, daß diese Kopplung sich innerhalb einer Abtastperiode ändert. Daher liegt es nahe, die in der einschlägigen Literatur [84, 135] vorgestellten Regler entsprechend zu modifizieren.

Es wird ein schnell reagierender P-Regler gewählt, dessen Arbeitspunkt ($w|u_0$) – abweichend von

²⁰Um von der Konzentration der Kohlenstoffquelle auf die Nitrit/Nitratkonzentration schließen zu können, müßten neben der benötigten Abbauleistung sämtliche Kinetikkonstanten der Denitrifikation sowie die Konzentration der denitrifizierenden Bakterien bekannt und *konstant* sein. Für Rückschlüsse aufgrund der Zusammensetzung der Gasphase stehen bisher nur *Erfahrungswerte* zur Verfügung.

²¹Die dortige Darstellung läßt sich analog auf andere Kohlenstoffquellen übertragen.

²²Aufgrund der stets sich ändernden Rahmenbedingungen bei der biologischen Abwasserreinigung ist nicht mit reproduzierbaren Sprungantworten zu rechnen. Daher wird kein Versuch durchgeführt, sondern die Reaktion der Regelgröße anhand vereinfachender Annahmen *abgeschätzt*.

²³Diese Länge der Abtastperiode muß als ungünstig in Hinblick auf die Qualität der Regelung beurteilt werden; sie stellt aber andererseits schon das unter den hier gegebenen Rahmenbedingungen erreichbare Optimum dar.

²⁴Einen festen Arbeitspunkt anzunehmen, bedeutete, konstante Konzentrationen an Kohlenwasserstoffe und an Ammonium/Ammoniak im Abwasserzulauf sowie einen konstanten Ertragskoeffizienten $Y_{\text{CQ/NO}_x^-}$ vorzusetzen.

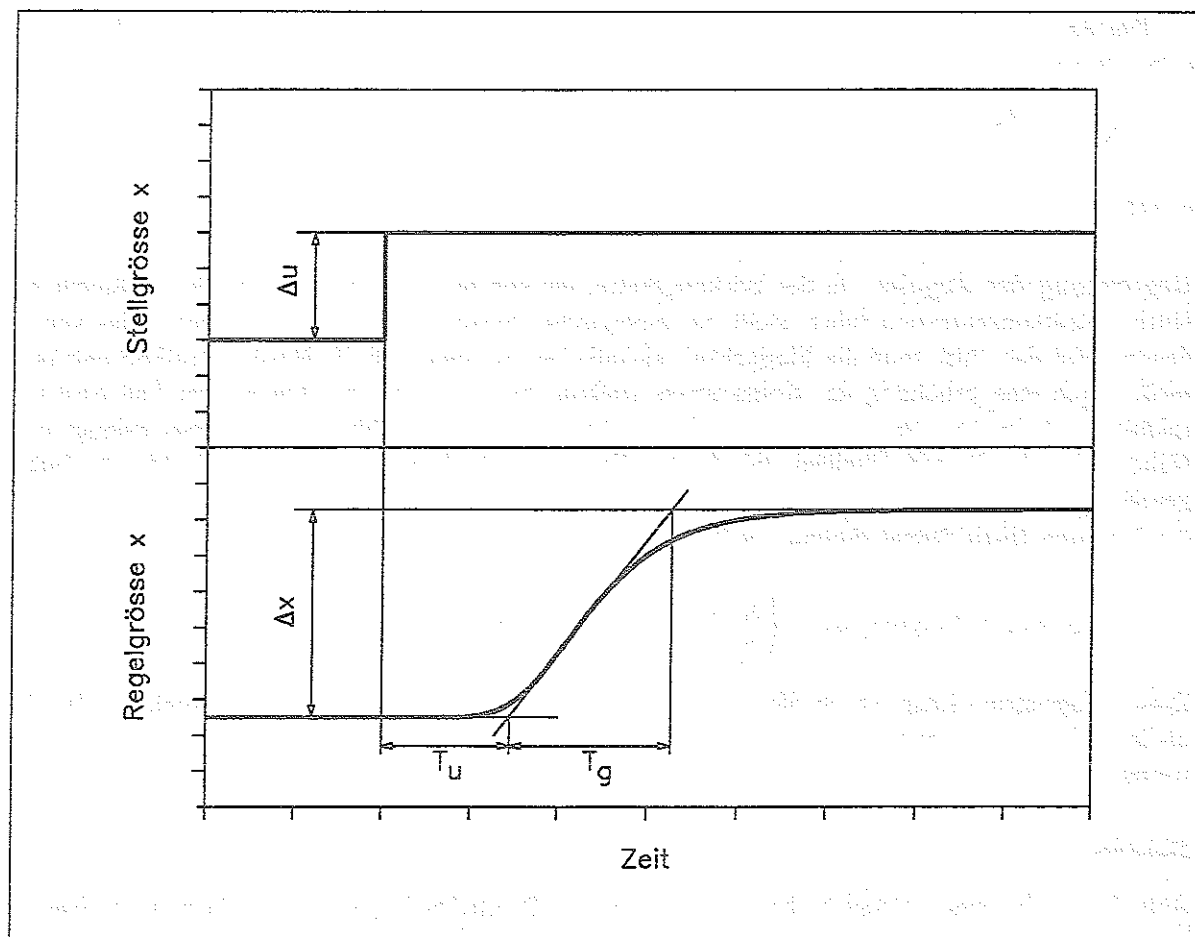


Abbildung 5.11: Kennwerte bei der Sprungantwort eines Regelkreises (schematische Darstellung)

dem in der Regelungstechnik üblichen – stets dadurch angepaßt wird, daß er dem *letzten Stellwert* u^{r-1} gleichgesetzt wird²⁵:

$$u_0 = u^{r-1} \quad (5.25)$$

Für die Reglergleichung gilt dann:

$$u^r = u^{r-1} + k_R \cdot K(w^r - x^r) \quad (5.26)$$

mit:

- K normierter Verstärkungsfaktor
- k_R Verstärkungsfaktor des Reglers
- r Zähler der Abtastschrittes
- u Stellwert (entspricht hier dem Molenstrom $\dot{n}_{CQ}$ der Kohlenstoffquelle)
- w Sollwert
- x Regelgröße (entspricht hier der Nitrit/Nitratkonzentration $c_{NO_x^-}$)

²⁵Die Wahl dieses Reglers läßt sich auch aus der (üblichen) Sicht, die einen *festen* Arbeitspunktes annimmt, begründen: Der Regler zeigt dann ein rein integrierendes Verhalten, welches die bei Abweichung vom Arbeitspunkt auftretende Regelabweichung am wirkungsvollsten behebt [135]. Die herausragende Bedeutung des I-Anteils eines PID-Reglers bei sich änderndem Arbeitspunkt wird auch an anderer Stelle belegt: Bei der Optimierung der Reglerparameter für die Substratregelung einer Fed-Batch-Fermentation von *Candida boidinii* errechnet M. Wedy mit Hilfe von Simulationsrechnungen eine Gewichtung des I-Anteils, die um mehr als zwei Größenordnungen über der des P- bzw. des D-Anteils liegt [180], S.147.

Der normierte Verstärkungsfaktor wird anhand der Zeitkennwerte und mit Hilfe von Einstellregeln [84] zu:

$$K = \frac{T_g}{T_u + T_0} = 0,13 \quad (5.27)$$

errechnet.

Begrenzung der Zugabe In der Wirkungskette, die von der Dosierung der Kohlenstoffquelle zur Nitrit/Nitratkonzentration führt, stellt ein *biologisches* System – die Denitrifikanten – das verbindende Glied dar. Also muß die Möglichkeit einkalkuliert werden, daß die Nitrit/Nitratkonzentration *nicht* durch eine Erhöhung der Kohlenwasserstoffzugabe zu senken ist. Ein solcher Fall wird beispielsweise dann eintreten, wenn ein die Denitrifikation hemmender Stoff ins Abwasser gelangt oder Nährstoffe (z.B. Phosphor) fehlen. Für diese Fälle wird der Molenstrom zudosierter Kohlenstoffquelle gemäß einem als maximal geschätzten Ertragskoeffizienten $\hat{Y}_{CQ/NO_x^-}$ (vgl. Kap. 5.2.2) und dem gewünschten Nitrit/Nitrat-Abbau begrenzt:

$$\dot{n}_{CQ, max} = \hat{Y}_{CQ/NO_x^-} \cdot \left(\sum_e \dot{V}_e c_{NO_x^-, e} - \dot{V} c_{NO_x^-} \right) \quad (5.28)$$

Dieser Molenstrom entspricht insofern dem oberen Grenzwert für die Dosierung der Kohlenstoffquelle, als bei seiner Berechnung die Abwesenheit abbaubarer Kohlenwasserstoffe im Zulauf vorausgesetzt werden.

Beispiel

Abb. 5.12 zeigt einen Versuch, bei dem der für die Denitrifikation von Nitrit berechnete Regel-Verstärkungsfaktor für die Dosierung von Acetat²⁶ Verwendung fand. Der Versuch beginnt mit einer deutlich zu hohen Dosierung, die zunächst heruntergeregelt wird. Zwischen $t = 4 d$ und $t = 8 d$ kann der Sollwert gut gehalten werden und auch nach dem anschließenden steilen Anstieg²⁷ wird er zügig wieder erreicht.

²⁶ Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche stellt der Einsatz von Acetat als Kohlenstoffquelle – gegenüber Methanol als Regelfall – eine Ausnahme dar. Mit dieser Ausnahme wird belegt, daß diese Regelung *unabhängig* von der chemischen Zusammensetzung der Kohlenstoffquelle einsetzbar ist.

²⁷ Dieser Anstieg läßt sich im wesentlichen mit der stetigen Zunahme von $c_{NO_x^-}$ im Rücklauf aus dem zweiten Nitrifikationsreaktor erklären.

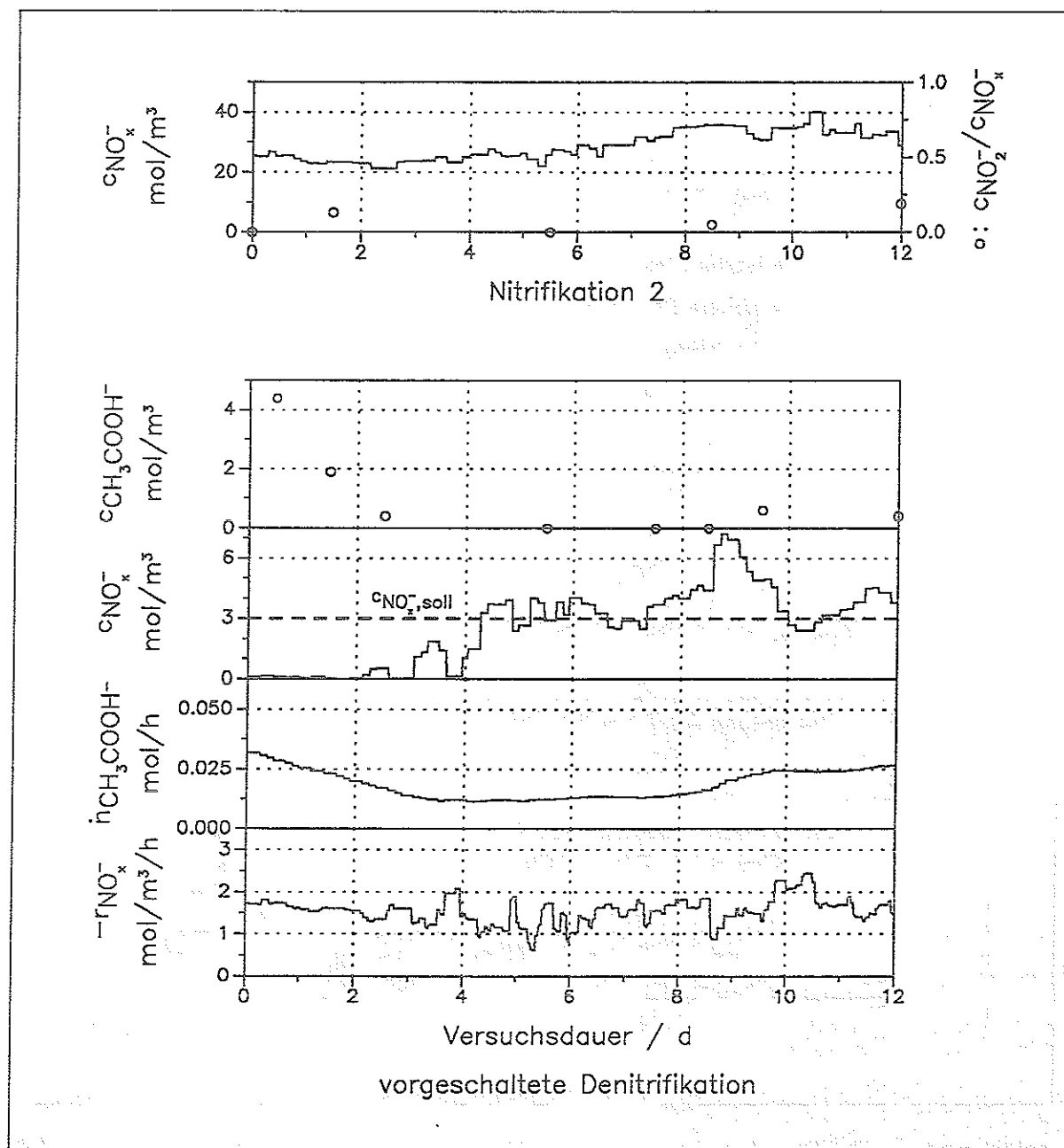


Abbildung 5.12: Regelung der Kohlenstoffquelle für die vorgeschaltete Denitrifikation: Beispiel

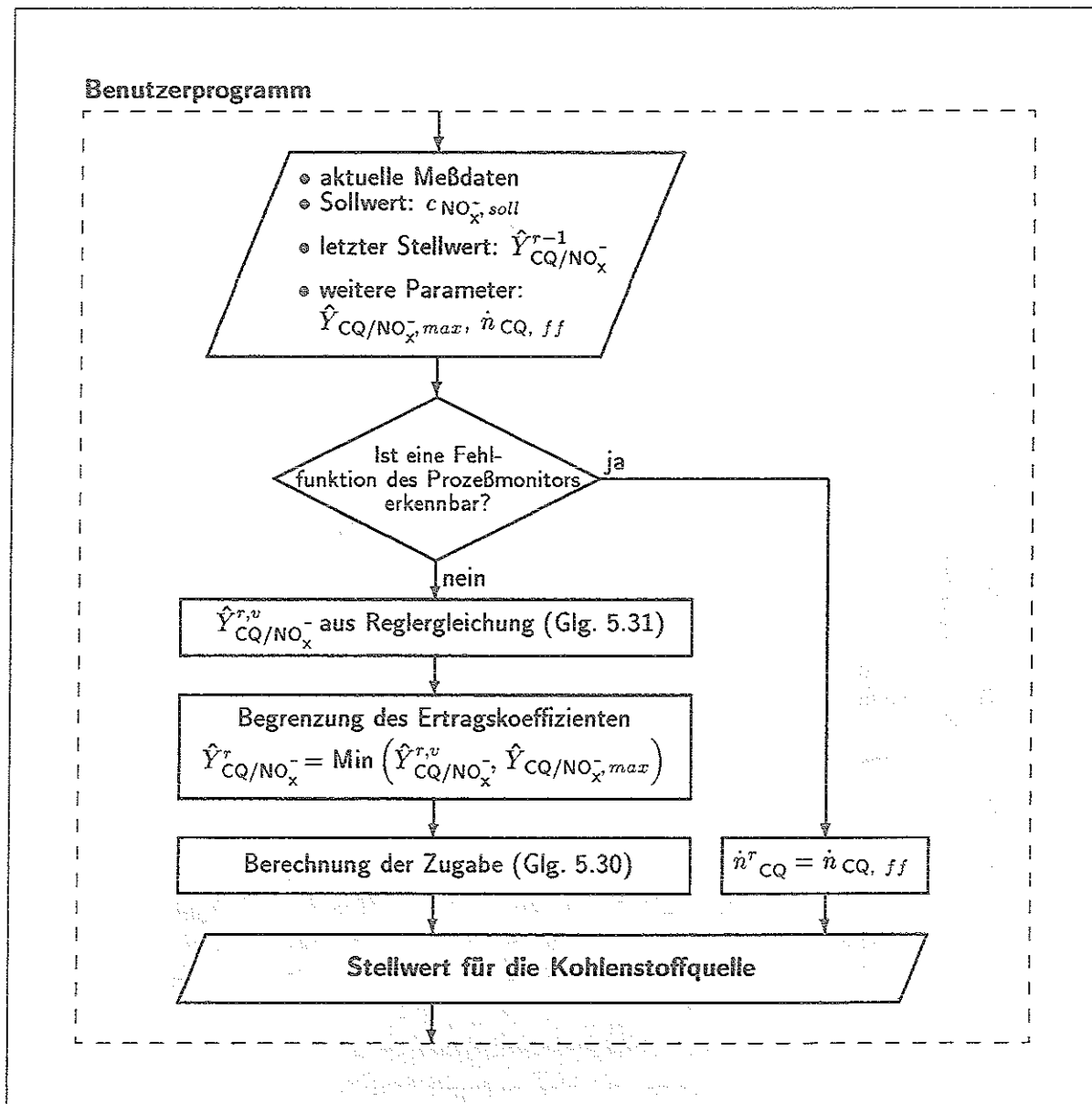


Abbildung 5.13: Flußdiagramm: Regelung der Kohlenstoffquelle für den nachgeschalteten Denitrifikationsreaktor

5.2.2 Regelung der Stöchiometrie des nachgeschalteten Denitrifikationsreaktors

Grundsätzlich könnte hier dieselbe Regelung wie für den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor eingesetzt werden. Dadurch würde aber eine Prozeßinformation *verschenkt*: das in diese Stufe geführte Abwasser durchlief bereits einen Denitrifikations- und zwei aerobe Nitrifikationsreaktoren, so daß berechtigterweise angenommen werden darf, daß es keine abbaubaren Kohlenwasserstoffe mehr enthält.

Dies bedeutet, daß nicht nur ein Teil, sondern die gesamte Menge der zur Denitrifikation benötigten Kohlenwasserstoffe zugegeben werden müssen:

$$\dot{n}_{CQ} = Y_{CQ/NO_x^-} \cdot \dot{V} (c_{NO_x^-,e} - c_{NO_x^-,soll}) \quad (5.29)$$

Dazu *schätzt* (Kopfzeiger, „ $\hat{\cdot}$ “) die Regelung den Ertragskoeffizienten $\hat{Y}_{CQ/NO_x^-}$. Mit diesem Wert errechnet sich die Dosierung der Kohlenstoffquelle zu:

$$\dot{n}_{CQ} = \hat{Y}_{CQ/NO_x^-} \cdot \dot{V} (c_{NO_x^-,e} - c_{NO_x^-,soll}) \quad (5.30)$$

Da der „wirkliche“ Ertragskoeffizient Y_{CQ/NO_x^-} aufgrund nicht modellierbarer Stoffwechselvorgänge im Bakterium (s.u.) oder aber eines sich ändernden Nitritanteils (vgl. Glg. 3.81, S. 57) variieren kann, muß die Schätzung ständig angepaßt werden. Dazu wird die für die Dosierung in den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor verwendete Reglergleichung (Glg. 5.26) analog übernommen, in der jetzt aber der Ertragskoeffizient Y_{CQ/NO_x^-} der Stellwert ist:

$$\hat{Y}_{CQ/NO_x^-}^r = \hat{Y}_{CQ/NO_x^-}^{r-1} + k_{R,dn2} \cdot K (c_{NO_x^-,soll}^r - c_{NO_x^-}^r) \quad (5.31)$$

Zur Wahl der Nitrit-/Nitratkonzentration als Regelgröße führen dieselben Überlegungen wie bei dem vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor (s. S. 110); die Herleitung der Reglerkennwerte findet sich im Anhang B. Mit Hinblick auf einen Sicherheitsabstand zum Einleitgrenzwert (vgl. Tab. A.2, S. 151) wird dieser Regelung ein Sollwert von $c_{NO_x^-,soll} = 1 \text{ mol/m}^3$ vorgegeben.

Der Vorzug dieser Regelung kommt insbesondere dann zum Tragen, wenn der „wirkliche“ (und nach Anpassung auch der geschätzte) Ertragskoeffizient Y_{CQ/NO_x^-} *konstant* bleibt: es bedarf dann keiner Sollwertabweichung²⁸ um die Dosierung der Kohlenstoffquelle einem sich ändernden Molenstrom an Nitrit/Nitrat anzupassen.

Zugabe von Ammonium Während erste Regelungsversuche im vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor schon zufriedenstellend verliefen, trat im nachgeschalteten folgendes Problem auf: wenn die Nitrit/Nitratkonzentration im Zulauf zum diesem Reaktor über etwa 30 mol/m^3 (bei einem konstanten Volumenstrom von $\dot{V}_L = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$) stieg, war – auch bei überschüssiger Methanoldosierung – ein Sollwert von $c_{NO_x^-,soll} = 1 \text{ mol/m}^3$ nicht ganz zu erreichen. Dieses Problem konnte durch Zugabe von Ammonium gelöst werden: eine Maßnahme, die zunächst widersinnig erscheinen mag.

Die Untersuchungen von Behrens und Mitarbeitern [96] zeigen jedoch deutlich höhere Stoffwechselraten der Denitrifikanten für den Fall, daß anstatt Nitrat *Ammonium* als Stickstoffquelle angeboten wird (vgl. Tab. 3.8, S. 42). Diese Ergebnisse finden ihre Begründung in den theoretischen Überlegungen von Nurse [122], die sich dem Energie(träger)haushalt und der Bilanz der Reduktionsäquivalente eines denitrifizierenden Bakteriums widmen. Er geht davon aus, daß Nitrat zunächst zu Ammoniak reduziert wird, bevor der Stickstoff in die Zellmasse eingebaut wird. Diese Reaktion ist mit einem entsprechenden Aufwand verbunden, der dann entfällt, wenn Stickstoff in der Form des Ammoniaks zur Verfügung steht.

²⁸Wäre die *Dosierung* der Kohlenstoffquelle der Stellwert der Regelung (dieser Fall ist für den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor verwirklicht), so wäre *zwingend* eine Sollwertabweichung nötig, um eine Änderung der Dosierung zu erreichen.

Der Einfachheit halber wird Ammonium der zur pH-Wert-Korrektur verwendeten Salzsäure zugesetzt²⁹ (0,75 mol NH₄Cl pro Liter 4 molarer Salzsäure). Bei der Berechnung dieses Wertes wurde ein Nitritanteil von $\beta_{\text{NO}_2^-} = 0,5$ und ein Säurebedarf von 1/3 Mol pro Mol NO_x⁻ zugrundegelegt.

Beispiel

Den gleichzeitig mit der Regelung für den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor (Abb. 5.12) aufgenommenen Versuchsverlauf zeigt Abb. 5.14, S. 117. Wie dort wurde auch hier der Regler-Verstärkungsfaktor für Nitrit zur Dosierung von Acetat verwendet. Über fast den gesamten Versuchszeitraum wird der Ertragskoeffizient heruntergeregelt, bevor während der letzten 1,5 Tage der Sollwert erreicht ist. Trotz des fallenden Ertragskoeffizienten steigt aufgrund des zunehmenden Nitrat/Nitrit-Molenstroms aus der zweiten Nitrifikationsstufe (der Volumenstrom bleibt konstant) die Acetatdosierung: eine Konsequenz der Wahl des Ertragskoeffizienten $Y_{\text{CQ/NO}_x^-}$ als Stellwert.

Änderung des Ertragskoeffizienten Beachtenswert ist, daß der Ertragskoeffizient $Y_{\text{CH}_3\text{COOH}^-/\text{NO}_x^-}$ zwischen $t \cong 1,5 \text{ d}$ und $t \cong 8,5 \text{ d}$ um etwa 8% auf 0,88 sinkt³⁰ (zum Vergleich: Rheinheimer nennt in [143], S. 358, für diesen Ertragskoeffizienten den Wert $Y_{\text{CH}_3\text{COOH}^-/\text{NO}_x^-} = 0,82$). Das Abnehmen des Ertragskoeffizienten verdient nicht so sehr deswegen Aufmerksamkeit, als es unerwartet auftreten würde³¹, sondern vielmehr aus dem Grund, weil eine Änderung der Ertragskoeffizienten nicht in Formeln zu fassen ist und so zwangsweise zu Ungenauigkeiten bei der mathematischen Abbildung führt.

Regelgeschwindigkeit An dem Versuchsverlauf fällt ins Auge, daß der Regler lange braucht, ehe er den Ertragskoeffizienten auf den konstanten Wert heruntergeregelt hat. Dies liegt daran, daß bei einem geringen Sollwert auch nur entsprechend geringe Sollwertabweichungen nach unten möglich sind. Der Versuch, den Regler bei Konzentrationen unterhalb des Sollwertes entsprechend:

$$\text{wenn: } c_{\text{NO}_x^-, \text{soll}}^r > c_{\text{NO}_x^-}^r$$

$$\text{dann: } \hat{Y}_{\text{CQ/NO}_x^-}^r = \hat{Y}_{\text{CQ/NO}_x^-}^{r-1} + k_{R, \text{dn}2} \cdot K \left[\left(c_{\text{NO}_x^-, \text{soll}}^r - c_{\text{NO}_x^-}^r \right) + 4 \left(c_{\text{NO}_x^-, \text{soll}}^r - c_{\text{NO}_x^-}^r \right)^2 \right] \quad (5.32)$$

zu „beschleunigen“ führt zum Schwingen der Regelung (s. Abb. 5.24, S. 130).

²⁹Eine besser abgestimmte Dosierung läßt sich nur dann erreichen, wenn eine separate Pumpe eine der Abbaurate und dem Nitritanteil entsprechende Ammoniummenge in den Reaktor förderte.

³⁰Da im betrachteten Zeitraum die Nitrit/Nitratkonzentration, der Nitritanteil und die Acetatkonzentration vernachlässigbar sind, können der geschätzte und der „wirkliche“ Ertragskoeffizient als gleich angenommen werden.

³¹In Tab. 3.1, S. 13 sind mehrere Beispiele dafür aufgelistet, daß sich Ertragskoeffizienten der Denitrifikanten abhängig von Prozeßbedingungen ändern können.

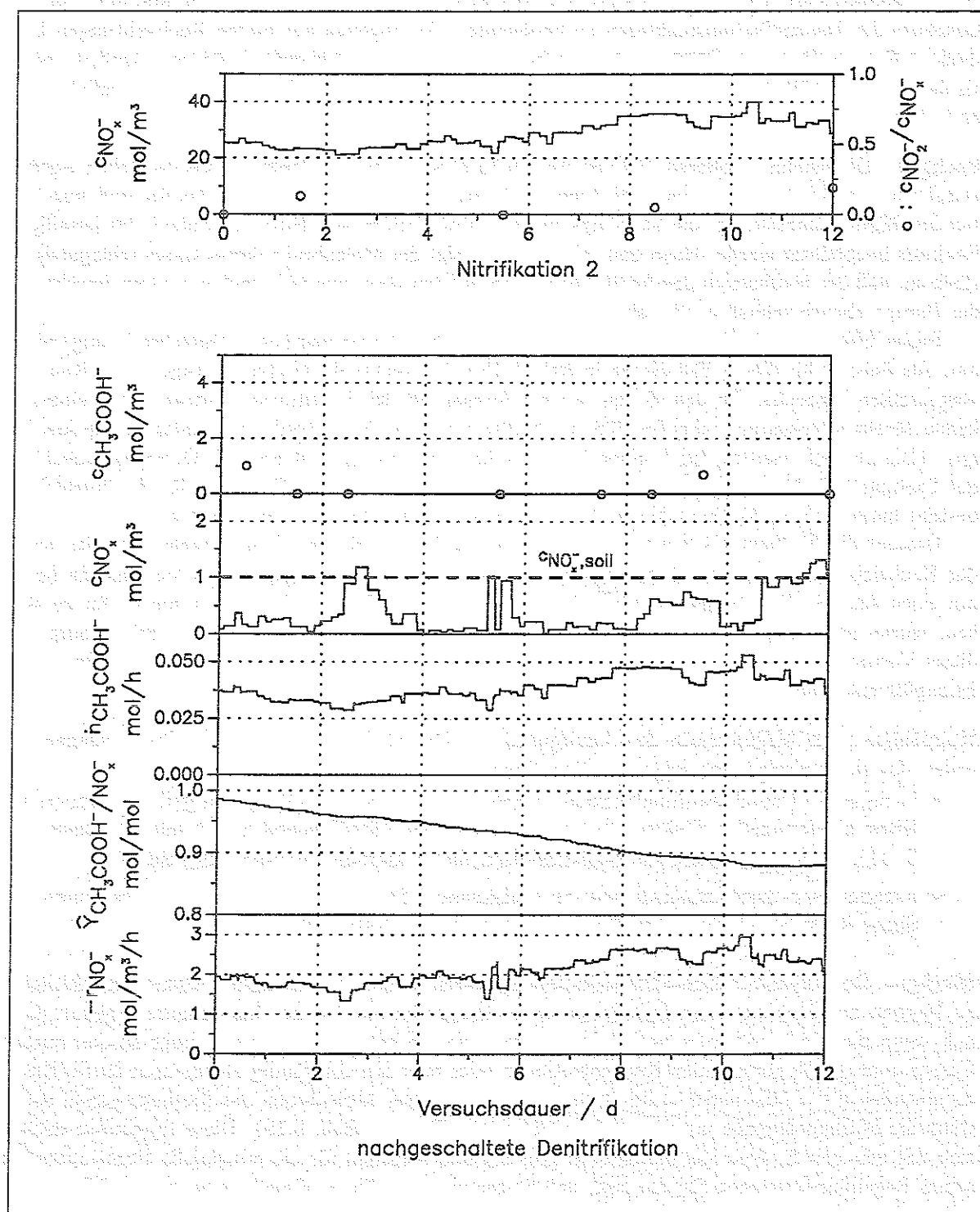


Abbildung 5.14: Regelung der Kohlenstoffquelle für die nachgeschaltete Denitrifikation: Beispiel

5.2.3 Beobachtungen in der Gasphase der Denitrifikationsreaktoren

Die Gasanalysatoren bieten die Möglichkeit, die Molenbrüche von Lachgas und Methan³² in der Gasphase der Denitrifikationsreaktoren zu beobachten. Wenngleich aus diesen Beobachtungen kein direkter Nutzen für die im Rahmen dieser Arbeit angestrebte Prozeßkontrolle gezogen wird, so seien sie dennoch aufgeführt, um intensiver mit diesem Problemfeld Beschäftigten Vergleichsmöglichkeiten zu bieten.

