



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Biotechnologie

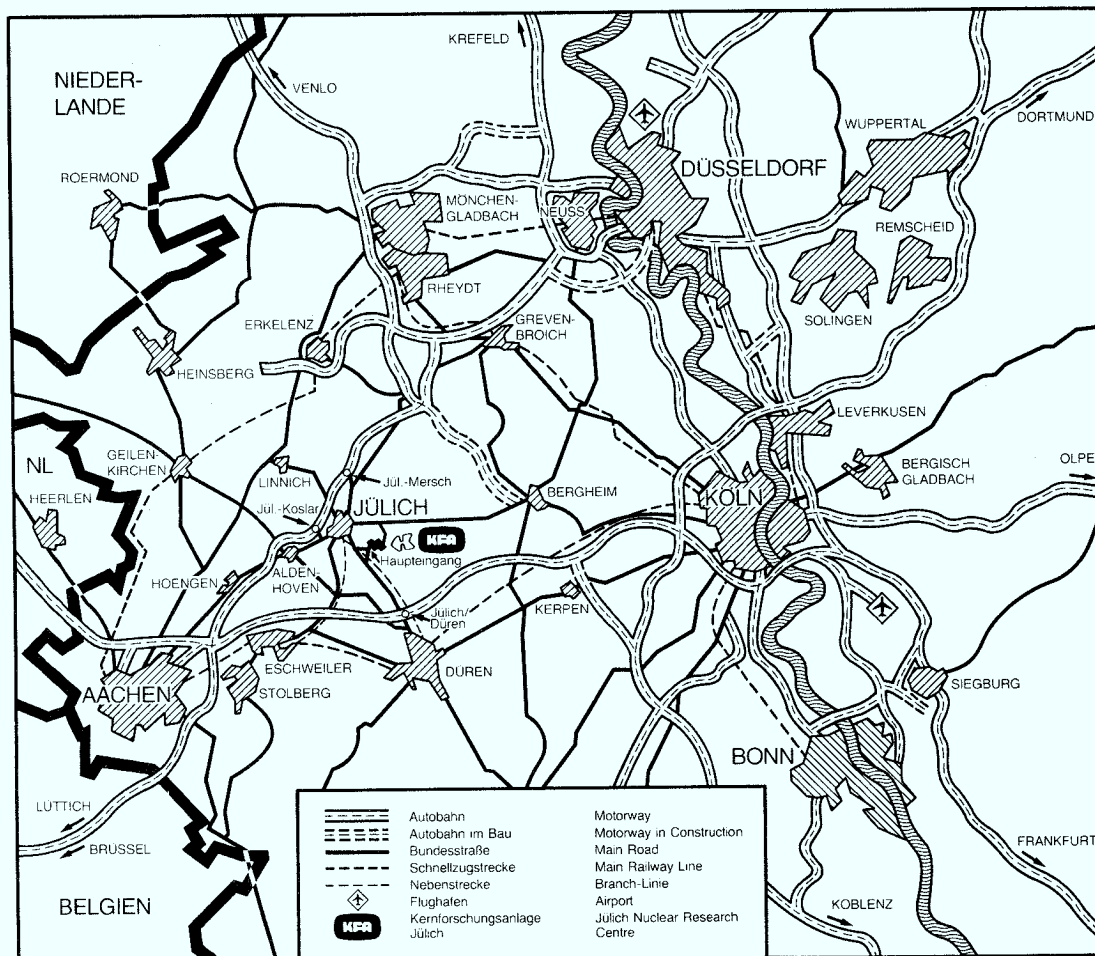
**Rechnergestützte Optimierung
und Prozeßführung kontinuierlicher
biotechnischer Prozesse**

**untersucht am Beispiel der anaeroben
Abwasserreinigung**

von

Dirk Schürbüscher

Jül-2325
November 1989
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2325

Institut für Biotechnologie Jül-2325

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Rechnergestützte Optimierung
und Prozeßführung kontinuierlicher
biotechnischer Prozesse**

**untersucht am Beispiel der anaeroben
Abwasserreinigung**

von
Dirk Schürbüscher

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1985 bis zum Mai 1989 am Institut für Biotechnologie 2 (IBT2) der Kernforschungsanlage (KFA) Jülich durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. C. Wandrey, IBT2 der KFA Jülich, für die Übernahme des Hauptreferats, für das Interesse am Fortgang der Arbeit, die Unterstützung durch außerordentlich gute Arbeitsbedingungen und die Möglichkeit zum Aufbau der Arbeitsgruppe „Technische Informatik in der Biotechnologie“.

Herrn Prof. Dr. Hartmann danke ich sehr herzlich für das Interesse an der Arbeit und die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. habil. E. Fiólitakis danke ich für die zahlreichen anregenden Diskussionen im Anfangsstadium der Arbeit.

Herrn Dr. Aivasidis danke ich für die freundliche Unterstützung durch die Abwassergruppe. Ich danke Herrn Brandt für die technische Unterstützung, den Herren Kaul, Lüttgen, Mentzel und Wertz für den Wochenenddienst, Frau Kraus und Herrn Apel für die Unterstützung bei der Analytik.

Herr Majer unterstützte mich in der Einarbeitungsphase und Herr Keim stand immer zur kritischen Diskussion zur Verfügung.

Ich danke den Damen und Herren der Elektronikwerkstatt und des Fotolabors für ihre Unterstützung.

Ich danke Herrn Dr. Brocke vom Zentrallabor für Elektronik der KFA Jülich für die ständige Diskussionsbereitschaft und Herrn Wiechert, Uni Bonn, für die zahlreichen Diskussionen und die Überlassung von Simulationssoftware.

Ich danke den Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Technische Informatik“ :
Den Herren Eberhardt, Freyer und Wedy für die zahlreichen Diskussionsbeiträge in der Endphase der Arbeit und ihre kritische Durchsicht, den Herren Baumgart, Körfer, und Neumann für ihre Beiträge, besonders Frau Klein und Herrn Zimmermann für die Erstellung von Grafiken, Frau Greweling für ihre Unterstützung und Herrn Fink für die Durchführung von Analysen.

Außerdem danke ich allen Institutsangehörigen, die durch ihre Hilfe am Entstehen dieser Arbeit beteiligt waren.

Inhaltsverzeichnis

1.0	Einführung	1
2.0	Problemstellung und Zielsetzung	3
3.0	Anaerobe Abwasserreinigung	5
3.1	Abwasserprobleme der Zellstoffindustrie	5
3.2	Vorteile der anaeroben Abwasserreinigung	7
3.3	Mikroorganismen und Stoffwechselwege bei der anaeroben Abwasserreinigung	9
4.0	Meßtechnik in der anaeroben Abwasserreinigung	15
4.1	Biologische Phase	15
4.1.1	Biomassekonzentration	15
4.1.2	Andere Meßverfahren	15
4.2	Flüssige Phase	16
4.2.1	pH-Wert	16
4.2.2	Redoxpotential	16
4.2.3	Konzentrationen flüchtiger Substanzen	16
4.2.4	Kohlenstoffbestimmung	17
4.2.5	Organische Belastung	17
4.2.5.1	Chemischer Sauerstoffbedarf	17
4.2.5.2	Biologischer Sauerstoffbedarf	18
4.2.5.3	Abbaubarkeitstest	19
4.3	Gasphase	19
4.3.1	Menge und Volumenstrom	19
4.3.2	Massenstrom	20
4.3.3	Zusammensetzung	20
4.4	Bewertung der einzelnen Meßgrößen	21
5.0	Analyse des Zellstoffabwassers	23
6.0	Apparativer Versuchsaufbau	27
6.1	Bioreaktoren	28
6.1.1	Apparate	28
6.1.2	Verweilzeitverteilung des 3L-Festbett-Umlaufreaktors	31
6.1.3	Verweilzeitverteilung des 11L-Rührkesselreaktors	33
6.2	Messung und Dosierung des Substratflusses	34
6.3	Temperaturmessung und -regelung	36
6.4	pH-Messung	36
6.5	Messung des Gasflusses	37
6.6	Messung der Gaszusammensetzung	38
6.7	Niveaumessung	38
6.8	Verminderung des Meßrauschens bei der Gasmessung	38
7.0	Konzept des Computer Integrierten Fermentationssystems (CIF)	41
7.1	Anforderungen	41

7.2	Meßdatenerfassungs- und Auswertesystem (MEAS)	42
7.2.1	Hardware	42
7.2.2	Betriebs-Software	42
7.2.3	Software-Regler	45
8.0	Mathematisches Modell zur Prozeßsimulation	49
8.1	Substratverbrauchs- und Wachstumskinetik	49
8.2	Stationärer Zustand	53
8.3	Berechnung der Gasproduktion	55
8.4	Systemsensitivitäten	56
8.5	Anwendung des stationären Modells auf instationäre Versuche	58
8.6	Erweitertes Modell mit pH-Berechnung	60
8.7	Überlegungen zur rechnergestützten Bestimmung von Kinetiken	68
9.0	Adaptive pH-Regelung	71
9.1	Prozeßmodell	72
9.2	Rekursive Parameteridentifikation	77
9.3	Reglerentwurf	78
9.4	Parameteroptimierter PID-Regler	80
10.0	Nährmedienoptimierung	83
10.1	Einfluß der Nährmedienzusammensetzung auf das System	83
10.2	Strategien zur Nährmedienoptimierung	84
10.3	Experimente zur Nährmedienoptimierung	85
11.0	Optimierung des pH-Wertes	89
11.1	Einfluß des pH-Wertes auf das System	89
11.2	Strategien zur pH-Optimierung	90
12.0	Temperaturoptimierung	95
12.1	Einfluß der Temperatur auf das System	95
12.2	Strategie zur Temperaturoptimierung	97
12.3	Simulation der Temperaturoptimierung	104
12.4	Experimente zur Temperaturoptimierung	105
13.0	Prozeßregelung in der anaeroben Abwasserreinigung	109
13.1	Zustandsbeobachter und -regler	110
13.1.1	Prinzip des Beobachters	110
13.1.2	Beobachtbarkeitsanalyse	110
13.1.3	Luenberger-Beobachter	112
13.1.4	Kalman-Filter	116
13.2	Untersuchung der Anwendbarkeit von Beobachtern und Zustandsreglern in der anaeroben Abwasserreinigung	117
13.3	On-line Berechnung der Substratkonzentration	126
13.4	Experimentelle Anwendung	129
13.5	On-line Charakterisierung technisch realer Substrate	132
13.5.1	Konzept zur on-line Charakterisierung technisch realer Substrate	132
13.5.2	Experimente zur on-line Charakterisierung technisch realer Substrate	136

14.0 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick	143
15.0 Zusammenfassung	147
16.0 Literatur	149
17.0 Nomenklatur	153
17.1 Lateinische Buchstaben	153
17.2 Griechische Buchstaben	154
17.3 Indices	155
17.4 Exponenten	155
17.5 Abkürzungen	155
Anhang A. Geräteliste	157
Anhang B. Konfigurationsmöglichkeiten des Dosierinterfaces	159
Verzeichnis der Abbildungen	161
Verzeichnis der Tabellen	163

1.0 Einführung

Mit dem zunehmenden Einzug biotechnischer Verfahren in den Produktionsmaßstab findet auch der Computereinsatz zunehmend Interesse. Er verspricht Vorteile bei der sehr mühsamen und kostenintensiven Optimierung biotechnischer Prozesse und bei der on-line Prozeßsteuerung und -regelung. So werden biologisch relevante Betriebsparameter wie die Nährmedienzusammensetzung, pH-Wert und die Prozeßtemperatur bisher in langwierigen, sich stets wiederholenden Versuchsabläufen ermittelt.

Personal-Computer (PC) als preiswerte und dezentral einsetzbare Rechneinheiten bieten heute ein kostengünstiges Instrument zur Rationalisierung solcher Arbeitsvorgänge. In Verbindung mit einer on-line Messung ermöglicht der PC die weitgehende Automatisierung verschiedenster Arbeitsabläufe:

- Daten können nicht nur erfaßt, sondern auch während der Experimente ausgewertet werden, so daß der aktuelle Stand des Experiments, zum Beispiel mit Hilfe von on-line Grafiken, direkt beurteilt werden kann.
- Experimente können unbeaufsichtigt nach einem fest programmierten oder flexiblen Arbeitsablauf durchgeführt werden, da der Rechner das Experiment überwacht und bei Überschreitung bestimmter Grenzen entsprechend seiner Programmierung reagieren kann.
- Die Optimierung von Prozessen kann durch eine Verbindung von on-line Auswertungen und Programm-Intelligenz erfolgen.

Die Anwendung von Methoden zur Prozeßregelung gestaltet sich immer dann am einfachsten, wenn mathematische Modelle für die zu optimierenden Systeme vorliegen. Gerade bei biologischen Systemen trifft dies nur bedingt zu. Durch Abweichen von den optimalen Betriebsparametern werden sie geschädigt und erreichen nur nach ausgeprägten Totzeiten, wenn überhaupt, wieder ihre alte Leistungsfähigkeit. Dies bedeutet, daß mathematische Modelle beim Verlassen eng definierter Betriebsbereiche ihre Gültigkeit verlieren. Hier bietet sich eine on-line Anpassung ihrer wichtigsten Parameter an.

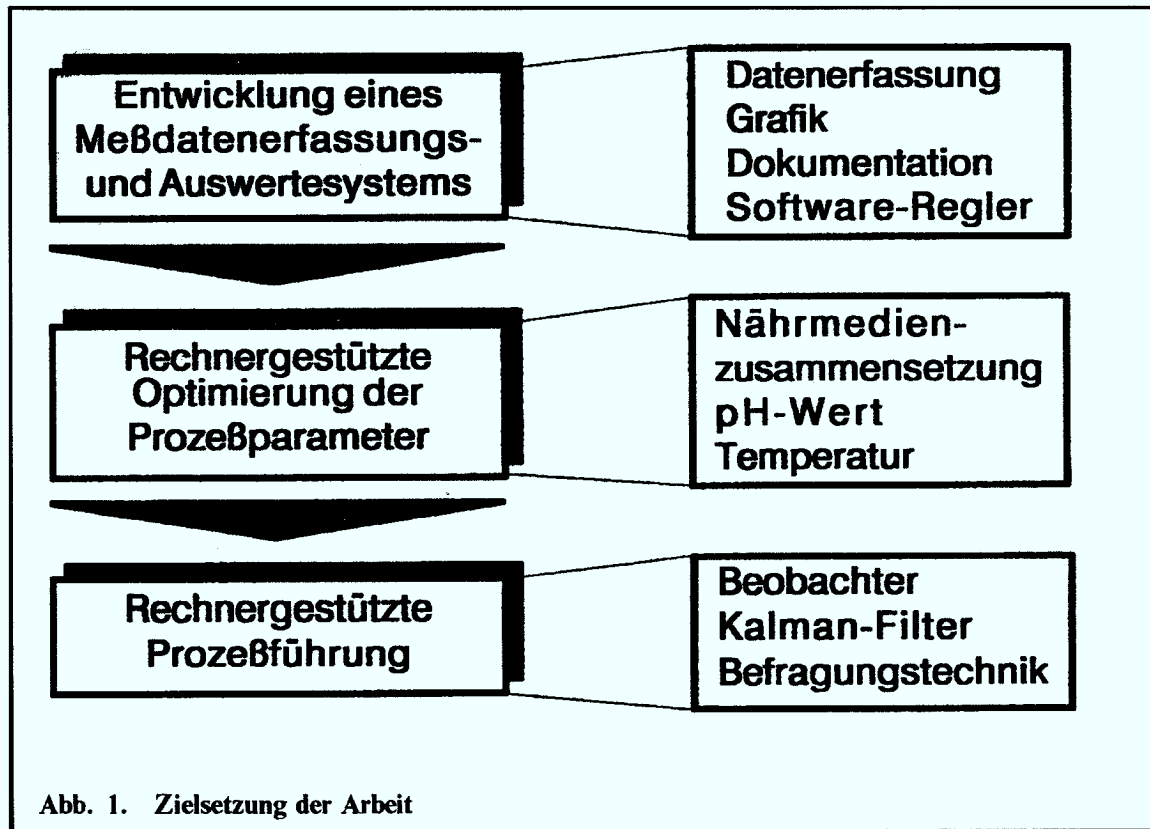
Die rechnergestützte Durchführung einiger der oben angeführten Aufgabenstellungen scheitert an den nicht vorhandenen mathematischen Modellen. Hier ist der Mensch mit seiner Fähigkeit zur empirischen Auswertung von Versuchsläufen und seiner intuitiven Vorgehensweise im Vorteil. Jedoch bereitet gerade die Projektion der vom Menschen getroffenen logischen Entscheidungen auf den Rechner bisher große Schwierigkeiten (wissensbasierte Systeme).

Die Anwendung solcher modell- und wissensgestützter Optimierungsverfahren bietet sich insbesondere an kontinuierlich betriebenen biotechnischen Prozessen an, die über längere Zeiträume laufen und damit für eine Automatisierung besonders geeignet sind. Die Methoden sollen daher an einem beispielhaften kontinuierlichen Prozeß entwickelt und getestet werden.

2.0 Problemstellung und Zielsetzung

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich in drei Gruppen einteilen (Abb. 1):

- Entwicklung eines Meßdatenerfassungs- und Auswertesystems
- Untersuchungen zur Optimierung kontinuierlicher Laborprozesse
- Untersuchungen zur Prozeßführung kontinuierlicher technischer Prozesse

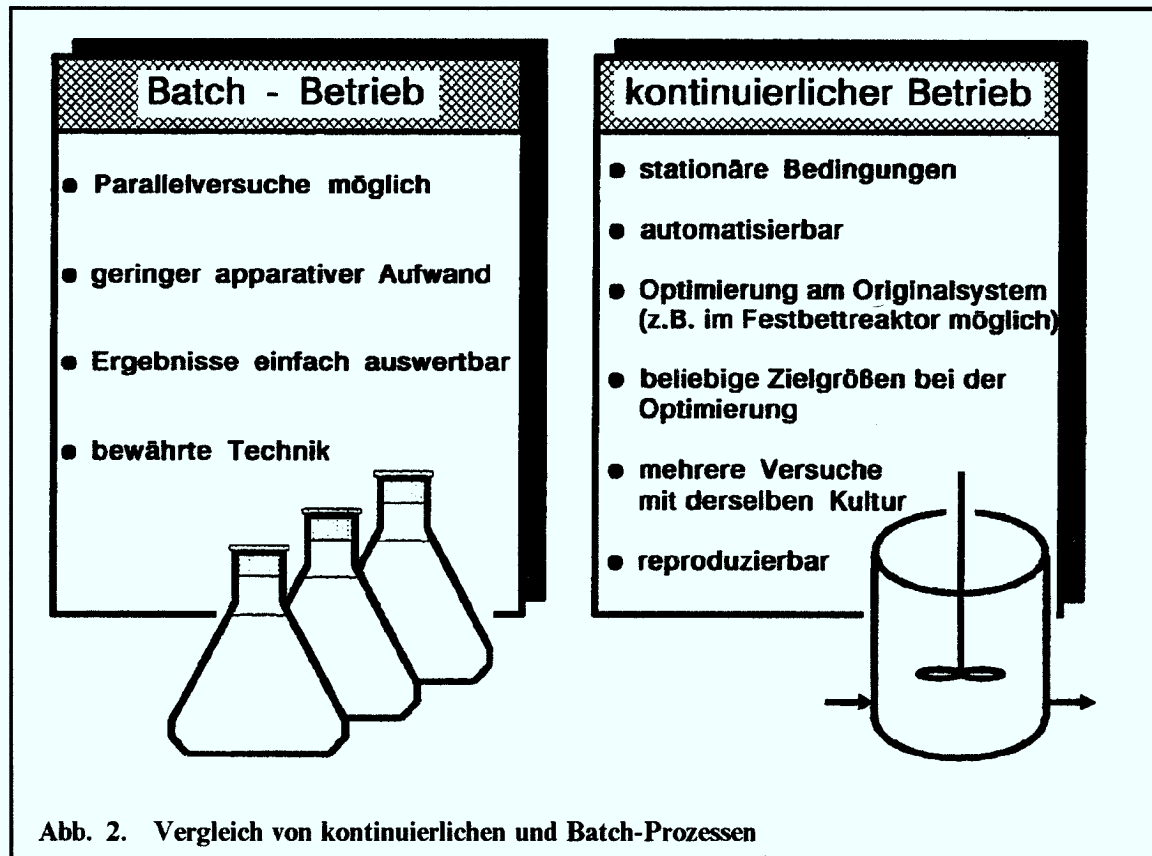


Zu Beginn der Arbeit wurden am Institut für Biotechnologie zur Meßdatenerfassung- und Auswertung PDP11-Zentralrechner benutzt (Bastin, K. et al., 1983b). Aus verschiedenen Gründen sollte ein Nachfolgesystem entwickelt werden:

- Aufgrund der zunehmenden Auslastung der Rechner mit anderen Aufgaben wie Textverarbeitung, Grafikerstellung und Simulationsrechnungen waren die vorhandenen Kapazitäten erschöpft.
- Systemausfälle aufgrund zu vieler Benutzer unterbrachen die Datenerfassung an allen Prozessen gleichzeitig.
- Die Bedienbarkeit des Systems (Benutzeroberfläche) entsprach nicht dem neuesten Standard und erforderte vom ungeübten Benutzer einigen Einarbeitungsaufwand.
- Die Hardware, die den Prozeß mit dem Rechner verbindet (Interface) war sehr aufwendig und daher aus Kostengründen nicht beliebig verfügbar.

Die Entwicklung und Einführung eines neuen Systems sollte daher unter anderem Gegenstand dieser Arbeit sein. Zielgruppe für die Anwendung des Meß- und Regelsystems war der Labor- und Forschungsbereich, und hier insbesondere Benutzer mit geringen Rechnerkenntnissen.

Es sollten darüber hinaus Konzepte für Software-Werkzeuge erarbeitet werden, die diesem Anwenderkreis zur Verfügung gestellt werden können. Dabei sollten insbesondere die Optimierung und Prozeßführung kontinuierlicher Prozesse im Vordergrund stehen. Diese besitzen im Vergleich zu Batch-Prozessen eine Reihe von Vorteilen, erfordern jedoch einen größeren Regelaufwand (Abb. 2).

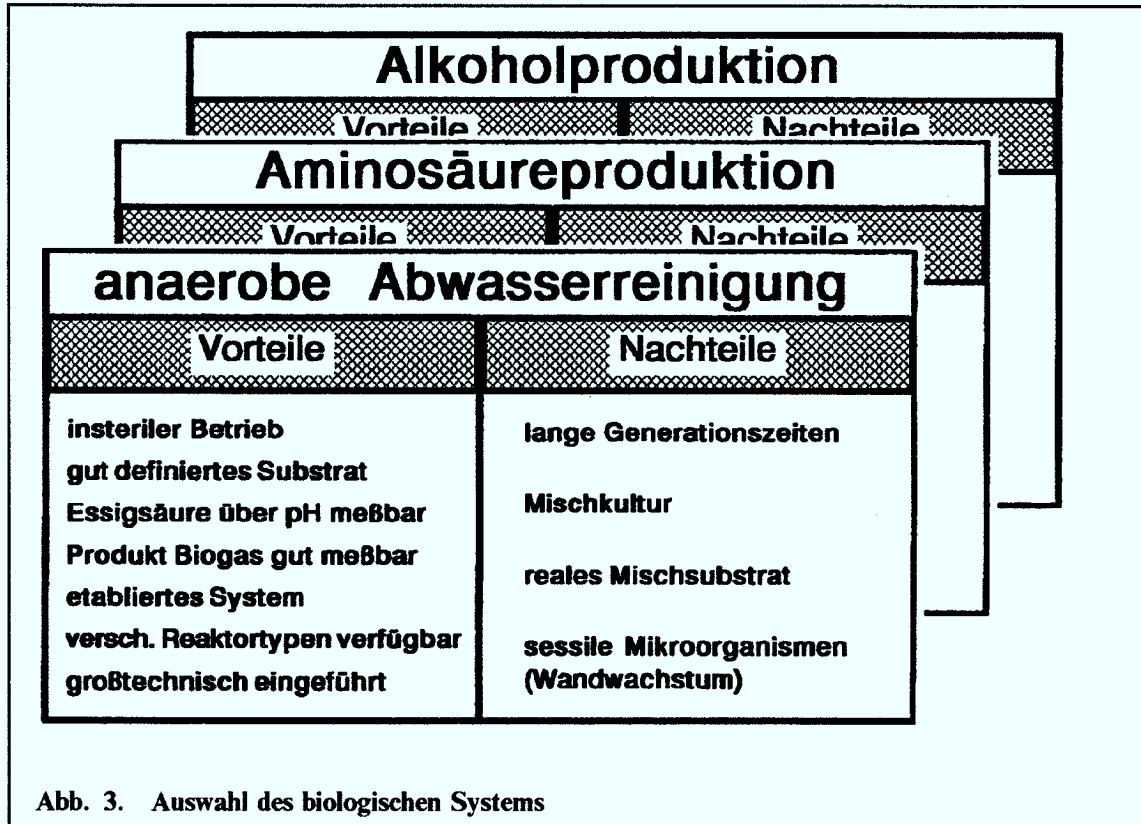


In der Verknüpfung kontinuierlicher Prozesse mit einem Prozeßrechner ergeben sich ganz neue Möglichkeiten der Prozeßoptimierung und -führung:

- Effiziente und reproduzierbare Bestimmung von Wachstums- und Substratverbrauchskinetiken
- Automatisierte Optimumssuche
- „Intelligente“ Regelung
- Berechnung nicht direkt meßbarer Größen und deren Regelung

3.0 Anaerobe Abwasserreinigung

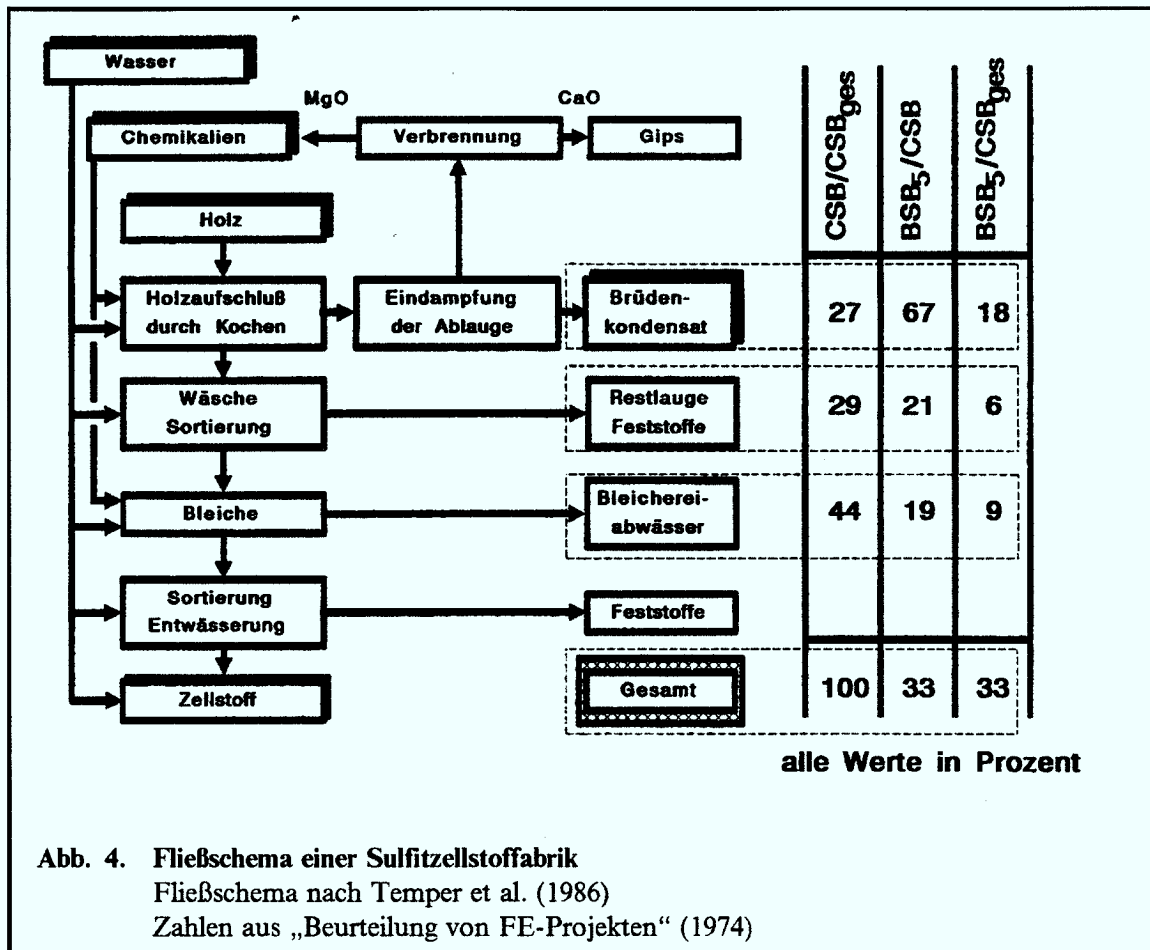
Die Leistungsfähigkeit und die besonderen Vorzüge des Systems sollten beispielhaft an einem auszuwählenden biologischen System demonstriert werden. Verschiedene im Institut vorhandene Systeme boten sich an. Letztlich fiel die Wahl auf das von Aivasidis und Wandrey (1983) entwickelte Verfahren zur anaeroben Abwasserreinigung (Abb. 3). Als Abwasser wurde ein Brüdenkondensat aus der Zellstoffindustrie verwendet.



3.1 Abwasserprobleme der Zellstoffindustrie

Unter Zellstoff versteht man allgemein die durch chemisch-physikalischen Aufschluß von Holz oder anderen Faserpflanzen isolierbaren Bestandteile, die vorwiegend aus Cellulose bestehen. Die Cellulose findet in der Papierindustrie und der chemischen Industrie Verwendung.

Zellstoff wird überwiegend aus Laub- oder Nadelholz gewonnen. Zum Aufschluß des Holzes wird in der Bundesrepublik statt des international üblichen Sulfatverfahrens praktisch nur das Sulfitverfahren angewendet (Erzmann und Irmer, 1984). Dieses Verfahren kann zwar nur bei Buchen und Fichten eingesetzt werden und liefert einen Zellstoff schlechterer Qualität, hat jedoch den Vorteil, daß es umweltfreundlicher ist als das Sulfatverfahren. Das Magnesiumbisulfitverfahren wiederum ermöglicht im Gegensatz zum Calciumbisulfitverfahren einen nahezu geschlossenen Kreislauf der Kochchemikalien (Temper et al., 1986).



Von der Rinde befreit, wird das möglichst gleichmäßig zerkleinerte Holz mit Sulfitlösung bei etwa 7 bar und 150°C im Autoklaven aufgeschlossen. Hierbei gehen Lignine als Ligninsulfonsäuren, Hemicellulosen und Harzstoffe in Lösung und bilden die Sulfitablauge, während die Cellulose ungelöst zurückbleibt. Die Cellulosefaser (etwa 50% der Holztrockenmasse) wird von der verbrauchten Kochsäure abgetrennt und durch den Bleichprozeß zu Zellstoff gewünschter Qualität verarbeitet (Abb. 4) (Brune, 1982). Da die Herstellung von Zellstoff verfahrensbedingt abwasserintensiv ist, fallen pro Tonne zwischen 40 und 300 m³ Abwasser an. In elf Werken wurden 1984 in der Bundesrepublik jährlich rd. 0.8 Mio Tonnen Zellstoff hergestellt (Erzmann und Irmer, 1984). Die organisch hochbelastete Sulfitablauge stellt neben den Bleichereiabwässern die dominierende Abwasserbelastung durch Zellstoffabriken dar (Abb. 4). Am Gehalt der gelösten organischen Stoffe sind

- Ligninsulfonsäuren mit 50-60%,
- Mono- und Oligosaccharide mit 40-50%,
- wasserdampfllüchtige Komponenten wie organische Säuren, Alkohole und Furfural mit ca. 5%

beteiligt. Darüber hinaus treten geringe Mengen aromatischer Alkohole und Aldehyde auf („Beurteilung von FE-Projekten“, 1974).