Lachgas Die beiden im oberen Teil von Abb. 5.15 dargestellten Verläufe aus Vorversuchen wurden zeitgleich aufgenommen. Sie zeigen die typische Antwort des Lachgasanteils auf das *An-* und *Abschalten* der Methanoldosierung, die allerdings *nur* bei Anwesenheit von Nitrit im Zulauf des jeweiligen Reaktors beobachtet wurde. Nach dem Abschalten steigt der Molenbruch dieses Gases schlagartig so stark an, daß der Meßbereich des Analysators überschritten wird, und fällt nach erneutem Anschalten der Pumpe ebenso schnell wieder ab.

Dieser Effekt tritt dagegen bei einer *geregelten* Methanoldosierung (*ohne* Unterbrechung) nicht auf. Als Beispiel für diesen Fall dienen in Abb. 5.15 unten rechts die letzten 15 Tage des in Kap. 5.3 vorgestellten Versuchs. Zu den Zeiten, wo ein Anstieg der Nitrit/Nitratkonzentration auf eine sinkende Methanoldosierung schließen läßt ($t \cong 30 d$ und $t \cong 36 d$), bleibt ein schlagartiger Anstieg aus. (Die „Hügel“ werden durch einen hohen Methananteil (s.u.) und *positive* Querempfindlichkeit des Lachgasanalysators gegenüber Methan verursacht.) Eine *einfache* Erklärung für das Ausbleiben besteht darin, daß die Methanolkonzentration tief fallen muß, bevor dieser Effekt auftritt.

Obwohl die Methanolkonzentration bei der geregelten Dosierung (unten rechts) bereits unter der Nachweisgrenze des Gaschromatographen (etwa $0,3 \text{ mol/m}^3$) liegt, scheint sie noch zu hoch, um einen Anstieg der Lachgaskonzentration auszulösen. Die Methanolkonzentration weiter zu senken, würde aber eine so starke Substratlimitierung der Denitrifikanten bewirken, daß – aufgrund dieser Versuchsergebnisse – der Molenbruch des Lachgases für die Regelung der Methanoldosierung *belanglos* erscheint.

Hypothese zum Molenbruch des Lachgases³³ Der Lachgasanteil spiegelt das Gleichgewicht wider, das sich zwischen den folgenden Reaktionen einpendelt:

- Lachgas wird durch Ammoniakoxidierer gebildet, wenn sie bei Mangel an gelöstem Sauerstoff Nitrit als terminalen Elektronenakzeptor nutzen (s. „Stoffwechsel der Ammoniakoxidierer“, S. 11). Dabei werden die Ammoniakoxidierer durch Methanol empfindlich gehemmt.
- Lachgas wird durch Denitrifizierer zu molekularem Stickstoff reduziert. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt mit sinkender Methanolkonzentration ab.

Methan Der Zustand in den Denitrifikationsreaktoren erlaubt methanogenen Bakterien, Methanol zu Methan zu reduzieren. Im Beispiel unten rechts treten Spitzen des Methananteils genau dann auf, wenn die Methanolkonzentration hoch liegt. Diese erhöhten Werte sind direkt an den mittels Gaschromatograph gemessenen Konzentrationen oder aber am vollständig abgebauten Nitrit/Nitrat zu erkennen ($t = 30 d$ und $t = 36 d$). Umgekehrt sinkt der Molenbruch des Methans genau dann, wenn die Methanolzugabe unterbrochen wird (oberer Teil von Abb. 5.15). Diese Ergebnisse decken sich mit den von A. Aivasidis berichteten [16, 17] und sprechen für die prinzipielle Übertragbarkeit seines Regelungskonzeptes *für den Fall*, daß Methanol als Kohlenstoffquelle eingesetzt wird.

³²Der zunächst nicht erwartete, hohe Molenbruch des Methan führte dazu, daß die Infrarotabsorption von Ammoniak durch Methan völlig überdeckt wurde. Da Methan eine *negative* Querempfindlichkeit verursacht (56 ppm Methan führen zu einem negativen Ausschlag, der dem Betrag nach 1 ppm Ammoniak entspricht.) werden die negativen Meßwerte des Ammoniakanalysators als Molenbruch des Methans gedeutet.

³³Da Lachgas eine vielfältige Rolle im Stickstoffkreislauf spielt (vgl. z.B. [51, 77]), muß sich diese Hypothese darauf *beschränken*, die hier beobachteten Effekte zu erklären.

Acetat als Kohlenstoffquelle Unten links (in Abb. 5.15) sind die Molenbrüche aufgezeichnet, die während des in Abb. 5.12, S. 113 wiedergegebenen Versuches gemessen wurden. Deren Verläufe lassen kein eindeutiges Verhaltensmuster erkennen, welches Grundlage einer Regelung sein könnte.

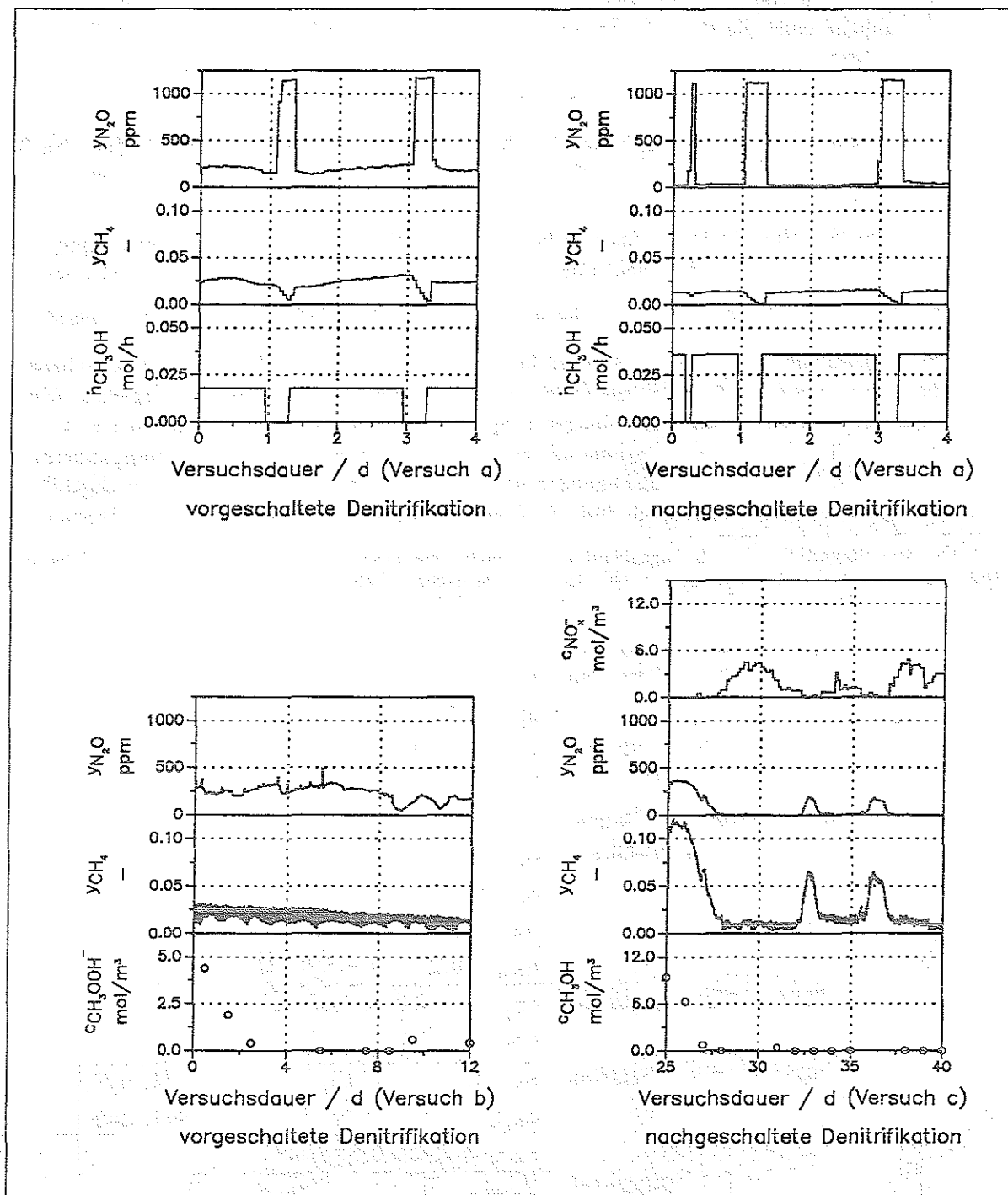


Abbildung 5.15: Konzentrationsverläufe in den Gasphasen der Denitrifikationsreaktoren

5.3 Betriebsprotokoll des geregelten Prozesses Vergleich mit der Prozeßsimulation

Die doppelte Überschrift verdeutlicht, daß mit diesem Kapitel zwei Ziele verfolgt werden:

- **Betriebsprotokoll** Das eine Anliegen erwächst schlüssig aus den Darstellungen der vorangegangenen Kapitel: Die bisher an Einzelbeispielen vorgestellten Regelungskonzepte werden anhand eines die gesamte Anlage umfassenden, *vollständigen* Versuchsprotokolls zusammenhängend vorgestellt.

Darüberhinaus verdient dieses Protokoll zusätzliches Interesse deswegen, weil:

- es einen direkten Vergleich zwischen Nitrit- und Nitratfahrweise ermöglicht (bei den Berechnungen gilt: $\beta_{\text{NO}_2} = 0$ für $t = 4 \dots 6 \text{ d}$ bzw. $\beta_{\text{NO}_2} = 0,55$ für $t = 38 \dots 40 \text{ d}$) und
- das Verhalten der Denitrifikanten bei einem pH-Wert über $\text{pH} = 8$ und einer entsprechend erhöhten Ammoniakkonzentration (im vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor) zeigt.

In Tab. 5.1 sind die der Übersichtlichkeit halber zusammengefaßten Betriebsdaten aufgeführt.

- **Prozeßsimulation** Gleichzeitig wird hier aber auch der am Ende des Kapitels „Theoretischen Grundlagen“ fallengelassene Faden „mathematische Beschreibung des Prozesses“ wieder aufgenommen und in die Darstellungen eingeflochten. Dazu wird für die Zeiten $t = 4 \dots 6 \text{ d}$ und $t = 38 \dots 40 \text{ d}$, für die Stationarität angenommen werden kann, das Gleichungssystem für die entsprechenden Rahmenbedingungen und Eingangsdaten gelöst. Die dabei durchgeführten Berechnungen seien hier durch Abb. 5.16 veranschaulicht³⁴. In den folgenden Abbildungen

³⁴Der dort dargestellte Berechnungsablauf wird zunächst simultan für die vorgeschaltete Denitrifikationsstufe und beide Nitrifikationsstufen, anschließend für die nachgeschaltete Denitrifikationsstufe durchgeführt. Detaillierter werden die Berechnungen in Kap. 3.3.2, S. 58ff beschrieben.

eintretender Abwasserstrom	$\dot{V}_{L,\alpha} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$ $\text{pH} = 7,5 \dots 7,6$
eintretende Gasvolumenströme	$\dot{V}_{G,nf1} = 0,9 \text{ m}^3/\text{h}$ $\dot{V}_{G,nf2} = 0,175 \pm 0,025 \text{ m}^3/\text{h}$
Volumenstromverteilungskoeffizienten	$\alpha_r = 0,75$ $\alpha_b = 0$ $\alpha_{S,n} = 0,5 \quad n = dn1, dn2$ $\alpha_{S,n} = 0,2 \quad n = nf2, blb$
Sauerstoffkonzentration	$c_{\text{O}_2,nf1} = 0,08 \pm 0,02 \text{ mol/m}^3$ $c_{\text{O}_2,nf2} = 0,15 \pm 0,03 \text{ mol/m}^3$
Biomassekonzentration	$c_{X,n} = 0,5 \pm 0,1 \text{ kg/m}^3 \quad n = nf1, nf2$ $c_{X,n} = 1,0 \pm 0,5 \text{ kg/m}^3 \quad n = dn1, dn2$ $c_{X,blb} = 2,0 \pm 0,3 \text{ kg/m}^3$
Nitritanteil	$\beta_{\text{NO}_2,n} = 0 \quad n = dn1, dn2, blb$

Tabelle 5.1: Zusammengefaßte Betriebsdaten

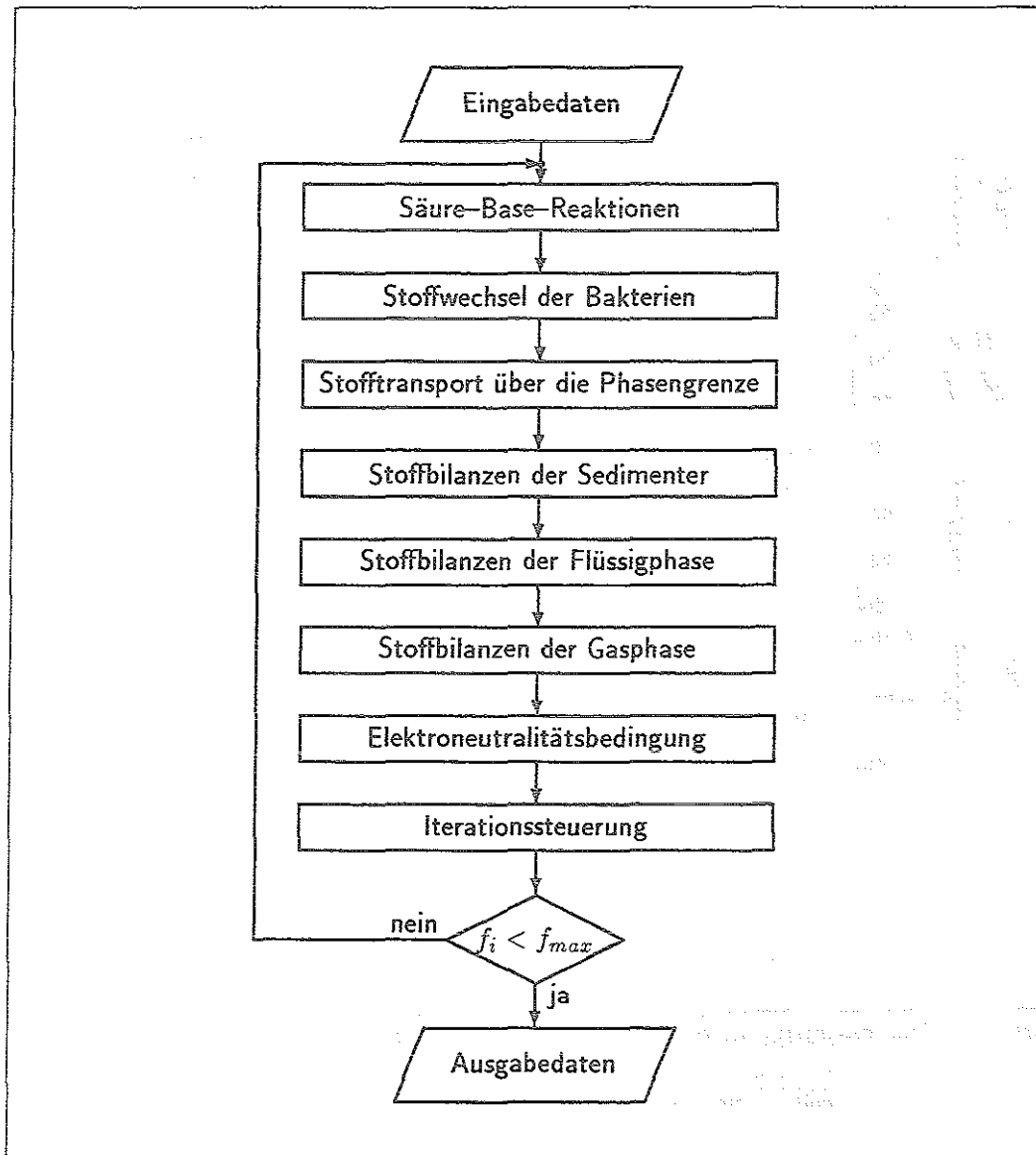
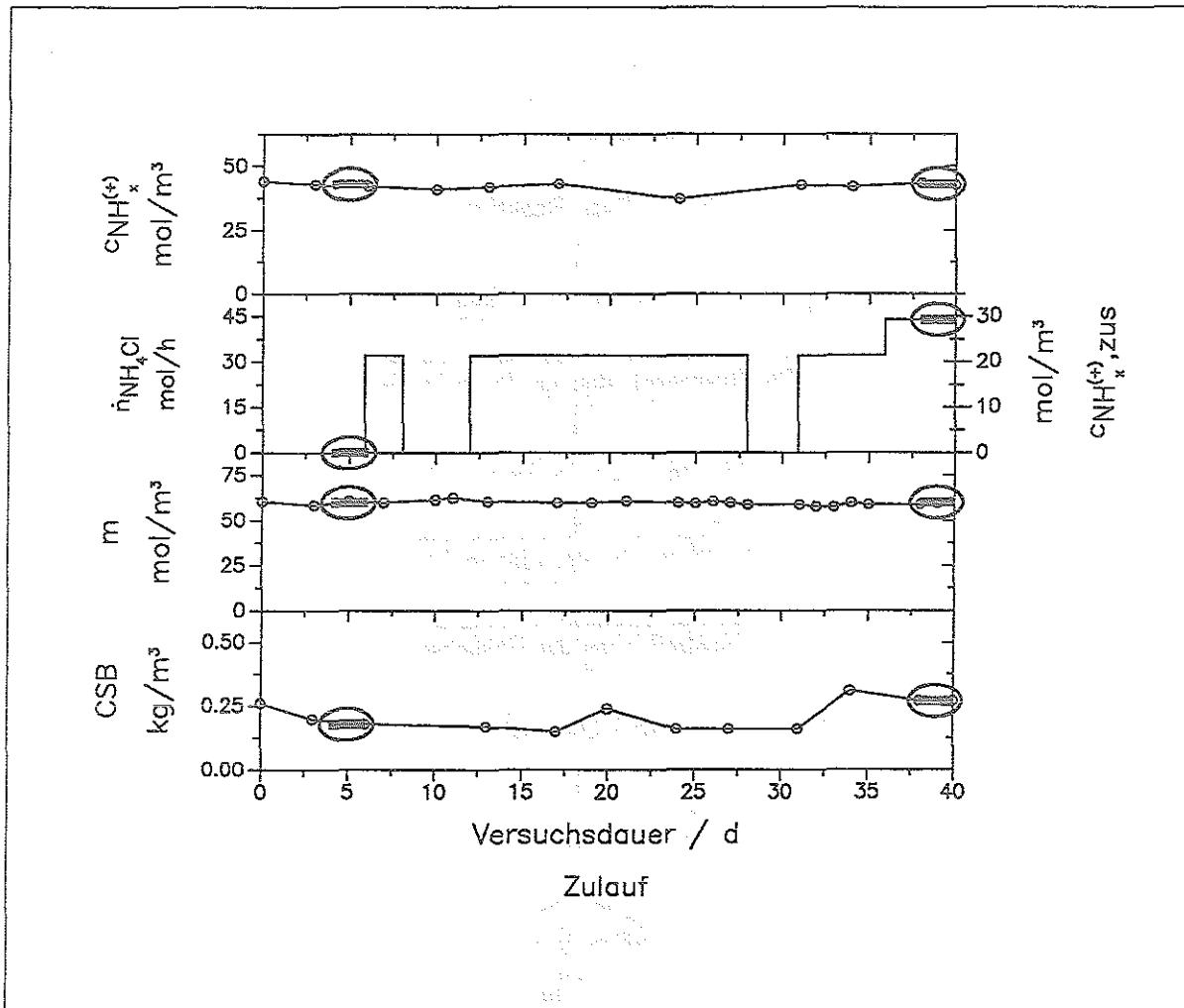


Abbildung 5.16: Prinzipieller Berechnungsablauf bei der Prozeßsimulation

sind die *Eingabewerte* für diese Prozeßsimulation mit: $\boxminus$; die *Ergebnisse* mit: $\boxplus$ gekennzeichnet. Eine Bewertung dieser Prozeßsimulation wird in Kap. 5.3.1 vorgenommen.

Rahmenbedingungen für die Prozeßsimulation Es werden die im Kap. 3 erarbeiteten (und in Anhang C zusammengefaßten) Konstanten und Koeffizienten verwendet. Lediglich die maximale biomassenspezifische Reaktionsgeschwindigkeiten für den späteren Zeitraum werden leicht modifiziert: Bei den Ammoniakoxidierern wird dieser Wert mit dem Faktor 0,9; bei den Denitrifizierern mit dem Faktor 1,1 multipliziert.

Belastungsschwankungen Sie werden durch zusätzliche Dosierung ($\dot{n}_{\text{NH}_4\text{Cl}, \text{zus}}$ in Abb. 5.17, folgende Seite) einer hochkonzentrierten Ammoniumchloridlösung ($c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 5000 \text{ mol/m}^3$) hervorge-



Berechnungen zur *Simulation* der Prozesses: $\odot$ Eingabewert

Abbildung 5.17: Betriebsprotokoll: Zulauf zur Anlage

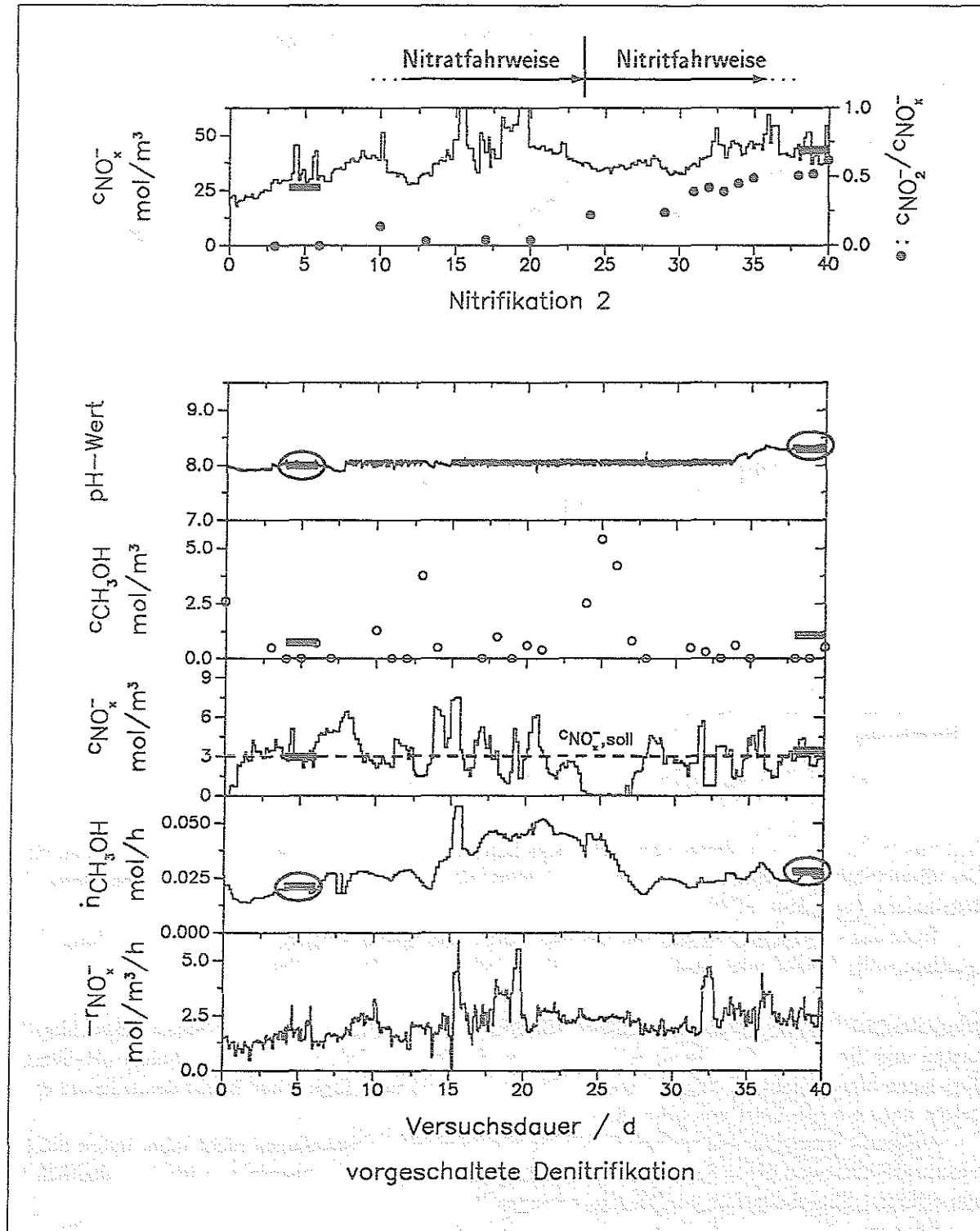
rufen. Bei vernachlässigbarer Zunahme des Abwasservolumenstroms erhöht sich dadurch die Ammoniumkonzentration um den Wert der rechts abzulesenden Ordinate ($c_{\text{NH}_x^{(+)}, \text{zus}}$).

Dosierung von Methanol in den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor³⁵ Deutlich ist in dem vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor der Belastungsanstieg ab etwa $t \cong 13 \text{ d}$ zu erkennen, der auf die lang anhaltenden zusätzliche Ammoniumdosierung ab $t \cong 12 \text{ d}$ zurückführbar ist.

Die Regelung veranlaßt die damit notwendige Erhöhung der Methanoldosierung und nimmt sie erst in Folge des Anstiegs des Nitritanteils im Rücklauf aus der zweiten Nitrifikationsstufe zurück. Diese Rücknahme wird kurzzeitig dadurch unterbrochen ($t \cong 24,2 \text{ d}$), daß wegen einer Fehlfunktion des Ammonium/Ammoniakmoduls auf den zu diesem Zeitpunkt höher eingestellten Fehlfunktionswert $n_{\text{CH}_3\text{OH}, ff}$ geschaltet wird.

Die Methanolkonzentration, ohnehin schon aufgrund des steigenden Nitritanteils im Rücklauf leicht erhöht ($t = 24 \text{ d}$), erfährt durch diesen Zwischenfall eine weitere Erhöhung auf $c_{\text{CH}_3\text{OH}} \cong$

³⁵In diesem Versuchszeitraum wird der Reglerverstärkungsfaktor für Nitrat eingesetzt.

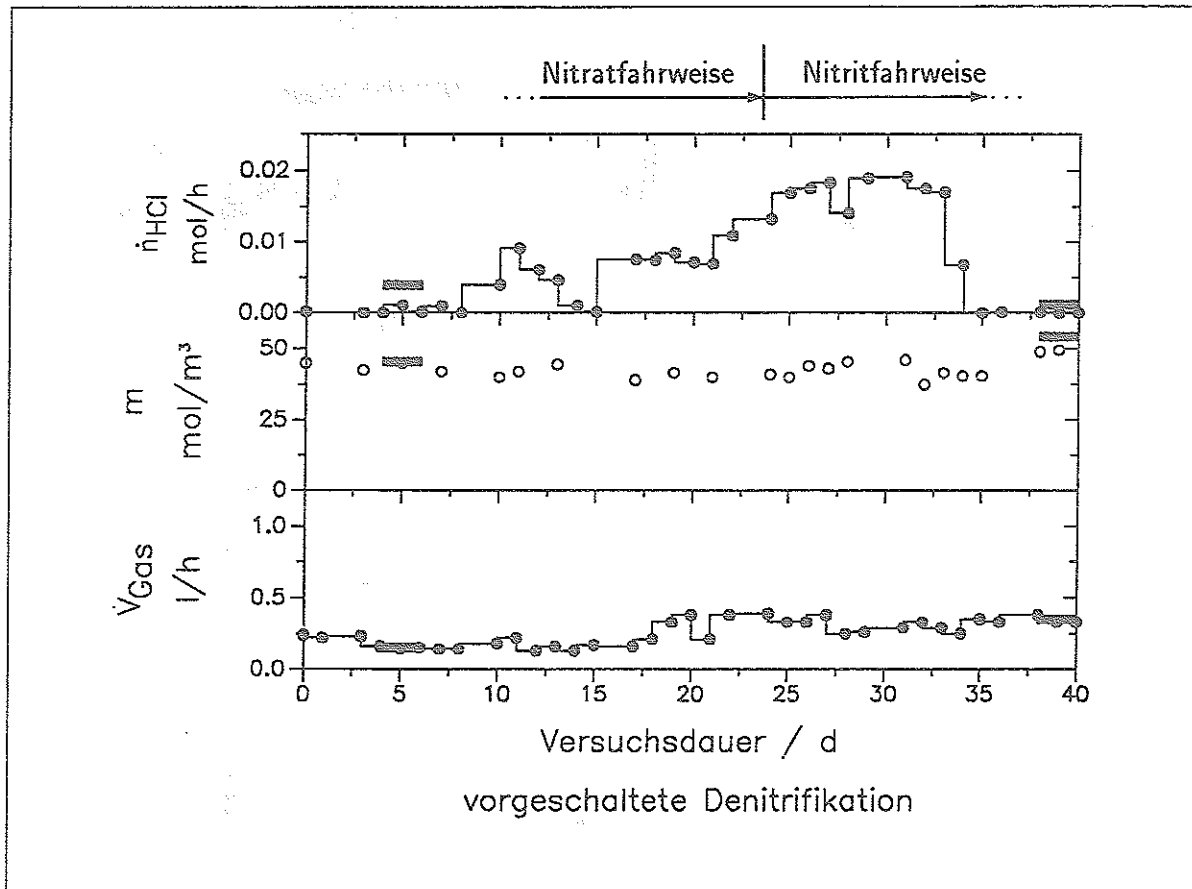


Berechnungen zur Simulation der Prozesses: --- Eingabewert; --- Ergebnis

Fehlfunktion des Nitrit/Nitratmoduls während der Zeiten 15,2 ... 15,7 d und 19,2 ... 19,8 d

Ausfall der Methanoldosierung während der Zeit 20,0 ... 20,2 d

Abbildung 5.18: Betrieb des vorgeschalteten Denitrifikationsreaktors (Teil 1)



Berechnungen zur Simulation der Prozesses: — Ergebnis

Abbildung 5.19: Betrieb des vorgeschalteten Denitrifikationsreaktors (Teil 2)

5,2 mol/m³. Aber auch dieser vergleichsweise hohe Wert verursacht weder einen meßbaren Anstieg der Methanolkonzentration in dem ersten Nitrifikationsreaktor noch eine deutliche Hemmung der Nitrifizierer (vgl. Abb. 5.20).