Zur Entsorgung der erfaßten Ablauge wird sie in thermischen Abwasserbehandlungsanlagen (TABAs) mittels Eindampfen konzentriert und anschließend verbrannt. Dies deckt einen erheblichen Teil des Primärenergiebedarfs einer Zellstofffabrik. Das anfallende Kondensat, das Brüdenkondensat, enthält als flüchtige Bestandteile hauptsächlich Essigsäure, Methanol, Furfural und Schwefeldioxid und macht bis zu 50% der gesamten CSB-Belastung¹ einer Zellstofffabrik aus (Erzmann und Irmer, 1984). Zusätzlich können durch Siedeverzüge der Verdampfer hohe Gehalte an Sulfat und Sulfit, sowie aus dem Sumpf stammende, schwer abbaubare Ligninsulfonsäuren vorhanden sein.

An alternativen Verfahren, die einen geschlossenen Wasserkreislauf benutzen und auch die Luft weniger belasten, wird gearbeitet. Sie sind großtechnisch noch nicht einsetzbar (N.N., 1987).

Wie aus der Abb. 4 auf Seite 6 hervorgeht, eignet sich das Brüdenkondensat besonders für einen biologischen Abbau, da 67% seines chemischen Sauerstoffbedarfs auch biologisch, entsprechend der Definition des BSB₅², abbaubar sind. Dabei kann dieser Wert nur eine untere Grenze für die biologische Abbaubarkeit darstellen, da bei Verwendung einer angepaßten leistungsfähigen Mischkultur höhere Werte zu erwarten sind. Aufgrund des Anteils von mindestens 27% an der gesamten Belastung des Zellstoffabwassers sind somit mindestens 18% des gesamten chemischen Sauerstoffbedarfs bei Behandlung des Brüdenkondensats biologisch abbaubar.

3.2 Vorteile der anaeroben Abwasserreinigung

Bei der Eliminierung energiereicher organischer Stoffe aus Abwasser bestehen grundsätzliche Unterschiede zwischen dem aeroben und dem anaeroben Prozeßverlauf:

- Aerob werden die organischen Verunreinigungen von der bakteriellen Mischkultur *nebeneinander* überwiegend zu Kohlendioxid und Wasser *veratmet*.
- Der anaerobe Abbau erfolgt ebenfalls durch eine Mischkultur. Hier werden die Abwasserinhaltsstoffe größtenteils *nacheinander* von den verschiedenen Bakterien zu den Produkten Methan und Kohlendioxid *vergoren*.

Die Notwendigkeit des Ineinandergreifens der unterschiedlichen Abbauschritte beim anaeroben Prozeß durch verschiedene Mikroorganismen bedingt, daß die verschiedenen Schritte gleichschnell ablaufen müssen, falls es nicht zu Störungen kommen soll. Das heißt, daß anaerobe Prozesse wesentlich empfindlicher gegenüber Störungseinflüssen sind als aerobe.

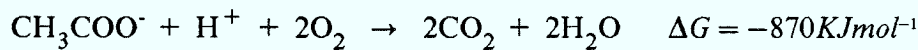
Die unterschiedlichen Produkte des anaeroben und des aeroben Abbaus verursachen auch verschiedene Möglichkeiten des Energiegewinns für die Mikroorganismen.

1 Chemischer Sauerstoffbedarf (siehe „Chemischer Sauerstoffbedarf“ auf Seite 17)

2 Biologischer Sauerstoffbedarf (siehe „Biologischer Sauerstoffbedarf“ auf Seite 18)

Zum Beispiel bei der Essigsäure (Wandrey und Aivasidis, 1983):

Aerob (entsprechend den Reaktionen des Citratcyklus und der Atmungskette):



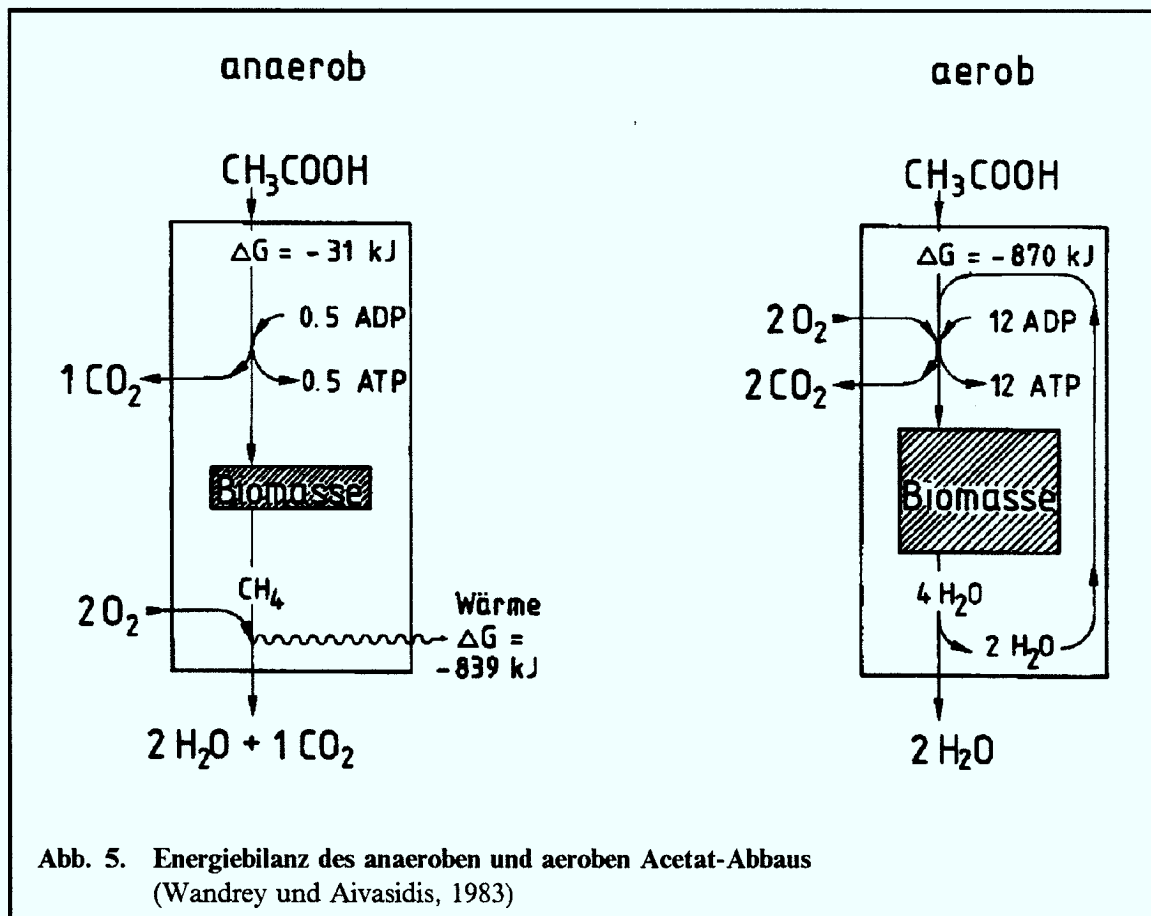
mit ΔG Standardreaktionsenthalpie

Anaerob



Aufgrund des großen Energieinhalts der Produkte wird anaerob nur knapp 4% der aerob erhaltenen Energie frei.

Das Verhältnis der in ATP (Adenosintriphosphat), dem „Akkumulator“ der Bakterien, abspeicherbaren Energie zwischen der aeroben und der anaeroben Reaktion ist ähnlich dem der freien Energie, hängt aber vom thermodynamischen Wirkungsgrad des einzelnen Organismus ab (Abb. 5).



Die Synthese neuer Zellsubstanz ist abhängig von der für die Zelle freigesetzten Energie.

So werden bei der kontinuierlichen aeroben Abwasserreinigung bis zu 50% des enthaltenen organischen Kohlenstoffes in die Zellmasse eingebaut, bei der anaeroben nur ca. 3% (Abb. 6).

Da sich die elementaren Zusammensetzungen aerober und anaerober Mikroorganismen nur unwesentlich unterscheiden, wird das starke Wachstum der aeroben Mikroorganismen von einem entsprechend hohen zusätzlichen Stickstoff- und Phosphorbedarf begleitet.

Aus den beschriebenen Eigenschaften der beiden Prozesse ergeben sich folgende Vorteile für die anaerobe Abwasserreinigung:

- wenig Überschussschlamm
- keine Belüftung notwendig (Energieeinsparung und einfachere Reaktoren)
- Energiegewinnung durch Nutzung des Biogases (Direkte Verbrennung, Stromerzeugung oder Einspeisung in das Erdgasnetz nach Methan-Anreicherung über Druckwechsel-Adsorptionsverfahren (Richter und Henning, 1984)).
- Schwermetallausfällung im Reaktor durch Überführung in unlösliche Sulfide (Deponierung)

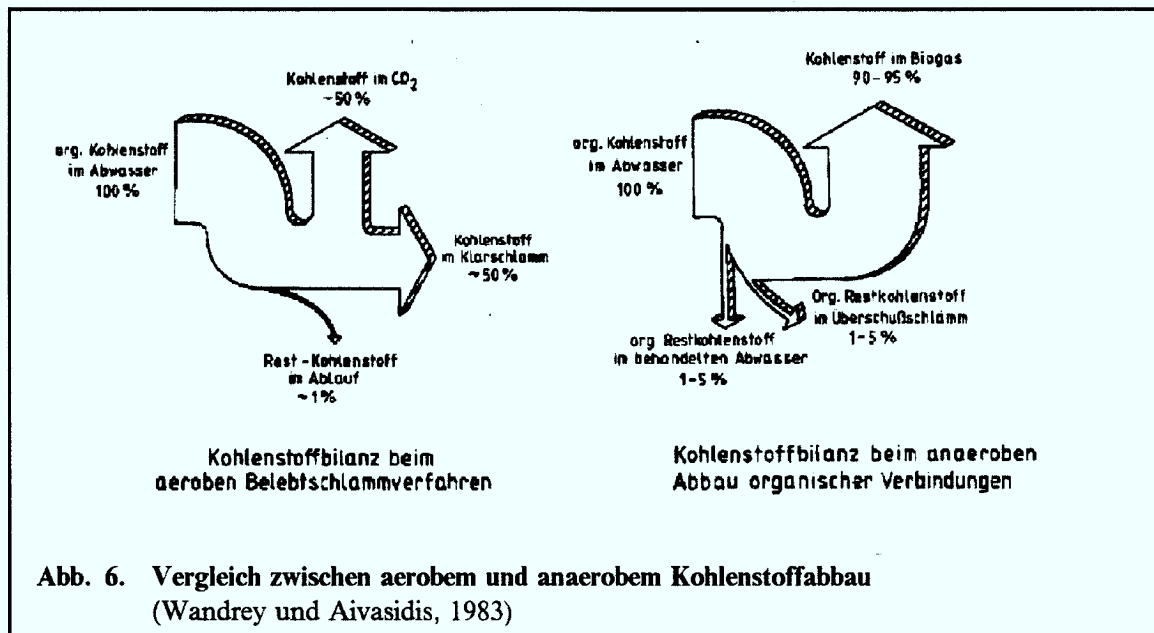
Von Nachteil sind

- langsames Wachstum (langwieriger Anfahrvorgang)
- und sequentieller Produktabbau (instabiles System)

3.3 Mikroorganismen und Stoffwechselwege bei der anaeroben Abwasserreinigung

Der anaerobe Stoffumsatz polymerer organischer Substrate zu Methan und Kohlendioxid ist ein komplexer Prozeß, in dem verschiedene Mikroorganismen-Populationen eine Rolle spielen, die durch ihre unterschiedlichen Substrat- und Produktspezifitäten miteinander verbunden sind („Freßkette“). Neun verschiedene Schritte können unterschieden werden (Harper and Pohland, 1987):

1. Organische Polymere werden durch extrazelluläre Enzyme von fakultativ oder obligat anaeroben Bakterien, z. B.:
Clostridium (Abbau von cellulosehaltigen Verbindungen und Stärke)
Bacillus (Abbau von Proteinen und Fetten)
zu den monomeren Bestandteilen (Aminosäuren, Fettsäuren und Zucker) hydrolysiert.
2. Umwandlung der organischen Monomere durch z. B.
Acetobacterium
Pseudomonas
zu Wasserstoff, Bikarbonat, kurzkettigen organischen Säuren, Alkoholen und Methylamin.
3. Oxidation der reduzierten organischen Stoffe zu Bikarbonat und Acetat durch obligat Wasserstoff produzierende Anaerobier, zum Beispiel:



Desulfovibrio
Desulfobacterium

4. Bildung von Acetat aus Kohlendioxid und Wasserstoff nach

$$2 \text{HCO}_3^- + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$$
 durch Homoacetat-Gärer, z. B.:
Acetogenium kivui
Acetobacterium wieringae
5. Oxidation der reduzierten organischen Stoffe zu Bikarbonat und Acetat durch:
 Sulfatreduzierer (*Desulfovibrio*),
 Nitratreduzierer (*Veillonella alcalescens*).
6. Oxidation von Acetat zu Bikarbonat durch Nitratreduzierer und Sulfatreduzierer.
7. Oxidation von Wasserstoff durch Sulfatreduzierer und Nitratreduzierer unter Reduktion von
 Nitrat zu Nitrit, Stickstoff oder Ammonium,
 Sulfat zu Schwefelwasserstoff.
8. Acetoclastische Spaltung von Acetat in Kohlendioxid und Methan nach

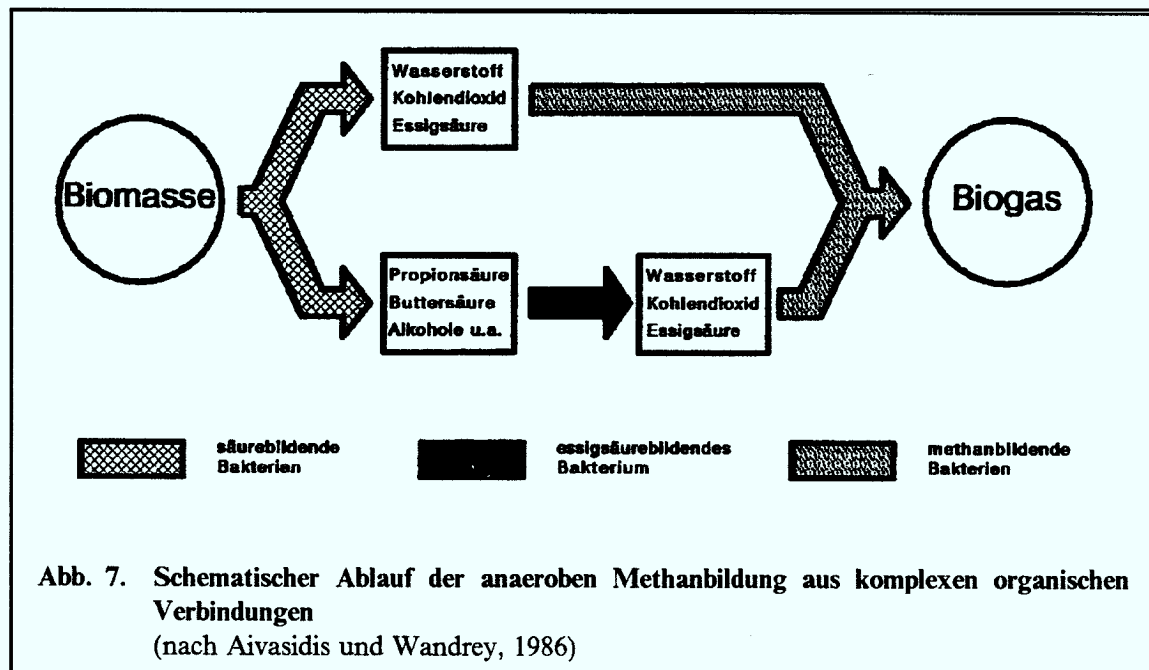
$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$$
 zum Beispiel durch
Methanosarcina
Methanothrix
9. Methanogenese aus Kohlendioxid und Wasserstoff durch Methanbakterien nach

$$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 zum Beispiel durch

Methanobacterium
Methanosarcina

Abb. 7 zeigt ein stark vereinfachtes Modell der „Freßkette“ von komplexen organischen Makromolekülen bis zum Biogas, bei dem nur noch zwischen drei Abbauschritten unterschieden wird:

- Säurebildung aus komplexen organischen Molekülen (s.o. 1.)
- Essigsäurebildung bei gleichzeitiger Entstehung von Wasserstoff und Kohlendioxid (s.o. 2.,4.)
- Methanbildung (s.o. 8.,9.)



Die ersten beiden dieser Schritte müssen im dynamischen Gleichgewicht mit der Methanogenese stehen, um mit maximaler Geschwindigkeit ablaufen zu können. Eine besondere Rolle spielt dabei die Wasserstoffkonzentration: Während sie einerseits möglichst groß sein muß, um die Methanbildung aus Wasserstoff und Kohlendioxid zu begünstigen, muß sie für den Abbau der Propionsäure, die aus vorgeschalteten Gliedern der „Freßkette“ gebildet wird, möglichst klein sein. Durch die Akkumulation von Propionsäure würde der Reaktor sauer. Ein enges „thermodynamisches Fenster“ bezüglich der Wasserstoffkonzentration muß also eingestellt werden, um die Methanbildung zu ermöglichen, den Propionsäureabbau aber nicht zu inhibieren (Abb. 8). Dieser „Engpaß“ läßt sich am besten durch den Einsatz einer bezüglich der Wasserstoffverwertung besonders aktiven Mikroorganismenpopulation beseitigen.

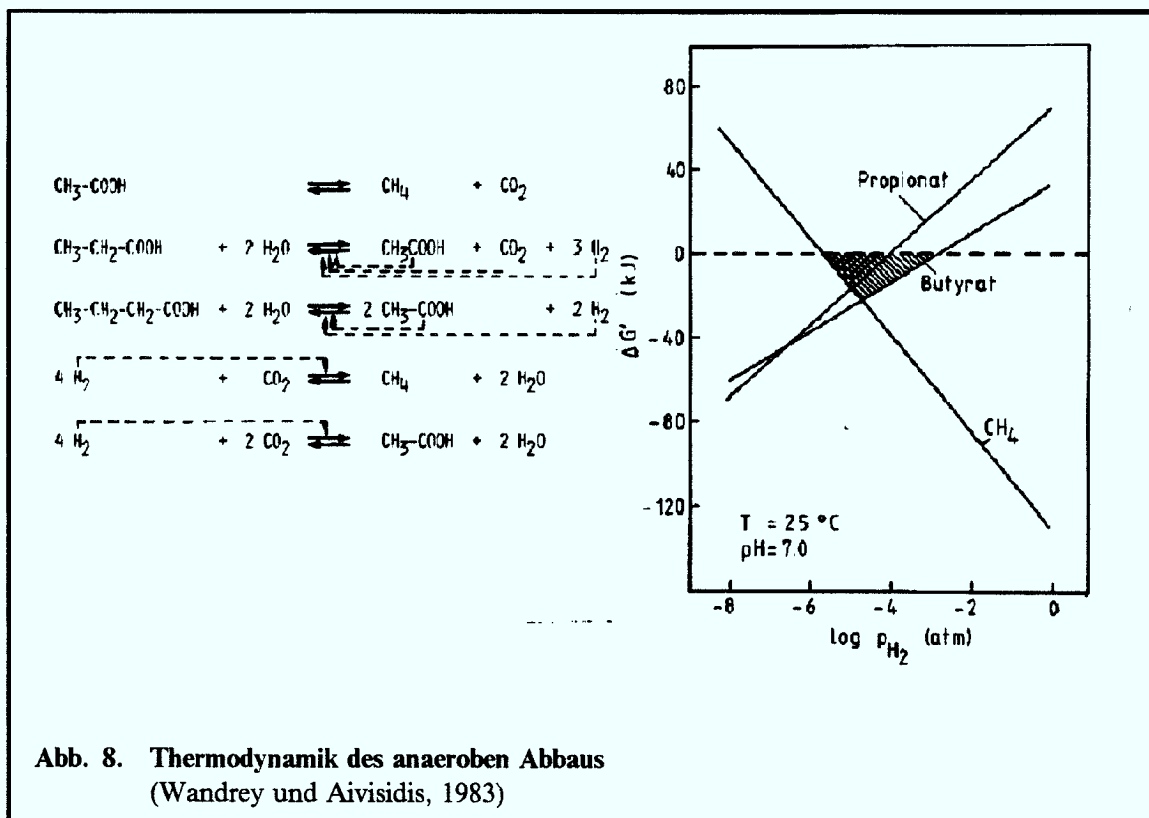


Abb. 8. Thermodynamik des anaeroben Abbaus
(Wandrey und Aivisidis, 1983)

Da die Methanbakterien für den letzten Schritt des anaeroben Abbaus von Wasserstoff verantwortlich sind, sind die dem Reich der Archaeobakterien angehörenden Mikroorganismen von entscheidender Bedeutung für den gesamten Prozeß.

Die Archaeobakterien bilden ein eigenständiges Reich, das sich von den üblichen sogenannten klassischen Bakterien (Eubakterien) phylogenetisch ebenso unterscheidet wie von den „höheren“ Mikroorganismen (Eukaryonten). Archaeobakterien leben unter extremen Bedingungen, wie sie auch in früheren Entwicklungszuständen der Erdoberfläche geherrscht haben. Sie werden überall dort gefunden, wo unter Sauerstoffausschluß organische Stoffe abgebaut werden: in Sümpfen, Sedimenten von Gewässern, im Verdauungstrakt von Tieren und anaeroben Abwasserreinigungsanlagen. Auch wurden Isolate aus geothermen Quellen und hydrothermalen Kratern beschrieben.

Die formenreichste Gruppe stellen die chemoautotrophen, strikt anaeroben Methanbakterien dar, die die Energie zur CO_2 -Assimilation aus der Reduktion von Kohlendioxid zu Methan beziehen:



mit $\Delta G^{\circ'}$ Standardreaktionsenthalpie unter physiologischen Bedingungen

Die Methanbildung kann man auch als Vorläufer der Atmung in einer primitiven reduzierenden Atmosphäre auffassen. Der Wasserstoff stammt nicht wie bei der Zellatmung aus der Dehydrierung eines Substrats, sondern aus der Atmosphäre. Ihm dient nicht freier, sondern im Kohlendioxid gebundener Sauerstoff als Akzeptor.

Die im Brüdenkondensat enthaltenen Stoffe Acetat, Furfural und Methanol werden im wesentlichen von folgenden Gattungen umgesetzt:

Methanosarcina barkeri (Brune et al., 1982)
Methanothrix soehngenii (Brune et al., 1982)
Desulfovibrio furfuralis sp. nov. (Folkerts et al., 1989)

Methanosarcinen besitzen die größte metabolische Vielseitigkeit der Methanbakterien (Zinder et al., 1984a; Zinder et al., 1984b). Die meisten Arten können Methan/Kohlendioxid, Methanol, Methylamin oder Acetat als methanogene Substrate verwerten. Die ca. 1-2 µm großen *Methanosarcinen* besitzen die Eigenschaft, sich zu Agglomeraten zusammenzulagern.

Methanothrix ist ein fadenbildendes Bakterium, es bildet auf der Oberfläche eines besiedelten Trägermaterials ein Netzwerk aus, so daß die anderen Mikroorganismen der Mischkultur festgehalten werden. Der Anteil methanogener Bakterien an der Gesamtpopulation eines Brüdenkondensat abbauenden Festbett-Umlaufreaktors beträgt etwa 50% (Ney, 1989).

Desulfovibrio ist die einzige bekannte Gattung, die anaerob auf einem Sauerstoffheterocyclus wie Furfural wachsen kann. Von allen untersuchten Arten zeigt *Desulfovibrio furfuralis* die höchste Furfural-Toleranz und die größte Wachstumsrate auf Furfural. Bei gleichzeitiger Reduktion von Sulfat zu Sulfid wandelt *Desulfovibrio furfuralis* Furfurylalkohol, Furfural und Furfuryl-(2)-carbonsäure zu Acetat um:



Sulfite und Nitrat können Sulfat als Elektronenakzeptor ersetzen.

Tab. 1 zeigt die beim anaeroben Substratabbau durch die Mikroorganismen erreichbaren Energiegewinne. Dabei stellt $\Delta G^{\circ'}$ die Standardreaktionsenthalpie unter physiologischen Bedingungen dar (Thauer, 1977). Dadurch erklären sich die Unterschiede zu den in Abb. 5 auf Seite 8 für Standardreaktionsbedingungen (25°C, 10⁵Pa) angegebenen Werten.

Reaktion	$\Delta G^{\circ'}$ [kJ/Reak.][kJ/mol CH ₄]	$\Delta G^{\circ'}$ [kJ/mol CH ₄]
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	-31	-31
$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-310	-103
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-112	-112
$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 + 1/2 \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{S} + \text{H}^+$	-220	-
$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-139	-139

Tab. 1. Thermodynamik des anaeroben Abbaus von Brüdenkondensat (Freyer, 1988)

Nimmt man an, daß zur Bildung von einem mol ATP etwa 37 kJ mol^{-1} freie Energie benötigt werden, so können pro mol gebildetem Methan mit den obigen Substraten, mit Ausnahme des Acetats, je nach thermodynamischem Wirkungsgrad 2 bis 3 mol ATP generiert werden.

Pro mol Acetat wird höchstens ein halbes mol ATP synthetisiert. Da ATP für den Anabolismus notwendig ist, erklärt dies das langsame Wachstum und die geringen Zellausbeuten der Mikroorganismen auf Acetat.

Für Methanol existieren verschiedene Stoffwechselwege, abhängig vom Wasserstoff-Partialdruck. Ist genug Wasserstoff vorhanden, wird Methanol direkt zu Methan reduziert. Bei der Abwesenheit von Wasserstoff werden die nötigen Reduktionsäquivalente durch Oxidation eines Teils des Methanols gewonnen.

Um hohe Bioreaktorleistungen zu erreichen und insbesondere das Aufwuchsverhalten zu beschleunigen, muß also die Biomassekonzentration im Reaktor gegenüber der eines Rührkessels erhöht werden. Hierzu bieten sich verschiedene Möglichkeiten an:

- Pelletisierung (Kriese, 1989)
- Filtration (Bastin, K., 1983a)
- Adsorption (Büchs, 1988)
- kovalente Bindung
- Kolonisierung (Aivasidis und Wandrey, 1985)

Durch die Immobilisierung wird eine hohe Biomassekonzentration im Reaktor und eine Entkopplung der Verweilzeiten von Substrat und Bakterien erreicht (Wandrey und Aivasidis, 1983). Dabei haben die auch im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Festbett-Umlaufreaktoren den Nachteil, daß die Biomasse mit der Zeit aus den Trägern hinaus in den freien Raum wachsen und es so zur Kanalbildung und schlechteren Substratversorgung der Mikroorganismen kommt. Daher muß dieser Reaktortyp im Abstand mehrerer Monate „regeneriert“ werden. Dabei wird die überschüssige Biomasse entweder durch eine kurzfristige Leistungserhöhung der Umlaufpumpe oder durch das Einblasen von Inertgas abgeschert und ausgewaschen. Als alternatives Reaktorkonzept vermeiden die von Keim (1989) entwickelten Wirbelschichtreaktoren diesen Nachteil. Dabei werden die Mikroorganismen auf Sinterglaskugeln (Durchmesser ca. 1.3mm) angesiedelt, die vollständig von Biomasse durchdrungen werden. Das Kugelbett wird durch einen entsprechend eingestellten Umlaufpumpenstrom und das entstehende Biogas fluidisiert. Mit einem Reaktor dieses Typs (Gesamtvolumen 39.5 L) wurden mit Zellstoffabrik-Abwasser (CSB zwischen 33 und 45 kg m^{-3}) Abbauraten von $180 \text{ kg}_{\text{CSB}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (!) (bei einem Umsatz von 76%) bei einer Verweilzeit von 3.5h erzielt (Keim et al., 1988). Dabei werden bis zu $160 \text{ L L}_R^{-1} \text{ d}^{-1}$ Biogas produziert. Ein anschauliches Beispiel soll den Energiegehalt dieser Biogasmenge verdeutlichen:

Ein VW Golf Diesel müßte unter Vernachlässigung des zusätzlichen Roll- und Luftwiderstandes einen Reaktor dieses Typs mit einem aktiven Volumen von 1000 L hinter sich herziehen, um mit einer Geschwindigkeit von 100 km/h fahren zu können. Allerdings bräuchte er dazu ca. 250 L Abwasser auf 100 km.

4.0 Meßtechnik in der anaeroben Abwasserreinigung

Bei physikalischen Meßgrößen wie Temperatur und Druck kann auf die in der Biotechnologie üblichen Sensoren zurückgegriffen werden. Deshalb soll auf diese nicht näher eingegangen werden. Bei einer Vielzahl von Meßgrößen sind die spezifischen Randbedingungen der anaeroben Abwasserreinigung zu berücksichtigen. Als wichtigste sind hier der insterile Betrieb sowie die aggressive Umgebung zu nennen.

In den folgenden Abschnitten soll ein kurzer Überblick über die verschiedenen Meßmethoden gegeben werden und insbesondere ihre Eignung für einen on-line Einsatz zur Prozeßregelung untersucht werden.

4.1 Biologische Phase

4.1.1 Biomassekonzentration

Dieser für die Reaktorleistung wichtigste Parameter ist zugleich der am schwierigsten zu bestimmende. Zur Bestimmung der Biomasse werden die in einer Flüssigkeitsprobe enthaltenen „Feststoffe“ abzentrifugiert oder -gefiltert. Die nach dem Trocknen übrigbleibenden Feststoffe enthalten unter anderem die Biomasse. Nach Wägung kann die Biomasse durch Zugabe von Säure oder Lauge selektiv aufgelöst werden. Dabei muß zuvor untersucht werden, ob sich nicht auch andere Komponenten bei dieser Behandlung lösen. Nach Wägen des Restniederschlages kann die Differenz der beiden Messungen als Biomasse angenommen werden. Leider sind diese Methoden zur Messung der Biomasse durch die Zahl der Zwischenschritte und die mehrfache Messung mit starken Fehlern behaftet, so daß die Frage bleibt, ob das Ergebnis die Mühe rechtfertigt, sagt doch die Biomassekonzentration selbst noch nichts über deren Aktivität aus.

Zur indirekten Messung der Biomasse bieten sich z.B. Messungen des Gesamtstickstoffs oder des gesamten organischen Kohlenstoffs der abfiltrierten Feststoffe an.

4.1.2 Andere Meßverfahren

Aktivitätsmessung über Fluoreszenzmessung: Die fluoreszierende Eigenschaft des in allen methanogenen Bakterien enthaltenen Coenzyms F_{420} kann zu Messungen des Aktivitätszustands herangezogen werden (Schneckenburger et al., 1984). Innerhalb technischer Medien kommt diese Messung aufgrund der vorhandenen Eigentrübung kaum in Frage.

Identifikation methanogener Bakterien durch Antikörper: (Macario and Conway de Macario, 1985)

4.2 Flüssige Phase

4.2.1 pH-Wert

Neben der Temperatur stellt der pH-Wert die wichtigste Meßgröße in der anaeroben Abwasserreinigung dar. Dies nicht nur aufgrund der spezifischen Vorlieben der einzelnen Mikroorganismen, sondern auch aufgrund seiner Funktion als indirekte Meßgröße zur Messung von Säureproduktion oder -abbau.

Er stellt die zentrale Größe verschiedener Regelkonzepte dar, wie der pH-auxostatischen und der pH-chemostatischen Regelung, auf die später noch eingegangen wird. Daher sollte die Messung nach Möglichkeit sogar redundant ausgelegt werden. Entsprechende Meßverstärker, die den Anschluß zweier Elektroden ermöglichen, zwar weiterhin nur nach einer regeln, aber die Meßdifferenz der beiden Elektroden anzeigen, sind jetzt im Handel erhältlich. Dabei handelt es sich um Meßverstärker, die über Softwareprogramme eine sehr flexible Verarbeitung der Meßdaten ermöglichen. Die jeweils aktualisierte Version dieser Elektronikbausteine kann problemlos ausgewechselt werden. Alternativ dazu sollte der pH-Wert mindestens täglich durch Probennahme und externe Messung überprüft werden. Dabei ist darauf zu achten, daß ein gewisser Vorlauf verworfen wird, bevor die eigentliche Probe genommen wird. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß der im Labor gemessene pH-Wert aufgrund des ausgasenden Kohlendioxids bis zu einer pH-Einheit über dem pH-Wert im Reaktor liegen kann.

Unter der aggressiven Umgebung in der anaeroben Abwasserreinigung, hierfür sind insbesondere die verschiedenen Schwefelverbindungen verantwortlich, haben die pH-Elektroden besonders stark zu leiden. Hier haben sich die neuerdings erhältlichen (nicht sterilisierbaren) Gelelektroden als wartungsarm und langzeitstabil mit Standzeiten von mehreren Monaten herausgestellt (Monzambe et al., 1988).

4.2.2 Redoxpotential

Während man mit der pH-Elektrode die Protonenaktivität in der Flüssigkeit messen kann, stellt das Redoxpotential ein Maß für die „Elektronenaktivität“ dar (Bühler, 1985) und kann somit zur Feinmessung des Sauerstoffpartialdrucks gerade in anaeroben Systemen herangezogen werden. Die Meßergebnisse als solche ohne Vergleichswerte sind im Gegensatz zur Temperatur oder zum pH-Wert nicht besonders aussagekräftig und erst recht nicht in physikalischen Modellen zu verwenden. Allgemein gilt, daß ein stark negativer Wert des Redoxpotentials (-300 bis -400mV) von einem guten anaeroben Milieu zeugt. Allerdings kann versucht werden, über eine langfristige Beobachtung des Redoxpotentials eine Korrelation mit anderen Meßgrößen zu erarbeiten oder das Signal als Summenparameter zu qualitativen Aussagen über den aktuellen Prozeßzustand heranzuziehen.

4.2.3 Konzentrationen flüchtiger Substanzen

Das wichtigste Meßinstrument zur Bestimmung der Konzentrationen flüchtiger Komponenten stellt der Gaschromatograph dar. Er ermöglicht die Bestimmung der wich-

tigsten Komponenten wie Methanol, Essigsäure, Buttersäure usw. innerhalb der relativ kurzen Zeit von zehn Minuten. Diese kurze Zeitspanne macht das Gerät auch für einen quasi-on-line Einsatz interessant. Allerdings treten im Langzeiteinsatz Probleme bei der Probenvorbereitung auf. Zudem sind Gaschromatographen recht teuer, was einer Verwendung gerade in der Abwasserreinigung an einem einzelnen Prozeß entgegensteht.

4.2.4 Kohlenstoffbestimmung

Bei der quantitativen Bestimmung von Kohlenstoffverbindungen in wäßriger Lösung sind drei Arten des Vorkommens zu unterscheiden, für die jeweils mehrere Analysemethoden existieren (Ehrenberger, 1979):

Total Inorganic Carbon (TIC)

Der anorganische Kohlenstoff umfaßt den als Karbonat, Bikarbonat und Kohlendioxid gelösten Kohlenstoff.

Dissolved Organic Carbon (DOC)

Nach Entfernen des TIC kann der gelöste organische Kohlenstoff ermittelt werden, indem man die gelösten Kohlenstoffverbindungen oxidiert und das entstehende Kohlendioxid bestimmt. Der in Partikeln (z.B. Mikroorganismen) enthaltene Kohlenstoff wird dabei nicht erfaßt.

Total Organic Carbon (TOC)

Nach Oxidation bei sehr hoher Temperatur in einem Katalysatorofen kann auch der in Partikeln enthaltene Kohlenstoff bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Kohlendioxid eignen sich titrimetrische Messungen oder eine Analyse durch Infrarotabsorption. Die Gesamtanalyse bedarf eines gewissen apparativen Aufwandes, ist aber quasi on-line durchführbar.

4.2.5 Organische Belastung

Große Bedeutung kommt der Messung von Summenparametern für die organische Belastung des Abwassers zu. Dabei gibt der Sauerstoffbedarf die Menge an Sauerstoff an, die notwendig ist, um Inhaltsstoffe des Abwassers vollständig aufzuoxidierten. Während Gaschromatographen wichtigen Aufschluß über die Konzentration von Schlüsselkomponenten geben, eignet sich die Messung des Sauerstoffbedarfs als summarisches Maß zur Bestimmung der Abwasserverschmutzung bzw. der Güte des Reinigungsverfahrens.

4.2.5.1 Chemischer Sauerstoffbedarf

Der chemische Sauerstoffbedarf ist diejenige Menge an Sauerstoff (in der Regel angegeben in $g L^{-1}$), die zur vollständigen Oxidation aller im Abwasser enthaltenen organischen Stoffe zu Kohlendioxid und Wasser nötig ist. Er ist der wichtigste Parameter des Abwasserabgabengesetzes. Seine Bestimmungsmethode ist verbindlich in DIN 38 409 beschrieben (Olivier und Schendel, 1983). Die Analysenzeit kann bis auf zwei Stunden

gesenkt werden, so daß diese Analysenmethode schon für eine quasikontinuierliche Prozeßregelung in Betracht kommt (Renard et al., 1988).

Die Oxidation wird in einer definierten schwefelsauren Kaliumdichromatlösung ($K_2Cr_2O_7$) durchgeführt. Kaliumdichromat wird dabei von den organischen Inhaltsstoffen des Abwassers zu Cr^{3+} reduziert. Die überschüssige Kaliumdichromatmenge ist umgekehrt proportional zum CSB und kann photometrisch bestimmt werden.

Seit kurzer Zeit sind auch on-line Meßgeräte auf dem Markt, die die CSB-Bestimmung innerhalb von 3-5 Minuten erlauben. Zur Oxidation wird in diesen Geräten Wasserstoffperoxid oder Ozon eingesetzt.

4.2.5.2 Biologischer Sauerstoffbedarf

Mit Hilfe des chemischen Sauerstoffbedarfs kann keine Aussage über die biologische Abbaubarkeit der Abwasserbelastung getroffen werden. Dies kann per definitionem nur durch biologische Verfahren, also mit Hilfe von Mikroorganismen geschehen. Dabei kann der biologische Sauerstoffbedarf den chemischen nicht übersteigen, und das Verhältnis der beiden gibt ein Maß für die biologische Abbaubarkeit der Kohlenstoffbelastung des Abwassers an. Der biologische Sauerstoffbedarf ist der meistverbreitete Parameter zur Quantifizierung einer Gewässerbelastung und mußte als solcher normiert werden. Dazu wurde die Definition des BSB_5 eingeführt als der Sauerstoffbedarf einer *Pseudomonas*-Kultur innerhalb von fünf Tagen. Zwangsläufig resultiert aus der Begrenzung des Zeitraumes eine Mischinformation aus Abwasserbelastung und Inhibierung des biologischen Systems, so daß zur Entkopplung ein Toxizitätstest durchgeführt werden muß. Durch unterschiedliche Verdünnungsstufen des Abwassers kann versucht werden, die Inhibierungseffekte herauszurechnen.

Aufgrund des langen Meßzeitraumes eignet sich dieses Analysenverfahren natürlich nicht für eine on-line Prozeßregelung, sondern nur für Abbaubarkeitsbestimmungen. Andererseits können auf der Basis dieser Definition andere Meßverfahren angeboten und kalibriert werden. Die Korrelation der BSB_5 -Meßgröße mit anderen Meßgrößen wie TOC gestaltet sich recht schwierig und hängt insbesondere vom verwendeten Substrat ab (Offhaus). Für den on-line Einsatz eignet sich ein Kurzzeit-Toximeter mit einer Analysendauer von fünfzehn Minuten. Dabei wird der Sauerstoffverbrauch einer Mikroorganismenpopulation in einem Testreaktor durch die Regelung des Zulaufverhältnisses je einer Abwasser- und Verdünnungswasserpumpe konstant gehalten. Das Zulaufverhältnis ist dann das Maß für die Abwasserbelastung (Köhne et al. 1986). BSB -Sonden benutzen immobilisierte Mikroorganismen als Rezeptoren und eine Sauerstoffelektrode als Transducer (Schügerl et al., 1987).

Die Übertragung der solcherart mit aeroben Mikroorganismen gewonnenen Daten auf anaerobe Populationen ist angesichts des völlig anderen Milieus und des anderen Substratspektrums problematisch.

4.2.5.3 Abbaubarkeitstest

Aussagekräftigere Grundlagen für die Prozeßentwicklung anaerober Abwasserreinigungsanlagen gewinnt man durch anaerobe Abbaubarkeitstests mit der Mikroorganismenpopulation, die auch im technischen Prozeß eingesetzt werden soll. Dabei wird die Gasproduktion direkt oder indirekt über den Innendruck in einem geschlossenen Behälter gemessen (Shelton and Tiedje, 1984; Dolfing and Bloemen, 1985; Concannon et al., 1988; Schott, 1988). Der Methananteil im Gas kann nach Probenahme gemessen werden. Endhöhe des Drucks und die Art des Kurvenverlaufs geben dann Aufschluß über Gesamtbelastung und Toxizität des Abwassers.

4.3 Gasphase

Neben dem pH-Wert kann die Gasmessung als einfachste und wichtigste Messung betrachtet werden. Dazu gehören die Gasmengen- und die Gasstrommessung und die Messung der Zusammensetzung. Diese muß aufgrund der höheren Löslichkeit des Kohlendioxids mitherrangezogen werden, wenn ein mathematisches Modell aufgestellt werden soll.

4.3.1 Menge und Volumenstrom

Zur Gasmengenmessung in den größeren Meßbereichen ($>20\text{Lh}^{-1}$) werden auf dem Markt einige Geräte nach den verschiedensten Meßverfahren angeboten. Deshalb soll hier nur auf einige Prinzipien hingewiesen werden, die den unteren Meßbereich abdecken.

Vielfach eingesetzt werden nasse Gasuhren (Trommelgaszähler), die sich durch eine hohe Genauigkeit von etwa $\pm 5\%$ bis $\pm 1\%$ in einem weiten Bereich von 1:20 (Strohrmann, 1980) und Unempfindlichkeit gegen Schwankungen der Gaszusammensetzung und der Korrosivität von Gasinhaltsstoffen auszeichnen. Sie messen allerdings nicht den Gasstrom sondern die Gasmenge.

Diese Geräte sind auch mit einer Schlitzscheibe lieferbar, so daß auf photoelektrische Weise Pulse gezählt werden können. Zur Berechnung eines Volumenstroms müssen diese Pulssignale dann noch gefiltert und mathematisch differenziert werden. Erdman and Delwiche (1985) geben eine Anleitung zum Selbstbau einer solchen Schlitzscheibe mit Auswerteelektronik.

Bei einer von Beaubien et al. (1988) entwickelten Methode wird ein Glaskolben bis zu einem bestimmten Druck mit Biogas gefüllt, das dann abgelassen wird. Über die Anzahl der Pulse sowie das Totvolumen des Kolbens und den Gasraum im Fermenter kann automatisch der Gasvolumenstrom in einem Bereich von $1 - 100\text{mL min}^{-1}$ bestimmt werden. Eine andere Möglichkeit, bei der direkt die Methanmenge gemessen wird, stellt die Verwendung einer „Mariotte-Flasche“ dar. Dabei wird das Biogas in eine mit Lauge gefüllte Flasche geleitet und gesammelt. Das Kohlendioxid löst sich in der flüssigen Phase, während das Methangas sich im Kopfraum der Flasche sammelt und über einen unten angebrachten Ablauf Flüssigkeit in einen Meßzylinder drückt (Batt et al., 1986).

Mit Hilfe eines Grenzwertgebers kann ein unterer Füllstand der Flasche abgefragt werden. Entlüftet man nun die Flasche automatisch, kann die verdrängte Flüssigkeit nach dem Prinzip der kommunizierenden Gefäße zurückfließen. Die Takte können gezählt werden und dienen als Maß für die Gasmenge (Moletta and Albagnac, 1982).

4.3.2 Massenstrom

Im Bereich kleiner Gasflüsse ($<20\text{Lh}^{-1}$) ist das Meßprinzip des thermischen Massendurchflußmessers eine der (wenigen) Möglichkeiten, on-line ein direktes Signal für den Gasfluß zu erhalten. Das Gas durchströmt dabei eine Kapillare, die mit zwei Widerstandsthermometern und einer Heizspule ausgestattet ist. Die Heizspule befindet sich in der Mitte zwischen den beiden Meßfühlern. Beim Fluß durch die Kapillare erwärmt sich das Gas an der Heizspule. Die entstehende Temperaturdifferenz zwischen den beiden Meßfühlern ist proportional zum Gasfluß und bewirkt eine Widerstandsänderung der Meßfühler. Der zum Abgleich über eine Brückenschaltung erforderliche Strom wird als Meßsignal verwendet.

Da die Temperaturdifferenz abhängig von der Wärmekapazität des jeweiligen Gases ist, muß der Sensor auf das zu messende Gas oder Gasgemisch geeicht werden. Die Geräte werden daher von Werksseite auf ein bestimmtes Gasgemisch (in der Regel 50% CO_2 , 50% CH_4) eingestellt. Zu beachten ist außerdem, daß das Gas vor Eintritt in den Sensor getrocknet wird, um Meßverfälschungen und Korrosion zu vermeiden. Leider werden die Sensoren trotzdem durch die im Biogas enthaltenen schwefelorganischen Verbindungen mit der Zeit in Mitleidenschaft gezogen, so daß auch diese Lösung letztlich nicht befriedigen kann.

4.3.3 Zusammensetzung

Methan und Kohlendioxid

Die Messung der Biogaszusammensetzung erfolgt über die Infrarotabsorption der Gasbestandteile Methan und Kohlendioxid. Die Wellenlängen der Absorptionsbanden charakterisieren die Gasart, während die Stärke der Absorption ein Maß für die Konzentrationen der Meßkomponenten ist. Dabei durchströmt das Gas für jede zu messende Gaskomponente eine Meßküvette. Die Meßküvetten werden nacheinander mit Licht der Wellenlänge durchstrahlt, in der die zu messende Komponente ihr Absorptionsmaximum und keine Absorption besitzt. Am Detektor erhält man damit zeitlich aufeinanderfolgend ein konzentrationsunabhängiges und ein konzentrationsabhängiges Signal. Die Differenz ist ein stabiles Maß für die Konzentration.

Besonders wichtig für die Erstellung mathematischer Modelle ist die Methankonzentration im Gas, da sich das Kohlendioxid stark im Wasser löst und besonders bei instationären Vorgängen zu einem verzögerten Übergang ins Biogas führt.

Wasserstoff

Neben dem Methan ist der Wasserstoff die wichtigste Gaskomponente. Zur Messung werden für die Medizintechnik entwickelte Meßgeräte eingesetzt. Die Wasserstoffkonzentration kann zur Prozeßregelung herangezogen werden, da sie, wie in

Abb. 8 dargestellt, Informationen über das Zusammenspiel der einzelnen Mikroorganismenarten liefert (Archer et al., 1986).

4.4 Bewertung der einzelnen Meßgrößen

		Aussage		on-line Einsatz			Kosten	
		in Bilanzen verwertbar	biologische Aktivität	möglich	quasi on-line mit Totzeit	Kontrollparameter	Investitionshöhe in Tausend DM	Personalaufwand
Gas	Menge	ja	nein	-	ja	ja	1.5	gering
	Massenstrom	ja	nein	ja	-	ja	3	gering
	Zusammensetzung	ja	bed.	ja	-	ja	10	gering
Flüssigkeit	pH-Wert	bed.	ja	ja	-	ja	2	gering
	Redoxpotential	nein	ja	ja	-	nein	2	nein
	Konzentration	ja	nein	-	ja	ja	60	mittel
	Kohlenstoff	ja	nein	-	ja	ja	100	mittel
	CSB	ja	nein	-	ja	ja	100	mittel
	BSB	nein	bed.	-	ja	ja	60	mittel
	Vorkoster	nein	ja	-	ja	ja	100	mittel
Biomasse	Masse	ja	nein	nein	nein	ja	-	mittel
	Fluoreszenz	nein	ja	-	ja	ja	20	niedrig
	Identifikation durch Antikörper	nein	nein	nein	nein	nein	-	hoch

Tab. 2. Schema zur Bewertung der Meßgrößen in der anaeroben Abwasserreinigung

Am Institut werden standardmäßig die Meßgrößen pH-Wert, Temperatur, Gasstrom und -zusammensetzung erfaßt. Dabei steht die Frage des Personalaufwandes im Vordergrund. Darüber hinaus wurden Versuche mit einem on-line Gaschromatographen und einem on-line CSB-Gerät durchgeführt (Keim, 1989). Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls nur die einfachen on-line Messungen vorgenommen, um die Mög-

lichkeiten der Informationsgewinnung mit Hilfe des Prozeßrechners mit dem vorhandenen Stand der Technik vergleichen zu können.

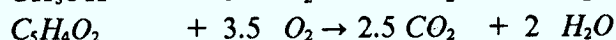
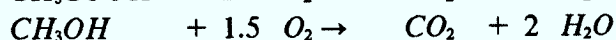
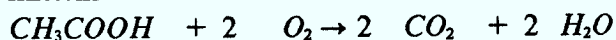
5.0 Analyse des Zellstoffabwassers

Die gaschromatographischen Analysen erfolgten mit einem Gerät der Firma Chrompack, Modell Nr. 438a und 439, mit einem Autosampler Modell Nr. 910 unter folgenden Bedingungen:

Detektor	260°C , Flammenionisationsdetektor
Injektor-Temperatur	220°C
Temperatur-Programm	70 – 200°C mit 10°C min ⁻¹
Einspritzvolumen	6µL
Säule	Kapillarsäule FFAP (Free Fatty Acid Phase) 0.25µm , Länge: 50m, Innendurchmesser: 0.32 mm, Hersteller: Macherey-Nagel, Düren
Trärgas	Stickstoff
Split	25 ml
Interner Standard	10 mmolare salzsaure Butanollösung
Retentionszeiten	Methanol: ~1.2 min i-Butanol: ~2.6 min Essigsäure: ~6.4 min Furfural: ~6.6 min Propionäure: ~7.6 min i-Buttersäure: ~7.9 min n-Buttersäure: ~8.7 min i-Valeriansäure: ~9.2 min n-Valeriansäure: ~10.1 min

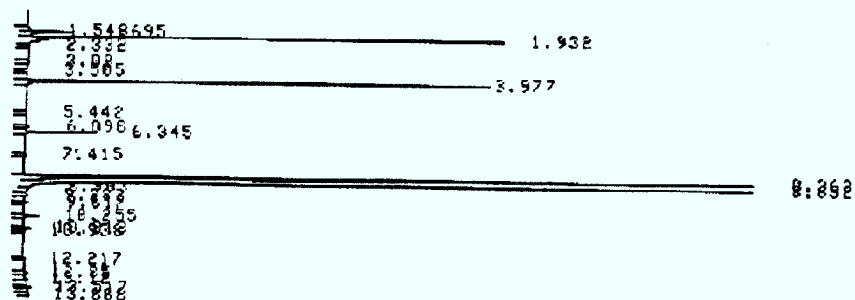
Der CSB wurde mit dem Küvetten-Test LCK 114 der Firma Lange bestimmt.

Hauptbestandteil der organischen Belastung des in der Zellstoffindustrie anfallenden Brüdenkondensats ist Essigsäure. Zusätzlich sind geringere Mengen Methanol und Furfural enthalten. Der aufgrund der gaschromatographisch ermittelten Einzelkonzentrationen zu erwartende CSB-Wert läßt sich nach folgenden Reaktionsgleichungen ermitteln:



Damit ergaben sich für das im folgenden verwendete Brüdenkondensat die CSB-Werte:

$$\text{CSB}_{\text{exp}} = 40.8 \text{ kgm}^{-3} \quad \text{CSB}_{\text{ber}} = 34.7 \text{ kgm}^{-3}$$



CHROMATOPAC C-R3A
 SAMPLE NO 6
 REPORT NO 14446
 IS HT 10

FILE 6
 METHOD 2063
 SAMPLE WT 100

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1.695	5203	V			
		2110hi				
2	1.932	47500	SV	15	36.3497	METHANOL
		20430hi				
3	3.977	55280		1		BUTANOL (IS)
		20406hi				
4	6.345	10298				
		3249hi				
5	8.362	658632		2	460.116	ESSIGSÄURE
		215412hi				
6	8.652	171102	SV	9	31.8022	FURFURAL
		60973hi				
7	10.255	2241				
		763hi				
TOTAL		950255			528.2678	

Abb. 9. Gaschromatographische Analyse von Brüdenkondensat

Damit lassen sich 85% der CSB-Belastung einfach chemisch identifizieren. Der Rest besteht überwiegend aus schwer abbaubaren Ligninsulfonsäuren.

	Konz. [mmolL ⁻¹]	CSB [gL ⁻¹]
Essigsäure	460.0	29.4
Methanol	36.0	1.7
Furfural	32.0	3.6

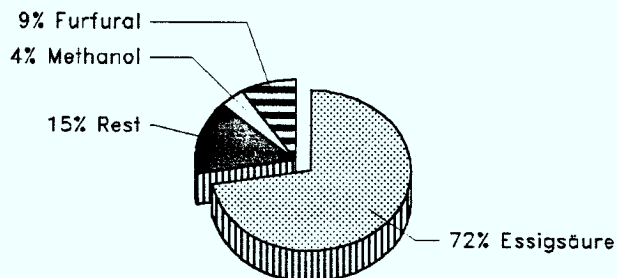


Abb. 10. Anteil der Essigsäure an der CSB-Belastung

Als Destillat ist Brüdenkondensat fast völlig frei von Spurenelementen. Damit die Mikroorganismen ihre volle Aktivität entwickeln können, müssen Spurenelemente

supplementiert werden. Dabei geht man davon aus, daß alle Konzentrationen im Abwasser entsprechend der Zusammensetzung der Biomasse vorhanden sein müssen. Alle Konzentrationen werden in der Regel auf die Kohlenstoffkonzentration als Referenzgröße bezogen. Ausgehend von der durchschnittlichen Summenformel für die elementare Zusammensetzung von Mikroorganismen $CH_{1.79}O_{0.50}N_{0.20}$ (Roels, 1983) sollte die Stickstoffkonzentration also etwa 20% der Kohlenstoffkonzentration ausmachen.

Für das vorliegende Abwasser ergibt sich aufgrund der Konzentrationen von Essigsäure, Methanol und Furfural ein Kohlenstoffgehalt von mindestens $2 \times 0.46 \text{ molL}^{-1} + 0.036 \text{ molL}^{-1} + 5 \times 0.032 \text{ molL}^{-1} = 1.12 \text{ molL}^{-1}$. Werden 5% dieses Kohlenstoffs in Biomasse inkorporiert, ergibt sich eine notwendige Stickstoffkonzentration von $1.12 \times 0.2 \times 0.05 \text{ molL}^{-1} = 0.0112 \text{ molL}^{-1}$. Unter Einbeziehung der Molmasse von Stickstoff (14 g mol^{-1}) ergibt sich ein Stickstoffbedarf von 156 gL^{-1} . Die Konzentrationen der anderen Elemente wurden in früheren Arbeiten durch Versuche ermittelt. Die Konzentrationen einiger Elemente ergeben sich aus ihrem Anteil in einem komplexen Düngemittel, dessen Gesamtkonzentration ebenfalls in Versuchen optimiert wurde.

Der pH-Wert des Abwassers betrug 1.9 und wurde zum Erreichen optimaler Abbauraten auf 4 angehoben (siehe auch „Erweitertes Modell mit pH-Berechnung“ auf Seite 60).

in mgL^{-1}	Brüdenkondensat	supplementiertes Brüdenkondensat
N	< 2 ^a	141
P	≤ 1 ^a	17.5
S	540	542
Se	< 1 ^a	0.1 ^b
Mo	< 0.05 ^a	0.40
Zn	0.05 ^a	0.1
Cu	0.05 ^a	0.05
Ni	< 0.1 ^a	0.21
Co	< 0.05 ^a	0.2
Fe	0.3	1.3
Mg	1.3	1.3
Ca	51	51
Na	< 2 ^a	34
K	< 10 ^a	0.06 ^b
B	n.b	0.0003 ^b

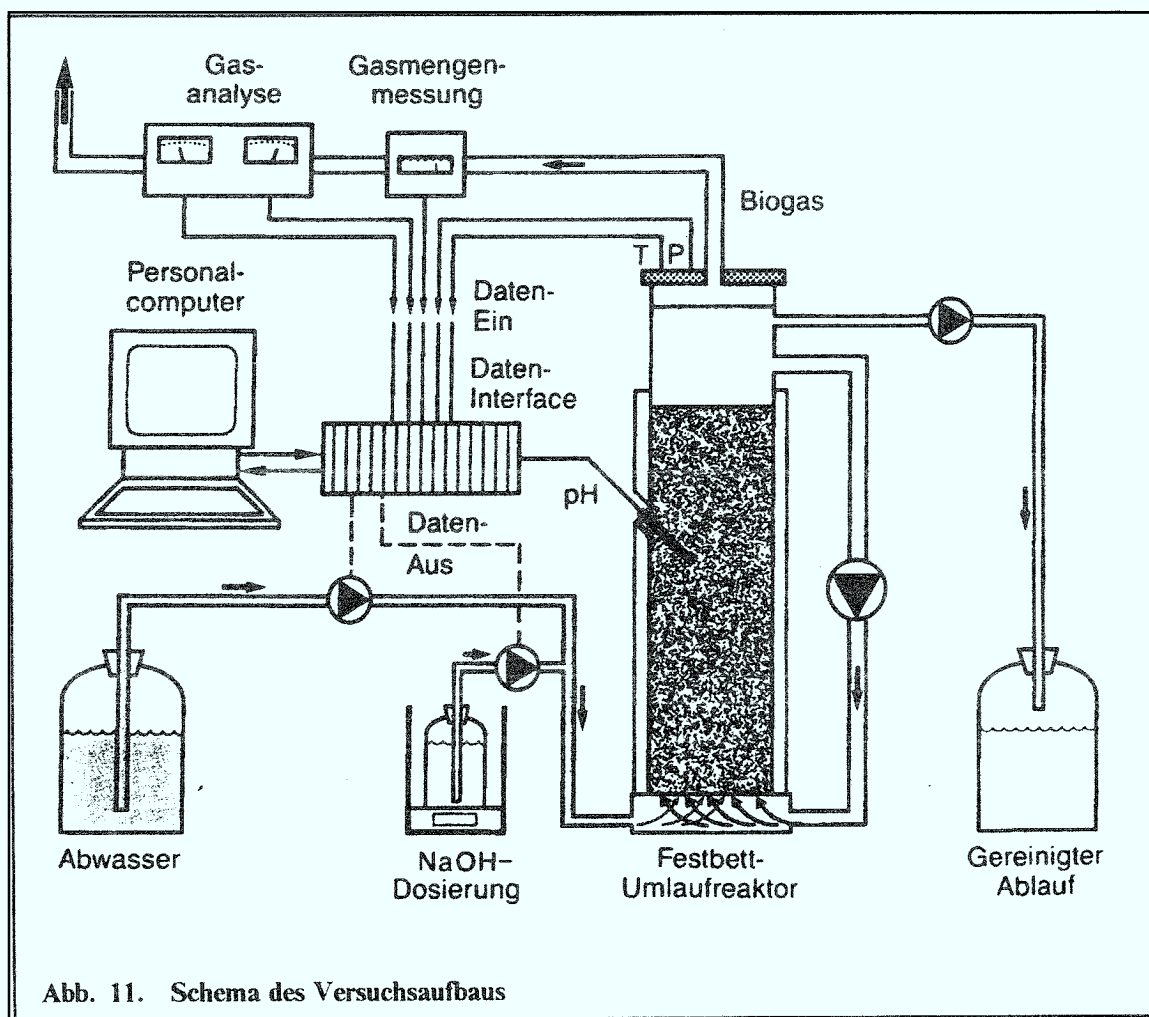
Tab. 3. Elementaranalyse des verwendeten Brüdenkondensats: a unterhalb der Meßgrenze, b entsprechend der Einwaage, n. b. nicht bestimmt.

6.0 Apparativer Versuchsaufbau

Abb. 11 zeigt das Schema der verwendeten Versuchsaufbauten, bestehend aus

- dem Bioreaktor
- der Meßperipherie
- dem Daten-Interface zur Verbindung des Rechners mit dem Prozeß
- dem Prozeßrechner

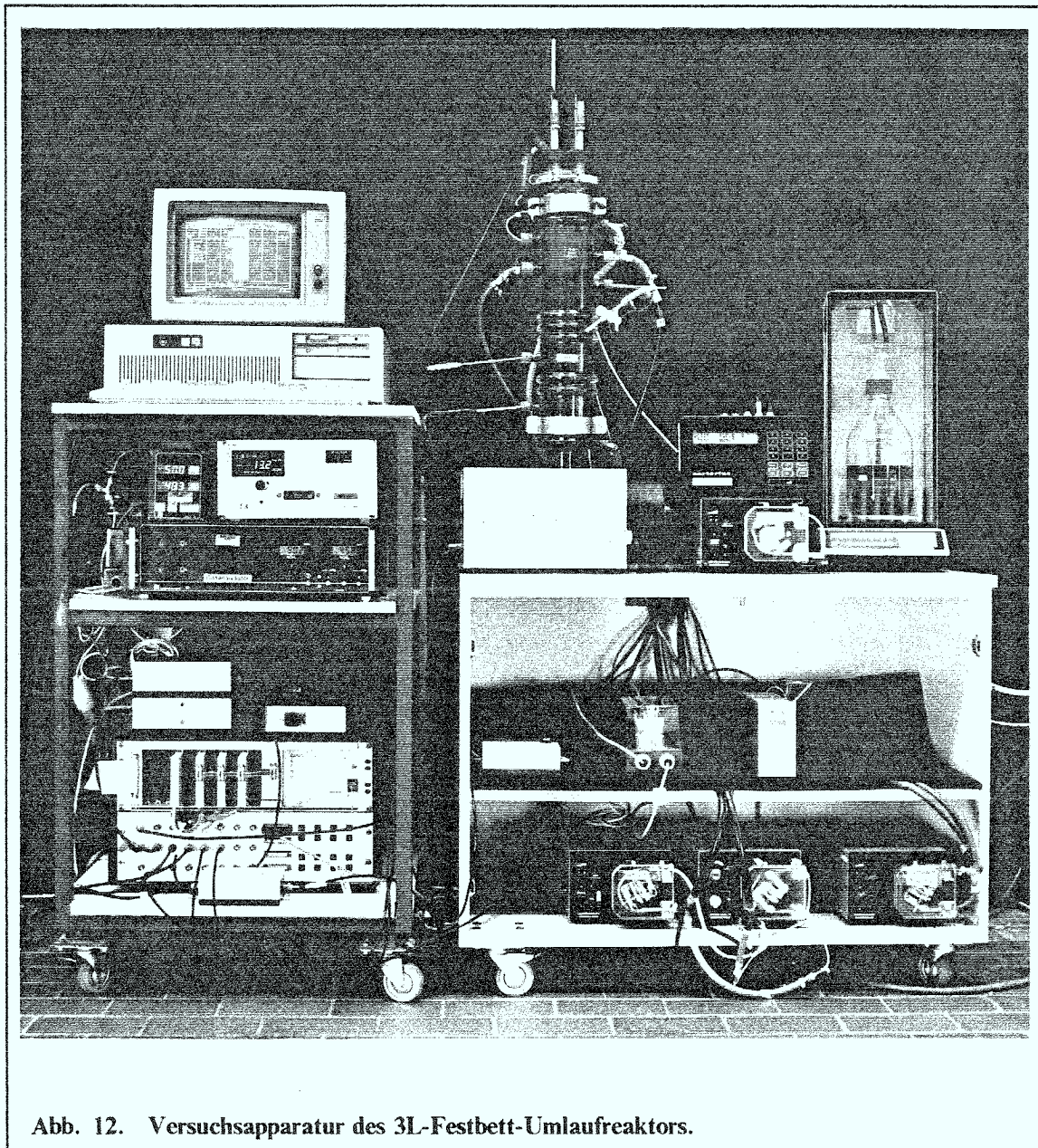
Die verwendeten Geräte werden im folgenden beschrieben. Eine kurze Geräteliste befindet sich im Anhang.