Trotz des sich ändernden Nitritanteils und trotz Störungen des Analysengerätes kann – langfristig gesehen – die Ablaufkonzentration gut bei dem Sollwert gehalten werden.

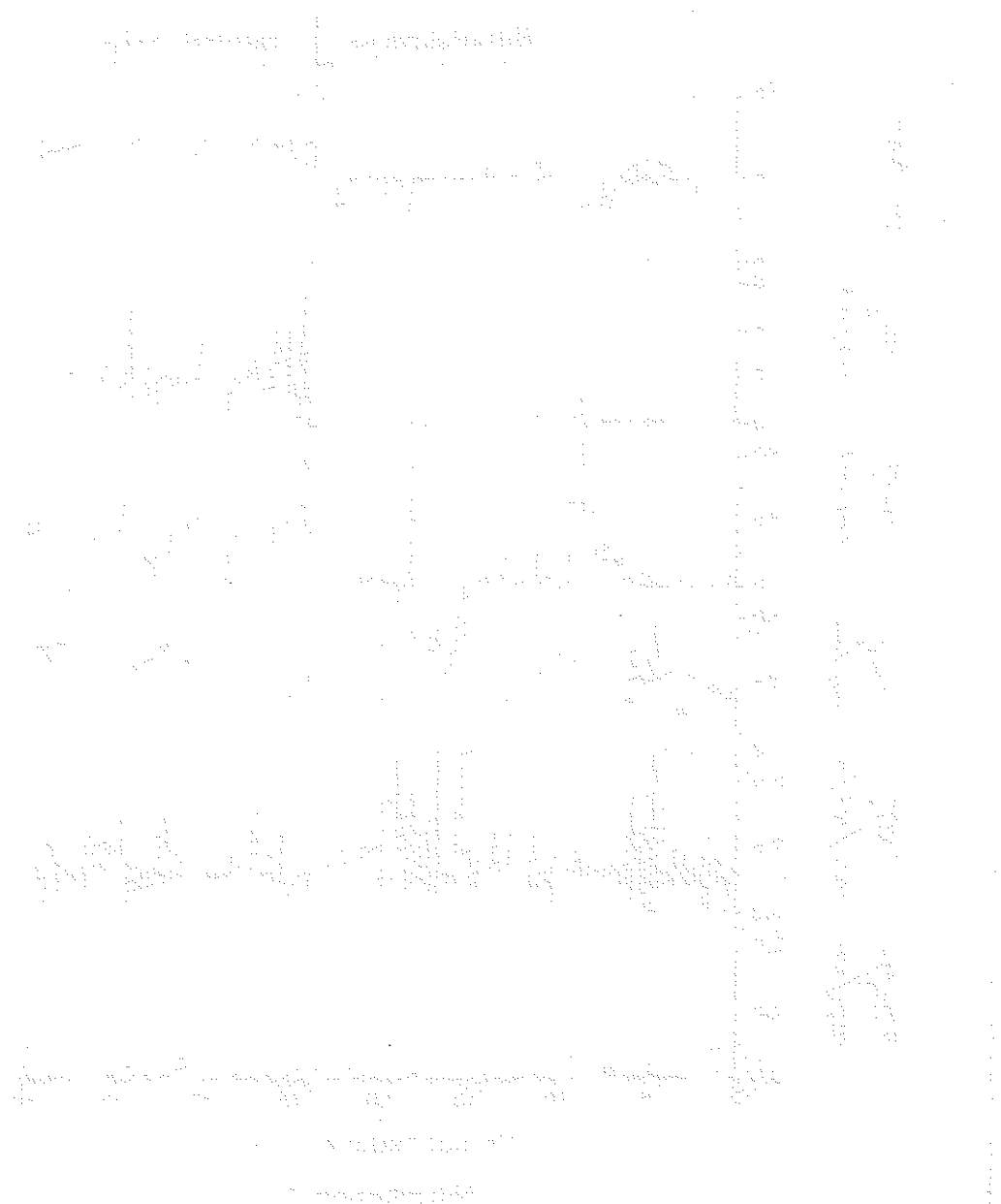
Säurebedarf im vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor Besonderes Interesse wecken hier die ersten und die letzten fünf Tage: während dieser Zeiträume wird aufgrund eines hohen pH-Wertes fast keine Säure benötigt. Wenn – wie während der ersten fünf Tage – nur Nitrat denitrifiziert wird, reicht dazu ein pH-Wert von pH = 8.

Aufgrund steigender Belastung können die produzierten Hydroxidionen nicht mehr durch die bei einem pH-Wert von pH = 8 stattfindenden Säure-Base-Reaktionen abgefangen werden: deutlich ist ein erhöhter Säurebedarf ab $t = 15$ d zu erkennen³⁶.

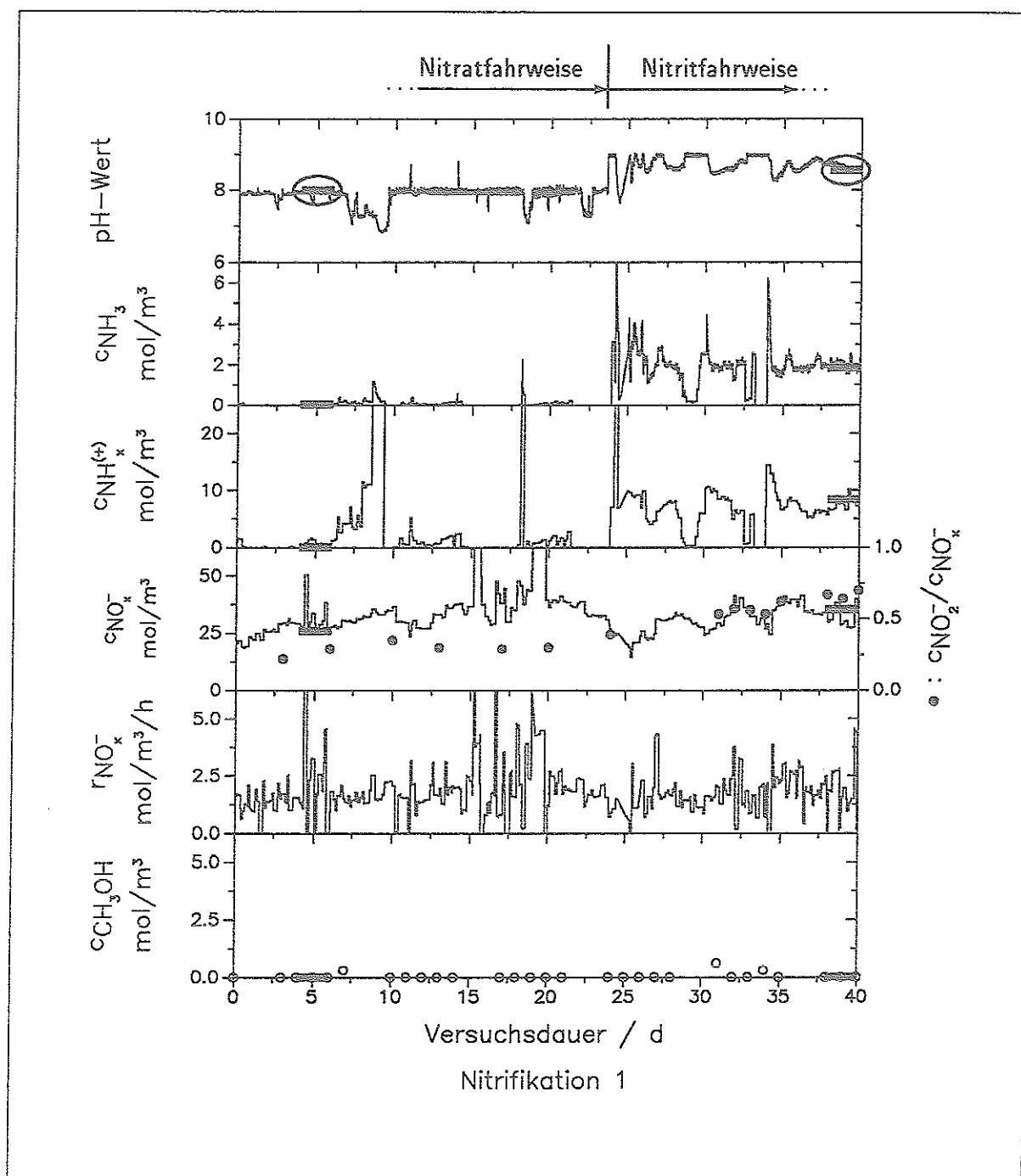
Ab $t = 24$ d nimmt der Nitritanteil im Rücklauf langsam zu, was sich in einem steigenden Säurebedarf niederschlägt. Wird die obere pH-Wert-Grenze von pH = 8 auf pH = 9 gehoben (ab $t \cong 33,5$ d), so findet sich das Gleichgewicht der Reaktionen, die den pH-Wert beeinflussen, schon bei pH $\cong 8,3$ und es wird keine Säure mehr benötigt. Neben der Hydrogenkarbonatproduktion ist

³⁶Der Verbrauchs „hügel“ bei $t = 10$ d ist teilweise mit dem kurz andauernden Belastungsstoß, aber auch mit dem leicht gehobenen Nitritanteil im Rücklauf zu erklären.

dafür hauptsächlich das Ammonium–Ammoniak–Gleichgewicht verantwortlich. Dies führt dazu, daß die Ammoniakkonzentration ab $t = 36 \text{ d}$ bei $c_{\text{NH}_3} \cong 6 \text{ mol/m}^3$ liegt. Bemerkenswert ist daran, daß trotz der hohen Ammoniakkonzentration keine Leistungseinbuße zu verzeichnen ist.



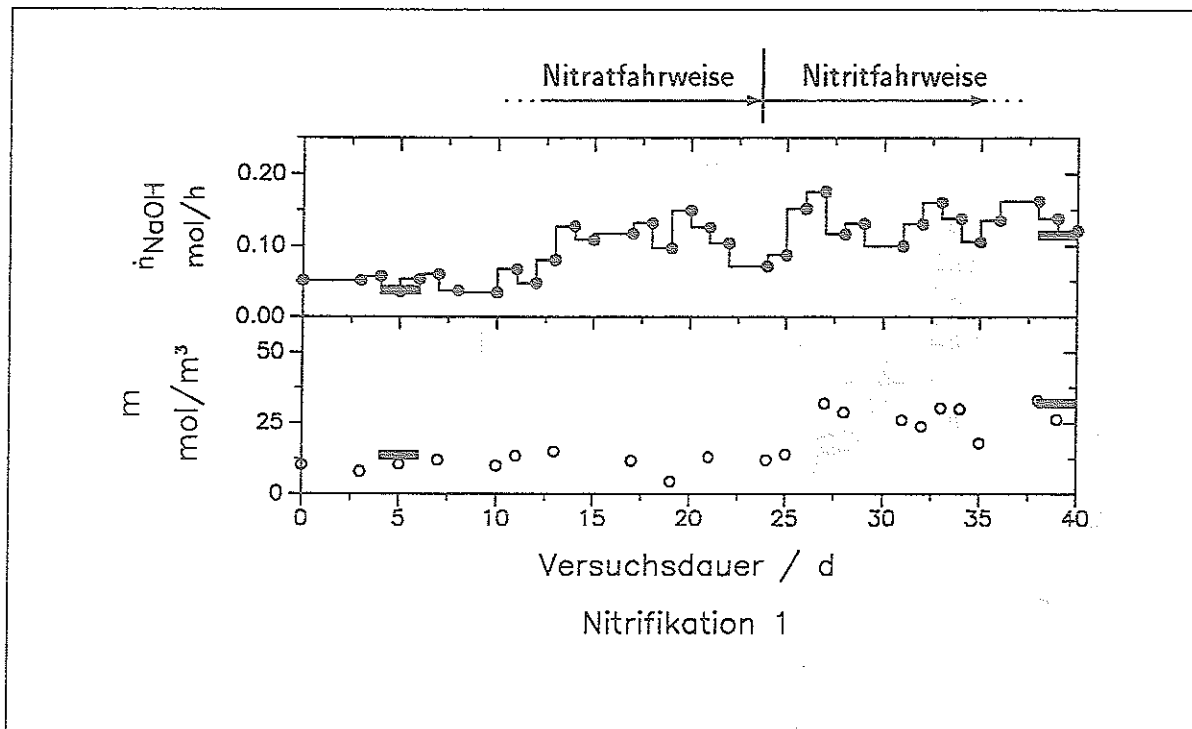
Ammoniakkonzentration c_{NH_3} in mol/m^3 über die Zeit t in Tagen. Die Konzentration steigt von ca. 2 mol/m^3 auf ein Maximum von ca. 8 mol/m^3 bei $t \approx 30 \text{ d}$ an und bleibt danach im Bereich von 6 bis 8 mol/m^3 .



Berechnungen zur *Simulation* der Prozesses: (—) Eingabewert; — Ergebnis

Fehlfunktion des Ammoniummoduls während der Zeiten 8,6...9,4 d, 18,2...18,4 d und 24,2...24,4 d.

Abbildung 5.20: Betrieb des ersten Nitrifikationsreaktors (Teil 1)



Berechnungen zur Simulation der Prozesses: = Ergebnis

Abbildung 5.21: Betrieb des ersten Nitrifikationsreaktors (Teil 2)

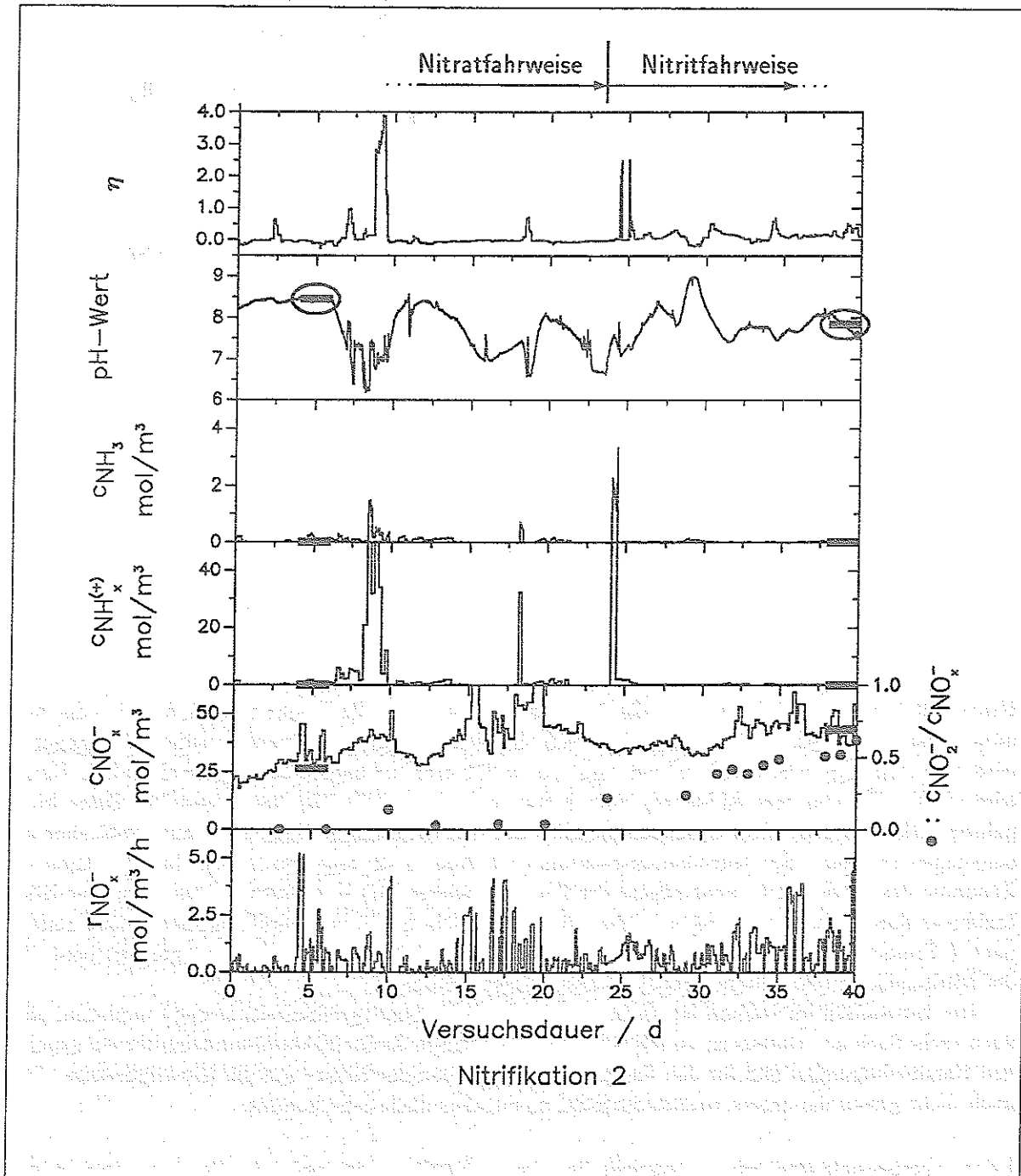
Umschalten von der Nitrat- auf die Nitritfahrweise Zum Zeitpunkt $t = 23,6 \text{ d}$ wird die Ammoniaksollkonzentration, die dem in Abb. 5.6, S. 102, dargestellten Regelalgorithmus vorgegeben wird, von $c_{\text{NH}_3, \text{soll}} = 0,2 \text{ mol/m}^3$ auf $c_{\text{NH}_3, \text{soll}} = 2,0 \text{ mol/m}^3$ angehoben (vgl. Abb. 5.20). Damit wird die Weiche von dem Abbauweg über Nitrat in Richtung Nitritfahrweise gestellt. Diese Maßnahme wirkt sich zwar nicht besonders deutlich auf den Nitritanteil dieser Stufe aus, wohl aber auf denjenigen des folgenden Nitrifikationsreaktors (vgl. Abb. 5.22, folgende Seite). Insofern kann die Zunahme des Nitritanteils *nicht alleine* der (spontan wirkenden) kompetitiven Hemmung der Nitritoxidierer durch Ammoniak zugeschrieben werden³⁷. Die Hemmung wirkt darüber hinaus zeitlich nach („Erinnerungseffekt“) und sorgt dafür, daß die Wachstumsgeschwindigkeit gesenkt wird und die Nitritoxidierer (mittelfristig gesehen) ausgetragen werden³⁸.

Der Nitritanteil im zweiten Nitrifikationsreaktor steigt zwar (größtenteils *streng*) monoton, aber auch recht flach an. Daraus ist zu folgern, daß die gewählte Ammoniakkonzentration für die gegebenen Randbedingungen und für den Fall des Umstellens von der Nitrit- auf die Nitratfahrweise wenn auch nicht *genau* die untere Grenze darstellt, so ihr aber doch nahe kommt.

Laugenverbrauch und Säurekapazität im ersten Nitrifikationsreaktor Der beim Umschalten von der Nitrat- auf die Nitritfahrweise angehobene pH-Wert geht mit einer erhöhten Säurekapazität und einem erhöhten Laugenverbrauch einher.

³⁷ Das bedeutet auch, daß die in Abb. 5.5 dargestellten Zusammenhänge die hier genutzten Effekte *nicht* vollständig zu beschreiben vermögen.

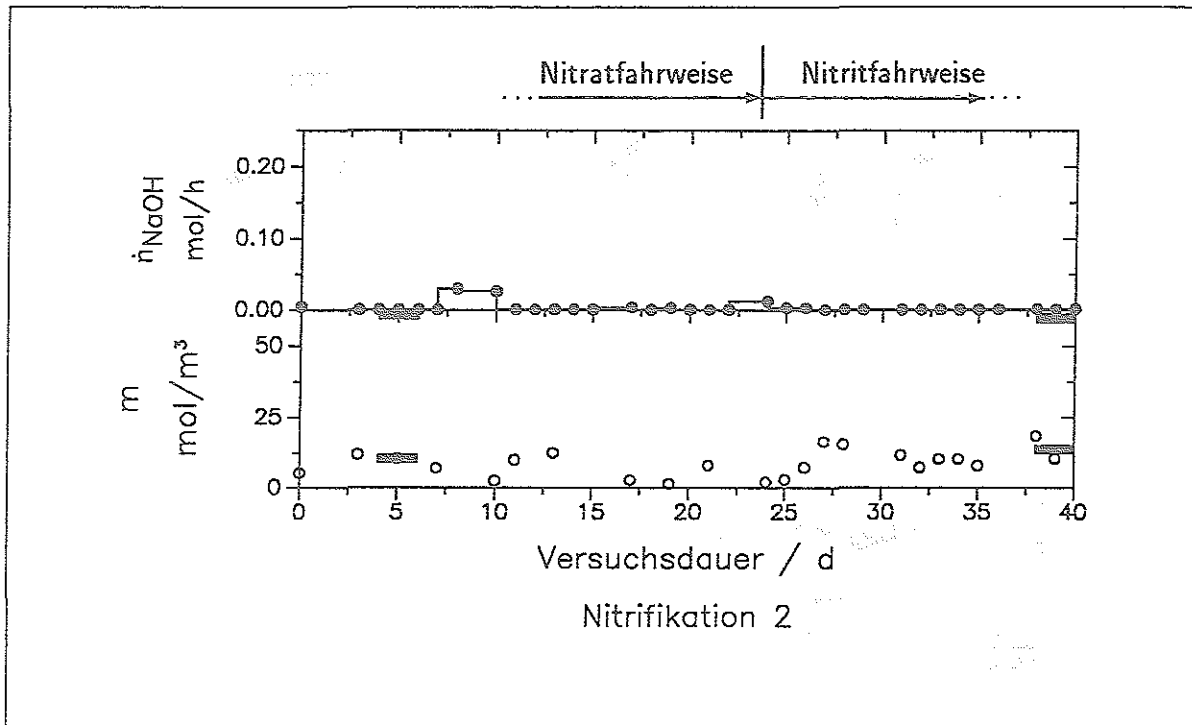
³⁸ Sind die Nitritoxidierer weitestgehend ausgetragen, so dürfte das System eine größere Toleranz gegenüber abnehmender Ammoniakkonzentration aufweisen: ein Vorteil gegenüber Systemen mit deutlich wirkungsvollerer Biomasserückhaltung.



Berechnungen zur Simulation der Prozesses: $\odot$ Eingabewert; $=$ Ergebnis

Fehlfunktion des Ammoniummoduls während der Zeiten 8,6...9,4 d, 18,2...18,4 d und 24,2...24,4 d.

Abbildung 5.22: Betrieb des zweiten Nitrifikationsreaktors (Teil 1)

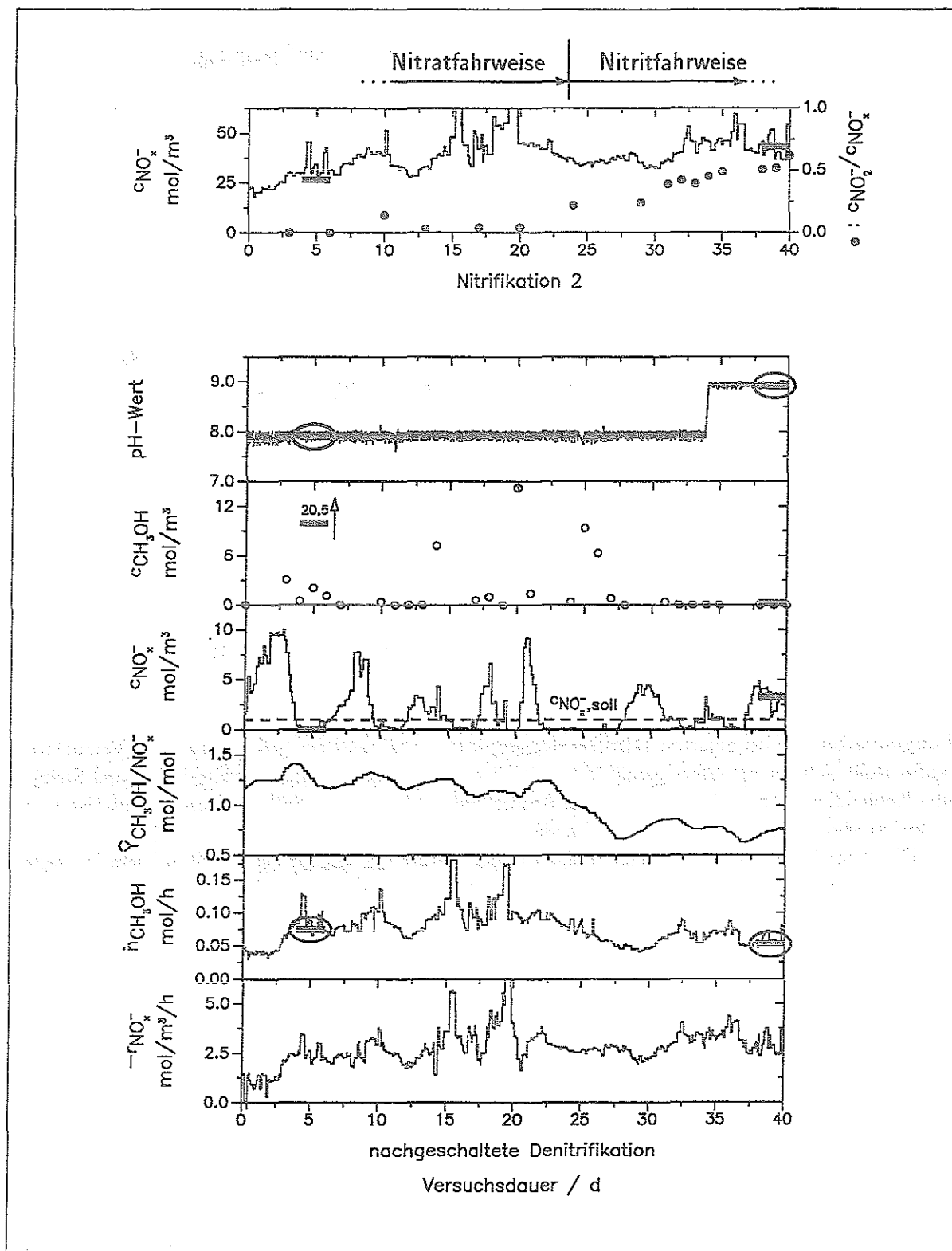


Berechnungen zur *Simulation* der Prozesses: $\bullet$ = Ergebnis

Abbildung 5.23: Betrieb des zweiten Nitrifikationsreaktors (Teil 2)

Laugenverbrauch im zweiten Nitrifikationsreaktor Während des größten Teils des Versuchsverlaufes stellt sich der pH-Wert gemäß dem Gleichgewicht zwischen Ammoniakoxidation und Strippen von Kohlendioxid ein. Fehlfunktionen des Ammoniummoduls führen dazu, daß unnötigerweise Lauge zudosiert wird, treten aber ab $t \cong 25 \text{ d}$ nicht mehr auf.

Die Prozeßsimulationen berechnen einen Laugenverbrauch, der für beide Zeiten leicht im *negativen* Bereich liegt: auf die Wirklichkeit übertragen bedeutet dies jeweils einen betragsmäßig gleichen Säureverbrauch.