6.1 Bioreaktoren

6.1.1 Apparate

Die Versuchsanlagen bestanden aus einem kontinuierlich betriebenen 3L-Festbett-Umlaufreaktor (Rührkesselverhalten bezüglich des Substrats) (Abb. 12) und einem 11L-Umlaufreaktor (Rührkesselverhalten bezüglich Substrat und Biomasse) (Abb. 13).



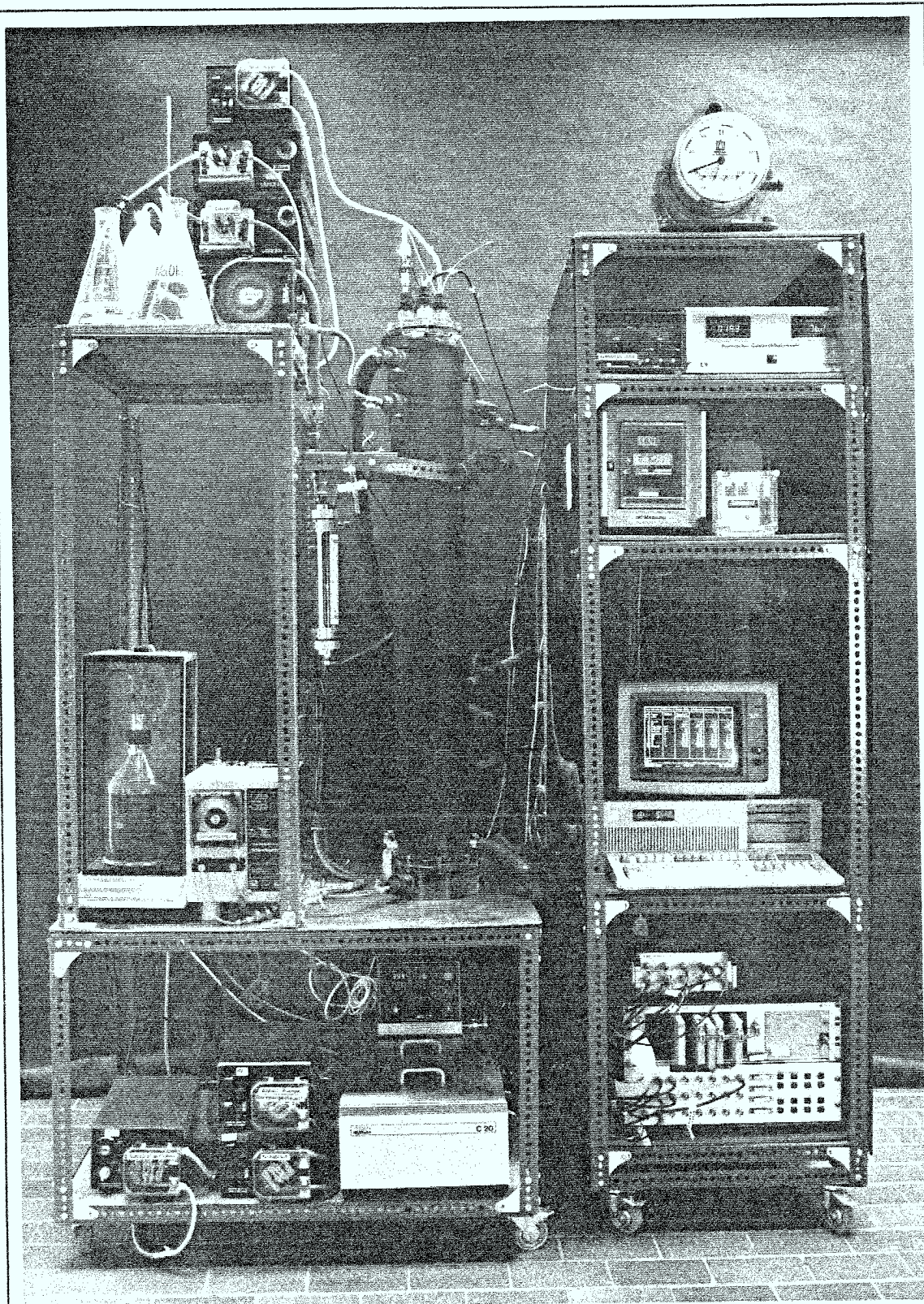


Abb. 13. Versuchsanlage des 11L-Umlaufreaktors

Die Mischpopulation des 3L-Festbett-Umlaufreaktors war auf Siran[®]- Glaskörpern immobilisiert. Das Siran[®]-Trägermaterial wurde in Form von Raschigringen (7x7 mm) mit einer Porengrößenverteilung von 60-300 μm eingesetzt (Abb. 14). Mit diesem Material mit einer spezifischen Oberfläche von ca. $0,4\text{m}^2\text{g}^{-1}$ wurden in Vergleichsexperimenten die höchsten Abbauraten erreicht.

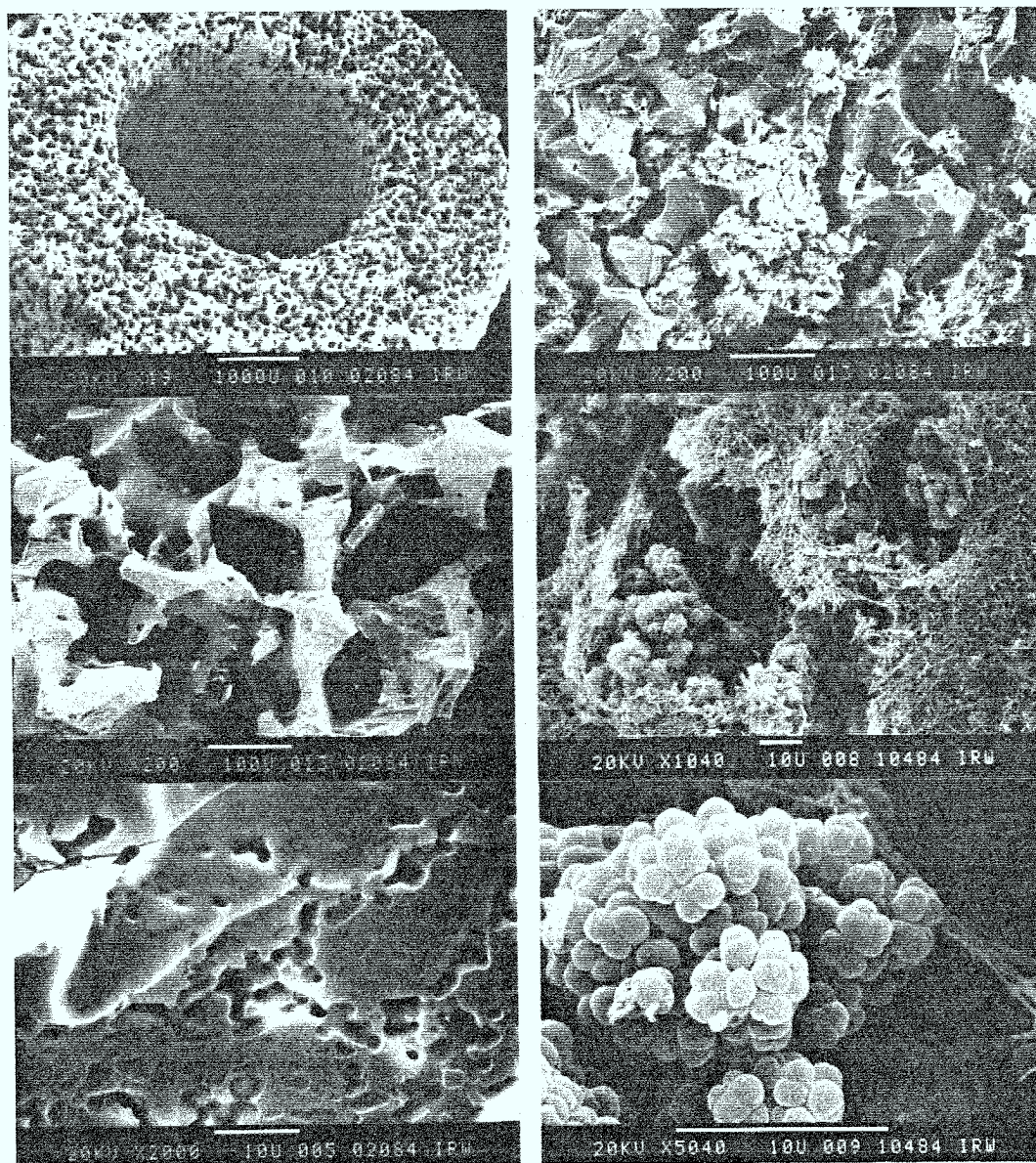


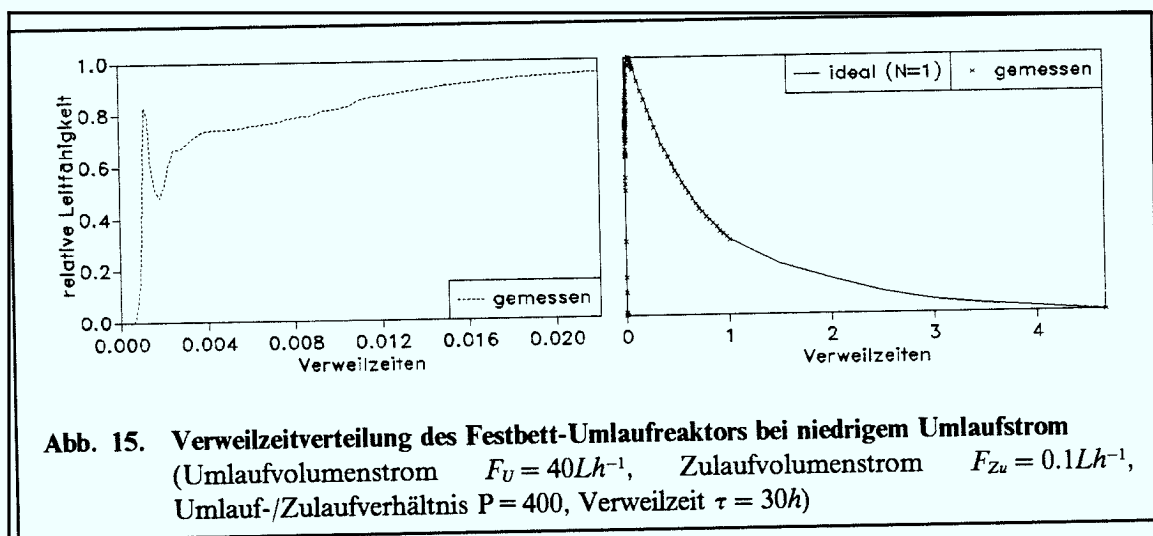
Abb. 14. Elektronenmikroskopische Aufnahmen unbewachsener (links) und bewachsener (rechts) Sintergläser
(Aivasidis und Wandrey, 1986)

Vor der Durchführung von Messungen mußte das Verweilzeitverhalten der verwendeten Umlaufreaktoren untersucht werden. Wünschenswert wäre ein ideales Rührkesselverhalten. Temperatur oder pH-Gradienten im Reaktor hätten zu lokal unterschiedlichen Bedingungen für die Mikroorganismenpopulation geführt und damit den repräsentativen Charakter der Meßergebnisse in Frage gestellt.

Wird zum Beispiel das saure Substrat am Reaktorboden zugegeben und schlecht vermischt, baut sich über der Reaktorhöhe ein pH-Gradient auf, so daß der am Reaktorkopf gemessene pH keine Aussage über den wirklichen pH-Wert im Reaktor zuläßt.

6.1.2 Verweilzeitverteilung des 3L-Festbett-Umlaufreaktors

Die Verweilzeitverteilung wurde am unbelebten, mit Schüttung gefüllten Festbett-Umlaufreaktor gemessen. Dazu wurde ein Dirac-Puls von 10mL 1 molarer KCl in den Zulauf des Reaktors gegeben. Die Verteilung der Salzlösung konnte über eine Leitfähigkeitsmeßzelle im Reaktorkopf verfolgt werden (Freyer, 1988). Es zeigt sich, daß sich die Salzlösung keineswegs direkt gleichmäßig mit dem Reaktorinhalt vermischt (Abb. 15).



Man beobachtet eine gedämpfte Schwingung der Leitfähigkeit. Das bedeutet, daß der Dirac-Puls den Reaktor von unten nach oben in einer sich verbreiternden Front durchläuft, oben in den Umlauf eintritt, um dann ein zweites Mal den Reaktor zu durchlaufen. Bei jedem Durchlauf verbreitert sich der Puls, bis schließlich Homogenisierung eintritt. Ab dann wird das Salz gleichmäßig ausgewaschen.

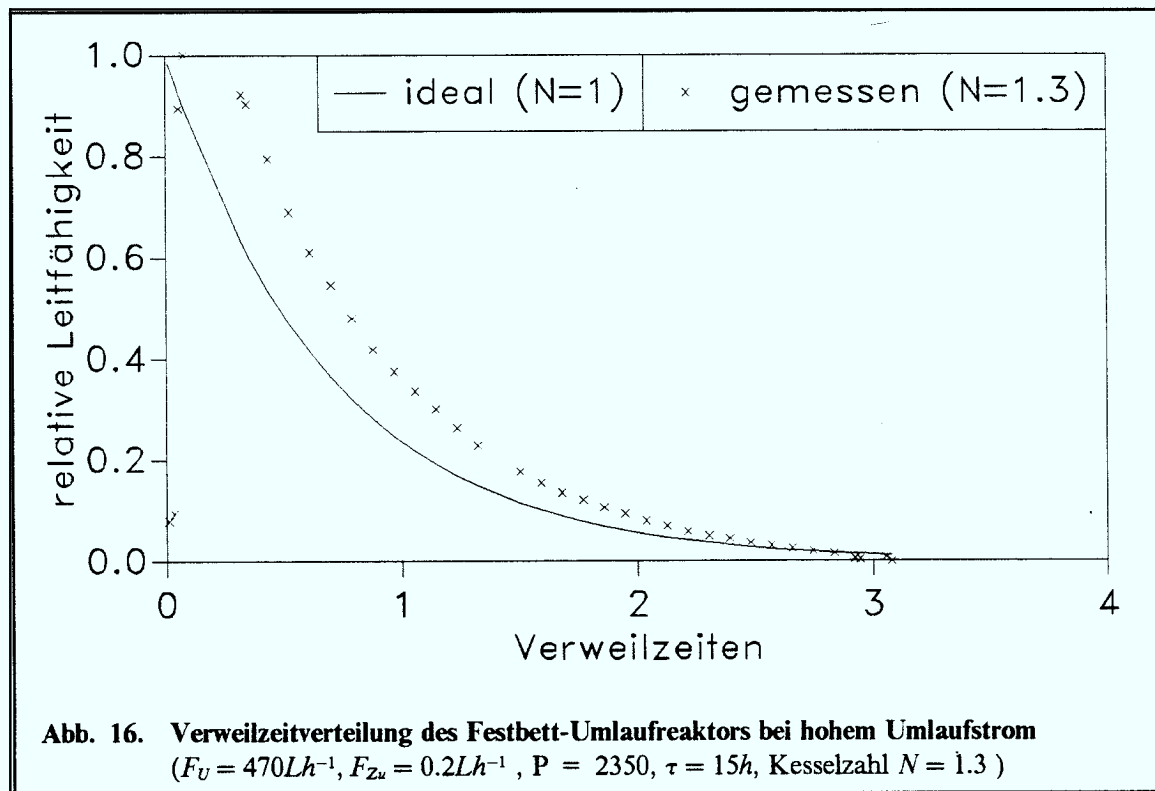
Die Homogenisierung der Salzlösung dauert ca. 75 Minuten. Im idealen Rührkessel tritt dagegen die Vermischung augenblicklich ein. Dieses Verweilzeitverhalten entspricht eher dem einer Rührkesselkaskade mit Rückführung. Es ist jedoch zu beachten, daß die Konzentration des Salzes im Festbett-Umlaufreaktor nicht direkt exponentiell abfällt, sondern nach dem ersten Maximum zunächst langsam wieder ansteigt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die konzentrierte Salzlösung aufgrund der anfänglichen

Konzentrationsdifferenzen in die Poren des Sinterglases diffundiert und sich so „Totwasserzonen“ ausbilden. Im weiteren Verlauf des Experiments stellt sich dann ein Gleichgewicht ein.

Der Festbett-Umlaufreaktor kann auf zwei Arten in einen Rührkessel übergeführt werden:

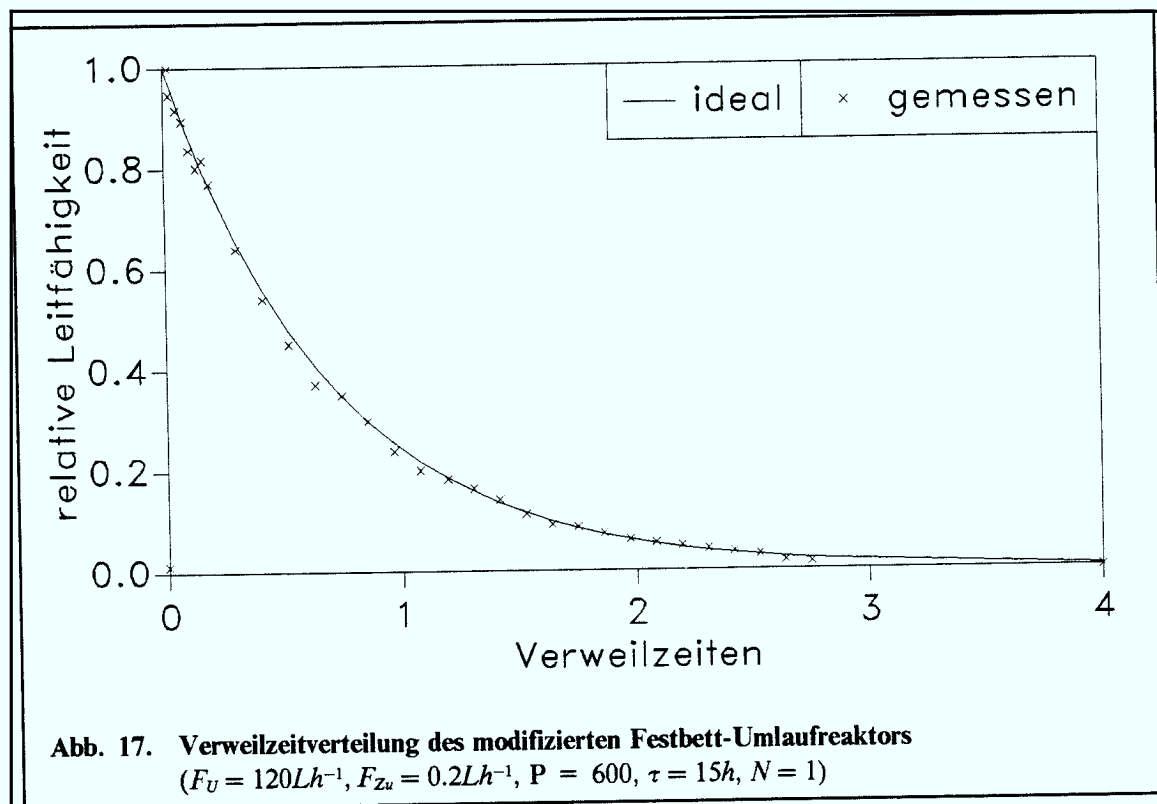
- Vergrößerung des Umlauf/Zulaufverhältnisses.
- Gleichmäßige Zuführung des Substrats

Der Nachteil der ersten Methode ist die Notwendigkeit, enorme Mengen Reaktorflüssigkeit umwälzen zu müssen. So wurde für die in Abb. 16 gezeigte Messung der Reaktorinhalt dreimal pro Minute umgewälzt. Bei dieser Strömungsgeschwindigkeit, die ein Vielfaches der eines Wirbelschichtreaktors beträgt, bleibt die Schüttung nicht mehr in Ruhe, sondern pulsiert mit der Drehzahl der Umlaufpumpe. Für eine im Reaktor enthaltene Mikroorganismenpopulation besteht bei den unter diesen Bedingungen herrschenden Scherkräften die Gefahr, daß sie vom Träger abgelöst und ausgewaschen werden.



Weit einfacher läßt sich eine bessere Durchmischung des Reaktors durch eine gleichmäßige Zuführung des Substrats über die gesamte Reaktorlänge erreichen. Dabei wird das Substrat über ein perforiertes Rohr, das sich in der Mitte des Reaktors befindet, zudosiert. Da das Substrat gleichzeitig an mehreren Stellen in den Reaktor eintritt, sind wesentlich geringere Umlaufmengen nötig, um Substrat und Reaktorinhalt gleichmäßig zu durchmischen. Mit dem auf diese Art entstandenen „Kreuzstrom-Umlaufreaktor“

konnte bei einem Umlauf von 120Lh^{-1} ideales Rührkesselverhalten erzielt werden, wobei der Reaktorinhalt nur 0.6 mal pro Minute umgewälzt werden mußte (Abb. 17).

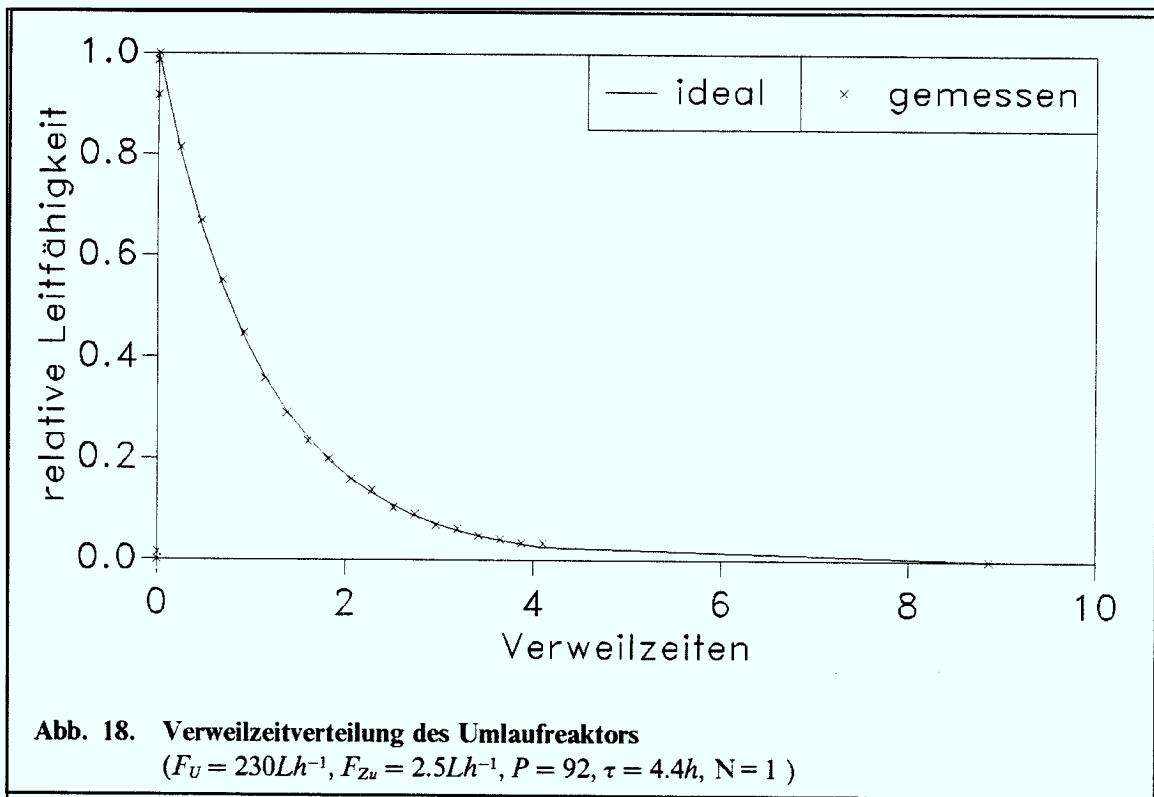


Dieser ermittelte Umlauf wurde bei allen weiteren Experimenten eingehalten.

6.1.3 Verweilzeitverteilung des 11L-Rührkesselreaktors

Aufgrund der Erfahrungen mit dem Festbett-Umlaufreaktor wurde der zweite Reaktor mit 11L Volumen direkt in der modifizierten Version aufgebaut. Die Messung der Verweilzeitverteilung erfolgte wieder mit einem Dirac-Puls, diesmal mit 20 ml 4 molarer KCl. Die Auswertung der Messung zeigte Rührkesselverhalten bei einem Umlauf von 230Lh^{-1} (Abb. 18).

Dieser ohne Schüttung betriebene Reaktor dient zu Vergleichsversuchen bei der Prozeßbefragung und zum Test von mathematischen Beobachtern, da sich ein Reaktor mit Rührkesselverhalten für Substrat und Biomasse besser modellieren läßt.



6.2 Messung und Dosierung des Substratflusses

Ein wichtiger Parameter bei kontinuierlichen biotechnischen Prozessen ist die Verweilzeit bzw. die Durchflußrate:

$$D = \frac{1}{\tau} = \frac{F_{Zu}}{V_R} \quad [6.2.1]$$

mit D Durchflußrate
 V_R Reaktorvolumen
 τ Verweilzeit

Eine sehr genaue Bestimmung des Substratflusses ermöglicht ein in Zusammenarbeit mit der Firma Sartorius entwickeltes Dosiersystem (Memmert et al., 1987). Eine Schlauchpumpe fördert das Substrat, das sich in einem Zwischendepot auf der Waage befindet, in den Reaktor. Waage und mikroprozessorgesteuerte Pumpe sind miteinander verbunden, so daß ein Datenaustausch möglich ist (Abb. 19 auf Seite 35). Das Dosiersystem benutzt als Regelgröße die Gewichtsabnahme des auf der Waage befindlichen Substrates.

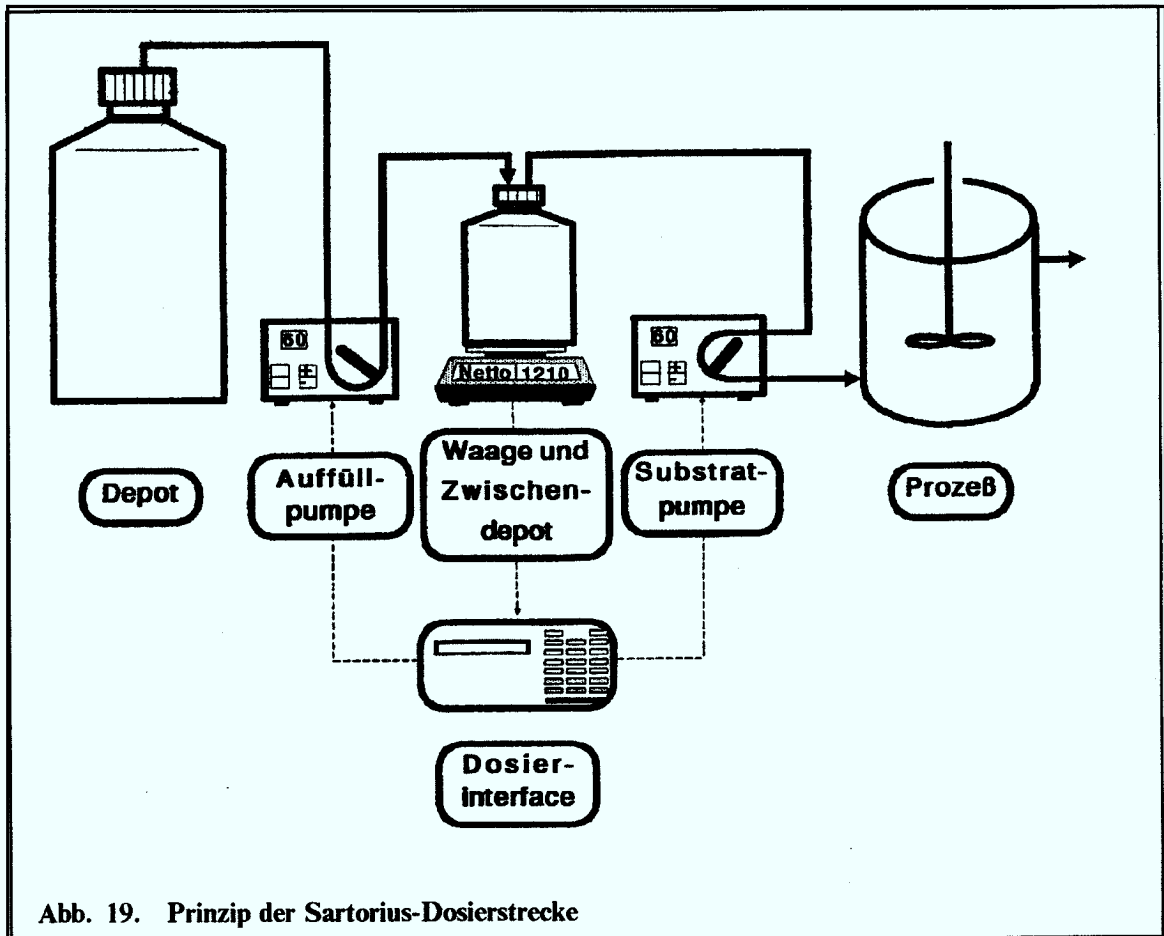


Abb. 19. Prinzip der Sartorius-Dosierstrecke

Der Regelalgorithmus der Pumpe integriert den gewünschten Massenfluß über der Zeit auf und berechnet so ein Zeitprofil für die Sollmasse auf der Waage. Dieser wird mit dem Istwert der Masse verglichen. Die Pumpe wird entsprechend der Abweichung vom Sollwert von einem modellgestützten adaptiven PI-Regler angesteuert (Merz, 1989). Durch die ständige Anpassung der Modellparameter an die Betriebsbedingungen werden Veränderungen der Regelstrecke wie Veränderungen des Schlauches, der Viskosität der Flüssigkeit oder des Druckes auf der Saug- oder Förderseite automatisch kompensiert.

Während die erste Version dieser „bemerkenswerten Problemlösung der Kompaktausführung einer gravimetrischen Fluid dosierung mit Schlauch-Dosierpumpen“ (Christel und Vetter, 1988) aus einer integrierten Regel- und Pumpeneinheit bestand, wurde bei der neuen Version die „Intelligenz“ der Regeleinheit separat in einem „Dosierinterface“ untergebracht, so daß jetzt nicht nur Schlauchpumpen, sondern auch Zahnrad- oder Membranpumpen beliebiger Hersteller angesteuert werden können (Abb. 20 auf Seite 36).

Sollwerte können sowohl über eine Tastatur manuell, als auch über eine serielle Schnittstelle vom Rechner vorgegeben werden. Eine ausführliche Aufstellung der Möglichkeiten des Geräts befindet sich im Anhang.

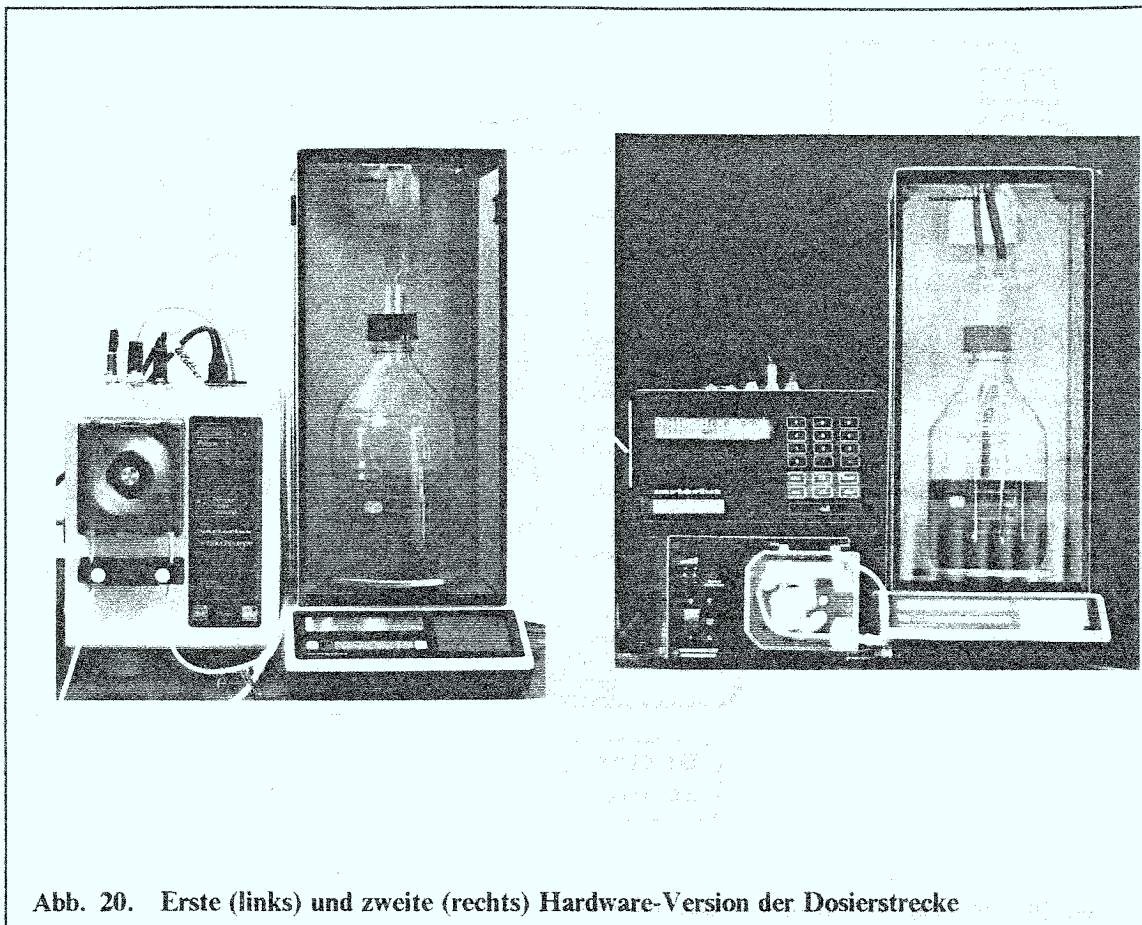


Abb. 20. Erste (links) und zweite (rechts) Hardware-Version der Dosierstrecke

6.3 Temperaturmessung und -regelung

Zur Temperaturmessung und -regelung wurden Durchlaufthermostaten der Firma Lauda verwendet. Die Reaktoren besitzen einen wasserdurchströmten Doppelmantel. Im Reaktor wird die Temperatur mit Hilfe eines Platindraht-Widerstandsthermometers (PT-100) gemessen. Der ermittelte Istwert wird von einem PI-Regler mit dem Sollwert verglichen und daraus ein neuer Sollwert für die Badflüssigkeit errechnet, die von einem weiteren PI-Regler des Thermostaten eingeregelt wird (Kaskadenregelung). Der übergeordnete Regler mußte vom Hersteller wegen des großen zu beheizenden Flüssigkeitsvolumens und der daraus folgenden Trägheit der Regelstrecke geringfügig modifiziert werden. Die Solltemperatur kann vom Rechner vorgegeben werden.

6.4 pH-Messung

Die Messung des pH-Wertes im Reaktor erfolgte mit Xerolyt-Elektroden (Ingold). Als Meßverstärker wurden Geräte der Firmen Conducta und Kuntze eingesetzt.

Das Gerät der Firma Kuntze ist mikroprozessorgesteuert und ermöglicht somit eine digitale Datenübertragung. Dadurch wird es möglich, Sollwerte vom Rechner an das Gerät zu übermitteln, was bei den meisten analogen Geräten nicht möglich ist. Das Gerät war

G_M
 U_M

mit dem Massendurchflußmesser gemessener Gasstrom
vom Massendurchflußmesser angezeigte Spannung

Das während derselben Zeit durch den Massendurchflußmesser geströmte Gasvolumen ergibt sich durch Integration bzw. im zeitdiskreten Falle durch Aufsummierung:

$$\Delta V_M(t_{ik}) = \Delta V_G(t_{ik}) = \sum_{t=t_i}^{t_k} [aU_M(t) + b]T_0 \quad [6.5.3]$$

mit T_0 Taktzeit der Datenerfassung

Führt man diese Rechnung für alle sich durch Ablesen der Gasuhr ergebenden Zeitintervalle durch, erhält man entsprechend viele Punkte, die auf einer Geraden liegen sollten. Durch eine lineare Regression lassen sich die Eichparameter a und b bestimmen.

6.6 Messung der Gaszusammensetzung

Es wurden zwei unterschiedliche Geräte der Firma Leybold-Heraeus verwandt, die sich in der Konstruktion der Analysenküvetten und der Detektoren unterschieden. Das ältere Gerät wurde in der thermostatisierten Version verwandt.

6.7 Niveaumessung

Bei den verwendeten Bioreaktoren wurde der Füllstand über die Messung des Flüssigkeitsniveaus geregelt (Volumenregelung). Dabei kamen konduktometrische Meßprinzipien zum Einsatz.

Der eine „Sensor“ besteht aus zwei Drähten, wobei der eine ständigen Kontakt zur Flüssigkeit haben muß und der andere durch den Reaktordeckel senkrecht so eingeführt wird, daß seine Spitze den gewünschten Füllstand markiert. Durch den „Nivotester“ von Endress und Hauser wird bei Schließen des Kontaktes die Ablaufpumpe eingeschaltet.

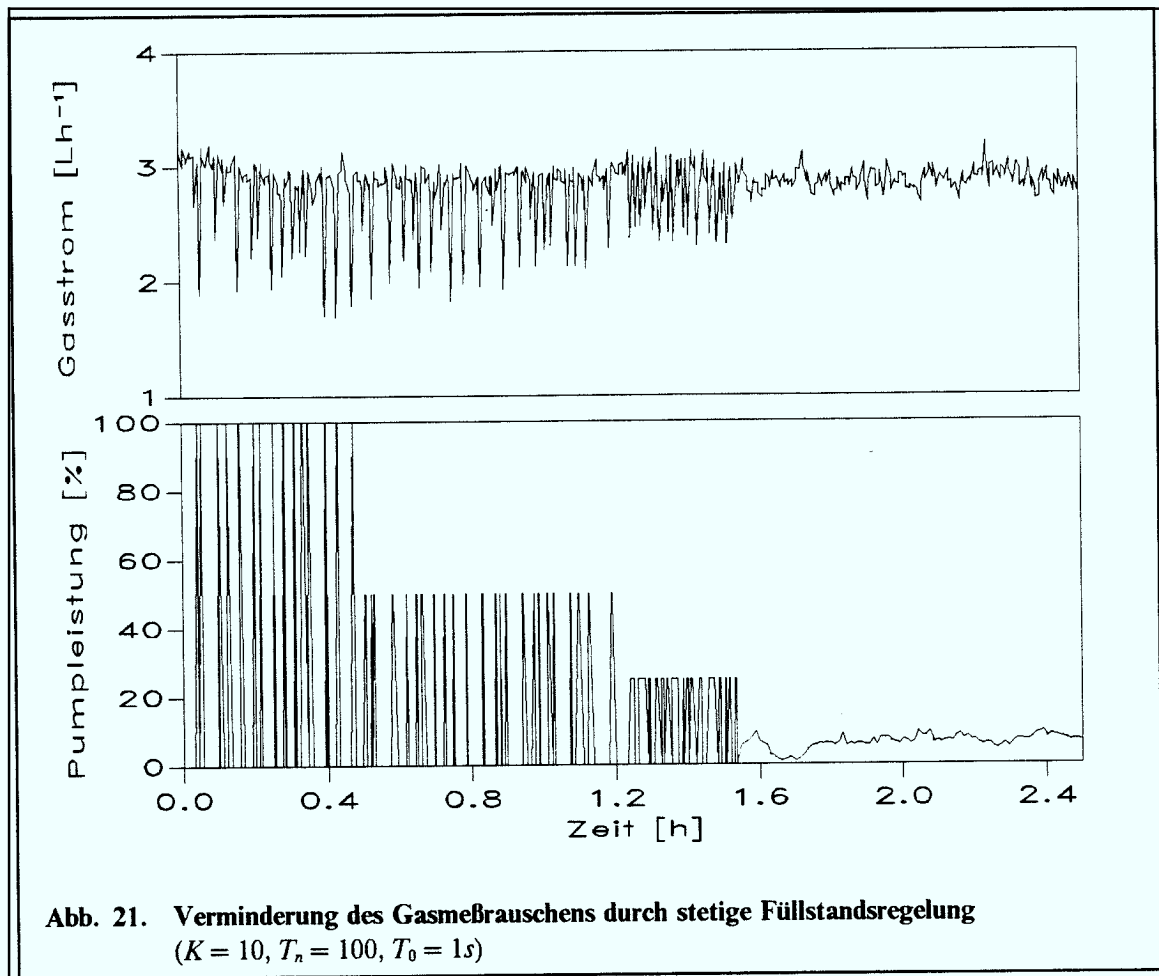
Die zweite Füllstandssonde nutzt das Prinzip der Wheatstoneschen Brücke. Die Sonde besteht aus einem V4A-Stab, der in die Flüssigkeit eintaucht und besteht somit aus unendlich vielen Widerständen. Dabei wird ein der Eintauchtiefe proportionales Signal erzeugt.

6.8 Verminderung des Meßrauschens bei der Gasmessung

Die oben dargestellte schaltende Niveaumessung hat einen unregelmäßigen, je nach eingestellter Pumpenleistung mehr oder weniger heftigen Abpumpvorgang zur Folge. Durch den daraus resultierenden Druckabfall bricht der Biogasstrom zusammen und wird daher für on-line Bilanzierungen fast unbrauchbar (Mather, 1986).

Die Abb. 21 zeigt die konventionelle Regelung mit drei verschiedenen Pumpleistungen und die Regelung über einen Software-Regler mit PI-Charakteristik, der im

MEAS-Formelinterpretierer definiert wurde und der sekundlich einen neuen Sollwert (0..100% der Pumpenleistung) an die Ablaufpumpe schickt.³



Auf einen D-Anteil wurde verzichtet, da sich plötzliche Änderungen in der Füllstandshöhe nur ergeben, wenn die Leistung der Zulaufpumpe verändert wurde. Daher konnte ein näherungsweise bekannter linearer Zusammenhang zwischen Zu- und Ablaufpumpenleistung genutzt werden, um den stationären Betriebspunkt der Ablaufpumpe $U_{ab\infty}$ ständig an den der Zulaufpumpe U_{∞} anzupassen:

$$U_{ab\infty} = P U_{\infty} \quad [6.8.1]$$

³ Eine ausführliche Beschreibung solcher Software-Regler befindet sich in „Software-Regler“ auf Seite 45.

Es wurde der nach Trapezintegration der bekannten Gleichung eines PI-Reglers entstehende „Geschwindigkeitsalgorithmus“ im Formelinterpreter von MEAS programmiert (Isermann, 1987a):

$$u(k) = u_P(k) + u_I(k) \quad [6.8.2]$$

mit

$$u_P(k) = q_0 e(k) \quad \text{Proportionalanteil} \quad [6.8.3]$$

$$u_I(k) = u_I(k-1) + (q_0 + q_1)e(k-1) \quad \text{Integralanteil} \quad [6.8.4]$$

$$\text{mit } q_0 = K(1 + \frac{1}{2T_n}) \text{ und } q_1 = -K(1 - \frac{1}{2T_n}) \quad [6.8.5, 6.8.6]$$

und den Abweichungsgrößen: $e(k) = H(k) - H_\infty$, $u(k) = U(k) - U_\infty$

Faßt man die Parameter zusammen, ergibt sich übersichtlicher:

$$u_P(k) = K e(k) \quad \text{Proportionalanteil} \quad [6.8.7]$$

$$u_I(k) = u_I(k-1) + K c_I e(k-1) \quad \text{Integralanteil} \quad [6.8.8]$$

mit	c_I	Integrierfaktor
	e	Regelabweichung
	H	Niveau
	K	Verstärkungsfaktor
	u	Stellgrößenverstellung

Diese Faktoren lassen sich für kleine Abtastzeiten T_0 mit denen stetiger Regler (K' , c'_I) vergleichen:

$$K = K', \quad c_I = \frac{T_0}{c'_I}$$

Diese Beziehungen eignen sich damit auch zur Berechnung der Parameter, wenn man im zeitdiskreten Fall von einer Abtastzeit auf eine andere übergeht.

Beträgt der Stellwert der Ablaufpumpe weniger als 0 oder mehr als 100% der maximalen Pumpenleistung, wird der I-Regelanteil abgeschaltet. Dadurch wird das Aufintegrieren des Reglers und damit ein unvorteilhaft langes Einschwingverhalten nach Anfahren des Reaktors mit Füllstandsabweichung vermieden:

$$u_I(k) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 > U_I(k) \\ u_I(k) & \text{für } 0 \leq U_I(k) \leq 100 \\ 0 & \text{für } U_I(k) > 100 \end{cases} \quad [6.8.9]$$

Als Notabschaltung kann an einen höheren Schalterpunkt eine zusätzliche, konventionell geschaltete Ablaufpumpe angeschlossen werden.

7.0 Konzept des Computer Integrierten Fermentationssystems (CIF)

7.1 Anforderungen

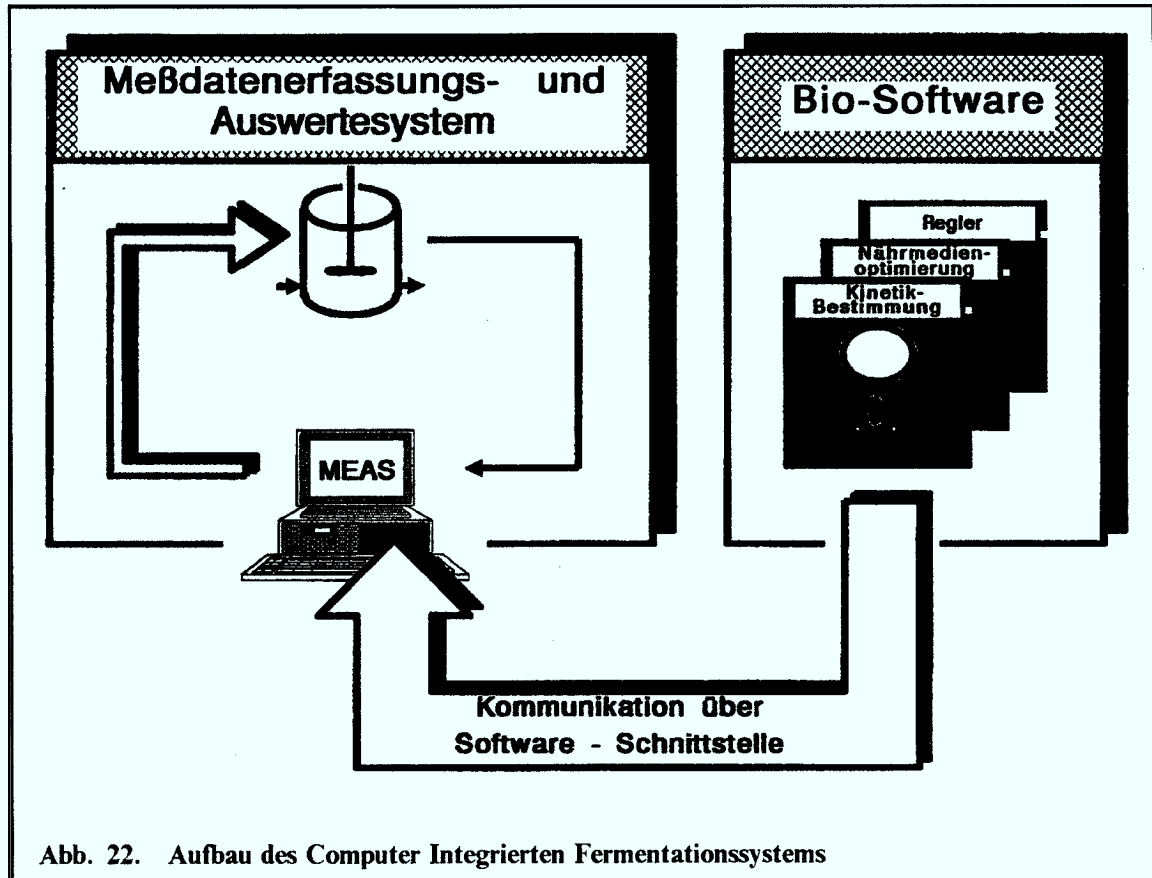


Abb. 22. Aufbau des Computer Integrierten Fermentationssystems

Gemäß den unter „Problemstellung und Zielsetzung“ auf Seite 3 aufgeführten Ausgangsvoraussetzungen wurde eine Spezifikation für das zu erstellende Meßdatenerfassungs- und Auswerteprogramm erstellt:

- Installation auf Personal Computer
- Unabhängigkeit von der Bioreaktor-Hardware (definierte Schnittstelle)
- Menüorientierte Benutzeroberfläche
- Verarbeitung von Ein- und Ausgangssignalen
 - analoge Spannungen und Ströme
 - Relaisausgänge (Schließer) zur Schaltung von Ventilen und Pumpen
 - digitale Schnittstellen (seriell)
 - manuelle Eingabe von Werten über die Tastatur
- Grafische Darstellung von Prozeßgrößen
- kompatibles Datenformat für die Weiterverarbeitung von Daten (Textverarbeitung, Grafik) mit anderer Software oder auf anderen Rechnern
- Ausgabe von Meßwerten und Grafiken auf einen Drucker

- Implementierung digitaler PID-Regler für DDC (direct digital control)
- Möglichkeit der Verrechnung von Größen und Berechnung neuer Größen
- Software-Schnittstelle zur Einbindung von Benutzerprogrammen

Entsprechend dieser Vorgaben wurde in Zusammenarbeit mit dem Ingenieurbüro für Datentechnik, Dipl.-Ing. W. Horbach, das Meßdatenerfassungs- und Auswertesystem MEAS erstellt.

7.2 Meßdatenerfassungs- und Auswertesystem (MEAS)

7.2.1 Hardware

- Personalcomputer IBM-AT oder kompatibel mit folgendem Ausbau
 - 640 kB RAM
 - 20 MB Festplatte
 - Arithmetikprozessor
 - Hercules Graphics Card für Grafik
- Siemens SMP-System mit Peripheriekarten im industrieüblichen 19"-Rahmen
- Buskopplung zwischen PC und Peripheriekarten
- Drucker (EPSON kompatibel)

Das Programm kann zur Steuerung jeweils eines Fermenters benutzt werden. Das Siemens-Interface besitzt keine eigene „Intelligenz“ und besteht aus einem Netzteil, den zugehörigen Schnittstellenkarten (Analog/Digital bzw. D/A-Wandler) und den Anschlußbuchsen. Als Standard wurde innerhalb des Instituts eine Ausrüstung mit 16 Analogeingängen, 8 Analogausgängen, 8 Relaisausgängen und 4 seriellen Schnittstellen vorgesehen.

7.2.2 Betriebs-Software

Das Programm wurde in der Programmiersprache „Turbo Pascal“ geschrieben. Als Betriebssystem wird das Echtzeit-Multitasking-Betriebssystem Concurrent-Dos von Digital Research eingesetzt.

Die Programmfunktionen werden über selbsterklärende „pull-down“-Menüs angewählt. Die Menüstruktur des Programms ist in Abb. 23 dargestellt.

Eine ausführliche Beschreibung des Programms befindet sich bei Steinke (1987). Die Menüs „MEAS-Hauptmenü“ (Abb. 24) und „Hauptmenü-Konfiguration“ (Abb. 25) und ihre Funktionen sollen hier ausführlicher dargestellt werden, da sie die grundlegenden Fähigkeiten von MEAS verdeutlichen.

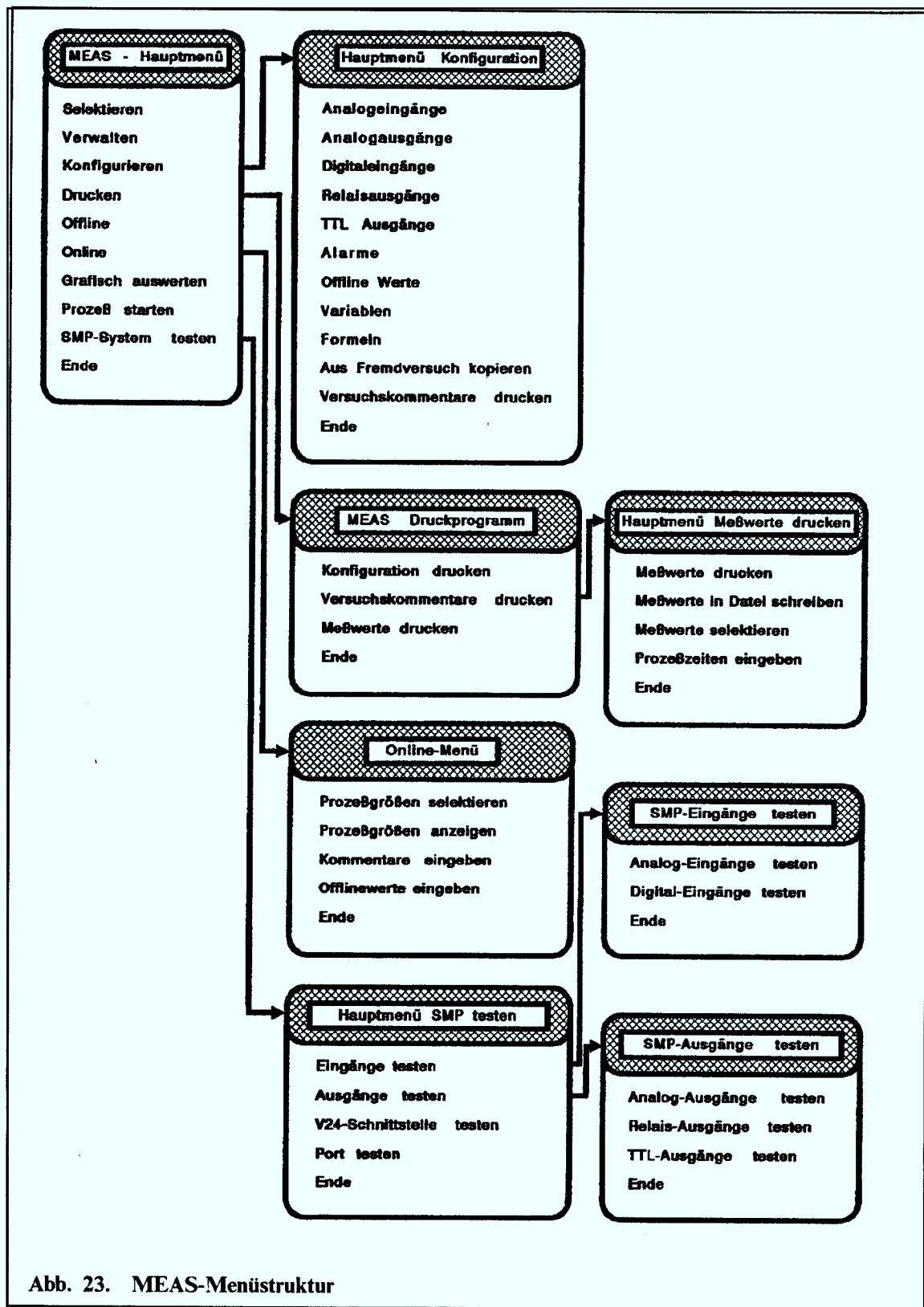


Abb. 23. MEAS-Menüstruktur

<i>Funktion</i>	<i>Beschreibung</i>
Selektieren	Alle weiteren Operationen beziehen sich auf den hier angewählten Prozeß
Verwalten	Definition neuer und Korrektur alter Prozeßnamen, Löschen von Prozessen.
Konfigurieren	Konfiguration der Ein- und Ausgangskanäle. Definition weiterer Prozeßgrößen. Eingabe von Formeln zur Verrechnung der Prozeßgrößen. Aufsetzen von Reglern.
Drucken	Ausdrucken der Konfiguration, von Kommentaren oder Prozeßgrößen.
Offline	Eingabe von Laboranalysen oder Steuerparametern über die Tastatur.
Online	Anzeige der aktuelle Prozeßgrößen.
Grafisch auswerten	Erstellen von Grafiken von bereits abgespeicherten Prozeßgrößen.
Prozeß starten/stoppen	Starten bzw. stoppen des laufenden Prozesses.
SMP-System testen	Gezieltes Überprüfen einzelner Ein- oder Ausgänge vor Prozeßstart.
Ende	Verlassen der Benutzeroberfläche. Wenn ein Prozeß läuft, läuft die MEASMSR-Task zum Messen, Steuern, Regeln unter Beibehaltung aller Funktionen im Hintergrund weiter.

Abb. 24. MEAS-Hauptmenü

<i>Funktion</i>	<i>Beschreibung</i>
Analogeingänge	Es kann zwischen verschiedenen Spannungs- und Strombereichen gewählt werden. Bei Verwendung eines Stromsignals muß auf der SMP-Karte ein Widerstand eingesteckt werden.
Analogausgänge	Spannungs- oder Stromausgang möglich. Muß auf der SMP-Karte vorher eingestellt werden.
Digitalausgänge	Kontakte zur Ansteuerung von Ventilen und Pumpen
Relaisausgänge	Schließerkontakte zur Ansteuerung von Ventilen und Pumpen
TTL-Ausgänge	Kontakte zur Ansteuerung von Ventilen und Pumpen
Alarme	Ermöglicht das Ansprechen des Drucker-Warnsignals
Offline Werte	Definition solcher Prozeßgrößen, die über Tastatur eingegeben werden sollen, also Laboranalysen oder Steuerparameter
Variablen	Prozeßgrößen, die im Formelinterpreter ihren Wert zugewiesen bekommen. Bei anderen Größen definierte Mittelwerte werden hier automatisch angelegt und mit \ gekennzeichnet.
Formeln	Eingabe von Formeln zur Berechnung von Variablen, die aus den Meßgrößen abgeleitet werden, oder von Ausgangsgrößen zur Regelung.
Aus Fremdversuch kopieren	Kopieren einer bestehenden Konfiguration auf den selektierten Prozeßnamen durch Anwahl des alten Namens.
Ende	Rückkehr ins Hauptmenü.

Abb. 25. Hauptmenü-Konfiguration

Abb. 26 zeigt ein Beispiel zur Konfiguration von Analogeingängen. Die anderen Prozeßgrößen werden ähnlich konfiguriert.

(C) IfD 1986		MEAS V1.1		Konfigurieren		Analogeingänge		TMPOPT		
Prozeßgröße	Einheit	Komma	Meßbereich		Kanal Nr.	Wandler-Bereich		Zykluszeit	Mittelwert	Speichern
			von	bis		von	bis			
pH	-	2	-100.0	100.0	2	-2.0	2.0 V	60 sec	0	ja
Temperatur	° C	1	-20.00	20.00	4	-1.0	1.0 V	60 sec	0	ja
Neu, Löschen, Ändern, Ende										

Abb. 26. Konfiguration der Analogeingänge

7.2.3 Software-Regler

Wie bereits bei den Spezifikationen aufgeführt wurde, wurde ein besonderer Schwerpunkt bei der Konzeption des Programmsystems auf einfache und komfortable Möglichkeiten der Prozeßregelung gesetzt. Es wurden drei Möglichkeiten der Datenrückgabe an den Prozeß vorgesehen:

- digitale Regler (im Unterpunkt „Variablen“ des Menüs „Konfiguration“)
- Formelinterpreter
- Software-Schnittstelle

Ein sehr einfaches und wirkungsvolles Mittel zur Steuerung und Regelung stellt der Formelinterpreter dar. In ihm können alle Prozeßgrößen miteinander verrechnet werden. Dazu stehen neben den vier Grundrechenarten auch eine Reihe von Funktionen zur Verfügung (sin, cos, tan, exp, ln), außerdem Vergleichsoperationen (< , > , =) und booleschen Operationen (AND, OR). Als besonders flexibel einsetzbar hat sich die Möglichkeit der Verknüpfung von algebraischen und Vergleichsausdrücken herausgestellt.

So kann man einen pH-Regler zum Ein-/Ausschalten zweier Säure-/Laugepumpen so programmieren:

säure: = $pH > 6.42$

lauge: = $pH < 6.38$

Eine wahre Vergleichsaussage bekommt den Wert „1“ zugewiesen und bewirkt damit das Einschalten der betreffenden Pumpe. Zwangsläufig ist die andere Aussage falsch: Die betreffende Pumpe wird ausgeschaltet. Da jede Prozeßgröße in der ihr zugewiesenen Zykluszeit angesprochen wird, bleiben die Pumpen auch jeweils mindestens für die Dauer dieser Zykluszeit ein- bzw. ausgeschaltet.

Für den Fall, daß man zunächst die Durchmischung des Reaktorinhalts abwarten möchte, empfiehlt sich ein pH-Regler mit Totzeit: Sobald eine Pumpe eingeschaltet wurde, muß erst eine gewisse Zeit abgelaufen sein, bevor sie wieder betätigt werden kann:

$$\text{säure} = (\text{pH} > 6.42) \times (\text{zeit} = 0)$$

$$\text{lauge} = (\text{pH} < 6.38) \times (\text{zeit} = 0)$$

$$\text{zeit} = (\text{zeit} + 1) \times ((\text{säure} = 1) \text{OR} (\text{lauge} = 1) \text{OR} (\text{zeit} \neq 0))$$

$$\text{zeit} = \text{zeit} \times (\text{zeit} < \text{tot_zeit})$$

Die Variable „zeit“ wird in der ihr in der Konfiguration zugewiesenen Zykluszeit angesprochen, kann also sowohl im Sekunden- als auch im Stundenrhythmus aufgesetzt werden. Sie läuft erst dann los, wenn eine Pumpe gestartet wurde und läuft dann so lange, bis die Totzeit erreicht wird. Die Totzeit kann als off-line Wert definiert werden und dadurch jederzeit den aktuellen Bedingungen angepaßt werden.