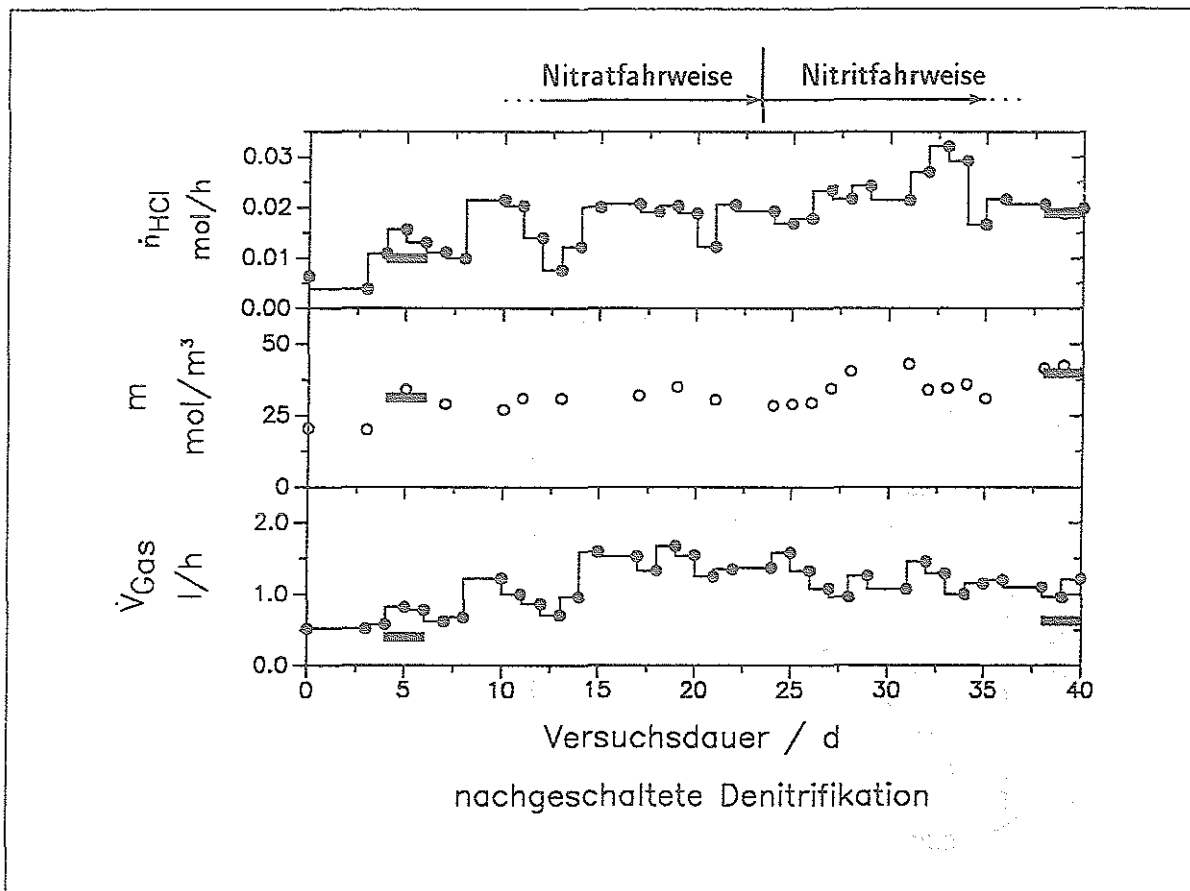


Berechnungen zur Simulation der Prozesses: $\odot$ Eingabewert; $=$ Ergebnis

Fehlfunktion des Nitrit/Nitratmoduls während der Zeiten 15,2...15,7 d und 19,2...19,8 d

Ausfall der Methanoldosierung während der Zeit 20,0...20,2 d

Abbildung 5.24: Betrieb des nachgeschalteten Denitrifikationsreaktors (Teil 1)



Berechnungen zur *Simulation* der Prozesses: Eingabewert; = Ergebnis
 Fehlfunktion des Nitrit/Nitratmoduls während der Zeiten 15,2 – 15,7 d und 19,2 – 19,8 d

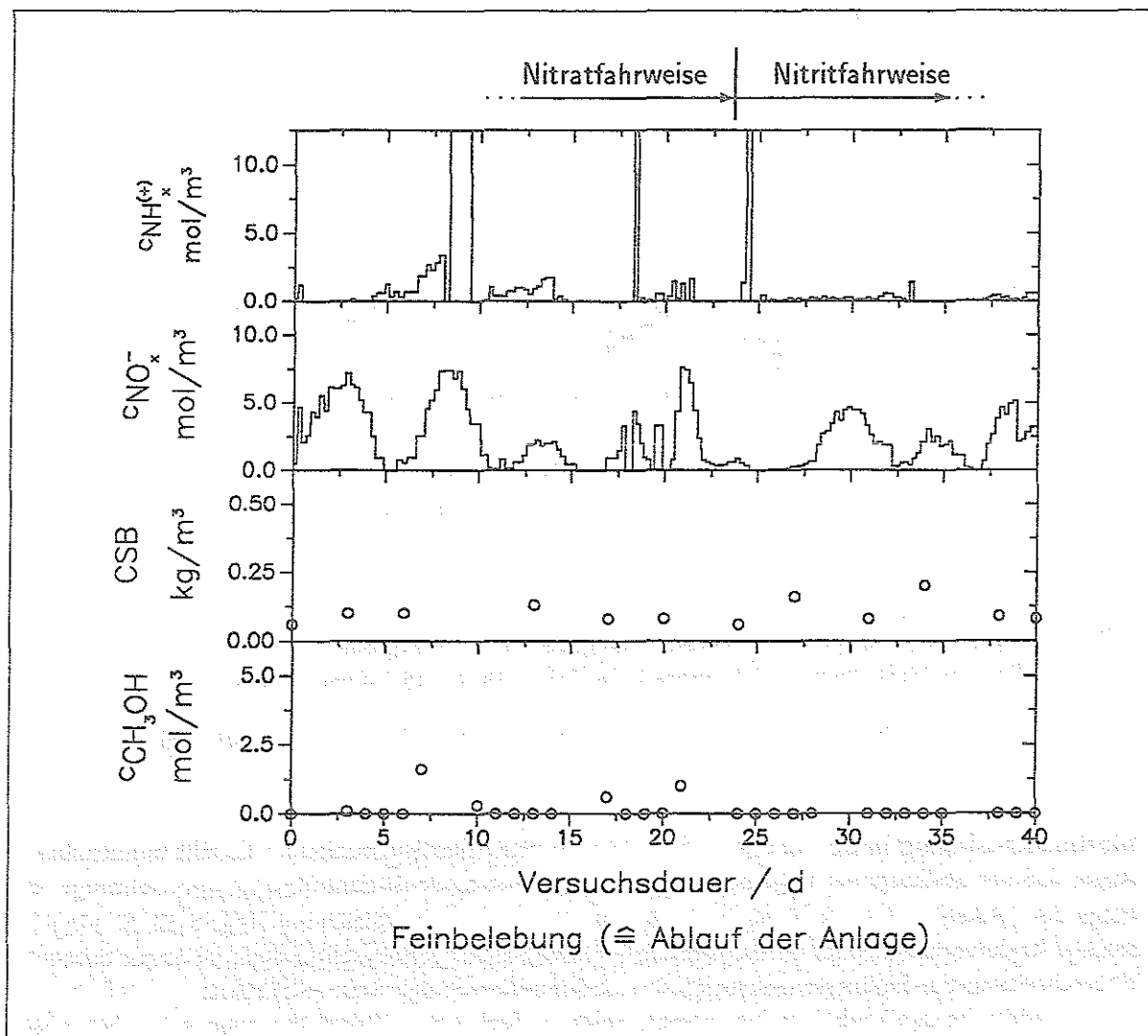
Abbildung 5.25: Betrieb des nachgeschalteten Denitrifikationsreaktors (Teil 2)

Methanoldosierung in den nachgeschalteten Denitrifikationsreaktor Es fällt unmittelbar ins Auge, daß der Stellwert der Regelung, der geschätzte Ertragskoeffizient $\hat{Y}_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_x^-}$ schwingt: eine Folge des „Beschleunigungs“-terms in der hier verwendeten Reglergleichung (Glg. 5.32, S. 115). Ein solches Reglerverhalten muß für den Betrieb als zweifelsfrei unerwünscht gelten, da es zur deutlichen Überschreitung der Einleitgrenzwerte ($1,8 \dots 2,8 \text{ mol N/m}^3$, vgl. Tab. A.2) führt.

Trotzdem ist das Verhalten interessant, zeigt es doch eindrucksvoll die *augenscheinlich direkte* Wirkung des geschätzten Ertragskoeffizienten und damit der Methanoldosierung auf die Nitrit/Nitratkonzentration, die vergessen läßt, daß beide über eine *biologische* Reaktion gekoppelt sind.

Der grobe Verlauf des geschätzten Ertragskoeffizienten $\hat{Y}_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_x^-}$ fällt ab $t \cong 23 \text{ d}$ auf eine niedrigere Ebene. Daran ist eindeutig nachzuvollziehen, daß der Bedarf an Kohlenstoffquelle abnimmt, wenn der Nitritanteil im Zulauf zum Reaktor steigt.

Säureverbrauch in dem nachgeschalteten Denitrifikationsreaktor Das Anheben des pH-Wertes ab $t = 33 \text{ d}$ wirkt sich kaum auf den Säureverbrauch aus, verursacht aber auch keinen erkennbaren Leistungsabfall. Verglichen mit dem entsprechenden Verhalten in dem vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor wird damit die Abwesenheit puffernden Ammoniums deutlich.



Fehlfunktion des Ammoniummoduls während der Zeiten 8,6 – 9,4 d, 18,2 – 18,4 d und 24,2 – 24,4 d

Fehlfunktion des Nitrit/Nitratmoduls während der Zeiten 15,2 – 15,7 d und 19,2 – 19,8 d

Abbildung 5.26: Betriebsprotokoll: Ablauf der Anlage

5.3.1 Bewertung der Prozesssimulation

Die in die Prozeßkontrolle eingetragenen Simulationsergebnisse zeigen: Das Gleichungssystem spiegelt hinreichend genau die Wirklichkeit wider (vgl. S. 8). Diese Aussage wird vor folgendem Hintergrund getroffen:

- Für beide Zeiträume werden nahezu identische Parametersätze verwendet; nur die biomassen-spezifische Reaktionsgeschwindigkeiten werden leicht unterschiedlich angesetzt (vgl. S. 120).
- Mit einem Rechengang werden *alle* Daten des jeweiligen Zeitraums berechnet.
- Mit *nur einer* Ausnahme³⁹ (Methanolkonzentration im nachgeschalteten Denitrifikationsreaktor im Zeitraum $t = 4 \dots 6 d$) stimmen alle berechneten Werte gut bis sehr gut mit den gemessenen überein.

5.4 Bewertung der Prozeßkontrolle

Die Gesamtheit der Versuchsverläufe läßt die Beurteilung zu, daß mit den hier entwickelten Regelungskonzepten eine vollständige und automatische Prozeßkontrolle möglich ist. Zu diesem Gesamteindruck trägt insbesondere auch das Betriebsprotokoll bei.

Mit den folgenden Einzelpunkten sei diese zusammenfassende Bemerkung detaillierter diskutiert:

Meßfrequenz Alle Regelungen müssen sich mit etwa *sieben* Meßwerten pro Tag begnügen. Die dadurch zwangsweise in Kauf zu nehmende Trägheit der Regelungen kann nicht den Regelalgorithmen zur Last gelegt werden.

Nitritfahrweise Mit einem auf $c_{\text{NH}_3, \text{sol}} = 2,0 \text{ mol/m}^3$ angehobenen Sollwert der Ammoniakkonzentration können im ersten Nitrifikationsreaktor die Nitritoxidierer gehemmt werden. Diese Hemmung wirkt so nachhaltig, daß sich die Nitritoxidierer auch im zweiten Nitrifikationsreaktor nicht (oder zumindest kaum) erholen. Damit steht ein Regelungskonzept zur Verfügung, mit dem die Nitritfahrweise *gezielt* gewählt werden kann.

Um die für diese Fahrweise benötigte Ammoniakkonzentration zu gewährleisten, sind gegebenenfalls zusätzliche Maßnahmen zu treffen, um die Abbauleistung der Ammoniakoxidierer auf ein entsprechendes Maß zu reduzieren. Diese können z.B. darin bestehen, die Sauerstoffkonzentration abzusenken oder dem Schlammabzug des Sedimenters vermehrt Überschußschlamm zu entnehmen.

Nitratfahrweise Alternativ kann den Nitritoxidierern durch eine auf $c_{\text{NH}_3, \text{sol}} = 0,2 \text{ mol/m}^3$ abgesenkte Ammoniaksollkonzentration eine günstige Umgebungsbedingung angeboten werden⁴⁰.

Auslastungsgrad der zweiten Nitrifikationstufe Mit dem auf S. 93 eingeführten Auslastungsgrad steht eine aussagekräftiger Regelungsparameter zur Verfügung. Da die *Schätzung* der verfügbaren Abbauleistung nicht *exakt* sind (vgl. Kommentar zu Abb. 5.3, S. 96) ist hier für Praxisanwendungen ein Sicherheitsfaktor vorzusehen.

Dosierung der Kohlenstoffquelle in den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor Diese Regelung ist als voll zufriedenstellend zu betrachten.

³⁹Diese Ausnahme wäre mit einer – nicht modellierbaren – starken Abweichung des Ertragskoeffizienten zu erklären.

⁴⁰Die niedrige Ammoniakkonzentration bietet keine *Garantie* für einen niedrigen Nitritanteil. Eine Hemmung der Nitritoxidierer durch unbekannte Mechanismen kann nie ganz ausgeschlossen werden.

Dosierung der Kohlenstoffquelle in den nachgeschalteten Denitrifikationsreaktor Beide zu diesem Regelungskonzept gezeigten Versuchsverläufe belegen die *grundsätzliche* Eignung der Regelung. Problematisch wirkt sich hier der niedrige Sollwert aus, der nur eine langsame Abnahme des geschätzten Ertragskoeffizienten $\hat{Y}_{CQ/NO_x^-}$ erlaubt. Eine „Beschleunigung“ des Reglers führt zu keinem in Hinsicht auf die Einhaltung von Grenzwerten befriedigendem Ergebnis. So bleiben zwei weitere Lösungsmöglichkeiten:

- Eine zeitweilig zu hohe Dosierung der Kohlenstoffquelle – weil der geschätzte Ertragskoeffizient $\hat{Y}_{CQ/NO_x^-}$ der Abnahme des „wirklichen“ nicht schnell genug folgt – wird toleriert, da sie in der anschließenden Feinbelebung abgebaut wird⁴¹.
- Die Meßfrequenz wird erhöht. Da dies kaum zuungunsten der anderen Regelungsalgorithmen geschehen kann, wäre dazu ein zweiter Prozeßmonitor erforderlich.

Störungen des Prozeßmonitors⁴² Sie können die Regelziele zwar kurzfristig vereiteln: keine der Regelungen wird dadurch instabil – alle Regelungen finden ohne Eingriff durch den Betreiber zum bestimmungsgemäßen Betrieb zurück. Gleichwohl sollte den Fehlfunktionswerten eine Kenntnis des Prozeßes, aber auch eine – soweit möglich – Abschätzung des in naher Zukunft zu erwartenden Anlagenbetrieb zugrunde liegen⁴³.

Sinnvolle Grenzwerte Alle Regelalgorithmen errechnen auch für den Fall sinnvolle Soll- bzw. Stellwerte, daß die jeweiligen Prozeßzustände außerhalb des „normalen“ Regelbereiches liegen.

⁴¹Überschüssiges Nitrit bzw. Nitrat dagegen nicht!

⁴²Störungen der Analytik werden sich auch im „normalen“ Betrieb nicht vermeiden lassen, weshalb auf Unempfindlichkeit der Regelungen ihnen gegenüber zu achten ist.

⁴³Je nach Rahmenbedingungen können die Fehlfunktionswerte auch ausgehend von Meßdaten eines bestimmten, der aktuellen Zeit hinterherlaufenden Zeitintervalls automatisch berechnet werden.

Kapitel 6

Parameterstudien und Kostenrechnung

Die Regelkonzepte lassen einige Wahlmöglichkeiten für Prozeßparameter offen. Um diesen Spielraum sinnvoll (d.h. zur Minimierung der Betriebskosten) zu nutzen, werden Parameterstudien zum Einfluß

- des Rücklaufverhältnisses,
- der Säurekapazität im Zulauf zur Anlage und
- des Abbauweges (Nitrat- oder Nitritfahrweise)

durchgeführt.

Es sei betont, daß die in diesem Kapitel getroffenen Aussagen immer in Verbindung mit den hier angenommenen Rahmenbedingungen (s.u.) zu werten sind. Kann beispielsweise im Unternehmen

	Grundkosten	spezifische Kosten		Quelle
Natronlauge (50Gew.-%)	320 DM/t	25,60 DM/kmol 24,00 DM/kmol 32,00 DM/kmol		[30] [13] [139]
Salzsäure (33Gew.-%)	185 DM/t	22,40 DM/kmol		[30]
elektrische Energie (für den Sauer- stoffeintrag)	0,177 DM/kWh 0,162 DM/kWh	1,83 DM/kmol O ₂ ^a 4,06 DM/kmol O ₂	3,65 DM/kmol NO ₃ ⁻ 2,74 DM/kmol NO ₂ ⁻	[30] [124] [13]
Methanol	162 DM/t	5,18 DM/kmol	6,16 DM/kmol NO ₃ ⁻ 3,98 DM/kmol NO ₂ ⁻	[182]
Klärschlamm- „entsorgung“	490 DM/t TS ^b 0 ... 1200 DM/t TS ^c 490 DM/t TS		6,03 DM/kmol NH ₃ ^c 3,77 DM/kmol NH ₃ ^d	[163] [146] [13]

^aMit einem Eintragswert von 3,1 kg O₂/kWh [97] errechnet (vgl. auch [120]).

^bBei Verbrennung und Ablagerung der Asche auf einer Sondermülldeponie.

^cAnhand der entsprechenden Ertragskoeffizienten für den vollständigen Abbauweg über Nitrat berechnet.

^dAnhand der entsprechenden Ertragskoeffizienten für den vollständigen Abbauweg über Nitrit berechnet.

^eDieser weite Bereich wird dadurch erklärt, ob der Klärschlamm landwirtschaftlich genutzt, getrocknet und deponiert oder getrocknet, verbrannt und die Asche deponiert wird.

Tabelle 6.1: Grundlagen zur Berechnung der Betriebskosten

	Nitratfahrweise	Nitritfahrweise	
Eingabedaten			
Fließschema und Reaktorvolumina	identisch mit der großtechnischen Anlage (s. Abb. 2.1, S. 5)		
Flüssigphase			
$\dot{V}_{L,\alpha}$	250		m^3/h
pH_α	7,6		
$c_{NH_x^{(+)},\alpha}$	50		mol/m^3
$c_{SC,\alpha}$	30 oder 60		mol/m^3
$c_{CH_3OH,\alpha}$	0		mol/m^3
α_r	0,25; 0,5; 0,75; 1,25; 2 oder 3 ^a		
α_b	0		
Gasphase			
$\dot{V}_{G,nf1}^b$	2000	1500	Nm^3/h
$\dot{V}_{G,nf2}^a$	1000	750	Nm^3/h
k_{LaO_2}	9		h^{-1}
k_{LaCO_2}	6		h^{-1}
Reaktionen			
$v_{max,AO}$	5,2		$mol NH_3/(kg_X \cdot h)$
$v_{max,DN}$	4.2	7.0	$mol NO_x^-(kg_X \cdot h)$
$\zeta_{CH_3OH,nf1+nf2}$	0,99		
$\beta_{NO_2^-i}$	0	1	
Sedimenter			
$\eta_{Se,i}$	0,8		
$\alpha_{Se,i}$	0,5		
Berechnungsziele			
$c_{NO_x^-,dn1}$	= 3		mol/m^3
$c_{NH_3,nf1}$	= 0,2	= 2	mol/m^3
$c_{NH_x^{(+)},nf2}$	= 0,3		mol/m^3
$c_{NO_x^-,dn2}$	$\leq 0,3$		mol/m^3
$c_{CH_3OH,dn2}$	$\leq 0,5$		mol/m^3
	$\hat{=} 0,0214$		$kg CSB/m^3$

^anur bei der Nitritfahrweise

^bDiese Werte führen in Verbindung mit dem k_{La} -Wert für Sauerstoff zu einem Restanteil von 8...10% Sauerstoff in der Abluft. Damit wird eine Bedingung dafür eingehalten, daß mit dem in Tab. 6.1 verwendeten Ertragswert von 3,1 kg O_2/kWh gerechnet werden darf (vgl. [120]).

Tabelle 6.2: Vorgaben für die Parameterstudien

kostengünstige Abfallsäure bereitgestellt werden oder wird die Abwasserreinigung in flachen Reaktoren mit Oberflächenbelüftung durchgeführt, so sollte eine auf diese Rahmenbedingungen abgestimmte Parameterstudie zu Rate gezogen werden.

6.1 Randbedingungen der Parameterstudien

6.1.1 Betriebskosten

Die für die einzelnen Posten veranschlagten Kosten werden auf Grundlage der in Tab. 6.1 fett gedruckten Werte errechnet¹. (Weitere Kostenangaben sollen einen Vergleich ermöglichen.) Zusätzlich fallen Kosten für Personal, Wartung und Kapital (Abschreibung) an. Diese Kosten werden als unabhängig von den hier untersuchten Betriebsbedingungen angenommen² und daher hier nicht weiter betrachtet.

6.1.2 Prozeßsimulation

Die Eingangsdaten, die den Berechnungen zur Simulation des Prozesses vorgegeben werden, sind Tab. 6.2 zu entnehmen.

pH-Wert der Nitrifikationsreaktoren und

Methanoldosierung in die Denitrifikationsreaktoren Diese Größen werden so gewählt, daß die in Tab. 6.2 unter „Berechnungsziele“ formulierten Bedingungen erfüllt werden.

pH-Wert der Denitrifikationsreaktoren Insbesondere die Kap. 5.3 vorgestellten Versuchsverläufe zeigen, daß solange auf die Zugabe von Säure in die Denitrifikationsreaktoren verzichtet werden kann, wie der pH-Wert unter $\text{pH} = 9$ und die Ammoniakkonzentration unter $c_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/m}^3$ bleibt. Diese Bedingung wird bei den Berechnungen berücksichtigt.

¹Die dort für Methanol angegebenen auf Nitrat bzw. Nitrit bezogenen Kosten stellen eine untere Grenze dar. Die Reaktionskinetik der Denitrifizierer verlangt, daß in den Denitrifikationsreaktoren ein bestimmtes Konzentrationsniveau an Methanol aufrecht erhalten werden muß, um die gewünschte Abbauleistung zu erzielen. Diese Konzentration liegt auch im Ablauf des Denitrifikationsreaktors vor. Da Methanol in den Nitrifikationsreaktoren (bzw. in dem hier nicht näher betrachteten Feinbelebungsreaktor) quasi vollständig abgebaut wird, erhöht sich der Methanolbedarf, der sich aus der Stöchiometrie der Denitrifikation errechnet (diese Werte sind in Tab. 6.1 angegeben), um die Menge, die der geforderten Konzentration (s.o.) entspricht. Da der Abwasservolumenstrom durch den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor mit dem Rücklaufverhältnis steigt, führen diese Zusammenhänge bei zunehmendem Rücklaufverhältnis zu einem leichten Anstieg Methanolbedarfs.

²Die höhere biomassenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Denitrifikanten beim Abbau von Nitrit gegenüber Nitrat (vgl. Tab. 6.2) sollte nicht zu der Annahme verleiten, dadurch sei ein kleineres Reaktorvolumen möglich, welches entsprechend geringere Kapitalkosten verursacht (so getätigt in [13]). Die im Rahmen der Parameterstudie durchgeführten Berechnungen zeigen, daß – bei vergleichbaren Rahmenbedingungen – die höhere biomassenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit dadurch kompensiert wird, daß sich aufgrund eines niedrigeren Biomasseertragskoeffizienten eine entsprechend niedrigere Biomassenkonzentration einstellt.

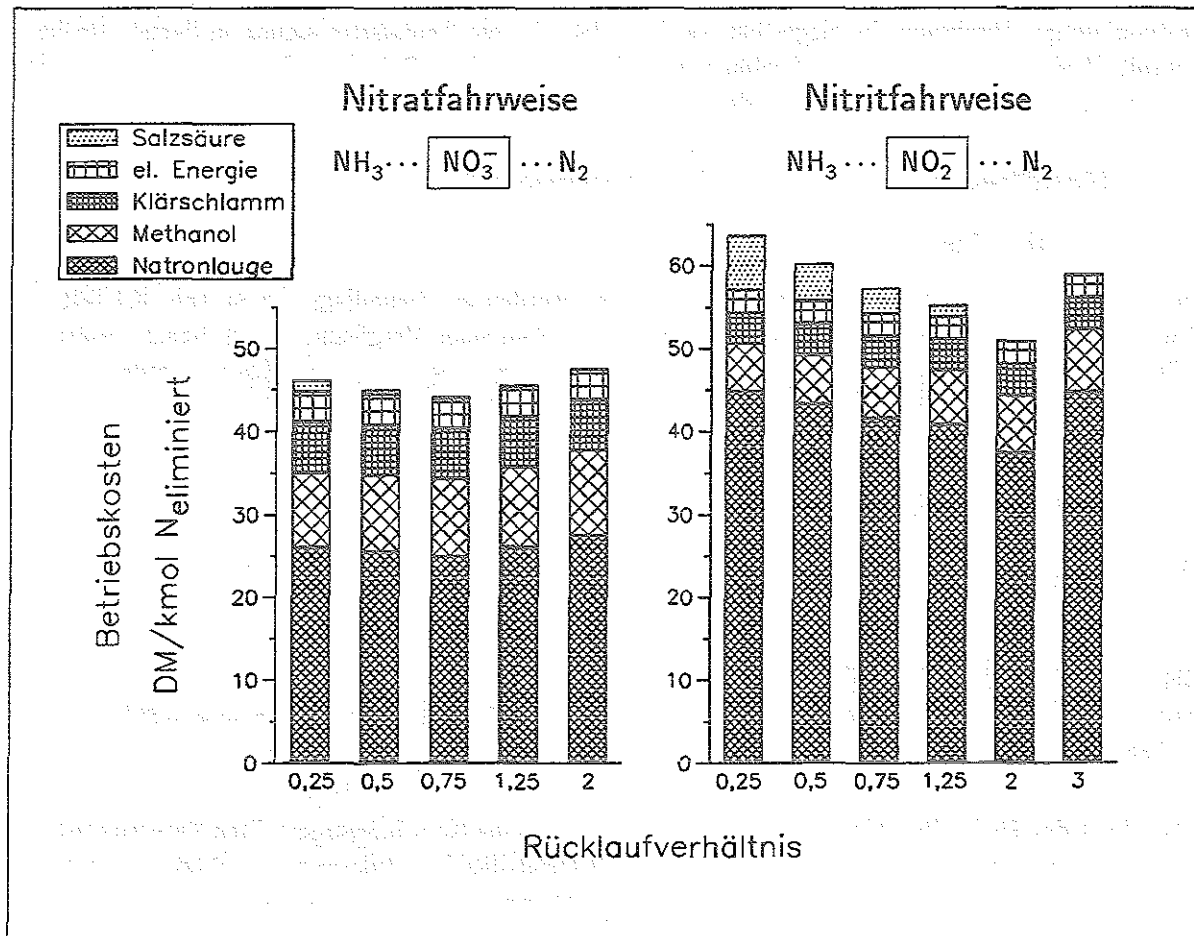


Abbildung 6.1: Betriebskosten bei hoher Säurekapazität im Zulauf zur Anlage ($m_\alpha = 60 \text{ mol/m}^3$)

6.2 Ergebnis der Parameterstudien

In Abb. 6.1 und 6.2 sind die Ergebnisse der einzelnen Parameterstudien so zusammengefaßt, daß zugleich die wesentlichen Aussagen der Studien deutlich werden:

Vergleich zwischen Nitrat- und Nitritfahrweise Durchweg ist die Nitritfahrweise als ungünstiger zu bezeichnen. Hier weist das Gleichungssystem auf einen früher nicht beachteten Zusammenhang hin (vgl. S. 8): Die durch diese Fahrweise verursachten Mehrkosten bei Säure und Lauge überwiegen deutlich die bei elektrischer Energie, Methanol und Klärschlamm „entsorgung“ eingesparten Kosten. In welchem Maße diese Mehrkosten auf die höhere Ammoniakkonzentration im ersten Nitrifikationsreaktor zurückzuführen ist, wird weiter unten (auf S. 141) untersucht.

Rücklaufverhältnis Bei steigendem Rücklaufverhältnis durchlaufen die Betriebskosten ein flaches Minimum. Bemerkenswerterweise läßt sich hier eine für alle Fälle gültige Tendenz feststellen: Je geringer der in den ersten Nitrifikationsreaktor eintretende Molenstrom der Kohlensäureformen ist – entweder weil bei der Denitrifikation von Nitrit weniger (gegenüber der Denitrifikation von Nitrat) produziert werden, oder weil im Zulauf zur Anlage weniger vorhanden sind –, desto größer ist das optimale Rücklaufverhältnis.

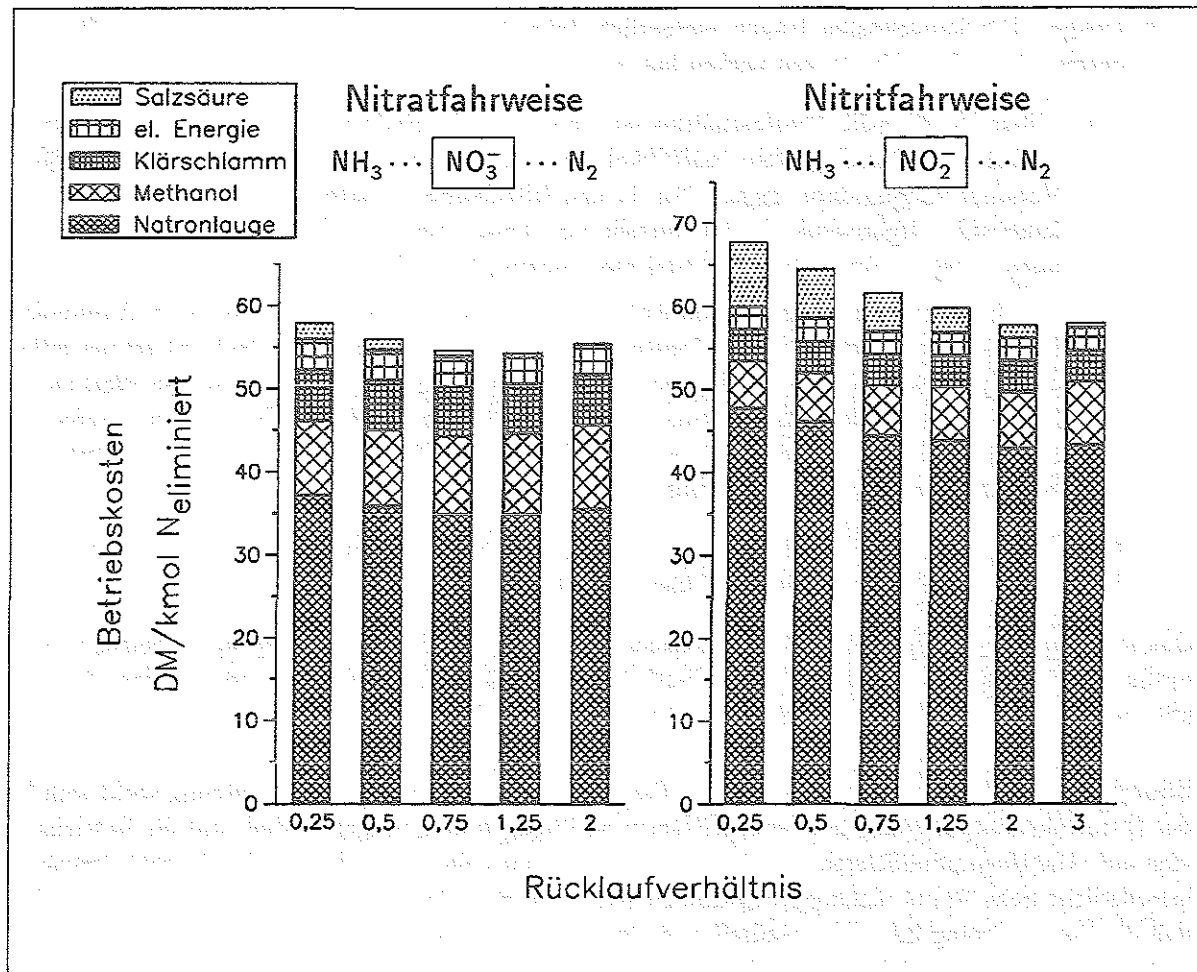


Abbildung 6.2: Betriebskosten bei niedriger Säurekapazität im Zulauf zur Anlage ($m_\alpha = 30 \text{ mol/m}^3$)

Hinsichtlich der Kosten der einzelnen Betriebsmittel lassen sich folgende Zusammenhänge aufzeigen:

- **Säure** Unabhängig von der Säurekapazität im Zulauf zur Anlage, von der Fahrweise und vom Rücklaufverhältnis kann der vorgeschaltete Denitrifikationsreaktor – innerhalb der vorgegebenen Rahmenbedingungen – *immer ohne* Säureverbrauch betrieben werden.

Demgegenüber wird in der nachgeschalteten Denitrifikationsstufe Säure im wesentlichen proportional zu demjenigen Nitrat- bzw. Nitritumsatz benötigt, der einen bestimmten Sockelbetrag überschreitet. Dieser Sockelbetrag wird dann kleiner, wenn

- die Säurekapazität im Zulauf zur Anlage abnimmt oder
- die Nitritfahrweise anstatt der Nitratfahrweise gewählt wird.