Über die bereits vorhandenen PID-Regler hinaus kann bei besonderen Anwendungen (z.B. Verhindern des Aufintegrierens, Anpassen der Parameter während eines laufenden Versuches) die eigene Programmierung von Reglern im Formelinterpreter notwendig werden. Dazu muß der Regler in der zeitdiskreten Form gewählt werden. Die allgemeine Formel für den PID-Regler lautet:

$$u(t) = K \left[e(t) + \frac{1}{T_I} \int_0^t e(\tau) d\tau + T_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad [7.2.1]$$

Nähert man diese Gleichung durch eine Trapezintegration an, erhält man:

$$u(k) = K \left[e(k) + \frac{T_0}{T_I} \left(\frac{e(0) + e(k)}{2} + \sum_{i=1}^{k-1} e(i) \right) + \frac{T_D}{T_0} (e(k) - e(k-1)) \right] \quad [7.2.2]$$

mit	e	Regelabweichung
	K	Verstärkungsfaktor
	T_D	Differenzierzeit
	t_i	Integrierzeit

Bei dieser Formel müßten alle vergangenen Regelabweichungen für die Summenformel abgespeichert werden. Stellt man durch Subtraktion einer Zeiteinheit die Gl. [7.2.2] für $u(k-1)$ auf und subtrahiert diese von Gl. [7.2.2], erhält man die rekursive Form des zeitdiskreten PID-Reglers. Dieser „Geschwindigkeitsalgorithmus“ berechnet im Gegensatz zum „Stellungsalgorithmus“ keine Stellwerte sondern Stellwertdifferenzen (Isermann, 1987a):

$$\Delta u(k) = q_0 e(k) + q_1 e(k-1) + q_2 e(k-2) \quad [7.2.3]$$

mit den Parametern

$$q_0 = K(1 + \frac{T_0}{2T_I} + \frac{T_D}{T_0}) \quad [7.2.4]$$

$$q_1 = -K(1 + \frac{2T_D}{T_0} - \frac{T_0}{2T_I}) \quad [7.2.5]$$

$$q_2 = K \frac{T_D}{T_0} \quad [7.2.6]$$

Im Formelinterpreter programmiert sieht z.B. der in „Parameteroptimierter PID-Regler“ auf Seite 80 benutzte pH-Regler wie folgt aus:

$$e = pH - pH_{soll}$$

$$pumpe = pumpe + K \times ((1 + T_0/2/T_I + T_d/T_0) \times e - (1 + 2 \times T_d/T_0 - T_0/2/T_I) \times e[1] + (T_d/T_0) \times e[2])$$

Über die Indizes in den eckigen Klammern können die letzten zwanzig Werte einer Prozeßgröße abgerufen werden.

Über den Einsatz des Formelinterpreters hinaus besteht die Möglichkeit der Abarbeitung komplexer Benutzer-Programme. Diese können parallel zum MEAS-Programm („Multi-Tasking“) laufen und unabhängig von diesem gestartet bzw. gestoppt werden. Auch diese werden in Turbo-Pascal programmiert, so daß z.B. Matrizen-Rechnungen und das numerische Lösen von Differentialgleichungen möglich werden. Dabei können alle in MEAS definierten Prozeßgrößen über eine spezielle Funktion aus MEAS gelesen, im Benutzer-Programm verarbeitet und wieder ins MEAS geschrieben werden.

8.0 Mathematisches Modell zur Prozeßsimulation

In diesem Abschnitt werden die für die folgenden Simulationen benötigten mathematischen Modelle hergeleitet. Es wird zunächst ein Modell dargestellt, bei dem von einem konstanten pH-Wert ausgegangen wird, danach ein Modell, das sich auch zur Simulation von pH-Wert-Veränderungen eignet. Alle Modelle werden zunächst für kontinuierliche Reaktoren mit idealem Rührkesselverhalten für Biomasse und Substrat abgeleitet. Eine Zusammenfassung der Modelle befindet sich in den Abb. 29 und Abb. 37.

8.1 Substratverbrauchs- und Wachstumskinetik

Die Biomasse im Rührkesselreaktor nimmt aufgrund des Wachstums zu und wird im kontinuierlichen Betrieb ausgewaschen:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu(S) - D)X \quad [8.1.1]$$

Im Festbett-Umlaufreaktor kann im Kurzzeitbereich konstante Biomasse angenommen werden:

$$\frac{dX}{dt} = 0$$

Das Substrat wird dem Reaktor konvektiv zugeführt. Das Restsubstrat verläßt mit derselben Durchflußrate den Reaktor. Ein Teil des Substrats wird durch die Mikroorganismen umgesetzt:

$$\frac{dS}{dt} = (S_{Zu} - S)D - r(S)X \quad [8.1.2]$$

Beim Abbau des Substrats wird Gas produziert:

$$G = 2V_m V_R r(S)X \quad [8.1.3]$$

mit	G	Biogasstrom
	$r(S)$	spezifische Substratverbrauchsrate
	S	Substratkonzentration
	S_{Zu}	Eingangs-Substratkonzentration
	V_m	Molvolumen idealer Gase
	V_R	Reaktorvolumen
	X	Biomassekonzentration
	$\mu(S)$	meßbare spezifische Wachstumsrate

Die Parameter können experimentell ermittelt werden, indem man nacheinander stationäre Zustände bei verschiedenen Durchflußraten einstellt und die Substrat- und die Biomassekonzentrationen experimentell ermittelt. Darüber hinaus läßt sich die Gasproduktion messen. Daraus lassen sich dann als stationäre Werte berechnen:

$$\mu = D, \quad r(S) = \frac{(S_{Zu} - S)}{X} D, \quad Y_{X/S} = \frac{X}{S_{Zu} - S} \quad [8.1.4, 8.1.5, 8.1.6]$$

mit	$Y_{X/S}$	Ertrag
-----	-----------	--------

Die spezifische Substratverbrauchsrate läßt sich demnach auch durch das meßbare Biomassewachstum und den Ertrag an Biomasse pro Substratverbrauch darstellen:

$$r(S) = \frac{\mu(S)}{Y_{X/S}} \quad [8.1.7]$$

Im folgenden werden die von Tretter (1987) für eine Reinkultur von *Methanosarcina barkeri* in 5L-Rührkesselreaktoren (pH = 6.4, Temperatur 38°C) gemessenen Daten verwendet:

S_{Zu}	D	X	S	$r(S)$	$Y_{X/S}$	G	Kenn- nummer ⁴
$[molL^{-1}]$	$[h^{-1}]$	$[gL^{-1}]$	$[molL^{-1}]$	$[molg^{-1}h^{-1}]$	$[gmol^{-1}]$	$[Lh^{-1}]$	
0.3	0.0102	0.421	0.0048	0.0072	1.426	0.611	1
0.3	0.0121	0.430	0.0067	0.0083	1.466	0.755	2
0.3	0.0140	0.462	0.0162	0.0086	1.628	0.811	3
0.3	0.0158	0.453	0.0272	0.0095	1.661	0.916	4
0.3	0.0182	0.432	0.0378	0.0111	1.648	1.060	5
0.3	0.0201	0.463	0.0499	0.0108	1.851	1.177	6
0.6	0.0102	0.922	0.0106	0.0065	1.564	1.321	7
0.6	0.0121	0.880	0.0149	0.0080	1.504	1.506	8
0.6	0.0140	0.888	0.0188	0.0092	1.528	1.771	9
0.6	0.0159	0.888	0.0323	0.0102	1.564	1.910	10
0.6	0.0183	0.890	0.0474	0.0114	1.611	2.110	11
0.6	0.0204	0.879	0.0717	0.0122	1.664	2.343	12
0.6	0.0220	0.851	0.0897	0.0132	1.668	2.560	-
0.9	0.0102	1.263	0.0106	0.0072	1.420	1.988	13
0.9	0.0124	1.425	0.0164	0.0077	1.613	2.266	14
0.9	0.0139	1.413	0.0214	0.0086	1.608	2.626	15
0.9	0.0159	1.396	0.0334	0.0099	1.611	2.968	16
0.9	0.0178	1.407	0.0423	0.0109	1.640	3.207	17
0.9	0.0198	1.426	0.0811	0.0114	1.742	3.376	18
0.9	0.0221	1.411	0.1430	0.0119	1.864	3.602	-

Tab. 4. Meßwerte
(Tretter, 1987)

Die Substratverbrauchsrate sei über die Monod-Kinetik mit der Substratkonzentration S gekoppelt.

$$r(S) = r_{\max} \frac{S}{K_S + S} \quad [8.1.8]$$

mit K_S Monod-Konstante
 $r_{\max}$ max. spez. Substratverbrauchsrate

⁴ Diese Kennnummern werden in „Überlegungen zur rechnergestützten Bestimmung von Kinetiken“ auf Seite 68 zur Bezeichnung der einzelnen Versuche benötigt.

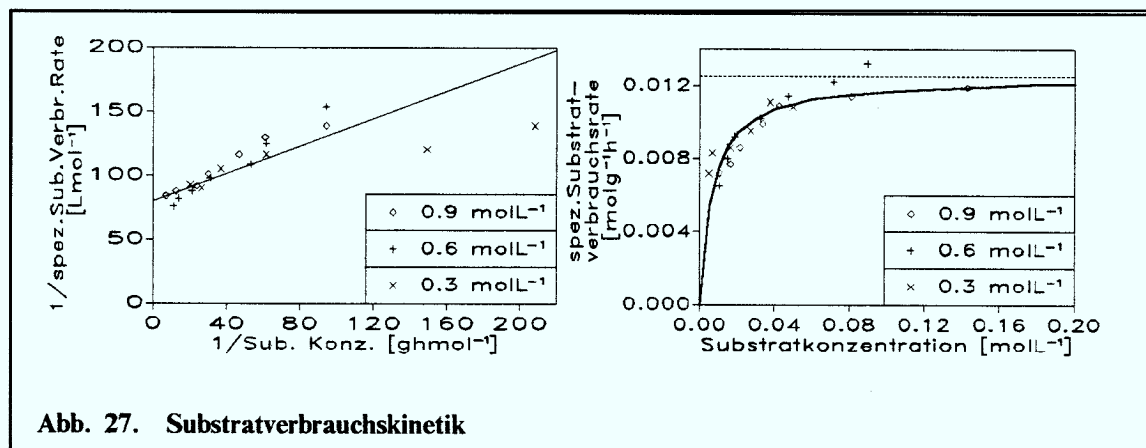
Die klassische Form der Auswertung solcher Kinetiken stellen die Methoden dar, die durch lineare Transformationen die nichtlineare Kinetik in eine grafisch gut auswertbare Geradenform überführen (Eisenthal and Cornish-Bowden, 1974). Die bekannteste stellt die doppelt-reziproke Auftragung nach Lineweaver-Burk dar:

$$\frac{1}{r(S)} = \frac{K_S}{r_{\max}} \frac{1}{S} + \frac{1}{r_{\max}} \quad [8.1.9]$$

Allerdings führen diese Transformationen aufgrund von Verzerrungen zu statistisch nicht einwandfreien Aussagen (Cornish-Bowden and Eisenthal, 1974), daher werden heutzutage fast ausschließlich Methoden der nichtlinearen Optimierung angewandt, hier im folgenden die Rosenbrock-Methode (Hoffmann und Hofmann, 1971). Abb. 27 zeigt die nach beiden Methoden berechnete Substratverbrauchskinetik mit folgenden Werten:

$$r_{\max} = 0.0125 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1} \quad \text{und} \quad K_S = 0.0067 \text{ mol L}^{-1}.$$

In diesem Falle ergeben sich die gleichen Ergebnisse, jedoch sieht man in Abb. 27, daß die kleinen Substratkonzentrationen bei der linearen Auftragung einen sehr großen Einfluß auf das Ergebnis haben.



Bis hier konnten die Daten ohne eine Aussage über die Art der Kopplung des Mikroorganismenwachstums mit dem Substratverbrauch ausgewertet werden. Berücksichtigt man den Erhaltungsstoffwechsel, ergibt sich die Substratverbrauchsrate aus dem Wachstum der Biomasse und ihrem Erhaltungsstoffwechsel:

$$r(S) = \frac{\mu(S)}{Y_{X/S}} = \frac{\mu(S)}{Y_{X/S \max}} + m \quad [8.1.10]$$

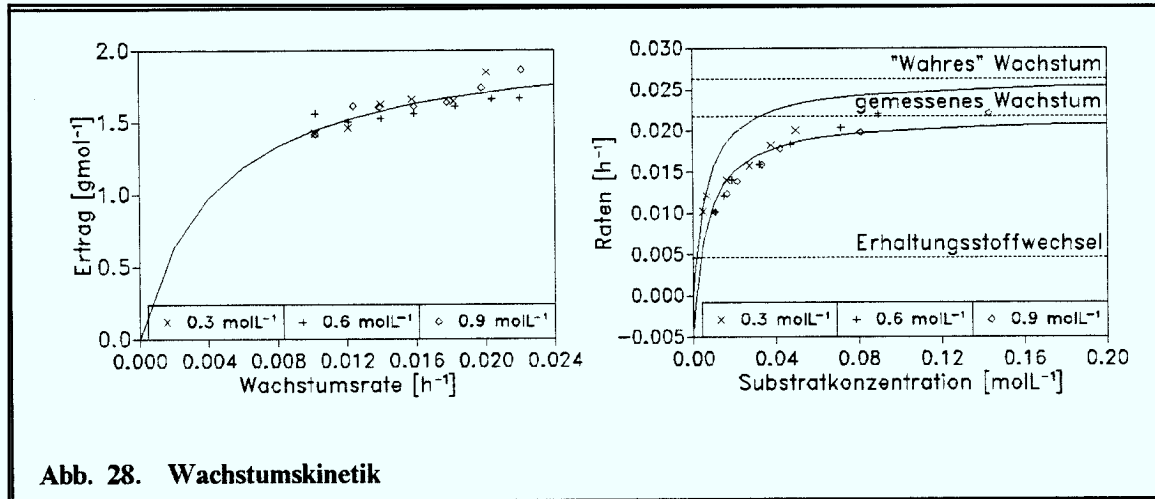
mit m Erhaltungsstoffwechselkoeffizient

Nichtlineare Optimierung von

$$Y_{X/S} = Y_{X/S \max} \frac{\mu(S)}{\mu(S) + Y_{X/S \max} m} \quad [8.1.11]$$

ergibt die Parameter (Abb. 28 links):

$$Y_{X/S \max} = 2.104 \text{ g mol}^{-1} \quad \text{und} \quad m = 0.0022 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}.$$



Die Wachstumsrate kann dann nach

$$\mu = r_{\max} Y_{X/S \max} \frac{S}{S + K_S} - m Y_{X/S \max} \quad [8.1.12]$$

oder kürzer nach

$$\mu(S) = \mu_{\max}^* \frac{S}{S + K_S} - \beta \quad [8.1.13]$$

mit $\mu_{\max}^*$ max. „wahre“ spez. Wachstumsrate
 β spez. Erhaltungsstoffwechselrate

berechnet werden (Abb. 28 rechts). Das „meßbare“ Wachstum stellt das in Biomasse umgesetzte Wachstum dar, der Begriff „wahres“ Wachstum ein fiktives Wachstum, das zusätzlich den Erhaltungsstoffwechsel miteinbezieht (Bergter, 1983).

Für die Parameter ergeben sich die folgenden Werte:

$$\mu_{\max}^* = r_{\max} Y_{X/S \max} = 0.0263 \text{ h}^{-1}, K_S = 0.0067 \text{ mol L}^{-1}, \beta = m Y_{X/S \max} = 0.0046 \text{ h}^{-1}$$

In der Abb. 29 auf Seite 53 sind die hergeleiteten Gleichungen und die Parameter übersichtlich zusammengefaßt.

Gasphase	
$G_{CH_4} = V_m V_R r(S) X$	UR: $V_R = 11L$ FBUR: $V_R = 3L$ $V_m = 25.5 L mol^{-1}$
Flüssigphase	
$\frac{dS}{dt} = (S_{Zu} - S)D - r(S)X$ $r(S) = r_{\max} \frac{S}{K_S + S}$	$r_{\max} = 0.0125 mol g^{-1} h^{-1}$
Biologische Phase	
UR: $\frac{dX}{dt} = (\mu(S) - D)X$ FBUR: $\frac{dX}{dt} = 0$ $\mu(S) = \mu_{\max}^x \frac{S}{S + K_S} - \beta$	$\mu_{\max}^x = 0.0263 h^{-1}$ $K_S = 0.0067 mol L^{-1}$ $\beta = 0.0046 h^{-1}$

Abb. 29. Mathematisches Modell
(alle Werte bei 38°C)

8.2 Stationärer Zustand

Die Konzentrationen im stationären Zustand für Substrat und Biomasse ergeben sich aus der Biomasse- und der Substratbilanz.

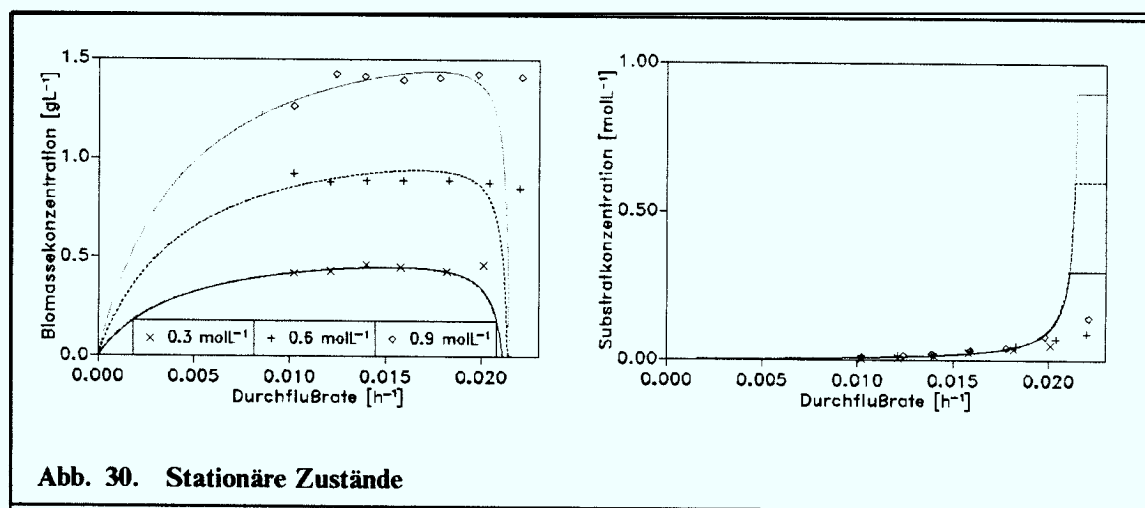


Abb. 30. Stationäre Zustände

Die Substratkonzentration kann direkt aus Gl. [8.1.1] berechnet werden:

$$S = \frac{D + mY_{X/S \max}}{r_{\max} Y_{X/S \max} - (D + mY_{X/S \max})} K_S \quad [8.2.1]$$

Die Biomassekonzentration folgt aus Gl. [8.1.2]:

$$X = \frac{DY_{X/S \max}}{D + mY_{X/S \max}} (S_{Zu} - S) \quad [8.2.2]$$

Man sieht, daß aufgrund des Erhaltungsstoffwechsels die Biomassekonzentration bei $D = 0$ auch zu „Null“ wird.

Die Mindestsubstratkonzentration, die gerade den Bedarf für den Erhaltungsstoffwechsel deckt, berechnet sich aus $\mu = 0$ zu:

$$S_{\min} = \frac{m}{r_{\max} - m} K_S = 0.0014 \text{ molL}^{-1} \quad [8.2.3]$$

In der Auftragsung über der Durchflußrate zeigen sich die für einen kontinuierlichen Prozeß typischen Verläufe (Abb. 30): Eine Erhöhung der Substratkonzentration im Einlauf kann demnach nur die Biomassekonzentration erhöhen, nicht aber die Substratkonzentration. Diese Abbildung zeigt aber auch eine deutliche Diskrepanz zwischen Modell und Meßwerten gerade bei hohen Durchflußraten. Diese wird auf den Wandbewuchs zurückzuführen sein.

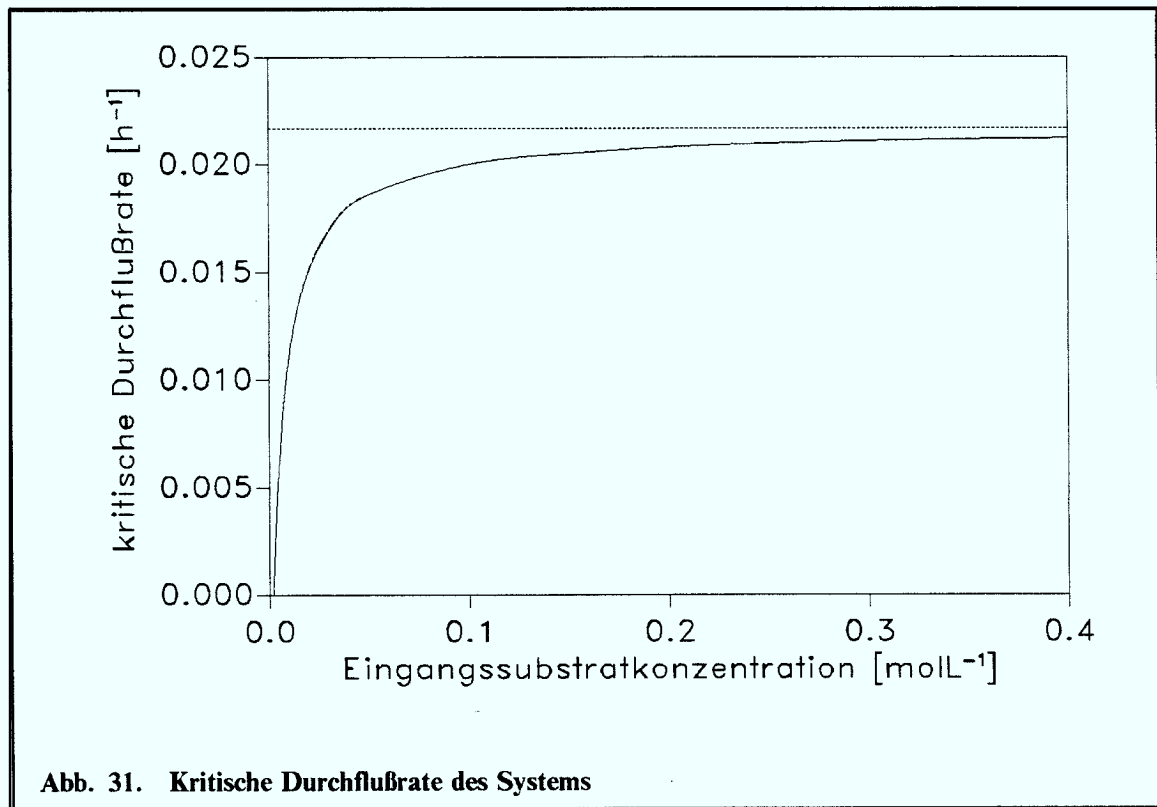


Abb. 31. Kritische Durchflußrate des Systems

Die kritische Durchflußrate, bis zu der der Prozeß betrieben werden kann, berechnet sich aus Gl. [8.1.12] (Abb. 31):

$$D_{krit} = \mu(S_{Zu}) = (r_{\max} \frac{S_{Zu}}{K_S + S_{Zu}} - m) Y_{X/S \max} \quad [8.2.4]$$

Die maximale kritische Durchflußrate ergibt sich für

$$S \rightarrow \infty : D_{krit \max} = (r_{\max} - m) Y_{X/S \max} = 0.0217 h^{-1} \quad [8.2.5]$$

8.3 Berechnung der Gasproduktion

Abb. 32 zeigt die gemessene Gasproduktion über der aus der Substratverbrauchsrate berechneten Gasproduktion:

$$G_{ber} = 2 V_m V_R r(S) X \quad [8.3.1]$$

mit $V_m = 25.5 mol L^{-1}$ (bei $38^\circ C$).

Nach Geradenanpassung ergibt sich:

$$G_{exp} = 0.88 G_{ber} + 0.03 L h^{-1} \quad [8.3.2]$$

Man findet also lediglich ca. 88% der theoretischen Gasproduktion meßtechnisch wieder. Dies läßt sich durch die hohe Löslichkeit des Kohlendioxids in der Flüssigkeit erklären. Ein Teil des Kohlendioxids verläßt also nicht mit dem Biogas den Reaktor, sondern wird mit dem Abwasser ausgewaschen:

$$0.88 = \frac{G_{exp}}{G_{ber}} = \frac{Q_{exp}}{Q_{ber}} = \frac{Q_{exp}}{Q_{GCH_4} + Q_{GCO_2} + Q_{FC}} = \frac{Q_{exp}}{Q_{exp} + Q_{FC}} \quad [8.3.3]$$

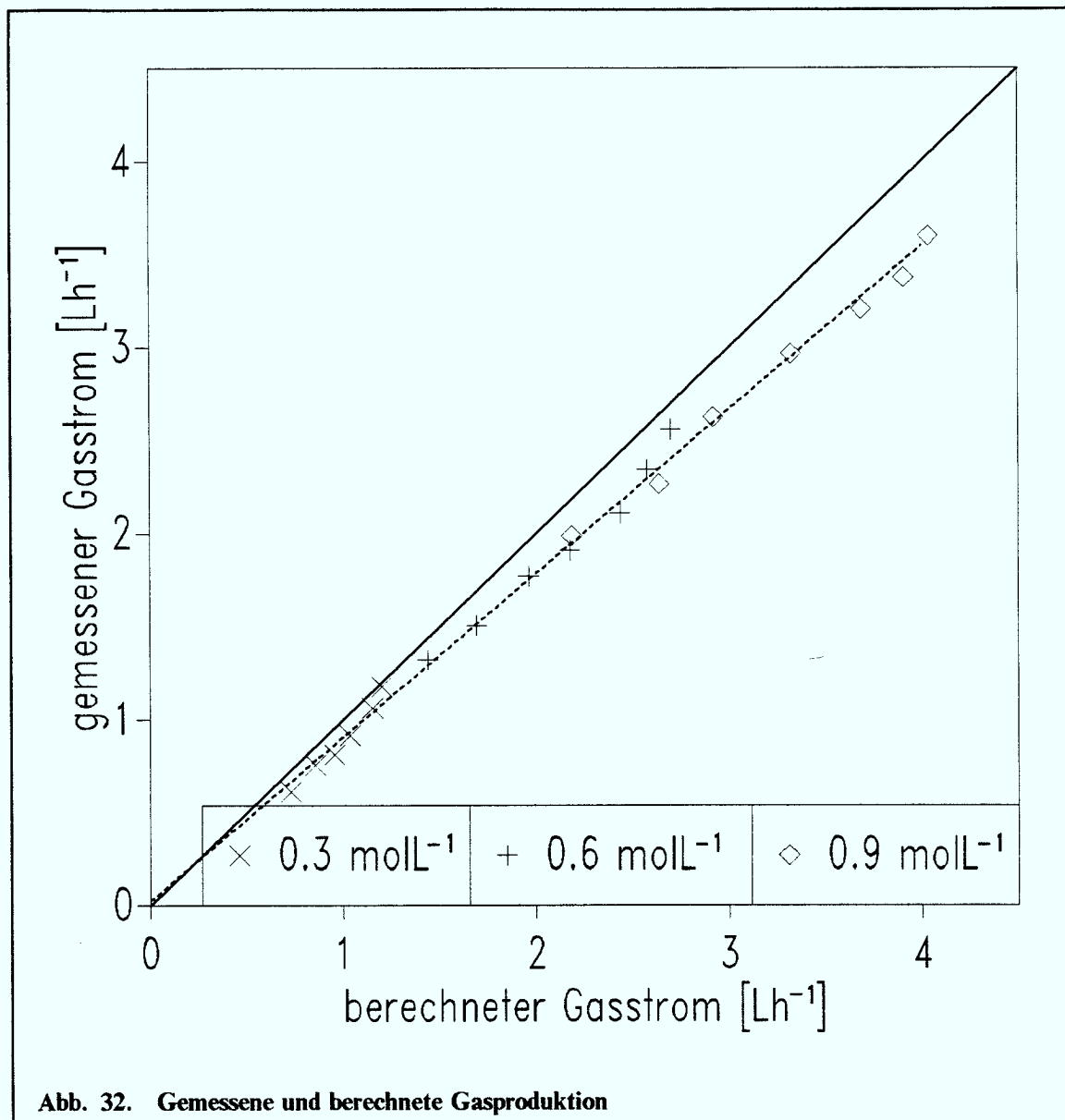
mit	Q_{ber}	theoretischer gesamter Kohlenstoffstrom
	Q_{exp}	gemessener Kohlenstoffstrom im Gas
	Q_{FC}	theor. Kohlenstoffstrom in der Flüssigkeit
	Q_{GCH_4}	gemessener Methanstrom
	Q_{GCO_2}	gemessener Kohlendioxidstrom

Daraus folgt: $Q_{FC} = 0.136 Q_{exp}$ und $Q_{ber} = 1.136 Q_{exp}$. Der Kohlendioxid-Anteil im Gas ist demnach:

$$Q_{GCO_2} = Q_{ber} - Q_{GCH_4} - Q_{FC} = (1.136 - 0.5 \times 1.136 - 0.136) Q_{exp} = 0.432 Q_{exp} \quad [8.3.4]$$

Der Kohlendioxid-Anteil von 43% entspricht dem, was bei den anderen Prozessen mit kontinuierlicher Gasanalytik über Infrarotgasabsorption gemessen wurde. Es kann also davon ausgegangen werden, daß sich die Methanproduktion wie folgt berechnen läßt:

$$G_{CH_4} = V_m V_R r_{\max} \frac{S}{K_S + S} X \quad [8.3.5]$$



Aus den Gl. [8.1.3], [8.2.1] und [8.2.2] folgt für den Methanstrom im stationären Zustand:

$$G_{CH_4} = V_m F_{Zu} (S_{Zu} - K_S \frac{F_{Zu} + \beta V_R}{\mu_{\max}^x V_R - F_{Zu} - \beta V_R}) \quad [8.3.6]$$

8.4 Systemsensitivitäten

Bei der Bestimmung von Parametern oder ihrer Verwendung in Modellen zur Simulation oder Prozeßidentifikation ist ihr unterschiedlicher Einfluß auf die Zielgröße zu untersuchen. In „Untersuchung der Anwendbarkeit von Beobachtern und Zustandsreglern in der anaeroben Abwasserreinigung“ auf Seite 117 wird die Biogasproduktion zur Berechnung von Zustandsgrößen genutzt. Dazu muß vorher untersucht werden, welche Para-

meter welche Sensitivitäten in Bezug auf die Gasproduktion besitzen und daher besonders genau bestimmt werden müssen.

Die Sensitivitäten werden durch die Ableitung der Formel für den Methangasstrom (Gl. [8.3.6]) nach dem jeweiligen Parameter im stationären Zustand berechnet. Um die Werte trotz unterschiedlicher Einheiten miteinander vergleichen zu können, werden sie durch Bezug auf die Absolutwerte dimensionslos gemacht.

$$\Sigma(\psi) = \frac{\partial G_{CH_4}}{\partial \psi} \frac{\psi}{G_{CH_4}} \quad [8.4.1]$$

mit ψ Parameter
 Σ dimensionslose Sensitivität

Da die Durchflußrate oder die Verweilzeit aus den beiden Größen Flüssigkeitsvolumenstrom und Reaktionsvolumen berechnet wird, wurde ihr Einfluß getrennt untersucht. Mit den Abkürzungen:

$$a = \mu_{\max}^* - D - \beta \quad b = D + \beta \quad [8.4.2, 8.4.3]$$

erhält man die Sensitivitäten für die kinetischen Parameter

$$[8.4.4, 8.4.5, 8.4.6]$$

$$\Sigma(\mu_{\max}^*) = \frac{b\mu_{\max}^*K_S}{a^2S_{Zu} - abK_S} \quad \Sigma(\beta) = -\frac{\beta\mu_{\max}^*K_S}{a^2S_{Zu} - abK_S} \quad \Sigma(K_S) = -\frac{bK_S}{aS_{Zu} - bK_S}$$

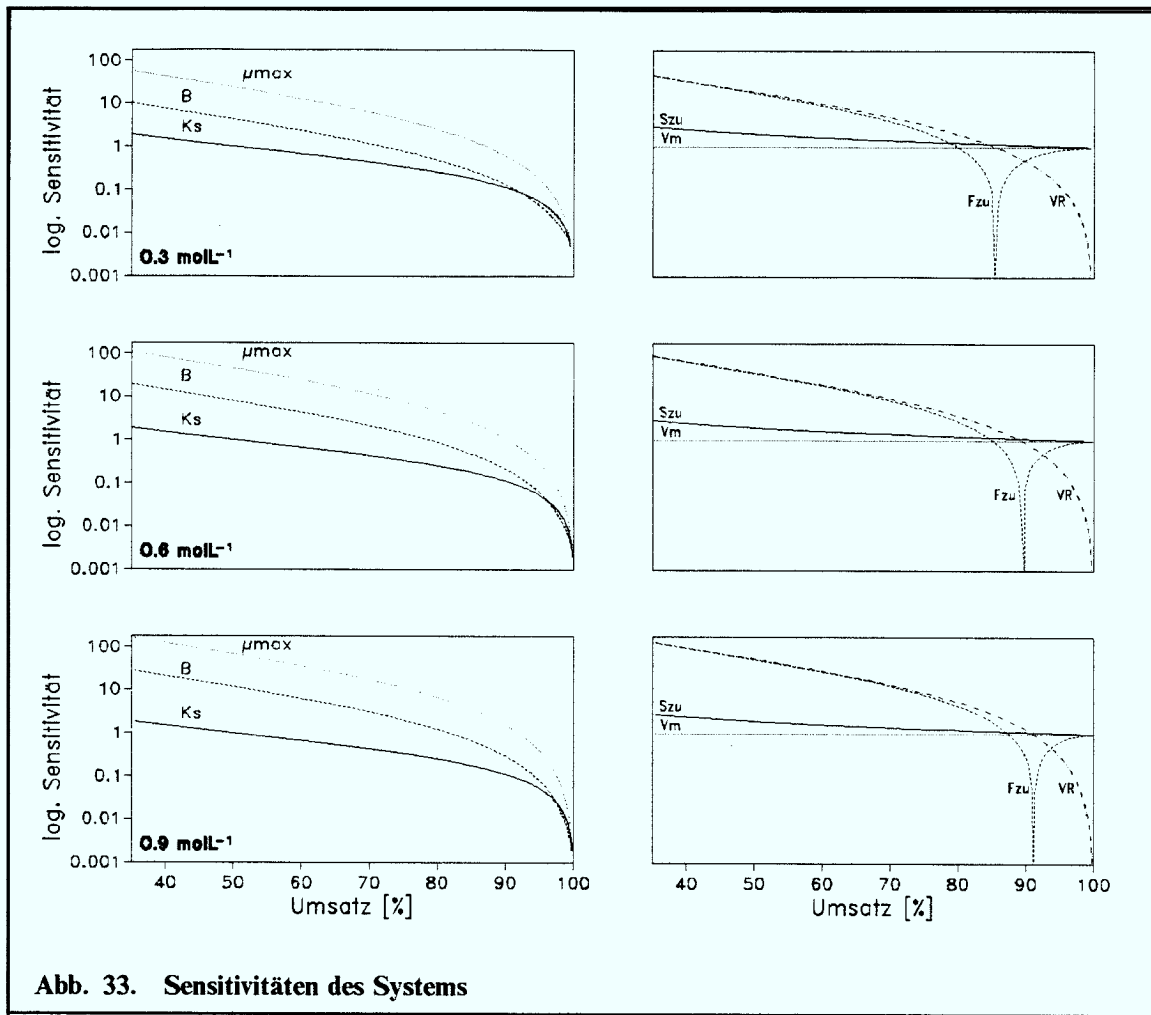
und die Betriebsparameter

$$\Sigma(F_{Zu}) = 1 - \frac{\mu_{\max}^*DK_S}{a^2S_{Zu} - abK_S} \quad \Sigma(V_R) = \frac{\mu_{\max}^*DK_S}{a^2S_{Zu} - abK_S} \quad [8.4.7, 8.4.8]$$

$$\Sigma(S_{Zu}) = \frac{aS_{Zu}}{aS_{Zu} - bK_S} \quad \Sigma(V_m) = 1 \quad [8.4.9, 8.4.10]$$

Die Absolutwerte der Sensitivitäten sind in Abb. 33 im halblogarithmischen Maßstab dargestellt. Der Knick im Verlauf der Sensitivität von S_{Zu} ergibt sich aus der Betragsbildung nach einem Vorzeichenwechsel.

Aufgrund der kleinen Monod-Konstante dominiert bei den kinetischen Parametern die maximale Wachstumsrate über den ganzen Bereich. Darüber hinaus fällt auf, daß eine ungenaue Bestimmung der technischen Parameter (V_R , V_m , S_{Zu} , F_{Zu}) der exakten Bestimmung der kinetischen Parameter ($\mu_{\max}^*$, K_S , β) entgegensteht. So kommt nicht nur der exakten Bestimmung des Reaktorvolumens und der Durchflußrate eine große Bedeutung zu, sondern auch, besonders bei hohen Umsätzen, der Eingangssubstratkonzentration und dem Molvolumen idealer Gase.



8.5 Anwendung des stationären Modells auf instationäre Versuche

Es wurden von Tretter (1987) drei Versuche nach folgendem Programm (Tab. 5) durchgeführt:

	I		II		III	
	S_{Zu}	D	S_{Zu}	D	S_{Zu}	D
	$[molL^{-1}]$	$[h^{-1}]$	$[molL^{-1}]$	$[h^{-1}]$	$[molL^{-1}]$	$[h^{-1}]$
vorher	0.3	0.02	0.6	0.0125	0.9	0.02
nachher	0.6	0.02	0.6	0.0200	0.3	0.02

Tab. 5. Instationäre Versuche

Abb. 34 zeigt die Versuchsläufe und die mit dem aus den stationären Versuchen bestimmten Modell (Abb. 29 auf Seite 53) durchgeführten Simulationen.

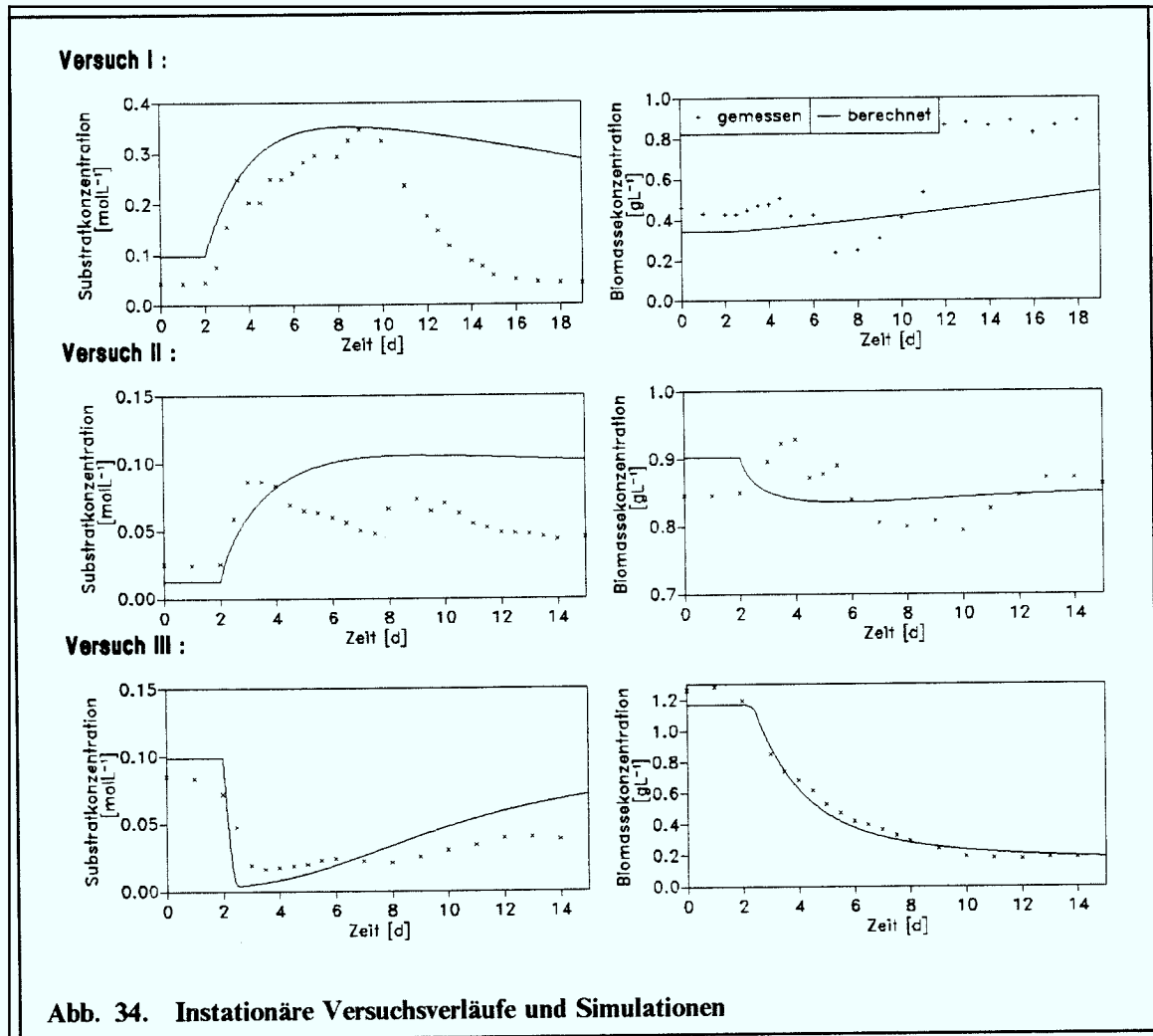


Abb. 34. Instationäre Versuchsverläufe und Simulationen

Es ist deutlich zu erkennen, daß diese Ergebnisse nicht befriedigen können. Im Versuch I werden Substratkonzentrationen erreicht, wie sie bei den stationären Versuchen zur Bestimmung der Kinetik nicht eingestellt wurden. Dadurch werden die Mikroorganismen zunächst inhibiert, wachsen aber nach einer mehrere Tage dauernden Adaptionsphase wieder hoch. Dieses Verhalten könnte sich auch durch die Einführung einer Inhibierungskinetik nicht erklären lassen, sondern bedarf mindestens einer weiteren Differentialgleichung.

Während sich aus Versuch II aufgrund der stark streuenden Meßwerte keine treffende Aussage ziehen läßt, decken sich im Versuch III Versuch und Vorhersage gut.

Diese Versuche zeigen, daß sich aus stationären Versuchen ermittelte Modelle nur bedingt auf instationäre Bedingungen übertragen lassen. Zur Beschreibung auch dieser Vorgänge wären also Modelle höherer Komplexität erforderlich, was aber schnell zu einem unvermeidbar hohen Aufwand führen würde, insbesondere dann, wenn wie hier nur geringe Kenntnisse über die inneren Prozeßabläufe vorliegen.

Alternativ dazu bieten sich Modelle mit zeitvarianten Parametern an, die ständig on-line durch die Meßwerte an den Prozeßverlauf angepaßt werden. Auf diese Weise können mit einem Minimum an a-priori Information brauchbare Informationen gewonnen werden (Isermann, 1986). Abb. 72 auf Seite 130 zeigt eine mit einem Kalman-Filter vorgenommene Auswertung der bei den instationären Experimenten gemessenen Biogasströme.

8.6 Erweitertes Modell mit pH-Berechnung

Das wohl bekannteste und meist zitierte Modell zur anaeroben Abwasserreinigung wurde von Graef and Andrews (1973) aufgestellt und erlaubt auch die Berechnung des pH-Werts. Es beschreibt den Essigsäureabbau als den wichtigsten, da limitierenden Schritt bei der Abwasserreinigung. Es soll hier in veränderter Form für Simulationen herangezogen werden.

Märkl (1986) empfahl der Übersichtlichkeit halber eine Gliederung des Modells entsprechend der vier beteiligten Phasen:

- Biologische Phase (fest)
- Flüssige Phase
- Stoffübergang von der flüssigen zur Gasphase
- Gasphase

Biologische Phase

$$\frac{dX}{dt} = (\mu(S) - D)X \quad [8.6.1]$$

Bei der Aufstellung des Modells zur pH-Berechnung muß die Inhibierung durch niedrige pH-Werte berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, den in Gl. [8.1.8] verwendeten Monod-Term multiplikativ um einen weiteren pH-abhängigen Faktor zu ergänzen, der z.B. in Form einer nach unten geöffneten Parabel die pH-Abhängigkeit der Wachstumsrate wiedergibt (Bastin and Wandrey, 1981).

Graef and Andrews (1973) schlugen vor, den pH-Wert dadurch miteinzubeziehen, daß man als Substrat nicht die gesamte Konzentration der Essigsäure, sondern nur den undissoziierten Anteil berücksichtigt. Als Kinetik schlugen sie die Verwendung des Ansatzes von Haldane vor, der eine Substratinhibierung mitberücksichtigt. Dieser Ansatz scheint sich in der Literatur durchzusetzen, wenn auch die ermittelten kinetischen Parameter sehr schlecht miteinander zu vergleichen sind (Wiesmann, 1988). Auf die Berücksichtigung des Erhaltungsstoffwechsels soll im folgenden verzichtet werden.

$$\mu(HAc) = \mu_{\max} \frac{HAc}{HAc + K_S + \frac{HAc^2}{K_I}} \quad [8.6.2]$$

mit I Inhibitorkonzentration
 HAc Konzentration der undissoziierten Essigsäure
 K_I Inhibitionskonstante

Da die Produktion von Kohlendioxid und Methan jeweils äquimolar zum Essigsäureabbau vor sich geht, folgt:

$$Q_{XC} = Q_{XCH_4} = \frac{\mu(HAc)}{Y_{X/S \max}} X \quad [8.6.3]$$

Flüssige Phase

$$\frac{dS}{dt} = (S_{Zu} - S)D - \frac{\mu(HAc)}{Y_{X/S \max}} X \quad [8.6.4]$$

Eine weitere Gleichung erlaubt die Simulation von Titrationsvorgängen durch Natronlauge. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Natronlauge immer vollständig dissoziiert:

$$\frac{dNa^+}{dt} = (Na_{Zu}^+ - Na^+)D \quad [8.6.5]$$

Zur Berechnung des pH-Werts wird die Netto-Kationen-Konzentration starker Ionen

$$Z^+ = C^+ - A^- \quad [8.6.6]$$

eingeführt:

$$Z^+ + Na^+ + H^+ = OH^- + Ac^- + HCO_3^- + CO_3^{--} \quad [8.6.7]$$

mit

$$Ac^- = S \frac{K_{Ac}}{H^+ + K_{Ac}} \quad [8.6.8]$$

mit A^- Anionen-Konzentration
 Ac^- Acetatkonzentration
 C^+ Kationen-Konzentration
 CO_3^{--} Karbonat
 H^+ Wasserstoffionenkonzentration
 HCO_3^- Bikarbonat
 K_{Ac} Dissoziationskonstante von Essigsäure
 $1.74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ (bei 25°C)
 $1.70 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ (bei 38°C)
 Na^+ Natriumionenkonzentration
 OH^- Hydroxidionenkonzentration
 Z^+ Netto-Konzentration starker Ionen

Z^+ ist eine abwasserspezifische Größe, deren Konzentration im Reaktor sich beim Wechsel auf ein anderes Abwasser der Rührkesselgleichung entsprechend ändert:

$$\frac{dZ^+}{dt} = (Z_{Zu} - Z^+)D \quad [8.6.9]$$

Beim Abbau der Essigsäure im Bioreaktor ist bei der Berechnung des pH-Werts das von den Mikroorganismen produzierte und im Abwasser gelöste Kohlendioxid zu berücksichtigen. Kohlendioxid liegt in verschiedenen Formen in der Flüssigkeit gelöst vor:

$$C_{ges} = C_{gel} + H_2CO_3 + HCO_3^- + 2CO_3^{--} \quad [8.6.10]$$

mit C_{ges} Gesamtkonzentration aller Formen von CO_2 in der flüssigen Phase
 C_{gel} in der Flüssigkeit gelöstes Kohlendioxid
 H_2CO_3 Kohlensäure

Für die Dissoziationskonstante des Bikarbonats zum Karbonat gilt:

$$K_{C2} = \frac{CO_3^{--}H^+}{HCO_3^-} = 10^{-10.21} molL^{-1} = 6.17 \times 10^{-11} molL^{-1} \text{ (bei } 25^\circ C) \quad [8.6.11]$$

$$= 10^{-10.22} molL^{-1} = 6.03 \times 10^{-11} molL^{-1} \text{ (bei } 38^\circ C)$$

Daraus folgt bei $38^\circ C$: $\frac{CO_3^{--}}{HCO_3^-} = \frac{K_{C2}}{H^+} = 10^{pH-pK_{C2}} = 6 \times 10^{-5} \text{ (bei } pH = 6)$

$$= 6 \times 10^{-4} \text{ (bei } pH = 7)$$

Damit läßt sich auch die Karbonatkonzentration vernachlässigen:

$$C_{ges} = C_{gel} + HCO_3^- \quad [8.6.12]$$

Aufgrund der geringen Stabilität der Kohlensäure ist ihre Konzentration im Vergleich zum gelösten CO_2 zu vernachlässigen. Dies wird in der Definition des Dissoziationsgleichgewichtes zwischen Bikarbonat und der Gesamtkonzentration berücksichtigt:

$$HCO_3^- = \frac{K_{C1}C_{gel}}{H^+} \quad [8.6.13]$$

mit K_{C1} Dissoziationskonstante des Bikarbonat
 $(5.01 \times 10^{-7} molL^{-1} \text{ bei } 38^\circ C)$

Damit erhält man nach Einsetzen von Gl. [8.6.12] für das gelöste Kohlendioxid:

$$C_{gel} = \frac{C_{ges}}{(1 + \frac{K_{C1}}{H^+})} \quad [8.6.13]$$

Die Sättigungskonzentration für das gelöste Kohlendioxid, die sich bei Kontakt mit der Gasphase ergibt, läßt sich durch das Gesetz von Henry-Dalton berechnen:

$$C_{gel}^x = H p_{CO_2} \quad [8.6.15]$$

mit H Henry-Konstante
 $3.01 \times 10^{-7} \text{molL}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ (bei 25°C)
 $2.11 \times 10^{-7} \text{molL}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ (bei 38°C)

Die Konzentration von Z^+ im angelieferten Zellstoffabwasser lässt sich bei $\text{pH} = 1.9$ aus der Ionenbilanz berechnen⁵. Bei diesem pH-Wert kann die OH^- -Konzentration aufgrund der Ionenprodukte von Wasser bei 25°C $K_w = H^+ \text{OH}^- = 10^{-14}$ vernachlässigt werden (s. Gl. [8.6.7]):

$$Z^+ = \text{Ac}^- - H^+$$

$$\text{Ac}^- = 4.97 \times 10^{-4} \text{molL}^{-1}$$

$$H^+ = 1.26 \times 10^{-2} \text{molL}^{-1}$$

Daraus folgt: $Z^+ = -0.012 \text{molL}^{-1}$. Bei diesen negativ geladenen Ionen handelt es sich hauptsächlich um Sulfat- und Sulfitionen.

Abb. 35 zeigt die sich bei bestimmten Umsätzen im Reaktor einstellenden pH-Werte. Da ein pH-Wert von 6.4 als erfahrungsgemäß optimal gilt, wird das Abwasser auf $\text{pH} = 4$ vortitriert, um diesen Wert bei Abbauraten von über 80% zu erreichen.

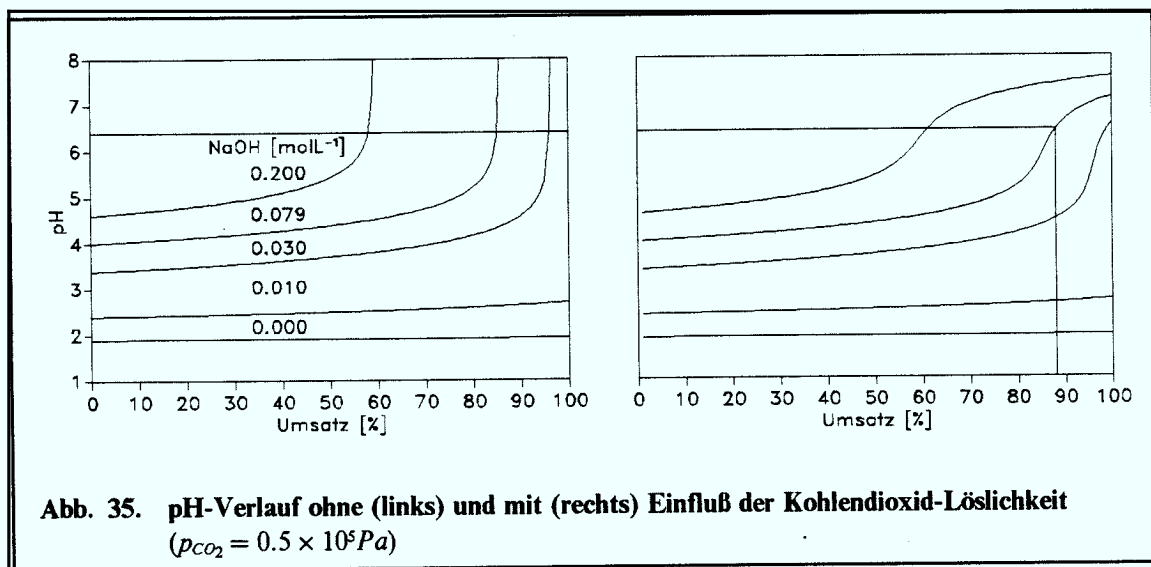


Abb. 35. pH-Verlauf ohne (links) und mit (rechts) Einfluß der Kohlendioxid-Löslichkeit ($p_{CO_2} = 0.5 \times 10^5 \text{Pa}$)

Die dazu notwendige Menge an Natronlauge berechnet sich zu:

$$\text{Na}^+ = \text{Ac}^- - H^+ - Z^+ \quad [8.6.16]$$

$$\text{Ac}^- = 0.067 \text{molL}^{-1}$$

$$H^+ = 10^{-4} \text{molL}^{-1}$$

Daraus folgt: $\text{Na}^+ = 0.079 \text{molL}^{-1}$

⁵ Bei den Rechnungen wird von einer Essigsäurekonzentration von $S_{Zu} = 0.36 \text{molL}^{-1}$ ausgegangen. Das Abwasser hatte sich aufgrund der langen Lagerungszeit verändert.

Abb. 36 zeigt eine für das Abwasser mit $S_{Zu} = 0.46 \text{ molL}^{-1}$ mit den hergeleiteten Konzentrationen berechnete Titrationskurve im Vergleich mit der Messung. Die auf den ersten Blick sehr gute Übereinstimmung zeigt jedoch gerade im hier interessierenden pH-Bereich zwischen 6 und 7 sehr starke Abweichungen. So kann eine geringe Abweichung in der Natronlauge-Konzentration einen berechneten pH-Wert zwischen 7 und 13 zur Folge haben. Im Vergleich dazu ist das reale System sehr viel stärker abgepuffert. Daher können mit diesem Modell vorgenommene Simulationen nur qualitative Aussagen liefern.

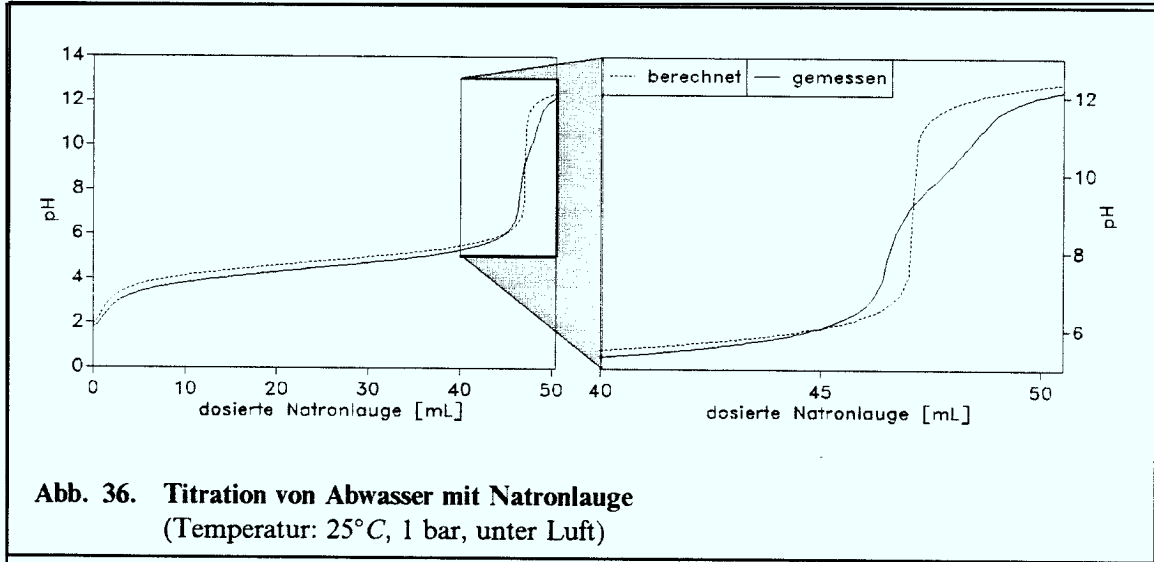


Abb. 36. Titration von Abwasser mit Natronlauge
(Temperatur: 25°C, 1 bar, unter Luft)

Bei den im Reaktor eingestellten pH-Werten zwischen 6 und 7 können die Wasserstoffionen- und Hydroxidionenkonzentrationen vernachlässigt werden. Nach Einsetzen der Dissoziationsgleichgewichte für Essig- und Kohlensäure in die Ionenbilanz (Gl. [8.6.7]) folgt:

$$Z^+ + Na^+ = S \frac{K_{Ac}}{H^+ + K_{Ac}} + \frac{K_{Cl} C_{gel}}{H^+} \quad [8.6.17]$$

Zur Berechnung des pH-Werts folgt letztlich die Formel:

$$H^+ = -\frac{a}{2} + \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 - b} \quad [8.6.18]$$

$$\text{mit } a = \frac{K_{Ac}(Z^+ + Na^+ - S) - K_{Cl} C_{gel}}{Z^+ + Na^+} \quad \text{und} \quad b = -\frac{K_{Cl} C_{gel} K_{Ac}}{Z^+ + Na^+}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich auch der pH-Wert berechnen, der erreicht werden müßte, wenn die Substratpumpe abgeschaltet wird und die gesamte Essigsäure umgesetzt wird. Erfahrungsgemäß erhält man dabei einen pH-Wert von 7.9 und einen Kohlendioxid-Gehalt in der Gasphase von 20%. Nach Einsetzen erhält man aber einen rechnerischen pH-Wert von nur 6.85.

Dies liegt zum einen in der Unterschiedlichkeit der pH-Verlaufskurven aber auch in der Ungenauigkeit beim Ansatz des Henry-Koeffizienten begründet, der von so vielen Faktoren (z.B. Druck, Temperatur, Medienzusammensetzung, Salzgehalt, Adsorptionseffekten) abhängt, daß er auch bei Modellösungen nur sehr schwierig rechnerisch zu ermitteln ist (Schumpe, 1985).

Die Gesamtbilanz für das Kohlendioxid in der Flüssigkeit lautet nun:

$$\frac{dC_{ges}}{dt} = Q_{XC} - C_{ges}D - Q_{GC} \quad [8.6.19]$$

mit Q_{GC} in die Gasphase übergehendes CO_2
 Q_{XC} von den Mikroorganismen produziertes CO_2

Stofftransport

Der CO_2 -Transport zwischen Flüssig- und Gasphase wird durch das Stoffübergangsgesetz beschrieben:

$$Q_{GC} = K_L a (C_{gel} - C_{gel}^x) \quad [8.6.20]$$

mit $K_L a$ Stoffübergangskoeffizient

Für den $K_L a$ - Wert werden in der Literatur folgende Werte angegeben:

4.2 h^{-1} (Graef and Andrews, 1973)
 1500 h^{-1} (Mather, 1986)

Dabei setzen Graef and Andrews (1973) voraus, daß aufgrund guter Durchmischung Transportwiderstände innerhalb der Gas- und Flüssigkeitsvolumina zu vernachlässigen sind. Dies bedeutet, daß z.B. von einer homogenen Gasphase ausgegangen wird, und damit sowohl die Gasblasen innerhalb der Flüssigkeit, als auch das Gas im Puffer im Reaktorkopf dieselbe Zusammensetzung haben. Mather (1986) differenziert noch einmal zwischen diesen beiden Gasphasen und definiert zusätzlich die Phasengrenzfläche a als von der momentanen Gasproduktion abhängig. Für die folgenden Betrachtungen wird weiter das Modell aus Gl. [8.6.20] herangezogen.

Gasphase

Die Veränderung der Kohlendioxid-Konzentration in der Gasphase ergibt sich, konstantes Gasvolumen vorausgesetzt, durch die Differenz aus dem aus der Flüssigphase zuströmenden und dem mit dem Biogas den Reaktor verlassenden Kohlendioxidstrom.

$$V_G \frac{dC_G}{dt} = V_R \left(Q_{GC} - \frac{p_{CO_2}}{p} Q_G \right) \quad [8.6.21]$$

mit	C_G	Konzentration des CO_2 im Gas
	p	Gesamtdruck im Reaktor
	p_{CO_2}	CO_2 -Partialdruck
	Q_G	Gesamtgasstrom
	V_G	Gasvolumen
	V_R	Flüssigkeitsvolumen

Der Gesamtgasstrom ergibt sich aus der Summe der Teilströme, wobei nur die wichtigsten Komponenten Methan und Kohlendioxid berücksichtigt werden sollen:

$$Q_G = Q_{GC} + Q_{XCH_4} \quad [8.6.22]$$

Die CO_2 -Konzentration im Gas läßt sich aus der idealen Gasgleichung berechnen:

$$C_G = \frac{p_{CO_2}}{RT} \quad [8.6.23]$$

mit	R	allgemeine Gaskonstante ($8.3141 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
	T	absolute Temperatur

Damit ergibt sich für den Partialdruck des CO_2 in der Gasphase:

$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} = \frac{RT}{p} \frac{V_R}{V_G} (p Q_{GC} - p_{CO_2} Q_G) \quad [8.6.24]$$

Der Biogasstrom berechnet sich dann nach

$$G = G_C + G_{CH_4} \quad [8.6.25]$$

$$\text{mit } G_C = V_m V_R \frac{p_{CO_2}}{p} Q_G \text{ und } G_{CH_4} = V_m V_R Q_{XCH_4}$$

Dabei wird konstanter Reaktordruck angenommen.

Die hier abgeleiteten Formeln sind übersichtlich in Abb. 37 auf Seite 67 dargestellt.