Der Proportionalitätsfaktor ist beim Abbau von Nitrit deutlich höher als bei demjenigen von Nitrat.

Da mit steigendem Rücklaufverhältnis der Anteil der vorgeschalteten Denitrifikationsstufe am gesamten Nitrit- bzw. Nitratumsatz zunimmt, sinkt gleichzeitig – aufgrund oben ausgeführter Zusammenhänge – der Gesamtsäureverbrauch.

- **Lauge** Die Laugekosten tragen wesentlich dazu bei, daß die Betriebskosten ein Minimum durchlaufen. Zwei Tendenzen wirken hier gegeneinander:
 1. Mit steigendem Rücklaufverhältnis nimmt auch die Hydrogenkarbonatkonzentration im Ablauf der vorgeschalteten Denitrifikationsstufe zu. Damit werden zunehmend günstigere Voraussetzungen dafür geschaffen, in den Nitrifikationsreaktoren das Puffersystem Kohlendioxid – Hydrogenkarbonat anstelle von Lauge zum Ausgleich der Ladungsbilanz zu nutzen (vgl. „erweiterte“ Reaktionsgleichungen, S. 18f).
 2. Gleichzeitig verdünnt der zunehmende Rücklaufvolumenstrom die Ammonium/Ammoniakkonzentration in den Nitrifikationsreaktoren, so daß in beiden der pH-Wert immer höher eingestellt werden muß, um die Ammoniakkonzentration auf den gewünschten Wert zu heben. Mit steigendem pH-Wert nimmt aber der Kohlendioxidanteil der Kohlensäureformen ab und das Puffersystem Kohlendioxid – Hydrogenkarbonat verliert seine Wirksamkeit in Hinblick auf den Ersatz von Lauge.
- **Methanol** Wie schon als Fußnote zu Kap. 6.1 auf S. 137 ausgeführt, steigen die Methanolkosten leicht bei zunehmendem Rücklaufverhältnis.

Das insbesondere bei der Nitratsfahrweise flache Minimum erlaubt eine Auslegung abweichend vom optimalen Rücklaufverhältnis, ohne daß deutlich höhere Betriebskosten entstünden. Diese Aussage gilt für beide betrachteten Werte der Säurekapazität im Rohabwasser.

Säurekapazität im Rohabwasser Dieser Parameter der Abwasserzusammensetzung wirkt sich bei der Nitratsfahrweise deutlich, bei der Nitritfahrweise dagegen im geringeren Maße auf die Betriebskosten aus. Die Unempfindlichkeit im zweiten Fall ist durchaus einsichtig: Um die für die Nitritfahrweise erforderliche hohe Ammoniakkonzentration zu erreichen, muß der pH-Wert so hoch gewählt werden, daß die Pufferwirkung der Kohlensäureformen kaum genutzt wird.

Hypothese: „Nitritfahrweise bei niedriger Ammoniakkonzentration“ Ohne in Frage zu stellen, daß es zur Nitritfahrweise einer hohen Ammoniakkonzentration ($c_{\text{NH}_3, \text{nf1}} \cong 2,0 \text{ mol/m}^3$) im ersten Nitrifikationsreaktor bedarf, sei die Konsequenz folgender Hypothese beleuchtet:

Die Nitritfahrweise sei auch bei geringerer Ammoniakkonzentration im ersten Nitrifikationsreaktor möglich.

Dazu werden in Abb. 6.3 für ein Rücklaufverhältnis von $\alpha_r = 0,75$ und eine Säurekapazität des Rohabwassers von $m_a = 60 \text{ mol/m}^3$ die Kosten der Nitratsfahrweise denen der Nitritfahrweise bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen im ersten Nitrifikationsreaktor gegenübergestellt.

Bemerkenswerterweise kann selbst dann, wenn die Forderung nach einer hohen Ammoniakkonzentration fallengelassen wird, die Nitritfahrweise *keinen wesentlichen* Kostenvorteil bieten. Der deutlich erhöhte Säurebedarf (im zweiten Denitrifikationsreaktor) und die leicht angestiegenen Kosten für die Lauge gleichen im günstigsten – hypothetischen(!) – Fall ($c_{\text{NH}_3, \text{nf1}} = 0,2 \text{ mol/m}^3$) die Einsparungen bei den Posten „elektrische Energie“, „Methanol“, und „Klärschlamm Entsorgung“ aus.

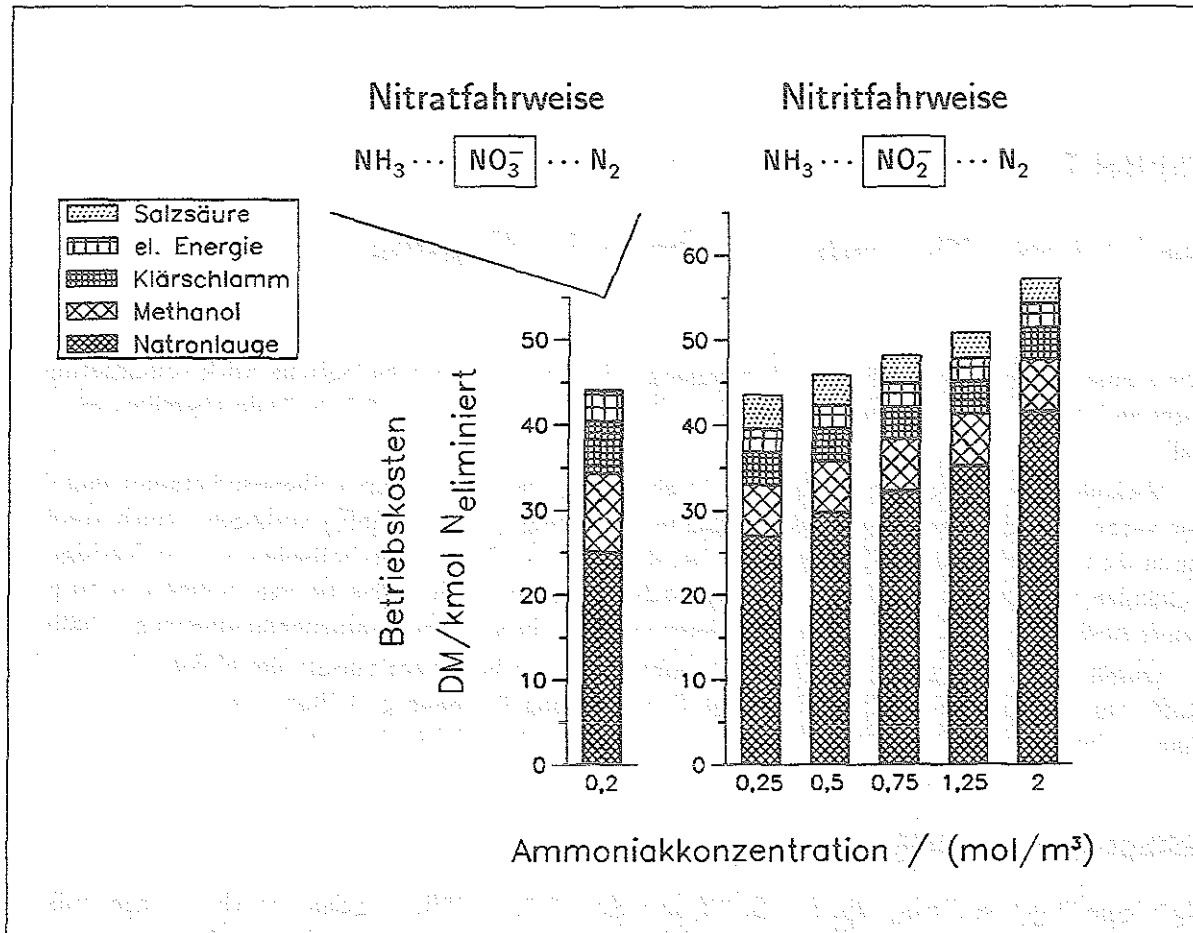


Abbildung 6.3: Betriebskosten für hypothetische Fälle: „Nitritfahrweise bei niedriger Ammoniakkonzentration im ersten Nitrifikationsreaktor“ ($\alpha_r = 0,75$, $m_\alpha = 60 \text{ mol/m}^3$)

Damit läßt sich zusammenfassen:

Bei der Nitritfahrweise wird schon allein deshalb, weil weniger Methanol und elektrische Energie (für den Luftdurchsatz) eingesetzt werden, deutlich mehr Säure und etwas mehr Lauge benötigt. Diese, dem System der chemischen und verfahrenstechnische Gesetzmäßigkeiten *immanenten* Nachteile werden durch die – aus den Gesetzmäßigkeiten der Mikrobiologie ableitbare – Forderung nach einer hohen Ammoniakkonzentration im ersten Nitrifikationsreaktor noch merklich verschärft. Demnach ist für die hier betrachteten Rahmenbedingungen die Nitritfahrweise deutlich ungünstiger.

Kapitel 7

Bedeutung für andere Rahmenbedingungen

Wie können die Ergebnisse dieser Arbeit genutzt werden, wenn eine biologische Stickstoffentfernung unter anderen als den hier vorgegebenen Rahmenbedingungen (s. Kap. 2.1, S. 7) durchgeführt werden soll?

Veränderte Rahmenbedingungen können etwa aufgrund einer anderen Abwasserherkunft und damit verbunden einer anderen Abwasserzusammensetzung (vgl. z.B. [55]) vorliegen. Auch werden durch die vorgeschriebenen Einleitgrenzwerte, durch die Größe und Beschaffenheit des zur Verfügung stehenden Geländes oder beispielsweise dadurch, daß schon vorhandene Becken in eine neu zu planende Abwasserreinigungsanlage zu integrieren sind, jeweils spezielle Rahmenbedingungen geschaffen.

Damit ist die Zahl der möglichen Rahmenbedingungen bei einem Einsatz der biologischen Stickstoffentfernung praktisch unbegrenzt; eine Beantwortung der oben gestellten Frage muß sich – zumindest im Rahmen dieser Arbeit – also darauf beschränken, Hinweise zu geben^{1,2}.

Gültigkeit der Grundlagen

Naturgemäß gelten die in Kap. 3.1, S. 9ff, und Kap. 3.2, S. 45ff, hergeleiteten chemischen, mikrobiologischen und verfahrenstechnischen Grundlagen ausnahmslos für alle Rahmenbedingungen und sind so einerseits von unmittelbarem Nutzen für alle Anwendungsfälle, verlangen andererseits aber auch Beachtung³.

Auswahl der Analysenparameter

Welche Analysengeräte werden für die Regelung der biologischen Stickstoffentfernung benötigt?

Unter der Voraussetzung, daß Temperatur, pH-Wert und (in den aerob betriebenen Reaktoren) die Sauerstoffkonzentration standardmäßig erfaßt werden, ist die zusätzliche on-line-Analyse der Ammonium/Ammoniakkonzentration und der Nitrat/Nitritkonzentration in jedem Fall ausreichend⁴. Weitere online-Analysen z.B. des CSB- oder des BSB-Wertes vermehren zwar die Informationen über den Prozeß, sind für eine Regelung aber entbehrlich.

¹Dies bedeutet gleichzeitig auch, daß Verallgemeinerungen unumgänglich sind und in Kauf genommen werden müssen.

²Entsprechend den hier durchgeführten Untersuchungen beziehen sich die Hinweise nur auf *kontinuierlich* betriebene Abwasserreinigungsanlagen.

³Vor diesem Hintergrund betrachtet fehlt z.B. im Arbeitsblatt 131 der ATV [15] eine Berücksichtigung des pH-Wertes dort, wo Hinweise zur Auslegung der Nitrifikation und zur Abnahme der Säurekapazität infolge Strippens von Kohlendioxid erteilt werden.

⁴Es ist zwar denkbar, daß über Messungen des pH-Wertes, der Säurekapazität sowie des Säure-, Lauge und Sauerstoffverbrauches in Verbindung mit entsprechenden mathematischen Schätzverfahren indirekt auf die Konzentrationen der Stickstoffverbindungen geschlossen werden kann (s. auch Kap. 8, S. 145). Empfehlenswerter, da erprobter, ist jedoch einstweilen die direkte Analyse.

Alternativen zur Regelung

Die on-line-Analyse von Stickstoffverbindungen verursacht Investitions- und Wartungskosten. Diese Kosten fallen näherungsweise unabhängig von der Menge des behandelten Abwassers an. Daher sollte insbesondere bei vergleichsweise kleinen Anlagen abgewogen werden, ob die mit einer Regelung angestrebten Ziele nicht günstiger durch eine geeignete Gestaltung der Anlage erreicht werden können. Maßnahmen dieser Art können beispielsweise sein:

- Die Schaffung von Speichervolumina zur Vergleichmäßigung der Abwasserzusammensetzung und des Abwasservolumenstroms.
- Eine wirkungsvolle Biomasserückhaltung mit dem Ziel einer hohen Biomassenkonzentration, so daß die Anlage auch größere Abweichungen von der optimalen Substratkonzentration duldet.
- Ein so großzügig gewähltes Rücklaufverhältnis, daß bei allen zu erwartenden Konzentrationschwankungen im Anlagenzulauf der Ablaufgrenzwert für Nitrat eingehalten wird.

Prozeßkontrolle für andere Fließschemata

Einen umfassenden Beitrag können die hier entwickelten Regelungen dann leisten, wenn eine Prozeßkontrolle für ein anderes Fließschema zusammengestellt werden soll.

Zwar läßt sich die in dieser Arbeit eingesetzte Prozeßkontrolle nicht unbedingt *als Ganzes* für andere Anwendungsfälle übernehmen. Weil sie jedoch „modular“⁵ aus einzelnen Regelungen aufgebaut ist, können diese entsprechend den aus dem jeweiligen Fließschema abgeleiteten Anforderungen neu kombiniert werden. Da die hier erprobten Regelungen alle wesentlichen Prozeßschritte der biologischen Stickstoffentfernung abdecken, kann auf diese Weise für andere Fließschema eine neue Prozeßkontrolle zusammengestellt werden. Zudem kann die Konfiguration der Regelungen schon im Planungsstadium erfolgen, da den hier entwickelten Regelungen keine an der laufenden Anlage ermittelten Verhaltensweisen zugrunde gelegt werden.

Wie die Regelungen der einzelnen Prozeßschritte zu übertragen sind, sei in den folgenden Abschnitten erläutert.

Regelung der Nitrifikation

Der Entwurf von Regelungen für die Nitrifikation sollte mit der Frage beginnen, in wieviele – dann als ideal durchmischte Reaktoren zu betrachtende – Abschnitte das gesamte zur Nitrifikation genutzte Reaktorvolumen zweckmäßigerweise unterteilt werden kann. Dabei ist neben einem nennenswerten Unterschied der (über dem Abschnitt gemittelten) Ammonium/Ammoniakkonzentration gegenüber den benachbarten Abschnitten⁶ als weiteres wesentliches Kriterium für die Beurteilung der Zweckmäßigkeit anzuführen, daß jedem Abschnitt – als Grundvoraussetzung für eine Regelung – eine (repräsentative) Meßstelle für die Stickstoffverbindungen und den pH-Wert sowie eine Laugendosierung zuzuordnen ist.

Der in Ablauffrichtung letzte Abschnitt bzw. (wenn eine Unterteilung des für die Nitrifikation benutzten Reaktorvolumens nicht zweckmäßig ist:) das gesamte Nitrifikationsvolumen kann dann so geregelt werden, wie der zweite Nitrifikationsreaktor der hier untersuchten Anlage (vgl. Kap. 5.1.2, S. 90ff). Die in dem Regelungsalgorithmus gebildete verfügbare Abbauleistung (vgl. Glg. 5.7, S. 90)

⁵Unter „modular“ sei hier verstanden, daß die jeweilige Regelung entweder nur den isolierten Reaktor „sieht“, oder, wenn sie Informationen aus anderen Reaktoren bzw. Anlagenteilen benötigt, diese Schnittstellen genau definiert werden (z.B. der in die nachgeschaltete Denitrifikationsstufe eingetragenen Molenstrom an Nitrat/Nitrit).

⁶Diese Voraussetzung liegt beispielsweise dann vor, wenn die Nitrifikation in einer Kaskade aus mehreren ideal durchmischten Reaktoren oder in einem nicht ideal durchmischtem Reaktor mit ausgeprägtem Konzentrationsprofil stattfindet.

sollte dabei auf Basis der in *allen* Nitrifikationsabschnitten gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet werden. Dazu ist Glg. 5.7 sinngemäß entsprechend der Anzahl der Nitrifikationsabschnitte zu erweitern.

In allen anderen Nitrifikationsabschnitten sollte der pH-Wert so geregelt werden, daß die Ammoniakkonzentration abhängig von der gewählten Fahrweise (s.u.) entweder etwa $c_{\text{NH}_3, \text{ soll}} \cong 0,2 \text{ mol/m}^3$ (Nitratsfahrweise, vgl. Kap. 5.1.4, S. 106ff) oder etwa $c_{\text{NH}_3, \text{ soll}} \cong 2 \text{ mol/m}^3$ (Nitritfahrweise, vgl. Kap. 5.1.3, S. 99ff) beträgt. Bei der Wahl der Nitritfahrweise sind zumindest die beiden letzten Abschnitte mit einem gemeinsamen Schlammkreislauf zu betreiben.

Nitrit- oder Nitratsfahrweise? Die Kostenrechnung in Kap. 6, S. 135ff, weist – bei den in dieser Arbeit zugrundegelegten Rahmenbedingungen – einen deutlichen Kostenvorteil für die Nitritfahrweise aus. Dieser Kostenvorteil ist jedoch nicht so überragend, als daß er zwingend auch für stark geänderte Rahmenbedingungen angenommen werden könnte: So muß gegebenenfalls eine Überprüfung der Kostensituation stattfinden, um hier eine sichere Grundlage für die Entscheidung zwischen beiden Fahrweisen zu schaffen.

Regelung der Denitrifikation

In dieser Arbeit werden für beide Grundschemas – für die vorgeschaltete wie für die nachgeschaltete Denitrifikation – unabhängig voneinander realisierbare Regelungen bereitgestellt. Wenn also die jeweiligen Randbedingungen eine Denitrifikation verlangen, kann zunächst unbeeinträchtigt von regelungstechnischen Fragen eine Verteilung des für die Denitrifikation benutzten Reaktorvolumens auf eine vorgeschaltete bzw. nachgeschaltete Denitrifikationsstufe erfolgen.

Zur Konfiguration der Denitrifikationsstufen und ihrer Regelungen lassen sich folgende Kernaussagen treffen:

- **Vorgeschaltete Denitrifikationsstufe** Auch wenn keine abbaubaren Kohlenwasserstoffe im Rohabwasser vorhanden sind, sollte dabei eine vorgeschaltete Denitrifikationsstufe in Betracht gezogen werden, um die Pufferwirkung der Systeme Ammonium–Ammoniak und Kohlendioxid–Hydrogenkarbonat möglichst effektiv zur Senkung des Säure- und Laugeverbrauchs zu nutzen.
- **Rücklaufverhältnis** Beinhaltet das Fließschema eine vorgeschaltete Denitrifikationsstufe, so sollte ein festes Rücklaufverhältnis vorsehen werden, um die Regelungen von Denitrifikation und Nitrifikation zu entkoppeln.
- **Regelung der Kohlenstoffquelle** Sowohl für eine vorgeschaltete als auch für eine nachgeschaltete Denitrifikation können die entsprechenden Regelungen dieser Arbeit (Kap. 5.2.1, S. 108ff bzw. Kap. 5.2.2, S. 115ff) übernommen werden, selbst wenn nur eine Denitrifikationsstufe vorgesehen ist. Der diesen Regelungen vorgegebene Sollwert ist den jeweiligen Rahmenbedingungen anzupassen.
- **pH-Wert in den Denitrifikationsstufen** In den Denitrifikationsstufen – unabhängig davon, ob vorgeschaltet oder nachgeschaltet – sollte der pH-Wert möglichst ungeregelt bleiben, d.h. es sollte weitestmöglich auf eine Dosierung von Säure verzichtet werden. Als Orientierung sei genannt, daß die Zugabe von Säure solange nicht nötig wird, wie der pH-Wert unter $\text{pH} = 9$ und die Ammoniakkonzentration unter $c_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/m}^3$ bleiben.

Kapitel 8

Ausblick

In welche Richtung sollten, vom jetzt erreichten Wissensstandpunkt aus beurteilt, zukünftige Forschungsarbeiten gelenkt werden?

Berechnungen im Prozeßrechner Schwerpunktmäßig sollten die Forschungsanstrengungen sich dem Ziel widmen, die hier erarbeiteten Beziehungen umfassender in die Rechenabläufe des Prozeßrechners einzubinden. Die Vorteile, die diese Vorgehensrichtung verspricht, seien mit folgenden, beispielhaften Überlegungen veranschaulicht:

- Es läßt sich – vorausgesetzt die entsprechenden Meßwerte stehen dem Prozeßrechner zur Verfügung – anhand der Säurekapazität (vgl. [63]), des Laugen-, Säure- und Sauerstoffverbrauchs sowie des pH-Wertes zwar indirekt, aber eindeutig auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl der Ammoniakoxidierer als auch der Dentrifikanten schließen. So wäre eine unabhängige Kontrolle des Prozeßmonitors möglich, was die Sicherheit der Prozeßkontrolle erhöhte.
- Teilweise wird den hier eingesetzten Regelungen der Sollwert von Hand vorgegeben (z.B. für die Sauerstoffkonzentration in den Nitrifikationsreaktoren oder die Ammoniakkonzentration in dem ersten Nitrifikationsreaktor für die Nitratsfahrweise). Eine im Prozeßrechner durchgeführte Prozeßsimulation, an die sich die Berechnung der Betriebskosten anschließt, könnte diese Sollwerte feiner abstimmen, um eine weitere Kostensenkung zu erreichen.

Behandlung von Störfällen Der Regelalgorithmus für den pH-Wert im ersten Nitrifikationsreaktor arbeitet mit einem Auslastungsgrad (vgl. S. 93). Die Bedeutung dieser Größe beschränkt sich – im Falle der Überlastung des zweiten Nitrifikationsreaktors – darauf, den Betreiber zu informieren. Damit ist der Nutzen dieser Größe aber keinesfalls erschöpft: so kann sie z.B. dazu eingesetzt werden, um bei einem Störfall *automatisch* die Beschickung eines Störfalltanks und gegebenenfalls seine spätere Entleerung (in die Abwasserbehandlungsanlage) zu regeln.

Kapitel 9

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Regelungen für den Prozeß der biologischen Stickstoffentfernung aus ammoniumreichem Abwasser entwickelt. Die Wahl der Regelungskonzepte wurde dadurch *wohl* und *umfassend* begründet, daß ihr die Gesetzmäßigkeiten der Mikrobiologie, die der Wasserchemie und die der Verfahrenstechnik zugrundegelegt wurden sowie – nicht minder bedeutsam – wirtschaftliche Aspekte berücksichtigt wurden.

So wurden zunächst die Erkenntnisse aus allen genannten Disziplinen miteinander zu einem umfassenden Bild des Prozesses verknüpft. Aufbauend auf dem dadurch gewonnenen „Systemwissen“ wurden Regelungskonzepte entworfen, deren Umsetzbarkeit in die Praxis anschließend in umfangreichen Versuchen an einer mehrstufigen Technikums-Anlage untersucht wurden. Bei diesen Versuchen erwies sich sowohl der Abbauweg über Nitrat („Nitratfahrweise“) als auch derjenige über Nitrit („Nitritfahrweise“) als durchführbar, so daß erst das Ergebnis der abschließenden Kostenstudie ausschlaggebend dafür war, die Nitratfahrweise vorzuziehen.

Als wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit seien genannt:

Wasserchemie Die mikrobiologischen Umwandlungen verändern – isoliert betrachtet – den pH-Wert der wäßrigen Umgebung. Für Grenzfälle wird der dadurch verursachte Säure- und Laugeverbrauch – er verursacht einen wesentlichen Anteil an den Betriebskosten – formuliert (s. „erweiterte“ Reaktionsgleichungen, S. 18f). So wird schon anhand vergleichsweise einfacher Überlegungen aufgezeigt, daß durch eine geeignete Wahl des pH-Wertes die Puffersysteme Ammonium–Ammoniak und Kohlensäure–Hydrogenkarbonat–Karbonat effektiv zur Minimierung des Bedarfs an Säure und Lauge genutzt werden können.

Reaktionskinetik der Nitrifizierer Eine Argumentation, die *streng* den Modellvorstellungen zur Kinetik enzymatischer Reaktionen folgt, führt bei der Diskussion veröffentlichter Daten zu dem Schluß, daß *Ammoniak* das Substrat der Ammoniakoxidierer und *salpetrige Säure* dasjenige der Nitritoxidierer ist.

Für zusätzlich durchgeführte, eigene Kinetikversuche wird eine *neue* Methode entwickelt, die am Beispiel der Ammoniakoxidierer zeigt, daß reaktionskinetische Daten von einzelnen Bakteriengruppen auch aus *Mischkulturen* gewonnen werden können. Da alle dazu notwendigen Meßwerte online gewonnen werden und gleichzeitig die Auswertung von einem Rechner mit Hilfe eines Optimieralgorithmus durchgeführt werden kann, ist diese Methode prinzipiell *voll automatisierbar*.

Reaktionskinetik der Denitrifizierer Das Verhalten der Denitrifizierer zu beschreiben, ist aufgrund der Vielfalt der Bakterien und der Substrate schwieriger. Aus der Übersicht veröffentlichter Daten lassen sich deshalb nur grobe Merkmale ableiten (s. S. 42f).

In den Denitrifikationsreaktoren sind ein hoher pH-Wert und (in dem vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor) eine hohe Ammoniakkonzentration wünschenswert: unter diesen Bedingungen wird eine möglichst wirkungsvolle Nutzung der Puffersysteme Ammonium–Ammoniak und Hydrogenkarbonat–Karbonat (s. S. 18f) erreicht und so der Gesamtverbrauch an Säure und Lauge minimiert.

Eigene Versuchsergebnisse zeigen, daß diesem Wunsch nach einem hohen pH-Wert und einer hohen

Ammoniakkonzentration (in dem vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor) bis zu den Werten $\text{pH} = 9$ oder $c_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/m}^3$ entsprochen werden kann.

Verfahrenstechnik Die Massenbilanz aller beteiligten Stoffe bildet den formalen Rahmen des den Prozeß beschreibenden Gleichungssystems. Da die Massenbilanz auch den Stoffübergang (von Kohlendioxid) in die Gasphase umfaßt, gelingt auf diesem Weg eine vollständige und exakte Darstellung der Gesetzmäßigkeiten, die den Säuren- und Laugebedarf beschreiben.

Es wird ein Rechnerprogramm erarbeitet, welches das Gleichungssystem löst. Mit Hilfe dieses Programms wird der Prozeß simuliert. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen von Simulationsrechnungen und den entsprechenden realen Versuchspunkten belegt, daß das Gleichungssystem die Wirklichkeit hinreichend genau widerspiegelt (s. Kap. 5.3).

Hydrodynamisches Verhalten großtechnischer Reaktoren Anhand von Messungen wird die ideale Durchmischung großtechnischer Reaktoren der Bauart „Turmbiologie“ nachgewiesen. Die Bedeutung dieses Nachweises für die Regelung des Prozesses läßt sich an der Frage ermessen, die sich bei der Ausbildung von Konzentrationsprofilen stellt: An welcher Stelle des Profils kann ein aussagekräftiger Istwert gemessen werden (so denn überhaupt die Aussagekraft nur einer Probenahmestelle reicht)?

Versuchsanlage mit Meß- und Regeltechnik Mit der (vergleichsweise) *zuverlässig arbeitenden* Versuchsanlage und der *an die Problemstellung angepaßten* Prozeßdatenverarbeitung wurden zwei unabdingbare Voraussetzungen für die experimentellen Untersuchungen geschaffen. Hier wurden für eine Vielzahl *Detailfragen* zufriedenstellende Lösungen erarbeitet (z.B.: eine deutliche Reduktion des sonst üblichen Aufwandes für die Probenfiltration, s. S. 73, oder: eine effektive Kompensation des relativ hohen Wandeinflusses bei den hier verwendeten Sedimentern, s. S. 69).

Prozeßkontrolle Es gelang, Regelungen zu entwerfen, die im Rahmen einer mehrstufigen Anlage zur Stickstoffentfernung aufeinander abgestimmt sind. Mit diesen Regelungen konnte ein *vollautomatischer* Betrieb bei schwankender Belastung der Anlage realisiert werden. Mit dem *hier eingeführten* gemeinsamem Schlammkreislauf für die beiden Nitrifikationsstufen wird die Möglichkeit geschaffen, zwischen zwei verschiedenen Regelungskonzepten zu wählen, die entweder den Abbauweg über Nitrit oder den über Nitrat anstreben. Dazu wird die Ammoniakkonzentration im ersten Nitrifikationsreaktor auf $c_{\text{NH}_3} = 0,2 \text{ mol/m}^3$ (Nitratfahrweise) bzw. $c_{\text{NH}_3} = 2 \text{ mol/m}^3$ (Nitritfahrweise) geregelt. In den Denitrifikationsstufen wird das stöchiometrische Verhältnis zwischen Elektronenakzeptor (Nitrat bzw. Nitrit) und Elektronendonator (Kohlenwasserstoffe) dadurch hergestellt, daß bei einem *konstanten Rücklaufverhältnis* eine *geregelte* Menge Kohlenwasserstoffe nicht nur in die nachgeschaltete sondern auch in die vorgeschaltete Denitrifikationsstufe dosiert wird.

Parameterstudie zu den Betriebskosten Die Berechnung der Betriebskosten führt zu dem Ergebnis, daß es sich für keine der in der Parameterstudie betrachteten Rahmenbedingungen lohnt, den Abbauweg über Nitrit (Nitritfahrweise) anzustreben. Zwar lassen sich aufgrund der unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnisse bei der Nitritfahrweise (gegenüber der Nitratfahrweise) Einsparungen in den Bereichen Energiekosten für den Sauerstoffeintrag, Kosten der Kohlenstoffquelle und Kosten der Klärschlamm-„entsorgung“ erzielen. Gleichzeitig verursacht diese Fahrweise aber so hohe Mehrkosten für Lauge und Säure, daß die Gesamtkosten deutlich über denen der Nitratfahrweise liegen. Diese Aussage gälte selbst dann, wenn – entgegen den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen – eine nachhaltige Hemmung der Nitritoxidierer schon bei einer Ammoniakkonzentrationen im ersten Nitrifikationsreaktor deutlich unter $c_{\text{NH}_3} = 2 \text{ mol/m}^3$ möglich wäre.

Die über dem Rücklaufverhältnis aufgetragenen Betriebskosten bilden ein *flaches* Minimum aus, so daß bei diesem Parameter ein gewisser Auslegungsspielraum erhalten bleibt.

Schlußwort

Viele wechselseitige Abhängigkeiten vernetzen das Problemfeld „biologische Stickstoffentfernung“ zu einem komplexen Wirkungsgefüge. Daher können nur *differenzierte* Antworten den jeweiligen Problemstellungen gerecht werden. Da dies insbesondere auch für den (Praxis-)Betrieb gilt, gehört zu den Anforderungen einer verantwortungsvollen Abwasserbehandlung nicht nur eine möglichst zuverlässige technische Ausstattung, sondern auch die Betreuung der Anlage durch eine erfahrene Person.

Beispielhaft zeigt der Beitrag von B. Seydler¹ zu einem dem Umweltschutz gewidmeten Symposium [154], daß sich diese Forderung auch *in die Praxis umsetzen läßt*. Mit seinen Worten möchte ich schließen:

„Die Reinhaltung des Wassers erfordert sehr viel Sachverstand und auch Idealismus. Aber die Mühe lohnt sich. Wasser ist die Grundlage des Lebens.“

¹Leiter der Abwasserreinigung im Werk Penzberg der Boehringer Mannheim GmbH

Anhang A

Bemerkungen zur Trink- und Abwasserproblematik

A.1 Gesundheitliche Bedeutung der Stickstoffverbindungen im Trinkwasser

Die Begrenzung der Ammoniumkonzentration im Trinkwasser auf 0.5 mg/l [3] liegt nicht in der direkten Wirkung des Ammoniums begründet: Ammonium wirkt erst in hohen Dosen (über 15 g pro Person und Tag) giftig und wird mit dem Harn und dem Schweiß schnell ausgeschieden [184]. Vielmehr wird durch den Grenzwert verhindert, daß bei der Chlorung des Trinkwassers ein Übermaß an geruchs- und geschmacksintensiven Chloraminen entsteht [7].

Ebenso kann eine direkte Einwirkung von über Trinkwasser aufgenommenem Nitrat auf die Gesundheit des Menschen ausgeschlossen werden [133]. Das Gefährdungspotential des Nitrats resultiert daraus, daß es im Körper zu Nitrit reduziert wird. An dieser Umwandlung sind folgende Mechanismen beteiligt: Nitrat wird im Darm resorbiert und mit dem Blut im Organismus verteilt. Während der größte Teil unverändert über die Nieren wieder ausgeschieden wird, gelangt etwa ein Drittel des Nitrats durch die Speicheldrüse in die Mundhöhle, wo es teilweise bakteriell zu Nitrit reduziert wird [61]. Nitrit beeinträchtigt die Gesundheit in zweierlei Hinsicht:

1. Nitrit kann den roten Blutfarbstoff Hämoglobin zu Methämoglobin oxidieren, so daß es den Sauerstoff in der Lunge nicht mehr aufnimmt. Ein Reduktionssystem in den Erythrozyten, an dem die *Diaphorase* beteiligt ist, wirkt dem durch stetige Reduktion des Methämoglobins entgegen. Stellt sich in diesem Gleichgewicht ein zu hoher Anteil Methämoglobins ein, kommt es zur Blausucht (Cyanose). Während bei erwachsenen Menschen Cyanosen praktisch nicht auftreten, ist die Nitrit-Toleranz bei Säuglingen in den ersten sechs Monaten aus folgenden Gründen gering [172]:

- In den ersten Lebenswochen stellt das fetale Hämoglobin einen beträchtlichen Anteil des Gesamtblutfarbstoffs. Es ist durch Oxidationsmittel doppelt so rasch zu oxidieren wie das Hämoglobin des Erwachsenen.
- Die *Diaphorase* zeigt eine verminderte Aktivität.

Erhöhte Methämoglobinwerte bei Säuglingen lassen sich aber nicht nur auf Nitrat im Trinkwasser, sondern auch auf Zubereitung (z.B. mehrfaches Aufwärmen) und Zusammensetzung (z.B. Gemüse) der Nahrung zurückführen [172]. Heute werden Säuglingscyanosen wegen der verbesserten hygienischen Bedingungen nicht mehr beobachtet [52].

2. Weit bedeutender ist die Fähigkeit des Nitrits, mit sekundären und tertiären Aminen Nitrosamine zu bilden. Nitrosamine sind sehr potente und sehr vielseitig wirkende Carcinogene. Ihre krebserzeugende Wirkung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie – je nach Randbedingung – in praktisch allen Organen des Säugerorganismus bösartige Tumore erzeugen können. Sie unterscheiden sich darin wesentlich von sehr vielen anderen Carcinogenen, die meist nur ein oder wenige Organe betreffen [147]. Bis 1987 wurden 200 dieser Verbindungen untersucht, von denen sich ca. 80% im Tierversuch als carcinogen erwiesen haben [133].

Da es eine gewisse (biogene) Nitratbelastung immer geben wird, ist das Risiko einer Nitrosaminbildung *nie* ganz zu vermeiden. Im Sinne einer Vorsorge wurden daher 1986 bei der Novelle der Trinkwasserverordnung [3] die Grenzwerte für Nitrat auf 50 mg/l und für Nitrit auf 0,1 mg/l festgelegt. Diese Werte sind seit dem 1.10.1986 gültig. Abschließend sei darauf hingewiesen, daß bei der Diskussion über Nitrat im Trinkwasser die Aufnahme von Nitrat (und Nitrit) über Nahrungsmittel (im Mittel ca. 50 mg Nitrat pro Person und Tag bzw. ca. 1,6 mg Nitrit pro Person und Tag [114, 133, 153]) mit in Betracht gezogen werden sollte.

A.2 Chronik der Abwasservorschriften

Die beiden Stützen der Abwassergesetzgebung sind das Wasserhaushaltsgesetz (in der z.Z. gültigen Fassung nach der 5. Novelle [10]), WHG, und das Abwasserabgabengesetz (in der z.Z. gültigen Fassung nach der 3. Novelle [8]), AbwAG. Während das WHG den allgemeinen Belangen des Wasserhaushaltes gewidmet ist, werden mit dem AbwAG finanzielle Anreize zur Abwasserreinigung geschaffen.

Die Ordnung des Wasserhaushaltes fällt grundsätzlich in die Kompetenz der Länder, bei dem WHG handelt es sich also um ein Rahmengesetz [9]. So wird in § 7a, Abs.1 die Bundesregierung beauftragt, unter Zustimmung des Bundesrates allgemeine Verwaltungsvorschriften über *Mindestanforderungen* an die Einleitung von Abwasser in Gewässer, AbwasserVwV, zu erlassen. Inwiefern vor Ort schärfere Anforderungen formuliert werden, bleibt den Ländern überlassen. Die von den Landeswasserbehörden erteilten Einleitungsbefugnisse sind der Öffentlichkeit *nicht zugänglich*.

Auch bei dem AbwAG handelt es sich um ein Rahmengesetz. Generell gelten jedoch folgende Regelungen:

- welcher Stoff bzw. welche Stoffgruppe abgabepflichtig ist (§ 3),
- welche Menge des Stoffes bzw. der Stoffgruppe einer Schadeinheit zugeordnet wird (Anlage zu § 3),
- welche Abgabe pro Schadeinheit zu leisten ist (§ 9, Abs.4) und
- unter welchen Voraussetzungen die Abgabe ermäßigt wird (§ 9, Abs.5).

Der Beginn gesetzlicher Aktivitäten zur Reduzierung von Stickstoffverbindungen im Abwasser kann auf die 1. Internationalen Nordseeschutzkonferenz vom 30.10. bis zum 1.11.1984 in Bremen, 1.INK, zurückgeführt werden. Als eine der ersten Maßnahmen wird ein Grenzwert für Ammonium in den Entwurf einer neuen 1. AbwasserVwV (kommunale Kläranlagen) aufgenommen (10 mg Ammonium-Stickstoff/l bei Kläranlagen > 5.000 EWG) [5]. Während die restlichen Bestimmungen dieser neuen AbwasserVwV zum 1.1.1989 in Kraft treten, gelten die neuen Grenzwerte für Ammonium und Phosphor jedoch erst ab dem 1.1.1992 [4]. Die Nitratkonzentration bleibt weiterhin unberücksichtigt, sofern die zum Schutz der Trinkwasserversorgung gedachten Mindestqualitätsanforderungen in Fließgewässern erfüllt sind [7].

Auch die bis 1.1.1992 gültigen AbwasserVwV für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen (36. AbwasserVwV) [2] und für die Erdölverarbeitung (45. AbwasserVwV) [1] sehen keine Grenzwerte für Stickstoffverbindungen vor.

Eine Bewertung der Stickstoffverbindungen Ammonium, Nitrat und Nitrit als *Summenparameter*, wie er sich heute in den gesetzlichen Vorschriften findet, setzt sich erst in Folge der 2.INK am 24. und 25.11.1987 in London durch. Dort wird – neben anderen Maßnahmen – beschlossen, den Stickstoffeintrag in die Nordsee bis 1995 um 50% bezogen auf den Wert von 1985 zu reduzieren [6].

Abgabensatz pro Schadeinheit	gültig ab:
50 DM	1.1.1991
60 DM	1.1.1993
70 DM	1.1.1995
80 DM	1.1.1997
90 DM	1.1.1999

Tabelle A.1: Entwicklung der Abwasserabgaben

Dieser Beschluß ist als wesentlicher Anstoß zu weiteren gesetzlichen Maßnahmen zu sehen. So werden in bei der 3. Novelle des AwAG mit Wirkung ab 1.1.1990 die Verbindungen des Stickstoffs und des Phosphors mit in die Schadstoffliste aufgenommen (25 kg Stickstoff bzw. 3 kg Phosphor entsprechen einer Schadeinheit). Gleichzeitig wird beschlossen, die Abgabensätze schrittweise zu erhöhen (s. Tab. A.1).

Weiterhin sollen alle AbwasserVwV überarbeitet und bei relevanten Branchen Grenzwerte für Stickstoff eingeführt werden [9]. Am 27.8.1991 wird in die Vorschrift für kommunale Kläranlagen ein Grenzwert für Gesamt-Stickstoff aufgenommen (18 mg Stickstoff/l bei Kläranlagen > 5.000 EWG), der ab dem 1.1.1992 gültig ist [11].

Die gleichzeitig in Kraft tretenden Neufassungen der 36. und 45. AbwasserVwV sehen neben den Grenzwerten für Stickstoff und Phosphor die Berücksichtigung weiterer gefährlicher Stoffe sowie bei der Erdölverarbeitung eine maximale Abwassermenge vor [12]. Die Mindestanforderungen bzgl. CSB und Stickstoff lauten im einzelnen:

	Herstellung von Kohlenwasserstoffen	Erdölverarbeitung
CSB	120 mg/l oder 80%ige Frachtreduzierung	80 mg/l oder 80%ige Frachtreduzierung
Stickstoff	25 mg/l oder 75%ige Frachtreduzierung	40 mg/l oder 75%ige Frachtreduzierung

Tabelle A.2: Mindestanforderungen der 36. und 45. AbwasserVwV

Anhang B

Berechnung der Reglerparameter

Abschätzung der Zeitkennwerte der beiden Denitrifikationsreaktoren Für die Geschwindigkeit der Denitrifikationsreaktion werden folgende Annahmen getroffen:

1. Sie ist von nullter Ordnung bezüglich der Nitrit-/Nitratkonzentration:

$$\Phi_{\text{NO}_x} = \text{konst.} = 1 \quad (\text{B.1})$$

2. Der Einfluß der Methanolkonzentration wird durch eine Tangente an den (beabsichtigten) Betriebspunkt (Index „B“) linearisiert (Kopfzeiger „l“):

$$\Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}^l = \left(\frac{d\Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dc_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_B \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}} + \Phi_{\text{CH}_3\text{OH},0} \quad (\text{B.2})$$

mit:

$$\left(\frac{d\Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dc_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_B = \frac{k_{m, \text{CH}_3\text{OH}}}{(k_{m, \text{CH}_3\text{OH}} + c_{\text{CH}_3\text{OH}, B})^2} \quad (\text{B.3})$$

und: $\Phi_{\text{CH}_3\text{OH},0}$ absolutes Glied der Tangentengleichung

Mit diesen Annahmen lautet die Methanolbilanz:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = & -c_{\text{CH}_3\text{OH}} \left(\frac{1}{\tau} + \overbrace{\left(\frac{d\Phi_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dc_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_B \cdot v_{\text{max}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{DN}} \cdot c_{\text{DN}}}^{\frac{1}{\Theta}} \right) \\ & + \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{CQ}}}{V} + \Phi_{\text{CH}_3\text{OH},0} \cdot v_{\text{max}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{DN}} \cdot c_{\text{DN}} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Ihre Integration führt zu:

$$c_{\text{CH}_3\text{OH}} = c_{\text{CH}_3\text{OH},0} \cdot e^{-\frac{t}{\Theta}} + \Theta \left(\frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{CQ}}}{V} + \Phi_{\text{CH}_3\text{OH},0} \cdot v_{\text{max}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{DN}} \cdot c_{\text{DN}} \right) \quad (\text{B.5})$$

mit

$c_{\text{CH}_3\text{OH},0}$ Methanolkonzentration bei $t = 0$

Zahlenwerte	Bemerkungen
$\tau = 10 \text{ h}^a$	$\tau_{dn1} = 6,5 \text{ h}; \tau_{dn2} = 13,3 \text{ h};$
$K_{m, \text{CH}_3\text{OH}} = 0,8 \text{ mol/m}^3$	$(\hat{=} 0,038 \text{ kg CSB/m}^3; \text{ vgl. S. 43})$
$c_{\text{CH}_3\text{OH}, B} = 0,5 \text{ mol/m}^3$	
$v_{max, \text{CH}_3\text{OH}, \text{DN}} \cdot c_{\text{DN}} = 8 \text{ mol/(m}^3 \cdot \text{h)}$	
$\Theta = 0,26 \text{ h}$	
$T_g = 0,59 \text{ h}$	

^a Hier wird das Mittel der beiden Verweilzeiten gewählt, da beide Werte die charakteristische Zeit Θ kaum beeinflussen.

Tabelle B.1: Zahlenwerte für die Zeitkonstanten der Methanoldosierung

Um die Ausgleichszeit T_g zu ermitteln, wird sie gleichgesetzt mit der Zeit $T_{90\%}$, in der gemäß dieser Gleichung die Methanolkonzentration 90% der Änderung erreicht, die sich als Antwort auf einen Sprungs der Methanoldosierung einstellt:

$$T_g = T_{90\%} \quad (\text{B.6})$$

Die entsprechenden Berechnungen führen zu der Gleichung:

$$T_{90\%} = -\Theta \ln 0,1 \quad (\text{B.7})$$

Die Zahlenwerte sind in Tab. B.1 aufgeführt. Die Verzugszeit setzt sich aus zwei Zeitintervallen zusammen:

1. aus der Zeit, die von der Entnahme der Flüssigkeit bis zum Eintreffen des dazugehörigen Messwertes im Prozeßrechner verstreicht und
2. aus der Zeit, die die Bakterien benötigen, um auf die geänderte Methanolkonzentration zu reagieren.

Das erste Zeitintervall dauert gemäß den Darstellungen zur Meß- und Regeltechnik (Kap. 4.2) $0,75 \text{ h}$, die Länge des zweiten kann nur zu $0,75 \text{ h}$ geschätzt werden. Damit wird die Verzugszeit auf:

$$T_u = 1,5 \text{ h} \quad (\text{B.8})$$

festgelegt.

Ebenso aus der Beschreibung der Meß- und Regeltechnik ist die mittlere Länge der Abtastperiode zu:

$$T_0 = 3 \text{ h} \quad (\text{B.9})$$

ablesbar.

	Methanol		Acetat		
	Nitrat	Nitrit	Nitrat	Nitrit	
Y_{CQ/NO_x^-}	1,19	0,75	0,82 ^a	0,52	
$\dot{V}_a$	2,63				$10^{-3} m^3/h$
$k_{R,dn1}$	-3,13	-1,97	-2,16	-1,37	$10^{-3} m^3/h$
$c_{NO_x^-,e} - c_{NO_x^-,soll}$	30				mol/m^3
$k_{R,dn2}$	-40	-25	-27,3	-17,3	$10^{-3} m^3/mol$

^avgl. [143], S. 358

Tabelle B.2: Zahlenwerte für die Regler-Verstärkungsfaktoren

Regler-Verstärkungsfaktor für den vorgeschalteten Denitrifikationsreaktor Dieser Reglerparameter wird dadurch bestimmt, daß die Stoffbilanzen für Methanol und für Nitrat/Nitrit miteinander verglichen werden. Bei diesem Vergleich werden

- stationäre Verhältnisse und
- eine vernachlässigbare Methanolkonzentration im Ablauf des Reaktors ($\dot{V}_a c_{CH_3OH} \ll \dot{n}_{CH_3OH}$)

angenommen. Die Nitrit/Nitratkonzentration und die Methanoldosierung sind dann folgendermaßen miteinander gekoppelt:

$$\dot{n}_{CH_3OH} = Y_{CH_3OH/NO_x^-} \left(\sum_e \dot{V}_e c_{NO_x^-,e} - \dot{V}_a c_{NO_x^-} \right) \quad (B.10)$$

Der Verstärkungsfaktor $k_{R,dn1}$ für den Regelkreis entspricht der partiellen Ableitung dieser Funktion:

$$k_{R,dn1} = \frac{\partial \dot{n}_{CH_3OH}}{\partial c_{NO_x^-}} = -Y_{CH_3OH/NO_x^-} \cdot \dot{V}_a \quad (B.11)$$

Regler-Verstärkungsfaktor für den nachgeschalteten Denitrifikationsreaktor In diesem Fall wird die Methanoldosierung nicht direkt, sondern über den geschätzten (Kopfzeiger „^“) Ertragskoeffizienten $\hat{Y}_{CH_3OH/NO_x^-}$ berechnet:

$$\dot{n}_{CH_3OH} = \hat{Y}_{CH_3OH/NO_x^-} \cdot \dot{V} (c_{NO_x^-,e} - c_{NO_x^-,soll}) \quad (B.12)$$

Dieser Ausdruck wird in den Vergleich der Bilanzen (Glg. B.10) eingeführt:

$$\hat{Y}_{CH_3OH/NO_x^-} \cdot \dot{V} (c_{NO_x^-,e} - c_{NO_x^-,soll}) = Y_{CH_3OH/NO_x^-} \cdot \dot{V} (c_{NO_x^-,e} - c_{NO_x^-}) \quad (B.13)$$

Die entsprechende partielle Ableitung ist dann gleich dem Verstärkungsfaktor:

$$k_{R,dn2} = \frac{\partial \hat{Y}_{CH_3OH/NO_x^-}}{\partial c_{NO_x^-}} = - \frac{Y_{CH_3OH/NO_x^-}}{c_{NO_x^-,e} - c_{NO_x^-,soll}} \quad (B.14)$$

Anhang C

Zusammenstellung der Modellgleichungen

Die folgenden Seiten dienen dazu, eine Übersicht der zur Modellierung des Prozesses verwendeten Gleichungen und Zahlenwerte zu bieten. Zweckmäßigerweise wird dabei weitestgehend auf Erläuterungen verzichtet: sie finden sich im Umfeld der Stellen des Kap. 3, auf die jeweils verwiesen wird.

C.1 Wasserchemie

C.1.1 Säure-Base-Reaktionen

Die Dissoziationsgleichgewichte, die sich bei den Säure-Base-Reaktionen einstellen, werden auf Grundlage folgender Gleichung berechnet (Glg. 3.5, S. 15):

$$K_A = \frac{c_{H^+} \cdot c_B}{c_A}$$

Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht Es wird für alle Reaktoren formuliert:

$$c_{NH_3} = c_{NH_4^+} \cdot \frac{K_{A,NH_4^+}}{c_{H^+} + K_{A,NH_4^+}}$$

$$c_{NH_4^+} = c_{NH_3} \cdot \frac{c_{H^+}}{c_{H^+} + K_{A,NH_4^+}}$$

Zahlenwert (für $T = 303\text{ K}$):

$$K_{A,NH_4^+} = 10^{-9,09}$$

Kohlensäure-Gleichgewicht Es wird für alle Reaktoren formuliert:

$$c_{CO_2} = c_{SC} \cdot \frac{(c_{H^+})^2}{(c_{H^+})^2 + K_{A,CO_2} \cdot c_{H^+} + K_{A,CO_2} \cdot K_{A,HCO_3^-}}$$

$$c_{HCO_3^-} = c_{SC} \cdot \frac{K_{A,CO_2} \cdot c_{H^+}}{(c_{H^+})^2 + K_{A,CO_2} \cdot c_{H^+} + K_{A,CO_2} \cdot K_{A,HCO_3^-}}$$

$$c_{CO_3^{2-}} = c_{SC} \cdot \frac{K_{A,CO_2} \cdot K_{A,HCO_3^-}}{(c_{H^+})^2 + K_{A,CO_2} \cdot c_{H^+} + K_{A,CO_2} \cdot K_{A,HCO_3^-}}$$

Zahlenwerte (für $T = 303\text{ K}$):

$$K_{A,CO_2} = 10^{-6,34}$$

$$K_{A,HCO_3^-} = 10^{-10,29}$$

C.1.2 Elektroneutralität

Die Elektroneutralitätsbedingung wird für jeden Reaktor formuliert (Glg. 3.9, S. 16):

$$\sum_i c_i \cdot z_i = c_{\text{NH}_4^+} + c_{\text{H}^+} - (c_{\text{NO}_2^-} + c_{\text{NO}_3^-} + c_{\text{HCO}_3^-} + 2 c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{OH}^-}) + q = 0$$

und führt zu einem Wert für q , die Nettokonzentration an Ionenladungen, aus dem sich der Säure- bzw. Laugenbedarf berechnen läßt.

C.2 Reaktionskinetik der Bakterien

Ertragskoeffizienten Sie setzen die Reaktionsgeschwindigkeiten je zweier am Stoffwechsel eines Bakteriums teilnehmender Stoffe ins Verhältnis (Glg. 3.3, S. 10):

$$Y_{j/i} = \frac{r_j}{r_i} = \frac{\sum_k \lambda_k \nu_{j,k}}{\sum_k \lambda_k \nu_{i,k}}$$

C.2.1 Reaktionskinetik der Ammoniakoxidierer

Sie wird für die beiden Nitrifikationsreaktoren formuliert (Glg. 3.30, S. 27 bzw. S. 38):

$$r_{\text{NH}_3} = c_{\text{X},\text{AO}} \cdot v_{\text{max},\text{AO},\text{NH}_3} \cdot \frac{c_{\text{NH}_3}}{(c_{\text{NH}_3} + K_{\text{m},\text{NH}_3}) \left(1 + \frac{c_{\text{NH}_3}}{K_{\text{i},\text{NH}_3}} \right)} \cdot \frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2} + K_{\text{m},\text{O}_2}}$$

Zahlenwerte:

$$v_{\text{max},\text{AO},\text{NH}_3} = 5,2 \text{ mol NH}_3 / (\text{kg}_\text{X} \cdot \text{h})$$

$$K_{\text{m},\text{NH}_3,\text{AO}} = 24 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$$

$$K_{\text{i},\text{NH}_3,\text{AO}} = 3,3 \text{ mol/m}^3$$

$$K_{\text{m},\text{O}_2,\text{AO}} = 58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$$

Produkte und Edukte der Ammoniakoxidierer

• Zellmassebildung:

$$r_{\text{X}} = r_{\text{NH}_3} \cdot Y_{\text{X}/\text{NH}_3}^{\text{g/mol}}$$

Zahlenwert:

$$Y_{\text{X}/\text{NH}_3}^{\text{g/mol}} = -2,0 \text{ g/mol}$$

Produkte und Edukte der Ammoniak- und Nitritoxidierer (vgl. Glg. 3.80, S. 57)

- Produziertes Nitrit und Nitrat, zum Summenparameter (NO_x^-) zusammengefaßt:

$$r_{\text{NO}_x^-} = r_{\text{NH}_3} \cdot Y_{\text{NO}_x^-/\text{NH}_3}$$

$$Y_{\text{NO}_x^-/\text{NH}_3} = \underbrace{Y_{\text{NO}_2^-/\text{NH}_3}}_{\text{Ammoniak-oxidierer}} + \underbrace{(1 - \beta_{\text{NO}_2^-}) Y_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}}_{\text{Nitritoxidierer}}$$

Zahlenwerte:

$$Y_{\text{NO}_2^-/\text{NH}_3} = -0,982$$

$$Y_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = -0,996$$

- Verbrauchter Sauerstoff:

$$r_{\text{O}_2} = r_{\text{NO}_x^-} \cdot Y_{\text{O}_2/\text{NO}_x^-}$$

$$Y_{\text{O}_2/\text{NO}_x^-} = \underbrace{Y_{\text{O}_2/\text{NO}_2^-}}_{\text{Ammoniak-oxidierer}} + \underbrace{(1 - \beta_{\text{NO}_2^-}) Y_{\text{O}_2/\text{NO}_3^-}}_{\text{Nitritoxidierer}}$$

Zahlenwerte:

$$Y_{\text{O}_2/\text{NO}_2^-} = -1,54$$

$$Y_{\text{O}_2/\text{NO}_3^-} = -0,504$$

- Beim Zellaufbau fixierter Kohlenstoff:

$$r_{\text{X-C}} = r_{\text{NO}_x^-} \cdot Y_{\text{X-C}/\text{NO}_x^-}$$

$$Y_{\text{X-C}/\text{NO}_x^-} = \underbrace{Y_{\text{X-C}/\text{NO}_2^-}}_{\text{Ammoniak-oxidierer}} + \underbrace{(1 - \beta_{\text{NO}_2^-}) Y_{\text{X-C}/\text{NO}_3^-}}_{\text{Nitritoxidierer}}$$

Zahlenwerte:

$$Y_{\text{X-C}/\text{NO}_2^-} = 0,089$$

$$Y_{\text{X-C}/\text{NO}_3^-} = 0,022$$

C.2.2 Reaktionskinetik der Denitrifizierer

Sie wird für beide Denitrifikationsreaktoren formuliert (Glg. 3.56, S. 43):

$$r_{\text{NO}_x^-} = c_{\text{DN}} \cdot v_{\text{max, DN, NO}_x^-} \cdot \frac{c_{\text{NO}_x^-}}{c_{\text{NO}_x^-} + K_{\text{m, NO}_x^-}} \cdot \frac{c_{\text{CH}_3\text{OH}}}{c_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{m, CH}_3\text{OH}}}$$

Für die maximale biomassenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit wird ein entsprechend des Nitritanteils gemittelter Wert angesetzt:

$$v_{\text{max, DN, NO}_x^-} = \underbrace{\beta_{\text{NO}_2^-} v_{\text{max, DN, NO}_2^-}}_{\text{Denitrifikation von Nitrit}} + \underbrace{(1 - \beta_{\text{NO}_2^-}) v_{\text{max, DN, NO}_3^-}}_{\text{Denitrifikation von Nitrat}}$$

Zahlenwerte:

$$v_{\text{max, DN, NO}_3^-} = 4,2 \text{ mol NO}_3^- / (\text{kg}_X \cdot \text{h})$$

$$v_{\text{max, DN, NO}_2^-} = 7 \text{ mol NO}_2^- / (\text{kg}_X \cdot \text{h})$$

$$K_{\text{m, NO}_x^-, \text{DN}} = 0,1 \text{ mol/m}^3$$

$$K_{\text{m, CH}_3\text{OH, DN}} = 0,8 \text{ mol/m}^3$$

Produkte und Edukte der Denitrifizierer (vgl. Glg. 3.81, S. 57)

• Zellmassebildung:

$$r_X = r_{\text{NO}_x^-} \cdot Y_{X/\text{NO}_x^-}^{g/\text{mol}}$$

mit dem Ertragskoeffizienten für den Summenparameter NO_x^- :

$$Y_{X/\text{NO}_x^-}^{g/\text{mol}} = \underbrace{\beta_{\text{NO}_2^-} \cdot Y_{X/\text{NO}_2^-}^{g/\text{mol}}}_{\text{Denitrifikation von Nitrit}} + \underbrace{(1 - \beta_{\text{NO}_2^-}) \cdot Y_{X/\text{NO}_3^-}^{g/\text{mol}}}_{\text{Denitrifikation von Nitrat}}$$

Zahlenwerte:

$$Y_{X/\text{NO}_2^-}^{g/\text{mol}} = -5,7 \text{ g/mol}$$

$$Y_{X/\text{NO}_3^-}^{g/\text{mol}} = -9,8 \text{ g/mol}$$

• Produktion von Stickstoff:

$$r_{N_2} = r_{NO_x^-} \cdot Y_{N_2/NO_x^-}$$

$$Y_{N_2/NO_x^-} = \underbrace{\beta_{NO_2^-} \cdot Y_{N_2/NO_2^-}}_{\text{Denitrifikation von Nitrit}} + \underbrace{(1 - \beta_{NO_2^-}) \cdot Y_{N_2/NO_3^-}}_{\text{Denitrifikation von Nitrat}}$$

Zahlenwerte:

$$Y_{N_2/NO_2^-} = -0,48$$

$$Y_{N_2/NO_3^-} = -0,46$$

• Produktion von Kohlensäureformen (vgl. Stoffwechsel der Denitrifizierer, S. 12):

$$r_{SC} = r_{NO_x^-} \cdot Y_{SC/NO_x^-}$$

$$Y_{SC/NO_x^-} = \underbrace{\beta_{NO_2^-} \cdot Y_{SC/NO_2^-}}_{\text{Denitrifikation von Nitrit}} + \underbrace{(1 - \beta_{NO_2^-}) \cdot Y_{SC/NO_3^-}}_{\text{Denitrifikation von Nitrat}}$$

Zahlenwerte:

$$Y_{SC/NO_2^-} = -0,48$$

$$Y_{SC/NO_3^-} = -0,77$$

• Verbrauch von Methanol:

$$r_{CH_3OH} = r_{NO_x^-} \cdot Y_{CH_3OH/NO_x^-}$$

$$Y_{CH_3OH/NO_x^-} = \underbrace{\beta_{NO_2^-} \cdot Y_{CH_3OH/NO_2^-}}_{\text{Denitrifikation von Nitrit}} + \underbrace{(1 - \beta_{NO_2^-}) \cdot Y_{CH_3OH/NO_3^-}}_{\text{Denitrifikation von Nitrat}}$$

Zahlenwerte:

$$Y_{CH_3OH/NO_2^-} = 0,75$$

$$Y_{CH_3OH/NO_3^-} = 1,19$$

C.2.3 Aerober Abbau von Kohlenwasserstoffen

In den Nitrifikationsreaktoren wird der Abbau des Methanols über einen vorgegebenen relativen Methanolumsatz $\zeta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ beschrieben (Glg. 3.78, S. 56):

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \zeta_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{1}{V} \sum_e \dot{V}_e \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH},e}$$

In der Methankonzentration ist der vom Rohabwasser verursachte CSB mit einem äquivalenten Anteil entsprechend:

$$1 \text{ kg CSB} \triangleq \frac{1}{0,048} \text{ mol CH}_3\text{OH}$$

eingerechnet (s. Glg. 3.77, S. 56).

Stoffe, die beim aeroben Methanolabbau umgesetzt werden

- Produktion von Kohlensäureformen:

$$r_{\text{SC}} = r_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot Y_{\text{SC/CH}_3\text{OH}}$$

Zahlenwert:

$$Y_{\text{SC/CH}_3\text{OH}} = -0,66$$

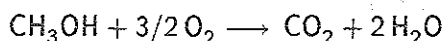
- Verbrauch von Sauerstoff:

$$r_{\text{O}_2} = r_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot Y_{\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}}$$

Zahlenwert:

$$Y_{\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}} = 0,97$$

Grundlage zur Berechnung beider Ertragskoeffizienten sind die Reaktionsgleichung für den aeroben Abbau von Methanol:



und der beim heterotrophen Stoffwechsel – unabhängig davon, ob gelöster molekularer Sauerstoff oder Nitrit bzw. Nitrat als terminaler Elektronenakzeptor zur Verfügung steht – erzielte, auf den Methanolumsatz bezogene Ertrag an Biomasse $Y_{\text{X/CH}_3\text{OH}}^{\text{g/mol}}$ (s. Tab. 3.1, S. 13) mit dem

Zahlenwert:

$$Y_{\text{X/CH}_3\text{OH}}^{\text{g/mol}} = -7,9 \text{ g/mol}$$

C.3 Verfahrenstechnische Aspekte

C.3.1 Stofftransport über die Phasengrenze

Die volumengezogenen Stofftransportdichte $\dot{n}_{L,i}'''(s)$ des Stoffes i gehorcht der Gleichung (vgl. Glg. 3.67, S. 48):

$$\dot{n}_{L,i}'''(s) = k_{La_i} \cdot (c_i - p_i/H_i) = k_{La_i} \cdot (c_i - c^*)$$

Für die Nitrifikationsreaktoren wird der Transport von Sauerstoff und Kohlendioxid über die Phasengrenzfläche berechnet, für die Denitrifikationsreaktoren derjenige von Stickstoff und Kohlendioxid.

Zahlenwerte der Henrykoeffizienten (für $T = 303\text{ K}$):

Sauerstoff/Wasser:	$86,8 \cdot 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}}$
Kohlendioxid/Wasser:	$3,42 \cdot 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}}$
Stickstoff/Wasser:	$58,6 \cdot 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}}$

k_{La} -Werte für die großtechnische Anlage (vgl. Abb. 3.11, S. 50):

$k_{La_{O_2}}$	$= 9\text{ h}^{-1}$
$k_{La_{CO_2}}$	$= 6\text{ h}^{-1}$
$k_{La_{N_2}}$	$= 9\text{ h}^{-1}$

k_{La} -Werte für die Versuchsanlage (vgl. Abb. 3.11, S. 50):

$k_{La_{O_2}}$	$= 20\text{ h}^{-1}$
$k_{La_{CO_2}}$	$= 13,3\text{ h}^{-1}$
$k_{La_{N_2}}$	$= 20\text{ h}^{-1}$

C.3.2 Abtrennung der Bakterien durch Sedimentation

Die Abtrennung der Ammoniakoxidierer und Denitrifizierer in den Sedimentern wird durch folgende Gleichung beschrieben (vgl. Glg. 3.74, S. 52):

$$\eta_{Se} = \frac{\dot{m}_{X,S}}{\dot{m}_{X,zu}} = \frac{\alpha_S \cdot c_{X,S}}{(1 + \alpha_S) c_{X,zu}} = 1 - \frac{c_{X,Kl}}{(1 + \alpha_S) c_{X,zu}}$$

Zahlenwert für die großtechnische Anlage:

$$\eta_{Se} = 0,8 \text{ für alle Sedimenter}$$

Zahlenwerte für die Versuchsanlage (s. Tab. 3.10, S. 53):

$$\begin{aligned} \eta_{Se} &= 0,756 \text{ für die Sedimenter der Denitrifikationsstufen} \\ \eta_{Se} &= 0,674 \text{ für den Sedimenter der Nitrifikationsstufen} \end{aligned}$$

Nitrifikation (und aerober Abbau von Kohlenwasserstoffen)												
	Flüssigphase							Gasphase				
Bilanzterm	$\text{NH}_x^{(+)}$	NO_x^-	O_2	SC	CH_3OH	X_{AO}	q	Bilanzterm	O_2	N_2	CO_2	
$\frac{dc_i}{dt}$	+	+	+	+	+	+	+	$\frac{dc_i}{dt}$	+	+	+	
$\frac{1}{V} \sum_n \dot{V}_n c_{i,n}$	+	+	o	+	+	+	+	$\frac{1}{V} \sum_n \dot{V}_n c_{i,n}$	+	+	+	
$\dot{n}_i'''(s)$	o	-	+	+	o	-	-	$\dot{n}_i'''(s)$	+	-	+	
r_i	a,z,s	a	a,z	a,z,s	a	z	-	r_i	-	-	-	

- + berücksichtigt
- findet nicht statt
- o Größenordnung vernachlässigbar
- a Produkt oder Edukt der Ammoniak-, Nitrit- oder Kohlenwasserstoffoxidation
- z Produkt oder Edukt bei der Zellmassebildung
- s Teilnahme an Säure-Base-Reaktionen

Tabelle C.1: Integrale Stoffbilanzen der Nitrifikationsreaktoren (vgl. Tab. 3.11, S. 55)

C.3.3 Stoffbilanzen

Mit volumenspezifischen Größen schreiben sich die Erhaltungsgleichungen (Glg. 3.61, S. 45)

• für die Flüssigphase:

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{1}{V_L} \sum_n \dot{V}_{L,n} c_i - \dot{n}_{L,i}'''(s) + r_i$$

• für die Gasphase:

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{1}{V_G} \sum_n \dot{V}_{G,n} c_i - \dot{n}_{G,i}'''(s) + r_i$$

Die einzelnen Terme werden entsprechend den in Tab. C.1 und Tab. C.2 wiedergegebenen Schemata besetzt. Dabei erlaubt es das Konzept der Ertragskoeffizienten (S. 9f), die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Stoffe, die einerseits aus dem „Betriebs-“ (in den Tabellen durch „a“ vertreten), andererseits aus dem „Bau-“ stoffwechsel (durch „z“ dargestellt) resultieren, zu jeweils einer Reaktionsgeschwindigkeit zusammenzufassen.

Denitrifikation											
	Flüssigphase							Gasphase			
Bilanzterm	$\text{NH}_x^{(+)}$	NO_x^-	N_2	SC	CH_3OH	X_{DN}	q	Bilanzterm	N_2	CO_2	
$\frac{dc_i}{dt}$	+	+	+	+	+	+	+	$\frac{dc_i}{dt}$	+	+	
$\frac{1}{V} \sum_n \dot{V}_n c_{i,n}$	+	+	o	+	+	+	+	$\frac{1}{V} \sum_n \dot{V}_n c_{i,n}$	+	+	
$\dot{n}_i'''(s)$	o	-	+	+	o	-	-	$\dot{n}_i'''(s)$	+	+	
r_i	-	a,z	a	a,s	a,z	z	-	r_i	-	-	

- + berücksichtigt
- findet nicht statt
- o Größenordnung vernachlässigbar
- a Produkt oder Edukt der Reduktion von Nitrit oder Nitrat
- z Produkt oder Edukt bei der Zellmassebildung
- s Teilnahme an Säure-Base-Reaktionen

Tabelle C.2: Integrale Stoffbilanzen der Denitrifikationsreaktoren (vgl. Tab. 3.12, S. 56)

Anhang D

Verzeichnis der Formelzeichen

lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit*	Bedeutung
A	–	Amplitudengang
a	$\sim$	Amplitude
a	m^2/m^3	volumenspezifische Phasengrenzfläche
b	–	Parameter in Glg. 3.68, S. 48
c	mol/m^3	Konzentration in der Flüssigphase
c_X	kg/m^3	Konzentration der Bakterien
D	$m^2/h^\dagger$	Dispersionskoeffizient
$\mathcal{D}$	m^2/h	Diffusionskoeffizient
f	–	relativer Fehler der Iteration, s. Glg. 3.84, S. 60
H	$m^3 \cdot Pa/mol$	Henrykoeffizient
H	–	Frequenzgang
ΔH	kJ/mol	Reaktionsenthalpie
K	$(mol/m^3)^n$	Massenwirkungsgesetz-Konstante
K	$\sim$	normierter Verstärkungsfaktor im Regelkreis
K_m	mol/m^3	Halbgeschwindigkeitskonstante für Substratlimitierung
K_i	mol/m^3	Halbgeschwindigkeitskonstante für Inhibierung
k	$(mol/m^3)^{n-1}/h$	Geschwindigkeitskonstante (n: Ordnung der Reaktion)
k	m/h	phasenseitiger Stoffübergangskoeffizient
k	$\sim$	Verstärkungsfaktor im Regelkreis
M	kg/mol	Molmasse
m	mol/m^3	Säurekapazität, s. Glg. 3.11, S. 17
n	mol	Molzahl
n	$1/h$	Drehzahl der Schlauchpumpen
p	Pa	Partialdruck
q	eq/m^3	nicht explizit erfaßte Netto-Konzentration an Ionenladungen, s. Kap. 3.1.2, S. 16
$\mathcal{R}$	$J/mol/K$	allgemeine Gaskonstante
r	$mol/m^3/h$	volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit
s	$\sim$	Standardabweichung
T	K	absolute Temperatur
T	–	Toleranzgrenze

*Wenn die Einheit davon abhängt, in welcher Gleichung das Formelzeichen verwendet wird, so wird dies durch „ $\sim$ “ gekennzeichnet.

[†]Obwohl das SI-Einheitensystem die Sekunde als Grundeinheit der Zeit vorsieht, wird bei den Berechnungen dieser Arbeit der Anschaulichkeit halber generell die Stunde als Zeiteinheit gewählt.

Symbol	Einheit	Bedeutung
T_g	h	Ausgleichszeit
T_u	h	Verzugszeit
T_0	h	Abtastperiode
t	h	Zeit
u	$\sim$	Stellgröße
$\bar{u}_G$	m/h	Gasleerrohrgeschwindigkeit
V	m^3	Volumen
v	m/h	Geschwindigkeit
V_m	m^3/mol	Molvolumen
v	$mol/kg/h$	biomassespezifische Reaktionsgeschwindigkeit
w	kg/kg	Massenbruch
y	mol/mol	Molenbruch (in der Gasphase)
Y	$mol/mol^\dagger$	Ertragskoeffizient (Def. s. Glg. 3.3, S. 10)
z	eq/mol	elektrochemische Wertigkeit: vorzeichenbehaftete Anzahl der Elementarladungen pro Ion

griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	—	Volumenstromverhältnis [§]
β_{NO_2}	—	Nitritanteil (Def. s. Glg. 3.79, S. 56)
δ	m	Dicke der Konzentrationsgrenzschicht
ζ_{CH_3OH}	—	relativer Umsatz an Methanol (in den Nitrifikationsreaktoren)
Θ	h	charakteristische Zeit der Methanobilanz
η_{Se}	—	Wirkungsgrad eines Sedimenters (Def. s. Glg. 3.74, S. 52)
η	—	Auslastungsgrad der Ammoniakoxidation in dem zweiten Nitrifikationsreaktor (Def. s. Glg. 5.12, S. 93)
λ	mol	Reaktionslaufzahl (Mol pro Formelumsatz)
μ	$1/h$	Wachstumsrate
ν	—	stöchiometrischer Faktor
ν	$1/h$	Frequenz
ν_e	$1/h$	Eckfrequenz
π	Pa	Gesamtdruck
σ	—	Selektivität
τ	h	mittlere Verweilzeit
Φ	—	Koeffizient der Kinetikgleichung, s. z.B. Glg. 3.30, S. 27
φ_{TPF}	—	Phasengang des Tiefpaßfilters
φ_{SC}	—	Äquivalenzfaktor, s. Glg. 3.13, S. 17
Ω	—	Wichtungsfaktor der Iteration
ω	$1/h$	Winkelgeschwindigkeit

[†]Bei abweichenden Einheiten wird diese hochgestellt hinzugefügt.

[§]bei Rücklauf und Schlammabzug: abgezwigter Volumenstrom bezogen auf denjenigen, der ebenfalls den Abzweigungspunkt *verläßt*; beim Bypass: abgezwigter Volumenstrom bezogen auf denjenigen, der den Abzweigungspunkt *erreicht*.

Stoffe und Stoffgruppen

Symbol	Bedeutung
A	Säure
B	Base
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf (wird bei den Berechnungen dem Methanol zugeschlagen, s. Glg. 3.78, S. 56)
CQ	bei der Denitrifikation als Energiequelle genutzter Kohlenwasserstoff
E	Enzym
[H]	Reduktionsäquivalent
I	hemmender Stoff
N	$\text{NH}_x^{(+)} + \text{NO}_x^-$
$\text{NH}_x^{(+)}$	$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$
NO_x^-	$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$
P	Produkt
S	Substrat
SC	$\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$
X	Biomasse
X-C	in der Zellmasse enthaltener Kohlenstoff
X-N	in der Zellmasse enthaltener Stickstoff
X-O	in der Zellmasse enthaltener Sauerstoff

Indizes[¶]

Symbol	Bedeutung
AO	Ammoniakoxidierer
A	Weist auf weitere Beschreibung im Anhang E hin.
a	austretend
B	Betriebspunkt
b	Bypass
blb	Feinbelebungsstufe
DN	Denitrifizierer
dn1	vorgeschaltete Denitrifikationsstufe
dn2	nachgeschaltete Denitrifikationsstufe
E	Eichung
e	eintretend
ff	bei Fehlfunktion des Prozeßmonitors übernommener Soll- bzw. Stellwert
G	Gasphase
L	Flüssigphase
max	maximal
nf1	erste Nitrifikationsstufe
nf2	zweite Nitrifikationsstufe
NO	Nitritoxidierer
opt	optimal

[¶]Auch die unter „Stoffe und Stoffgruppen“ aufgelisteten Symbole finden als Indizes Verwendung.

p	Phasengrenze
R	Reaktor
R	Regler
Rk	ideal durchmischter Rührkessel
r	Rücklauf
S	Schlammabzug
Se	Sedimenter
TPF	Tiefpaßfilter
zus	zusätzlich
ω	harmonisch schwingender Anteil

Kopfzeiger

Symbol	Bedeutung
$\cdot$	pro Zeit
$''$	pro Fläche
$'''$	pro Volumen
$\rightarrow$	Vektor
$-$	arithmetisches Mittel
$\sim$	gefilterter Wert (Butterworth-Tiefpaßfilter 2. Ordnung)
$\wedge$	geschätzter Wert
$*$	Gleichgewichtswert
l	linearisiert
M	Modell
r	Zähler des Iterations- bzw. Abtastschrittes
(s)	Stofftransport über die Phasengrenze
S	substituierter Wert
V	Versuch
v	vorläufiger Wert

Mathematische Operatoren

Symbol	Einheit	Bedeutung
∇	m^{-1}	Nabla-Operator
Δ	$\sim$	Differenz
$\frac{\partial x}{\partial y}$	$\sim$	partiell Differential
$\frac{dx}{dy}$	$\sim$	substantielles Differential
$f(x, y, \dots)$	—	Funktion von $x, y, \dots$

Anhang E

Verzeichnis der verwendeten Geräte

Gerät	Bemerkungen	Hersteller bzw. Vertrieb
online-Analyse der Stickstoffverbindungen in der Flüssigphase		
Prozeßmonitor SA 9010	naßchemische, kolorimetrische Bestimmung – Analysenmodul Ammonium ausgelegt auf $0 \dots 50 \text{ mol/m}^3$ – Analysenmodul Nitrat* ausgelegt auf $0 \dots 50 \text{ mol/m}^3$ – Regeleinheit für 5 Meßstellen	Skalar, Erkelenz
Filtrationsmembran PP-Kapillare S 6/2		Akzo, Wuppertal
Meßfühler und ihre Verstärker		
pH-Einstabmeßkette Typ 405-DXK-S8	Bezugselektrolyt Xerolyt.....	Ingold, Steinbach
pH-Wert-Meßverstärker und -regler PX Ri 2		Conducta, Gerlingen
pH-Wert-Meßverstärker E 561/1		Metrohm, Filderstadt
Sauerstoffelektroden Typ 322		Ingold, Steinbach
O ₂ -Meßverstärker Modell 170		Ingold, Steinbach
Prozeßregler Sipart DR 20 K		Siemens, Erlangen
Temperatur- erfassungssystem	– Temperaturfühler Pt 100, 3-Leitertechnik – Temperaturmeßgerät D 1270 – Meßstellenumschalter	Rösler, Offenbach

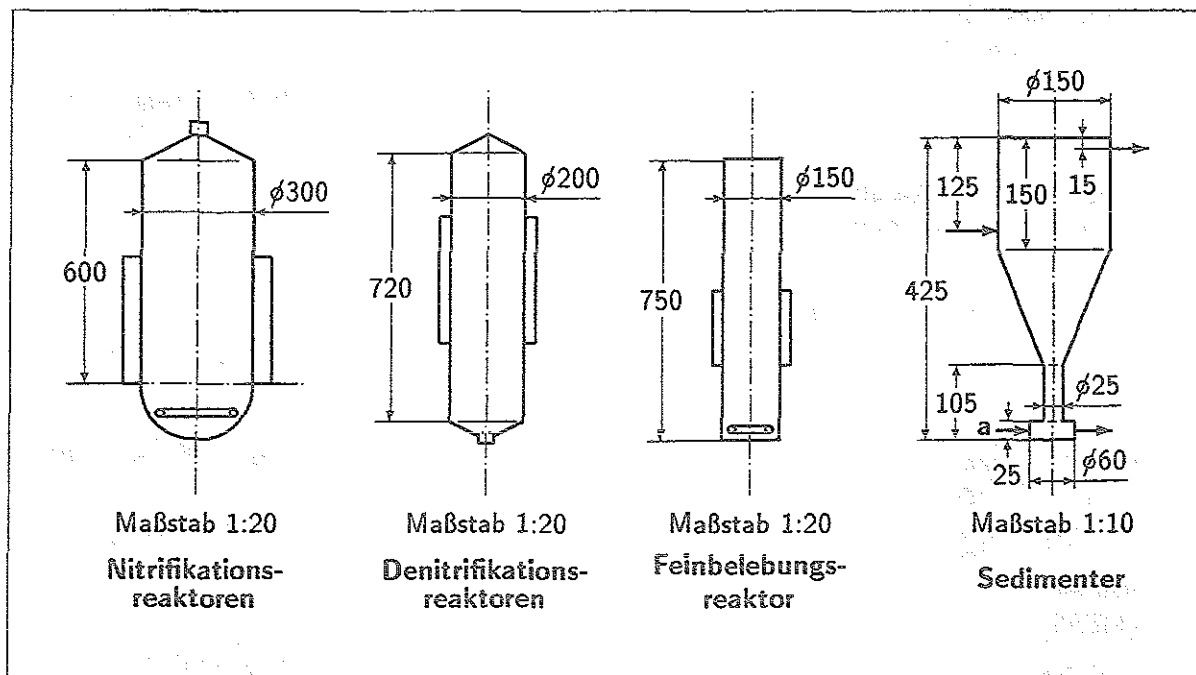
*In diesem Modul kann je nach Chemikaliensatz Nitrit, Nitrat oder die Summe beider gemessen werden; im Rahmen dieser Arbeit wird die letzte Möglichkeit genutzt.

Gerät	Bemerkungen	Hersteller bzw. Vertrieb
Fördern und Regeln der Flüssigkeitsströme		
Dosiersteuerung YFC 01Z		Sartorius, Göttingen
Waage Typ 3808-MP8-1		Sartorius, Göttingen
Schlauchpumpen Watson Marlow 501 U/R, 503 U/R [†] Mini-S8	für alle Abwasserströme, ... Kohlenstoffverbindungen und Lauge für Säure	Verder, Düsseldorf Ismatec, Wertheim
Schwimmer-Magnetschalter R 1/8 VS-L 40-SB 22-1		Kübler, Zwingenberg
Relais Niveautester FTW 420		Endress + Hauser, Maulburg
3/2-Wege-Ventile 330-F-4,0-B		Bürkert, Ingelfingen
2/2-Wege-Ventile 330-A-4,0-B		Bürkert, Ingelfingen
Fördern und Regeln der Gasströme		
Doppelkolben- Membrankompressoren N 035.1.2 AN 18	max. Volumenstrom: $3,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$	KNF Neuberger, Freiburg
Einkolben- Membrankompressoren N 035 AN 18	max. Volumenstrom: $1,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$	KNF Neuberger, Freiburg
Durchflußregeleinheit Typ 4253		Brooks, Veenendaal, NL
thermische Massendurch- flußmesser 5811-N und Auswertelektronik 5875		Brooks, Veenendaal, NL

[†] Dieses neuere Modell konnte bei der Beaufschlagung mit den kurzen Schaltintervallen der Füllstandsregelung in den Blasensäulen aufgrund der Drehzahlregelung über eine Tachoscheibe nicht zufriedenstellen.

Gerät	Bemerkungen	Hersteller bzw. Vertrieb
Messen in der Gasphase		
Infrarot-Gasanalysator Uras 3K	1. Meßbereich 0...300 ppm N ₂ O... 2. Meßbereich 0...1200 ppm N ₂ O	Hartmann & Braun, Köln
Infrarot-Gasanalysator Uras 3G	1. Meßbereich 0...500 ppm NH ₃ ... 2. Meßbereich 0...5000 ppm NH ₃ mit Breitband-Interferenzfilter	Hartmann & Braun, Köln
Meßgasfördereinheit CGMF 1	mit Staubfilter	Hartmann & Braun, Köln
Kondensatwächter Schalteinheit ER-140		Hartmann & Braun, Köln
Gasuhr, nasse Bauart Ausführung 5, PVC		Ritter, Bochum
Elektrogaskühler Typ ECP-1		M & C Products Analysen- technik, Ratingen
Druckaufnehmer Typ 4045A2 und Verstärker Typ 4621A4	piezoresistives Prinzip	Kistler, Winterthur, CH
Prozeßrechner und Zubehör		
Personal Computer IBM AT-3		CAE Electronics, Stolberg
Betriebssystem Concurrent DOS		Digital Research, USA
Messdatenerfassungs- und auswertesystem (MEAS)		Forschungszentrum Jülich
User-Programm-Schale		Forschungszentrum Jülich
Daten-Interface Systemmodul SMP SYS 51 mit entsprechenden Einsteckkarten		Siemens, Düsseldorf
Meßstellenumschalter		Elektrowerkstatt, Forschungszentrum Jülich

Gerät	Bemerkungen	Hersteller bzw. Vertrieb
Reaktoren und Sedimenter		
Nitrifikationsreaktoren		Schott, Mainz
Denitrifikationsreaktoren	mit Brause BRA/50/25/100/S.....	Schott, Mainz
Feinbelebungsreaktor		Schott, Mainz
Sedimenter		Glaswerkstatt, Forschungszentrum Jülich
Thermostate M3, C20		Meßgerätewerk Lauda, Lauda



a: periodische Durchmischung mit Druckluft (alle 30 min für je 10 s)

Abbildung E.1: Hauptabmessungen der Reaktoren und Sedimenter

Element	Mn	B	Zn	Fe	Cu	Mo	Se	P	
	0,8	3,3	0,6	14,0	1,0	0,8	1,0	770	$\cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$

Tabelle E.1: Zugabe an Spurenelementen und Phosphor (bezogen auf den Abwasserzulauf)

Literaturverzeichnis

- [1] Fünfundvierzigste Allgemeine Abwasserverwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. *GMBI*, S. 362, 1984.
- [2] Sechsendreißigste Allgemeine Abwasserverwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. *GMBI*, S. 342, 1984.
- [3] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe. *BGBI*, (Teil 1): 760 – 773, 1986.
- [4] Erste Allgemeine Abwasserverwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. *GMBI*, S. 602 – 603, 1988.
- [5] Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag zur Vorbereitung der 2. Internationalen Nordseeschutzkonferenz. (*Bundestags-*) *Drucksache* 11/878, 1989.
- [6] Bericht der Bundesregierung über den Stand der Arbeiten zur Umsetzung der Beschlüsse der 2. Internationalen Nordseeschutzkonferenz. (*Bundestags-*) *Drucksache* 11/3847, 1989.
- [7] Bericht der Bundesregierung über die weitere Entwicklung der Belastung der Gewässer durch Ammonium-Stickstoff und Phosphor. (*Bundestags-*) *Drucksache* 11/4213, 1989.
- [8] Abwasserabgabengesetz. *BGBI*, (Teil 1): 2432 – 2437, 1990.
- [9] Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag über die Auswirkung der 5. Novelle zum Wasserhaushaltsgesetz auf die Gewässer. (*Bundestags-*) *Drucksache* 11/7327, 1990.
- [10] Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts. *BGBI*, (Teil 1): 1529 – 1544, 1990.
- [11] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. *GMBI*, S. 686ff, August 1991.
- [12] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. *GMBI*, S. 178ff, März 1992.
- [13] Abeling, U. und Seyfried, C. F. Biologische Stickstoffelimination aus hochkonzentrierten Abwässern. In: *GVC · VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*, Hrsg., *Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserbehandlung*; 2. GVC-Kongreß in Würzburg, Band 1, S. 279 – 308, Düsseldorf, 1992.
- [14] Abwassertechnische Vereinigung e. V., Hrsg. *Lehr und Handbuch der Abwassertechnik*; Band IV: *Organisch verschmutzte Abwässer sonstiger Industriegruppen*. Ernst & Sohn, Berlin, 1986.
- [15] Abwassertechnische Vereinigung e. V., Hrsg. *Arbeitsblatt A 131 (Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen ab 5000 Einwohnerwerten)*. Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik, St. Augustin, 1991.
- [16] Aivasidis, A.; Hochscherf, H.; Rottmann, G.; Hagen, T.; Mertens, M.-T.; Reiners, G. und Wandrey, C. Neuere Konzepte zur Prozeßüberwachung und -regelung bei der biologischen Stickstoffelimination. *abwassertechnik*, 43 (5): 48 – 55, 1992.
- [17] Aivasidis, A. und Wandrey, C. Neue Konzepte zur Überwachung und Regelung von Anlagen bei der biologischen Stickstoffelimination. In: *GVC · VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*, Hrsg., *Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserbehandlung*; 2. GVC-Kongreß in Würzburg, Band 2, S. 297 – 301, Düsseldorf, 1992.
- [18] Aleem, M. I. H. and Sewell, D. L. Oxidoreductase systems in *Nitrobacter agilis*. In: Strohl, W. R. and Touvinen, O. H., Hrsg., *Microbial Chemoautotrophy: Ohio State University 8th Bioscience Colloquium*. Ohio State University Press, Ohio, 1984.

- [19] Aleem, M. I. H.; Hoch, H. E. and Varner, J. E. Water as the source of oxidant and reductant in bacterial chemosynthesis. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 54: 869 – 873, 1965.
- [20] Alleman, J. E. Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems. *Wat. Sci. Tech.*, 17: 409 – 419, 1984.
- [21] Anderson, K. K. and Hooper, A. B. O_2 and H_2O are each the source of one O in NO_2^- produced from NH_3 by *Nitrosomonas*: ^{15}N NMR evidence. *FEBS Lett.*, 164: 236 – 240, 1983.
- [22] Anthonissen, A. C.; Loehr, R. C.; Prakasam, T. B. S. and Srinath, E. G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, 48 (5): 835 – 852, 1976.
- [23] Arbeitsgemeinschaft der Rhein-Wasserwerke e. V., Hrsg. 47. Bericht der ARW. Köln, 1990.
- [24] ATV-Fachausschuß 2.6 und 2.8. Umwandlung von Stickstoff im Abwasser, Teil 1 und 2. *Korrespondenz Abwasser*, 1987. 34 (1): 77 – 85 und (2): 167 – 171.
- [25] Ausschuß Wasser und Abwasser beim VCI, Hrsg. *Verfahrensberichte zur Abwasserreinigung; 12. Bericht: Elimination von Ammonium aus Abwässern*. Verband der Chemischen Industrie e. V., 1989.
- [26] Ausschuß Wasser und Abwasser beim VCI, Hrsg. *Verfahrensberichte zur Abwasserreinigung; 13. Bericht: Abwasserreinigung durch Denitrifikation*. Verband der Chemischen Industrie e. V., 1990.
- [27] Barnard, James L. Nutrient removal in biological systems. *Wat. Pollut. Control*, 74: 143 – 154, 1975.
- [28] Barnes, D. und Bliss, P. J. *Biological control of nitrogen in wastewater treatment*. E. & F. N. Spon, London, 1983.
- [29] BASF, Hrsg. *Denken Planen Handeln: Umweltbericht 1990*.
- [30] Baten, Rudolf. Einsatz der Elektrodialyse zur Gewinnung von Prozeßwasser aus hoch härtehaltigem Brunnenwasser. Diplomarbeit, Institut für Verfahrenstechnik I der RWTH Aachen, 1988.
- [31] Baumgart, H. C. Betriebsergebnisse zur Stickstoffoxidation und Stickstoffelimination in kommunalen Kläranlagen. In: *Stickstoff- und Phosphatelimination in kommunalen Kläranlagen*, Düsseldorf, 1989. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen. LWA-Materialien Nr. 1/89.
- [32] Bayer AG, Leverkusen. Bayer-Turmbiologie: Verfahren zur Abwasserbehandlung, 1991. (Produktinformation).
- [33] Beauchamp, K. G. *Signal Processing*. George Allen & Unwin Ltd, London, 1973.
- [34] Beccari, M.; Passono, R.; Ramadori, R. and Tandoi, V. Kinetics of dissimilatory nitrate and nitrite reduction in suspended growth culture. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, 55 (1): 58 – 64, 1983.
- [35] Behrens, U.; Matjemko, C. und Koné, S. Zur Kinetik der Denitrifikation. Teil 3: Einfluß des pH-Wertes. *Acta hydrochim. et hydrobiol.*, 12 (1): 99 – 102, 1984.
- [36] Bergeron, Philippe. *Untersuchungen zur Kinetik der Nitrifikation*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1978. Karlsruher Berichte zur Ingenieurbiologie, Heft 12.
- [37] Bird, R. Byron; Stewart, Warren E. und Lightfoot, Edwin N. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [38] Biselli, Manfred F. *Enzymkatalysierte Racematspaltung von Aminosäuren mit integrierter Rückführung*. Dissertation, Universität Bonn, 1991.
- [39] Bock, Eberhard. Nitrifikation – die bakterielle Oxidation von Ammoniak zu Nitrat. *forum mikrobiologie*, 1: 24 – 32, 1980.
- [40] Bock, Eberhard; Koops, Hans-Peter und Harms, Heinz. Cell biology of nitrifying bacteria. In: Prosser, J. I., Hrsg., *Nitrification*. IRL PRESS, Oxford, Washington DC, 1986.
- [41] Bock, Eberhard; Koops, Hans-Peter und Harms, Heinz. Nitrifying Bacteria. In: Schlegel, Hans G. und Bowien, Botho, Hrsg., *Autotrophic Bacteria*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [42] Böhnke, B. et al. Literaturstudie zur weitergehenden Abwasserreinigung. BMFT-Forschungsbericht O2-WA 633 (Wassertechnologie), 1979.

- [43] Bonus, Holger. Neues Umweltbewußtsein – Ende der Marktwirtschaft. *Politische Studien, Percha*, (Sonderheft 1): 85 – 104, 1980.
- [44] Boon, B. and Laudelout, H. Kinetics of nitrite oxidation by *Nitrobacter winogradskyi*. *Biochem. J.*, 85: 440 – 447, 1962.
- [45] Briggs, George E. und Haldane, John. A note on the kinetics of enzyme action. *Biochem. J.*, 19: 338 – 339, 1925.
- [46] Bronstein, I. N. und Semendjajew, K. A. *Taschenbuch der Mathematik*. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1983.
- [47] Bühler, Hans. *Messen in der Biotechnologie*. Dr. Alfred Hüting Verlag, Heidelberg, 1985.
- [48] Bundesverband der Deutschen Gas und Wasserwirtschaft e. V. Öffentliche Wasserversorgung, 1986.
- [49] Cahn, R. P.; Li, N. N. und Minday, R. M. Removal of ammonium sulfide from wastewater by liquid membrane process. *Environmental Science & Technology*, 12 (11): 1051 – 1056, 1978.
- [50] Deckwer, Wolf-Dieter. *Reaktionstechnik in Blasensäulen*. Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, 1. Auflage, 1985.
- [51] Delwiche, C. C., Hrsg. *Denitrification, nitrification, and atmospheric nitrous oxide*. John Wiley & Sons, 1984.
- [52] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs, Hrsg. *Daten und Informationen zu Wasserinhaltsstoffen*. Oldenbourg – Verlag, 1992. (geplante Gesamtauflage der DFGW-Schriftenreihe Wasser, Nr. 48, Teil 1 (1985) und Teil 2 (1988)).
- [53] Deutsches Institut für Normung e. V. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Bestimmung der Säure- und Basenkapazität (DIN 38409 Teil 7)*, 1979.
- [54] Dombrowski, T. *Kinetik der Nitrifikation und Reaktionstechnik der Stickstoffeliminierung aus hochbelasteten Abwässern*. VDI Verlag, Düsseldorf, 1991. VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 15, Nr. 87.
- [55] Dombrowski, T.; Lompe, D. und Wiesmann, U. Biologische Stickstoffeliminierung aus Abwässern. *BioEngineering*, 5 (1): 18 – 27, 1989.
- [56] Dua, R.; Bhandari, B. and Nicholas, D. J. D. Stable isotope studies on the oxidation of ammonia to hydroxylamine by *Nitrosomonas europaea*. *FEBS Letters*, 106 (2): 401 – 404, 1979.
- [57] Engberg, D. J. Kinetics and stoichiometry of bacterial denitrification as a function of cell residence time. *Water Research*, 9: 1051 – 1054, 1975.
- [58] Ganczarczyk, Jerzy J. und Suthersan, Sabaratnam. Nitrification process in waste water treatment. *United States Patent Nr. 4.720.344*, 1988.
- [59] Garber, Eric. A. E. and Hollocher, Thomas C. ¹⁵N Tracer Studies on the Role of NO in Denitrification. *The Journal of Biological chemistry*, 256 (11): 5459 – 5465, 1981.
- [60] Gieren, Magdalene. Anreicherung, Isolation und reaktionstechnische Charakterisierung von Nitrifikanten aus der simultanen Kohlenstoff- und Stickstoffelimination bei Petrochemieabwässern. Diplomarbeit, RWTH Aachen und Forschungszentrum Jülich, 1990.
- [61] Gräber, B. und Kruse, H. *Toxikologische Bewertung von Nitrat und Nitrit in Nahrung und Wasser*, Band 11. Schriftenreihe der Untersuchungsstelle für Umwelttoxikologie des Landes Schleswig-Holstein, Kiel, 1983.
- [62] Grohmann, Andreas. Übersicht über neuere Anschauungen zur Bedeutung der Kohlensäure im Wasser. *gwf-wasser/abwasser*, 115 (2): 54 – 60, 1974.
- [63] Grohmann, Andreas und Althoff, Hans W. Eine automatische, schnelle und genaue Bestimmung des m-Wertes (Alkalinity). *Z. f. Wasser- und Abwasserforschung*, 8 (5): 134 – 140, 1975.
- [64] Hackenberger, J.; Osbar, W.; Franz, B. und Rosin, D. Verfahren zur Eliminierung von Stickstoff aus Abwasser. *DDR-Patentschrift DD 218527 A3*, 1985.

- [65] Hall, Eric R. und Murphy, Keith L. Estimation of nitrifying biomass and kinetics in wastewater. *Water Res.*, 14: 297 – 304, 1980.
- [66] Hallensleben, J. *Simultaner Stoffaustausch von Kohlendioxid und Sauerstoff an Einzelblasen und in Blasenschwärmen*. Dissertation, Universität Hannover, 1980.
- [67] Hannes, Jens. Modellierung der Nitrifikation in einer nicht ideal durchmischten Blasensäule. Diplomarbeit, Institut für Verfahrenstechnik I der RWTH Aachen, 1991.
- [68] Harms, H. Vortrag beim „Workshop Nitrifikation“, Forschungszentrum Jülich, Sept. 1991.
- [69] Härtel, L. und Pöpel, H. J. Nachklärbeckenmodell unter Berücksichtigung des Schlammmeindickens. In: GVC - VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg., *Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserbehandlung; 2. GVC-Kongreß in Würzburg, Band 1*, S. 39 – 62, Düsseldorf, 1992.
- [70] Hartmann & Braun, Köln. *Gebrauchsanweisung 42/20-12-2 für Infrarot-Gasanalysator Uras 3G*.
- [71] Hartmann, Ludwig. *Biologische Abwasserreinigung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1983.
- [72] Henze, Mogens und Bongaard, Erik. Bemessung von kombinierten Nitrifikations- und Denitrifikationsanlagen. *gwf-wasser/abwasser*, 123 (5): 240 – 246, 1982.
- [73] Hill, Albert J. und Neufeld, Ronald D. Influence of un-ionized ammonia and inorganic carbon on biological nitrification. In: *Proc. 34th Purdue Industrial Waste Conf.*, S. 73 – 85. Ann Arbor Science, 1980.
- [74] Hoechst AG, Frankfurt. Der BIOHOCH-Reaktor: Stand der Technik zur biologischen Abwasserreinigung, 1987. (Produktinformation).
- [75] Hollochter, Thomas C. Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by *Nitrobacter agilis* and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 233 (2): 721 – 727, 1984.
- [76] Hollochter, Thomas C.; Tate, M. E. und Nicholas, D. J. D. Oxidation of ammonia by *Nitrosomonas europaea*. *J. Biol. Chem.*, 256: 10834 – 10836, 1981.
- [77] Hooper, Alan B. Ammonia oxidation and energy transduction in the nitrifying bacteria. In: Strohl, William R. und Touvinen, Olli H., Hrsg., *Microbial Chemoautotrophy*. Ohio State University Press, 1984.
- [78] Hooper, Allan B. A nitrite reducing enzyme from *Nitrosomonas europaea*. *Biochim. Biophys. Acta*, 162: 49 – 65, 1968.
- [79] Huber, L. Stand der Entwicklung von Verfahren für Stickstoffentfernung. *Münchener Beitr. Abwasser, Fisch Flußbiol.*, 29: 203 – 216, 1978.
- [80] Hyman, Michael R. and Wood, Paul M. Methane oxidation by *Nitrosomonas europaea*. *Biochem. J.*, 212: 31 – 37, 1983.
- [81] Hyman, Michael R. and Wood, Paul M. Ethylene oxidation by *Nitrosomonas europaea*. *Arch Microbiol*, 137: 155 – 158, 1984.
- [82] Hyman, Michael R. and Wood, Paul M. A kinetic study of benzene oxidation to phenol by whole cells of *Nitrosomonas europaea* and evidence for the further oxidation of phenol to hydroquinone. *Arch Microbiol*, 143: 302 – 306, 1985.
- [83] Hyman, Michael R.; Murton, Ian B. and Arp, Daniel J. Interaction of Ammonia Monooxygenase from *Nitrosomonas europaea* with alkanes, alkenes, and alkynes. *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (12): 3187 – 3190, 1988.
- [84] Isermann, Rolf. *Digitale Regelsysteme, Band 1: Deterministische Regelungen*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [85] Jayamohan, Somasundaram; Ohgaki, Shinichiro und Hanaki, Keisuke. Effect of DO on kinetics of nitrification. *Wat. Supply*, 6: 141 – 150, 1988.
- [86] Jonas, H. *Das Prinzip Verantwortung*. Suhrkamp Taschenbuch Verlag, 1984.

- [87] Jones, Gordon L. und Paskins, Andrew R. Influence of high partial pressure of carbon dioxide and/or oxygen on nitrification. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32: 213 – 223, 1982.
- [88] Jones, Ronald D. and Morita, Richard Y. Carbon monoxide oxidation by chemolithotropic ammonium oxidizers. *Can. J. Microbiol.*, 29: 1545 – 1551, 1983.
- [89] Jones, Ronald D. und Morita, Richard Y. Effect of various parameters on carbon monoxide oxidation by ammonium oxidizers. *Can. J. Microbiol.*, 30: 894 – 899, 1984.
- [90] Kerner, Manfred und Subert, Helmar. Mikrobieller Nitrat-Abbau in einem Membranreaktor. *Chem.-Ing.-Tech.*, 63 (4): 361 – 369, 1991.
- [91] Kitagawa, T.; Mishikawa, Y.; Frankenfeld, J. W. und Li, N. N. Wastewater treatment by liquid membrane process. *Environmental Science & Technology*, 11 (6): 602 – 605, 1977.
- [92] Knoche, Karl F. *Technische Thermodynamik*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig / Wiesbaden, 2. Auflage, 1978.
- [93] Knowles, G.; Downing, A. L. und Barret, M. J. Determination of kinetic constants for nitrifying bacteria in mixed culture, with the aid of an electronic computer. *J. gen. Microbiol.*, 38: 263 – 278, 1985.
- [94] Knowles, R. Denitrification. In: Pall, E. A. und Ladd, J. N., Hrsg., *Soil Biochemistry* 5, Kap.: 8, S. 323 – 369. New York, 1981.
- [95] Knowles, R. Denitrification. *Microbiological Reviews*, 46 (1): 43 – 70, 1982.
- [96] Koné S. und Behrens, U. Zur Kinetik der Denitrifikation. Teil 1: Mischpopulation und Acetat als Kohlenstoffquelle. *Acta hydrochim. et hydrobiol.*, 9: 523 – 533, 1981.
- [97] Kühbeck, G. Das neue Abwasserreinigungskonzept der Bitburger Brauerei – Verfahren und erste Erfahrungen. *Forum der Brauerei*, 37 (6): 126 – 131, 1984.
- [98] Kumar, Sharad; Nicholas, D. J. D. and Williams, E. H. Definitive ^{15}N NMR evidence that water serves as a source of "O" during nitrite oxidation by *Nitrobacter agilis*. *FEBS Letters*, 152 (2): 71 – 74, 1983.
- [99] Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Hrsg. *Rheingütebericht NRW '90*. P & W Druck und Verlag GmbH, Essen, 1990.
- [100] Laudelout, H.; Lambert, R. und Pham, M. L. Influence du pH et de la pression partielle d'oxygène sur la nitrification. *Ann. Microbiol. (Inst. Pasteur)*, 127 A: 367 – 382, 1976.
- [101] Lax, Ellen, Hrsg. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 3. Auflage, 1967. Kap. 4.2.7.
- [102] Leistner, Gerhard; Müller, Gerhard; Sell, Günther und Bauer, Alexander. Der Bio-Hochreaktor – eine biologische Abwasserreinigungsanlage in Hochbauweise. *Chem.-Ing.-Tech.*, 51 (4): 288 – 294, 1979.
- [103] Lewandowski, Zbigniew. Temperature dependency of biological denitrification with organic materials addition. *Water Res.*, 16: 19 – 22, 1982.
- [104] Lipphardt, Günter. Sauberes Wasser – technische Möglichkeiten, wirtschaftliche Konsequenzen. *Chem.-Ing.-Tech.*, 54 (4): 279 – 286, 1982.
- [105] Lompe, Dieter und Wiesmann, Udo. Biologische Denitrifikation nitrathaltiger Abwässer und Grundwässer. *Chem.-Ing.-Tech.*, 63 (7): 692–699, 1991.
- [106] Loveless, J. E. und Painter, H. A. The influence of metal ion concentrations and pH value on the growths of a *Nitrosomonas* strain isolated from activated sludge. *J. gen. Microbiol.*, 52: 1 – 14, 1968.
- [107] Ludzack, F. J. und Ettinger, M. G. Controlling operation to minimize activated sludge effluent nitrogen. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, 34: 920, 1962.
- [108] Marquardt, K. Membranverfahren in der Abwasseraufbereitung. In: GVC · VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg., *Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserbehandlung*, 2. GVC-Kongreß in Würzburg, Band 1, S. 105 – 128, Düsseldorf, 1992.

- [109] Meckl, S.; Römer, R.; Schlüter, L. und Wunder, R. Strippen von Ammoniak aus den Abwässern von Rauchgaswäschen. In: *GVC - VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*, Hrsg., *Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserreinigung 1. GVC-Kongreß in Baden-Baden*, S. 253 – 261, Düsseldorf, 1988.
- [110] Mertsch, V. und Weber, G. Auswirkungen weitergehender Anforderungen an die Stickstoffbelastung in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen. In: *Stickstoff- und Phosphatelimination in kommunalen Kläranlagen*, Düsseldorf, 1989. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen. LWA-Materialien Nr. 1/89.
- [111] Meyerhof, Otto. Untersuchungen über den Atmungsvorgang nitrifizierender Bakterien, Teil I: Die Atmung des Nitratbildners. *Pflüger's Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere*, 164: 353 – 427, 1916.
- [112] Meyerhof, Otto. Untersuchungen über den Atmungsvorgang nitrifizierender Bakterien, Teil III: Die Atmung des Nitritbildners und ihre Beeinflussung durch organische Substanzen. *Pflüger's Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere*, 166: 240 – 280, 1917.
- [113] Michaelis, L. und Menten, Maud L. Die Kinetik der Invertinbildung. *Biochemische Zeitschrift*, 49: 333 – 369, 1913.
- [114] Möhler, K. Nitrat- und Nitritgehalt der Nahrungsmittel. In: *DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft*, Hrsg., *Nitrat – Nitrit – Nitrosamine in Gewässern*. Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
- [115] Moore, Stephen F. and Schroeder, Edward D. An investigation of the effects of residence time on anaerobic bacterial denitrification. *Water Research*, 4: 685 – 694, 1970.
- [116] Morawe, Bernd. Vergleich der kontinuierlichen Denitrifikation von nitrat- und nitrithaltigen Abwässern. *Chem.-Ing.-Tech.*, 64 (5): 433–434, 1992.
- [117] Moser, Anton. *Bioprocess Technology*. Springer-Verlag, New York, Wien, 1988.
- [118] La Motta, Enrique J.; Asce, M. and Shieh, Wen K. Diffusion and Reaktion in Biological Nitrification. *J. Environ. Eng. Div.; Am. Soc. Civ. Eng.*, 105 (EE4): 655 – 673, 1979.
- [119] Müller, A. Modellrechnungen zur verfahrenstechnischen Optimierung einer mehrstufigen Anlage für die biologische Reinigung von ammoniumreichem Abwasser. Diplomarbeit, Institut für Verfahrenstechnik I der RWTH Aachen, 1992.
- [120] Müller, G. und Bruch, W. Aerobe Abwasserreinigung in turmförmigen Bioreaktoren – Stand der Technik –. In: *GVC - VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*, Hrsg., *Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserreinigung, 1. GVC-Kongreß in Baden-Baden*, S. 29 – 61, Düsseldorf, 1988.
- [121] Mumford, Lewis. *Mythos der Maschine*. Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt am Main, 1978.
- [122] Nurse, George R. Denitrification with methanol: microbiology and biochemistry. *Water Research*, 14: 531 – 537, 1980.
- [123] O'Kelley, Joseph C.; Becker, George E. und Nason, Alvin. Characterization of the particulate nitrite oxidase and its component activities from the chemoautotroph *Nitrobacter agilis*. *Biochim. Biophys. Acta*, 205: 409–425, 1970.
- [124] Otte, Henry. Umweltschutz durch ein gasgetriebenes Blockheizkraftwerk. In: *Boehringer Mannheim GmbH*, Hrsg., *Symposium Umweltschutz durch Biotechnik*, S. 19 – 40, 1990.
- [125] Paetzold, Peter. *Einführung in die Allgemeine Chemie*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig / Wiesbaden, 2., durchgesehene Auflage, 1979.
- [126] Pascik, Imre. Biochemische Stickstoff-Elimination aus ammonium-reichen Raffinerie-Abwässern in der Bayer-Turmbiologie. *Chem.-Ing.-Tech.*, 54 (12): 1190 – 1192, 1982.
- [127] Popovic, M. *Eindimensionale Zellenmodelle für Gas-Flüssigphasen-Reaktoren mit axialer Durchmischung*. Dissertation, TU Berlin, 1975.
- [128] Popper, Karl R. *The Growth of Scientific Knowledge*. Klostermann, Frankfurt am Main, 1979.
- [129] Popper, Karl R. *Auf der Suche nach einer besseren Welt*. Verlag S. Piper, 1987.

- [130] Postman, Neil. *Das Technopol*. S. Fischer Verlag, Frankfurt am Main, 1992.
- [131] Poth, Mark and Focht, Dennis, D. ^{15}N Kinetic Analysis of N_2O Production by *Nitrosomonas europaea*: An Examination of Nitrifier Denitrification. *Applied and Environmental Microbiology*, **49**: 1134 – 1141, 1985.
- [132] Prigogine, Ilya und Stengers, I. *Order out of chaos*. Heinemann, London, 1984.
- [133] Quentin, K.-E. Die Nitratsituation in der Bundesrepublik Deutschland. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, **18** (4): 385 – 396, 1988.
- [134] Rabiner, Lawrence R. und Gold, Bernard. *Theory and application of digital data processing*. Prentice-Hall, New Jersey, 1975.
- [135] Rake, H. *Regelungstechnik A*. Institut für Regelungstechnik der RWTH Aachen, 6. Auflage, 1982.
- [136] Rautenbach, R. *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikel- und Separationstechnologie*. Vorlesungsumdruck, RWTH Aachen, 1984.
- [137] Rautenbach, R.; Kolbach, J. und Kopp, W. Aufbereitung von Deponiesickerwasser. *wasser, luft und betrieb*, (6): 61 – 66, 1986.
- [138] Rautenbach, R.; Mellis, R. und Klatt, S. Einsatz von Membrantrennverfahren bei der Behandlung industrieller Abwässer. *Chem.-Ing.-Tech.*, **64** (5): 435 – 436, 1992.
- [139] Rautenbach, R. und Machhammer, O. Aufarbeitung Ammoniak enthaltender Abwässer – Verfahrens- und Kostenvergleich. *Chem.-Ing.-Tech.*, **60** (1): 23 – 31, 1988.
- [140] Rautenbach, R. und Mellis, R. Die zunehmende Bedeutung der Membrantrennverfahren bei der Aufarbeitung industrieller Abwässer. In: GVC · VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg., *Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserbehandlung; 2. GVC-Kongreß in Würzburg, Band 1*, S. 81 – 103, Düsseldorf, 1992.
- [141] Rees, M. and Nason, A. Incorporation of oxygen into nitrite formed during ammonia oxidation by *Nitrosomonas europaea*. *Biochim. Biophys. Acta*, **113**: 398 – 402, 1966.
- [142] Reid, Prausnitz and Sherwood. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill Book Company, 1977.
- [143] Rheinheimer, G.; Hegemann, W.; Raff, J. und Sekoulov, I., Hrsg. *Stickstoffkreislauf im Wasser*. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1988.
- [144] Richardson, Mervyn. *Nitrification inhibition in the treatment of sewage*. Royal society of chemistry, Burlington House, London, 1985.
- [145] Ritchie, G. A. F. and Nicholas, D. J. D. Identification of the Sources of Nitrous Oxide Produced by Oxidative and Reductive Processes in *Nitrosomonas europaea*. *Biochem. J.*, **126**: 1181 – 1191, 1972.
- [146] Römer, R. Klärschlammverbrennung – Erfahrungen und Rahmenbedingungen. In: GVC · VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg., *Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserbehandlung; 2. GVC-Kongreß in Würzburg, Band 1*, S. 421 – 444, Düsseldorf, 1992.
- [147] Sander, J. Endogene Nitrosaminentstehung. In: DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, Hrsg., *Nitrat – Nitrit – Nitrosamine in Gewässern*. Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
- [148] Sato, Chikashi; Leung, Solomon und Schnoor, Jerald L. Toxic response of *Nitrosomonas europaea* to copper in inorganic medium and wastewater. *Wat. Res.*, **22** (9): 1117 – 1127, 1988.
- [149] Schlegel, Hans. G. *Allgemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 6. Auflage, 1985.
- [150] Scholtyssek, Heinrich. *Biologische Stickstoffelimination aus ammoniumreichen Abwässern*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1987.
- [151] Schügerl, Karl. *Bioreaktionstechnik*, Band 2. Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, 1. Auflage, 1991.

- [152] Schwieger, Eckart. Rekursive Digitalfilter für Echtzeitanwendungen. *Technisches Messen*, 48 (4): 119 – 224, 1981.
- [153] Sefenka, F. Nitrataufnahme durch Wasser und Lebensmittel. In: DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, Hrsg., *Nitrat – Nitrit – Nitrosamine in Gewässern*. Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
- [154] Seydler, Bodo. Umweltschutz durch Reinhaltung des Abwassers – Abwasserreinigung als technische Aufgabe. In: Boehringer Mannheim GmbH, Hrsg., *Symposium Umweltschutz durch Biotechnik*, S. 41 – 53, 1990.
- [155] Shah, Dhananjai B. und Coulman, George A. Kinetics of nitrification and denitrification reactions. *Biotechnology and Bioengineering*, 20 (1): 43 – 72, 1978.
- [156] Shears, Jeremy H. und Wood, Paul M. Spectroscopic evidence for a photosensitive oxygenated state of ammonia mono-oxygenase. *Biochem. J.*, 226: 499 – 507, 1985.
- [157] Shieh, Wen K. and La Motta, Enrique J. The intrinsic kinetics of nitrification in an continuous flow suspended growth reactor. *Water Research*, 13: 1173 – 1279, 1979.
- [158] Shimizu, T.; Sakamoto, T.; Waki, T.; Suga, K. und Ichinaka, K. Kinetic study on denitrification by *Paracoccus denitrificans*. *J. Ferment. Technol.*, 56: 214 – 233, 1978.
- [159] Shrama, Bhavender und Ahlert, R. C. Nitrification and nitrogen removal. *Wat. Res.*, 11: 897 – 925, 1977.
- [160] Sontheimer, Heinrich; Spindler, Paul und Rohmann, Ulrich. *Wasserchemie für Ingenieure*. ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt / Main, 1980.
- [161] Speri, George T. und Hoare, Derek S. Denitrification with methanol, a selective enrichment for *Hyphomicrobium* species. *J. Bact.*, 108 (2): 733 – 736, 1971.
- [162] Srinath, Embar G.; Loehr, Raymond C.; Asce, M. und Prakasam, Tata B. S. Nitrifying organism concentration and activity. *J. Environ. Eng. Div.; Am. Soc. Civ. Eng.*, 102 (EE2): 449 – 463, 1976.
- [163] Stamer, F. und Günther, J. Die Konzeption der Klärschlammverbrennungsanlage des Werkes Höchst. In: GVC · VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg., *Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserbehandlung; 2. GVC-Kongreß in Würzburg, Band 1*, S. 445 – 465, Düsseldorf, 1992.
- [164] Stensel, H. D.; Loehr, R. C. und Lawrence, A. W. Biological kinetics of suspended growth denitrification. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, 45 (2): 249 – 261, 1973.
- [165] Sundermeyer-Klinger, H. et al. Membrane bound nitrite oxidoreductase of *Nitrobacter*: evidence for a nitrate reductase system. *Arch. Microbiol.*, 140: 153 – 158, 1984.
- [166] Suthersan, Sabaratanam. *Modification of the nitrification process*. Dissertation, University of Toronto, 1988.
- [167] Suzuki, Isamu und Kwok, Siu-Chun. Oxidation of ammonia by *Nitrosomonas* and of inorganic sulfur by *Thiobacilli*. In: Bothe, Hermann et al., Hrsg., *Biology of inorganic nitrogen and sulfur*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981.
- [168] Suzuki, Isamu; Dular, Usha und Kwok, S. C. Ammonia or Amminium Ion as Substrate for Oxidation by *Nitrosomonas europaea* Cells and Extracts. *J. Bact.*, 120 (1): 558 – 566, 1974.
- [169] Suzuki, Isamu; Kwok, Siu-Chun und Dular, Usha. Competitive Inhibition of Ammonia Oxidation in *Nitrosomonas Europaea* by Methane, Carbon Monoxide or Methanol. *FEBS Letters*, 72 (1): 117 – 120, 1976.
- [170] Timmermanns, P. und van Haute, A. Denitrification with methanol. *Water Res.*, 17 (10): 1249 – 1255, 1983.
- [171] Tipton, Keith F. and Dixon, Henry B. F. Effects of pH on enzymes. In: Colowick, Sidney P. and Kaplan, Nathan O., Hrsg., *Methods in Enzymology, Volume 63: Enzyme Kinetics and Mechanisms*. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1979.
- [172] Touissant, W. Methämoglobinämie im Säuglingsalter. In: DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, Hrsg., *Nitrat – Nitrit – Nitrosamine in Gewässern*. Verlag Chemie, Weinheim, 1982.

- [173] Turk, O. und Mavinic, D. S. Benefits of using selective inhibition to remove nitrogen from highly nitrogenous wastes. *Environmental Technology Letters*, 8: 419 – 426, 1987.
- [174] Turk, O. und Mavinic, D. S. Stability of nitrite build-up in an activated sludge system. *J. W. P. C. F.*, 61 (8): 1440 – 1448, 1989.
- [175] Ulken, Annemarie. Die Herkunft des Nitrits in der Elbe. *Arch. Hydrobiol.*, 59: 486 – 501, 1963.
- [176] Ullmann, Arie. *Industrie und Umweltschutz: Implementation von Umweltschutzgesetzen in deutschen Unternehmen*. Campus Verlag, Frankfurt, 1982.
- [177] Verband der chemischen Industrie e. V., Hrsg. *Chemie und Umwelt: Wasser*. Oehms Druck GmbH, Frankfurt, 1987.
- [178] Voysey, Philip A. and Wood, Paul M. Methanol and formaldehyde oxidation by an autotrophic nitrifying bacterium. *Journal of General Microbiology*, 33: 283 – 290, 1987.
- [179] Wagner, F. und Wienands, H. Biologische Reinigung von Deponiesickerwasser. *Entsorgungs Praxis*, (2): 50 – 53, 1990.
- [180] Wedy, Michael. *Reaktionskinetische und regelungstechnische Untersuchungen zur Produktion von Formiatdehydrogenase mit Candida boidinii*. Dissertation, RWTH Aachen, 1992.
- [181] von Weizsäcker, Ernst U. Noch mehr Vorschriften – der Umwelt zuliebe? *Chem.-Ing.-Tech.*, 63 (2): 98 – 103, 1991.
- [182] DEA-Werk Wesseling. mündliche Mitteilung, 1992.
- [183] Whatley, F. R. Dissimilatory Nitrate Reduction. In: Bothe, Hermann and Trebst, Achim, Hrsg., *Biology of Inorganic Nitrogen and Sulfur*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981.
- [184] Wirth, Wolfgang. *Toxikologie für Ärzte, Naturwissenschaftler und Apotheker*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 4. Auflage, 1985.
- [185] Wood, P. M. Nitrification as a bacterial energy source. In: Prosser, J. I., Hrsg., *Nitrification*. IRL PRESS, Oxford, Washington DC, 1986.
- [186] Wuhrmann, K. Die dritte Reinigungsstufe: Wege und bisherige Erfolge in der Eliminierung eutrophierender Stoffe. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, S. 409, 1957.
- [187] Wuhrmann, K. Stickstoff und Phosphorelimination, Ergebnisse von Versuchen im technischen Maßstab. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, S. 520, 1964.
- [188] Wunder, R.; Fritzman, J. und Meckl, S. Entfernung von Ammoniak aus Industrieabwässern. Poster beim Jahrestreffen der Verfahreningenieure vom 25. – 27. Sept. 1991 in Köln, 1991.
- [189] Ziokarnik, M. Eignung und Leistungsfähigkeit von Volumenbelüftern für biologische Abwasserreinigungsanlagen. *Korrespondenz Abwasser*, 27 (3): 194 – 209, 1980.

Jüli-3063
Mai 1995
ISSN 0944-2952