Gasphase	
$\frac{dp_{CO_2}}{dt} = \frac{RT}{p} \frac{V_R}{V_G} (pQ_{GC} - p_{CO_2}Q_G)$ $G = V_m V_R \left(\frac{p_{CO_2}}{p} Q_G + Q_{XCH_4} \right)$ $G_{CH_4} = V_m V_R Q_{XCH_4}$ $Q_G = Q_{GC} + Q_{XCH_4}$	UR: $V_R = 11L$ FBUR: $V_R = 1.9L$ $V_m = 25.5 L mol^{-1}$ $p = 10^5 Pa$ $R = 8.3143 J mol^{-1} K^{-1}$

Stoffübergang	
$Q_{GC} = K_L a (C_{gel} - C_{gel}^x)$ $C_{gel}^x = H p_{CO_2}$	$K_L a$ $H = 2.11 \times 10^{-7} mol L^{-1} Pa^{-1}$

Flüssigphase	
$\frac{dS}{dt} = (S_{Zu} - S)D - \mu \frac{(HAc)}{Y_{X/S \max}} X$ $\frac{dZ^+}{dt} = (Z_{Zu} - Z^+)D \quad \frac{dNa^+}{dt} = (Na_{Zu}^+ - Na^+)D$ $\frac{dC_{ges}}{dt} = Q_{XC} - C_{ges}D - Q_{GC}$ $C_{ges} = \frac{C_{gel}}{(1 + \frac{K_{C1}}{H^+})}$ $H^+ = -\frac{a}{2} + \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 - b}$ $a = \frac{K_{Ac}(Z^+ + Na^+ - S) - K_{C1}C_{gel}}{Z^+ + Na^+} \quad b = -\frac{K_{C1}C_{gel}K_{Ac}}{Z^+ + Na^+}$	$K_{Ac} = 1.70 \times 10^{-5} mol L^{-1}$ $K_{C1} = 5.01 \times 10^{-7}$ $S_{Zu} = 0.36 mol L^{-1}$ $Z^+ = -0.012 mol L^{-1}$ $Na^+ = 0.065 mol L^{-1}$

Biologische Phase	
UR: $\frac{dX}{dt} = (\mu(HAc) - D)X$ FBUR: $\frac{dX}{dt} = 0$ $\mu(HAc) = \mu_{\max} \frac{HAc}{HAc + K_S + \frac{K_I}{HAc^2}}$ $Q_{XC} = Q_{XCH_4} = \frac{\mu(HAc)}{Y_{X/S \max}} X$	$Y_{X/S \max} = 2.104 g mol^{-1}$ $\mu_{\max}, K_S, K_I$

Abb. 37. Mathematisches Modell
(alle Werte bei 38°C)

8.7 Überlegungen zur rechnergestützten Bestimmung von Kinetiken

Aus dem unter „Substratverbrauchs- und Wachstumskinetik“ auf Seite 49 abgeleiteten Modell und den zugrunde liegenden Daten lassen sich einige Kriterien zur Bestimmung von Kinetiken ableiten:

Abb. 30 zeigt, daß das Modell bei sehr großen Substratkonzentrationen am schlechtesten paßt. Dies kann am Wandbewuchs oder an Fehlern bei der Biomassebestimmung (z.B. durch zu hohen Feststoffanteil im Abwasser) liegen. Gerade in diesen Bereich wurden sehr wenige Punkte plazierte. Dies liegt daran, daß der Prozeß nahe der kritischen Durchflußrate ohne eine Regelung nur schwer zu beherrschen ist und die Kultur ausgewaschen werden kann. Andererseits lassen sich auch statistische Schwächen bei der Wahl der Versuchspunkte ausmachen. So kann aufgrund der Lage der Versuchspunkte in der Abb. 30 auf Seite 53 kein Hinweis auf einen hohen Erhaltungsstoffwechsel gewonnen werden, wie er durch die Anpassung in Abb. 28 auf Seite 52 (links) impliziert wird. Der Abb. 28 auf Seite 52 (links) kann man entnehmen, daß das Minimum in der Fehlerquadratsumme zur Bestimmung von $Y_{X/S \max}$ und m sehr flach ist und zur Bestätigung dieser Werte weitere Versuchspunkte bei niedrigeren Durchflußraten hätten plazierte werden müssen. Da die Versuchsreihen normalerweise aber mit aufsteigender Durchflußrate durchgeführt werden, vermeidet man aufgrund der bedeutend höheren Ausfallwahrscheinlichkeit die Einstellung sehr niedriger Durchflußraten. Daraus lassen sich folgende Thesen ableiten:

- Bei kinetischen Messungen muß Wandbewuchs auf jeden Fall vermieden werden.
- Die Versuchspunkte müssen so plazierte werden, daß ein Maximum an Information schnellstmöglich gewonnen werden kann.
- Die für die exakte Modellbestimmung notwendigen Versuchspunkte bei niedrigen Durchflußraten sollten, um den Prozeß vorher nicht zu gefährden, im Anschluß an die Versuche bei den hohen Durchflußraten durchgeführt werden.
- Bereits gewonnene Informationen sollten für die weitere Versuchsplanung eingesetzt werden.
- Redundante Informationen sollten vermieden werden. So bringt die Messung mit 0.6 mol L^{-1} so gut wie keine zusätzlichen Informationen.

Die Tab. 6 auf Seite 69 zeigt die mit dem Modell berechneten Zeitdauern zwischen den im Versuch eingestellten Durchflußraten bei den unterschiedlichen Substratkonzentrationen (siehe „Substratverbrauchs- und Wachstumskinetik“ auf Seite 49). Als Stationaritätsbedingung wurde verlangt, daß die Werte für die Biomasse- und die Substratkonzentration innerhalb eines definierten Zeitfensters bestimmte Standardabweichungen nicht überschreiten:

Länge des Zeitfensters:	eine Verweilzeit
Standardabweichung für Biomassekonzentration:	$5 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$
Standardabweichung für Substratkonzentration:	$5 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$

Durch diese Wahl der Standardabweichungen wurde sichergestellt, daß beide Bedingungen insgesamt gleich oft zuerst erfüllt werden.

von → nach ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	00.0	06.8	08.5	09.3	10.3	11.8	14.8	15.0	15.3	15.4	15.6	15.9	16.7	17.0	17.1	17.2	17.3	17.5
2	06.0	00.0	05.6	07.1	08.4	10.2	12.9	13.2	13.4	13.5	13.7	14.0	14.7	14.9	15.0	15.1	15.3	15.4
3	07.6	05.9	00.0	05.3	07.5	09.8	12.0	12.3	12.5	12.6	12.8	13.0	13.7	13.9	14.0	14.1	14.2	14.3
4	09.3	08.4	06.8	00.0	07.7	11.1	12.4	12.6	12.8	12.9	13.1	13.3	13.9	14.1	14.2	14.3	14.4	14.5
5	15.0	14.0	12.9	05.0	00.0	14.0	15.5	15.8	15.9	16.0	16.2	16.4	17.0	17.2	17.3	17.3	17.4	17.5
6	52.5	56.9	59.1	60.3	60.3	00.0	67.4	67.6	67.8	67.9	68.0	68.3	68.8	68.9	69.0	69.1	69.1	69.3
7	14.5	14.4	14.3	14.2	13.9	12.4	00.0	08.5	10.2	11.1	11.9	12.9	14.8	15.2	15.5	15.7	15.9	16.1
8	12.7	12.6	12.5	12.5	12.1	08.8	07.5	00.0	07.0	08.5	09.6	10.9	12.7	13.2	13.4	13.6	13.8	14.0
9	09.5	09.8	10.0	10.0	09.1	12.3	08.0	06.3	00.0	06.0	07.7	09.4	11.2	11.6	11.8	12.0	12.2	12.4
10	13.5	12.8	12.4	12.2	12.9	15.8	08.4	07.5	06.1	00.0	06.4	08.8	10.3	10.8	11.0	11.2	11.3	11.5
11	19.7	18.4	18.0	17.9	18.3	25.8	11.5	11.0	10.3	09.3	00.0	11.7	11.9	12.3	12.5	12.7	12.9	13.0
12	89.4	87.2	85.8	85.4	87.2	99.1	37.6	16.8	34.3	38.3	40.2	00.0	46.2	46.6	46.8	47.0	47.1	47.3
13	16.0	16.0	16.0	16.0	15.7	13.5	14.7	14.4	14.1	13.9	13.5	12.5	00.0	10.0	11.2	12.2	12.8	13.4
14	10.9	11.8	12.0	12.0	10.7	14.3	13.0	12.8	12.6	12.5	12.2	11.3	08.6	00.0	07.2	09.0	09.9	10.8
15	13.9	13.3	12.9	12.8	13.6	16.5	11.9	11.8	11.6	11.5	11.3	10.0	08.8	06.5	00.0	06.9	08.3	09.3
16	17.4	17.0	16.8	16.7	17.0	19.2	09.3	09.8	09.9	09.9	09.6	08.4	08.6	07.5	06.3	00.0	06.0	07.7
17	23.6	23.2	22.9	22.8	23.3	26.0	14.8	14.0	13.3	11.5	12.8	15.3	09.5	09.0	08.4	07.2	00.0	07.8
18	47.3	46.2	45.5	45.4	46.4	52.7	28.9	27.6	26.7	26.1	26.0	29.5	18.4	17.0	16.2	14.9	13.0	00.0
Versuch 1 : 1 → 2 → 3 → 4 → 5 → 6																		
Versuch 2 : 7 → 8 → 9 → 10 → 11 → 12																		
Versuch 3 : 13 → 14 → 15 → 16 → 17 → 18																		

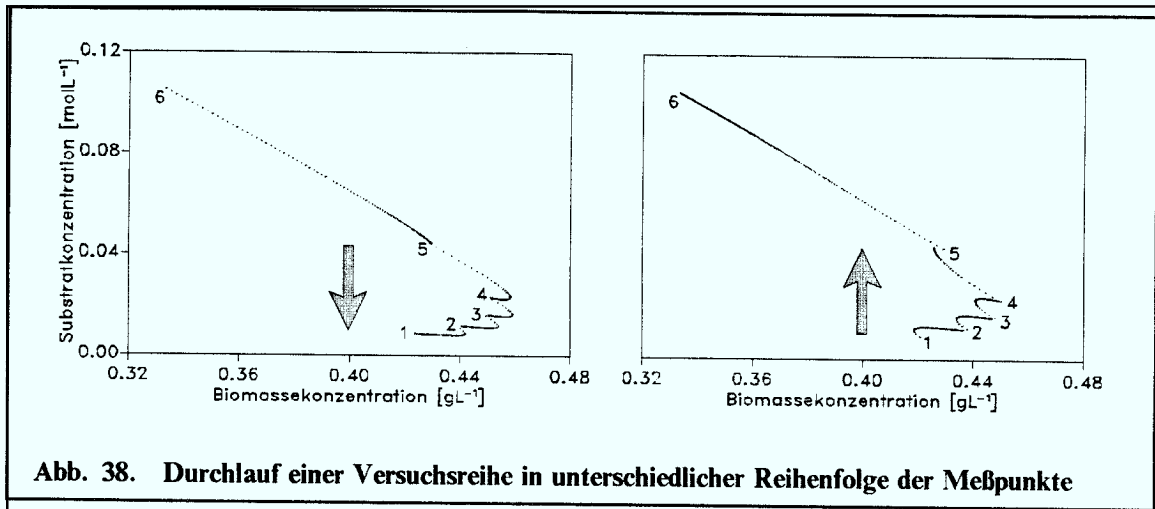
Tab. 6. Dauer instationärer Versuche (in Tagen)

Wären alle Versuche mit einem Reaktor in der Reihenfolge von 1 bis 18 durchgeführt worden, wäre dazu eine Zeitdauer von 220 Tagen notwendig gewesen. Bei Parallelversuchen in drei Reaktoren ergeben sich folgende Versuchsdauern:

$S_{Zu} = 0.3 \text{ molL}^{-1}$:	84 Tage	(1→6)
$S_{Zu} = 0.6 \text{ molL}^{-1}$:	69 Tage	(7→12)
$S_{Zu} = 0.9 \text{ molL}^{-1}$:	42 Tage	(13→18)

Durch eine Verdreifachung des Geräteinsatzes und damit auch des Betreuungsaufwandes ließe sich also eine Reduktion des Zeitaufwandes auf 37 % erreichen. Besonders lange dauern die Versuche mit den niedrigen Substratzulaufkonzentrationen; ein zu großer Zeitaufwand zur Gewinnung von Meßpunkten, die in keinem der Diagramme, die zur Bestimmung der kinetischen Parameter herangezogen wurden, eine exponierte Position einnehmen und damit von besonderer statistischer Bedeutung wären. Dieselben Informationen lassen sich bei höherer Substratkonzentration in der halben Zeit gewinnen. Andererseits dient die Durchführung von Versuchen mit unterschiedlichen Substratzulaufkonzentrationen der Absicherung der Ergebnisse und der Entdeckung systematischer Fehler.

Durchläuft man die Versuchspunkte für die niedrigste Substratzulaufkonzentration 0.3 molL^{-1} in umgekehrter Reihenfolge, also von 6 bis 1, benötigt man lediglich 39 Tage. In Abb. 38 auf Seite 70 werden die unterschiedlichen Zeitdauern durch die dichtere Reihenfolge der Punkte deutlich, die denselben zeitlichen Abstand haben.

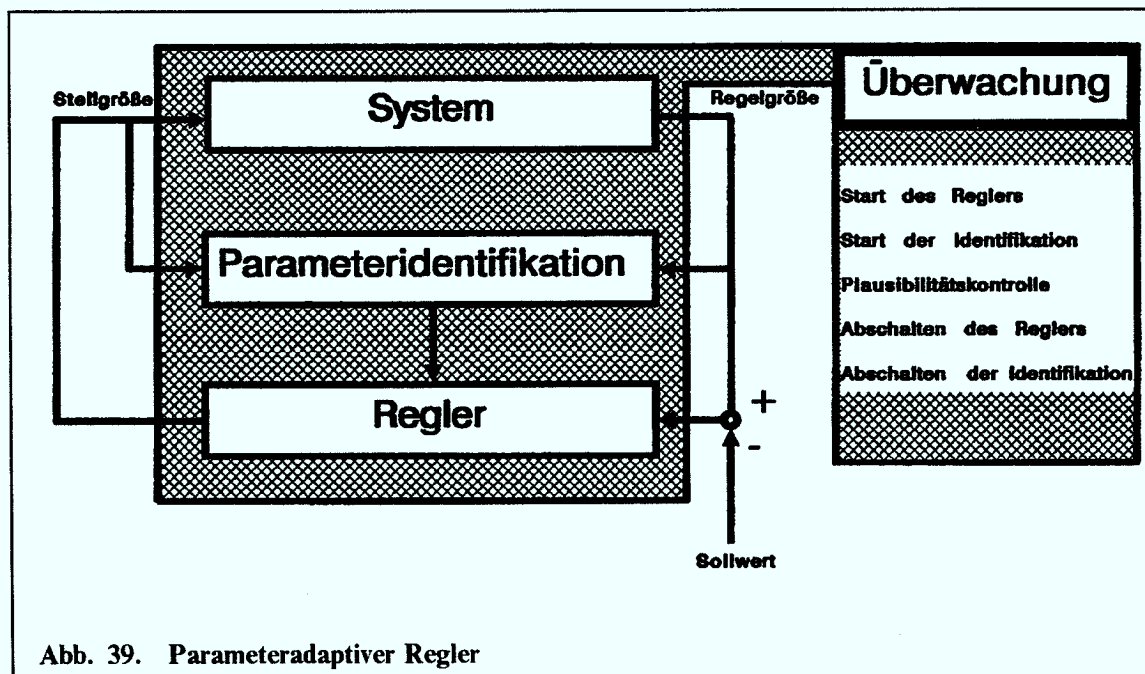


Durch eine entsprechende Regelung könnten die zur Einstellung der stationären Versuchspunkte notwendigen Zeiten noch verkürzt werden.

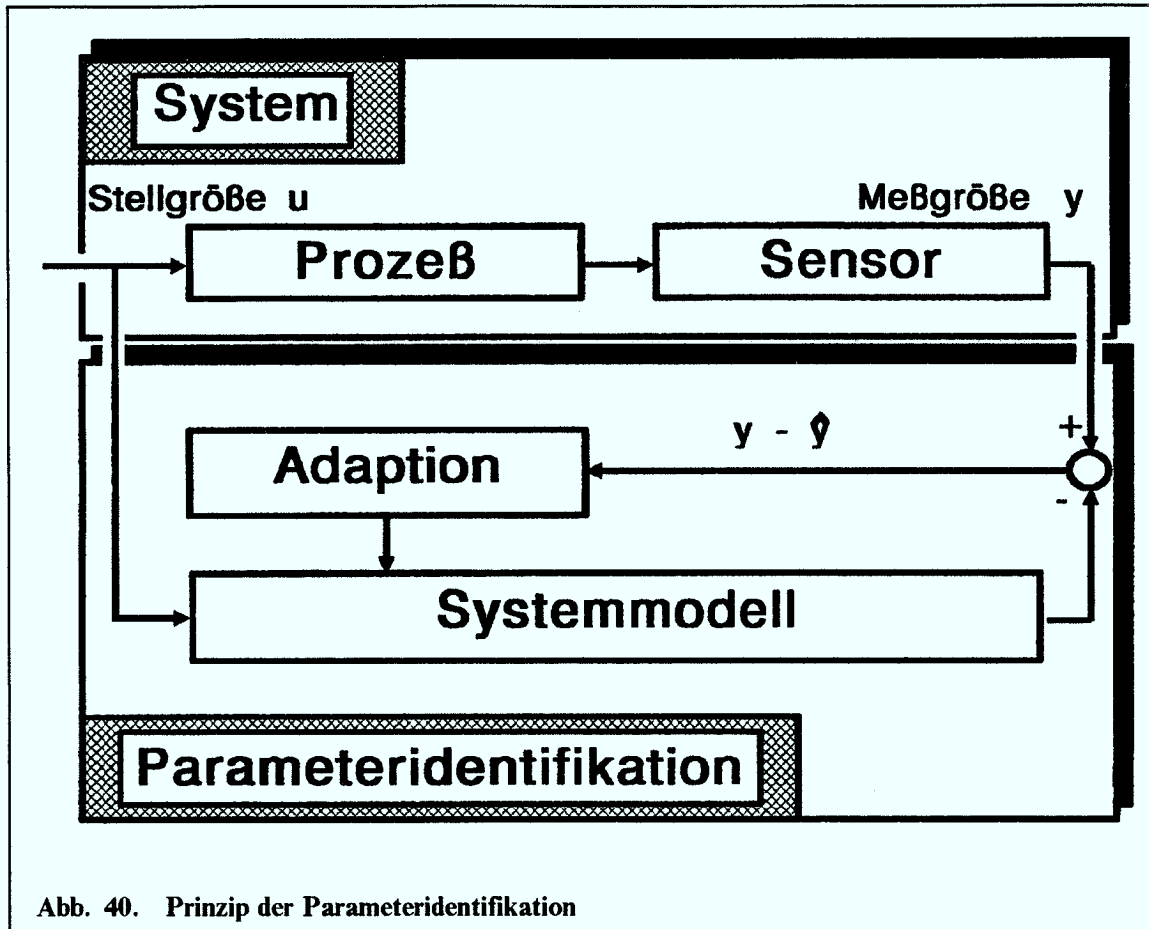
9.0 Adaptive pH-Regelung

Bei der pH-auxostatischen Betriebsweise (s. Abb. 21 auf Seite 39) wird der pH-Wert im Reaktor über die Zufuhr sauren Abwassers durch die Substratpumpe geregelt. Dazu werden schaltend arbeitende Regler eingesetzt, die die Pumpe immer ein- und ausschalten. Die Optimierungsmethoden, wie sie im weiteren Verlauf der Arbeit beschrieben werden, arbeiten jedoch am besten mit stetigen Reglern, die einen kontinuierlichen Betrieb der Pumpe ermöglichen. Die Stellsignale können auf diese Weise sehr gut als indirekte Meßgrößen benutzt werden.

Durch das Wachstum der Biomasse und das dadurch notwendige periodische Regenerieren der Festbettreaktoren, durch Aktivitätsschwankungen, wechselnde Temperaturen oder Abwässer ändert sich die Systemdynamik mit der Zeit. Würde ein konventioneller PID-Regler verwendet, bedürften seine Parameter einer ständigen Anpassung an den Betriebszustand. Hier bietet sich der Einsatz parameteradaptiver Regler an. Diese benutzen ein mathematisches Modell des Prozesses, passen dessen Parameter ständig an den aktuellen Prozeßverlauf an und können so aufgrund eines vorgegebenen Regelkriteriums entsprechend der momentanen Streckenverstärkung regeln (Abb. 39). Solche Regler werden alternativ zu den konventionellen Reglern bei Titrationsprozessen in der chemischen Industrie mit Erfolg eingesetzt und tragen aufgrund ihres ausgezeichneten Regelverhaltens zur Einsparung von Betriebsmitteln bei (Bergmann and Lachmann; Shinskey, 1974; Buchholt and Kümmel, 1979; Jacobs et al., 1980).



In den folgenden Abschnitten werden Entwurf und Einsatz eines solchen parameteradaptiven Reglers beschrieben. Dazu muß zunächst ein den Prozeß beschreibendes „black box“ Modell gefunden werden, dessen Parameter dann in einer parallel zum Prozeß verlaufenden Parameteridentifikation ständig an das Ein-, Ausgangsverhalten des Prozesses angepaßt werden (Abb. 40 auf Seite 72).



9.1 Prozeßmodell

Diese Art der experimentellen Modellbildung (Identifikation) ersetzt die theoretische Bildung mechanistischer Modelle überall da, wo sie einen unvermeidbar hohen Aufwand benötigen, um eine gewisse Genauigkeit zu erreichen (siehe auch „Erweitertes Modell mit pH-Berechnung“ auf Seite 60). Dies gilt für verfahrenstechnische Prozesse in stärkerem Maße als für mechanische und elektrische Prozesse und sollte demnach vor allem in der Biotechnologie von großem Wert sein (Hensel et al., 1986).

Zunächst muß ein mathematisches Modell des Prozesses aufgestellt werden. Da die Beschreibung der Regelstrecke durch ein physikalisches Modell aufgrund des komplexen pH-Verhaltens nicht möglich ist, wird ein „black box“ Modell verwandt.

In diesem Falle handelt es sich dabei um ein SISO (single-input-single-output)-Modell mit dem Substratfluß als Eingangs- und dem pH-Wert als Ausgangsgröße.

Da digitale Rechner die Daten in festen Zykluszeiten, also diskret abtasten, müssen zur rechnerinternen Darstellung von stetigen Differentialgleichungen zeitdiskrete Differenzengleichungen eingeführt werden. Ein linearer, nicht totzeitbehafteter Prozeß als einfachste Form des Regelstreckenverhaltens läßt sich durch eine gewöhnliche

Differentialgleichung n-ter Ordnung beschreiben. Verwendet man Rückwärtsdifferenzen, ergibt sich für ein Differential erster Ordnung

$$\frac{dx(t)}{dt} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{x(t) - x(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad [9.1.1]$$

mit der zeitdiskreten Differenz

$$\Delta x(k) = x(k) - x(k - 1) \quad [9.1.2]$$

die Differenzengleichung

$$\frac{dx(t)}{dt} \simeq \frac{x(k) - x(k - 1)}{T_0} \quad [9.1.3]$$

Für ein Differential zweiter Ordnung

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\frac{dx(t)}{dt} - \frac{dx(t - \Delta t)}{dt}}{\Delta t} \quad [9.1.4]$$

ergibt sich mit der zeitdiskreten Differenz

$$\Delta^2 x(k) = x(k) - 2x(k - 1) + x(k - 2) \quad [9.1.5]$$

die Differenzengleichung

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} \simeq \frac{x(k) - 2x(k - 1) + x(k - 2)}{T_0^2} \quad [9.1.6]$$

Faßt man für ein System n-ter Ordnung die Parameter zusammen, ergibt sich allgemein:

$$y(k) + a_1 y(k - 1) + \dots + a_n y(k - n) = b_1 u(k - 1) + \dots + b_n u(k - n) \quad [9.1.7]$$

mit den in der Regelungstechnik üblichen Abweichungsgrößen

$$y(k) = Y(k) - Y_\infty \quad u(k) = U(k) - U_\infty \quad [9.1.8, 9.1.9]$$

mit	a_i, b_i	Parameter
	k	diskrete Zeit
	n	Systemordnung
	u	Stellgrößenverstellung
	U	Stellgröße (hier: Durchflußrate)
	y	Meßgrößenabweichung
	Y	Meßgröße (hier: pH-Wert)

Die Taktzeit wird dabei nicht mehr explizit aufgeführt, sondern in die Parameter mit-einbezogen. Dies ist insbesondere dann zu beachten, wenn auf eine andere Taktzeit übergangen werden soll.

Da der Gleichwert für die Stellgröße, also der im stationären Zustand einzustellende Substratstrom, nicht a priori bekannt ist, wird er ebenfalls mitgeschätzt, hier in Form der impliziten Gleichwertschätzung (Isermann, 1987b).

Nach Einsetzen ergibt sich:

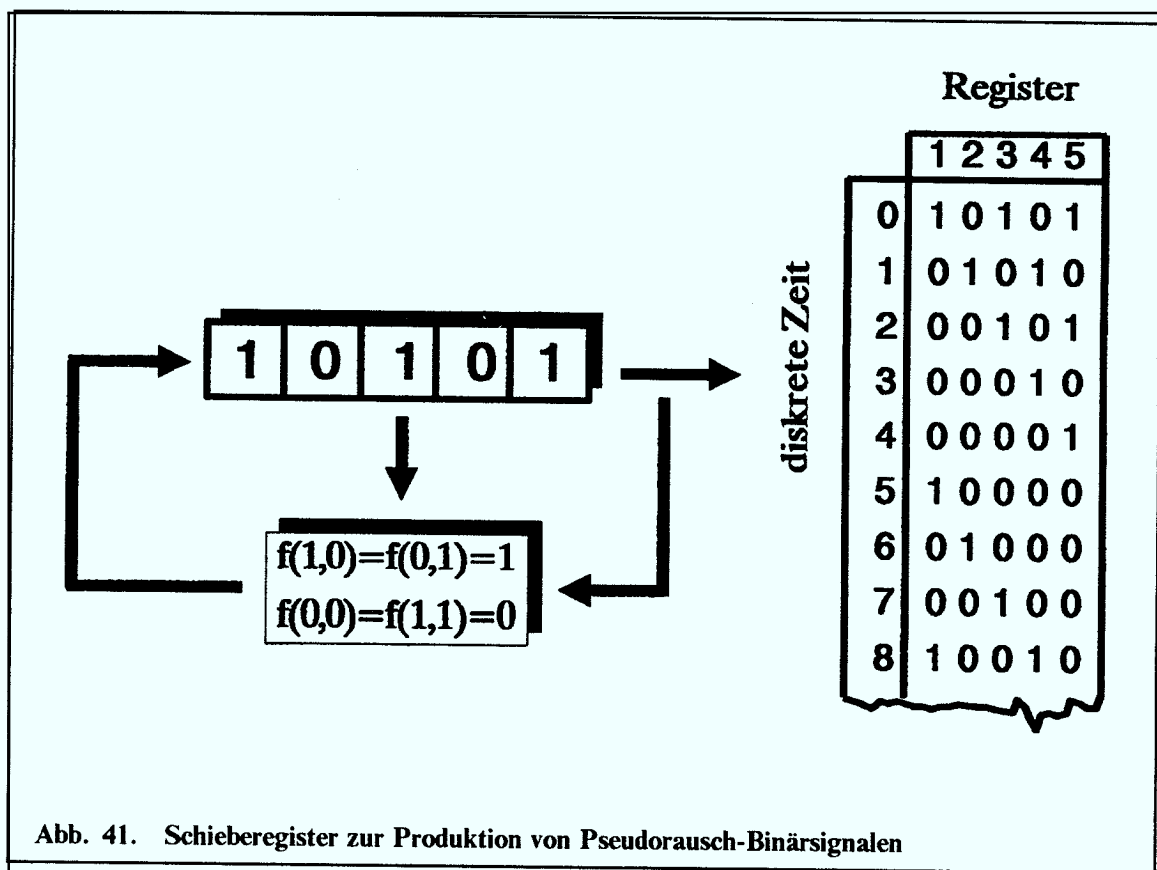
$$Y(k) = -a_1 Y(k-1) - \dots - a_n Y(k-n) + b_1 U(k-1) + b_n U(k-n) + K_\infty \quad [9.1.10]$$

$$\text{mit } K_\infty = (1 + a_1 + \dots + a_n) Y_\infty - (b_1 + \dots + b_n) U_\infty \quad [9.1.11]$$

mit K_∞ Gleichwertparameter

Die Systemordnung n gibt also an, wie viele „alte“ Meßwerte benötigt werden, um eine sichere Aussage über den pH-Wert eine Zykluszeit später machen zu können. Die „a“-Parameter charakterisieren das Systemverhalten ohne Einwirkung der Steuergröße und die „b“-Parameter den Einfluß der Steuergröße auf das System.

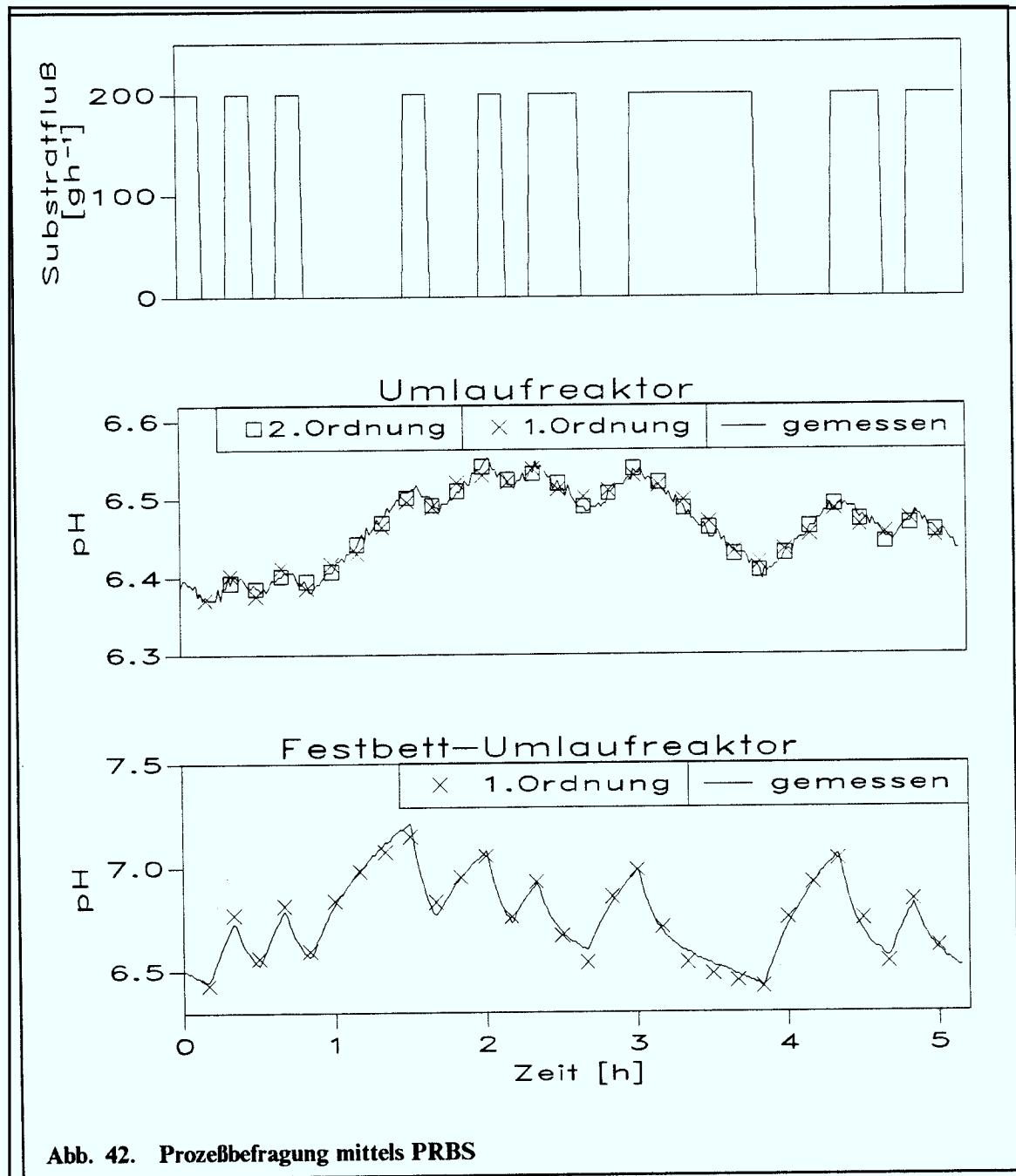
Die Systemordnung kann experimentell bestimmt werden. Dazu muß der pH-Wert so durch den Substratfluß angeregt werden, daß der Informationsgehalt für eine Systemanalyse ausreicht. Eine Möglichkeit der Prozeßbefragung ist die durch Pseudoransch-Binärsignale (PRBS). Diese werden durch ein Schieberegister erzeugt (Abb. 41).



Das Schieberegister wird zu Beginn mit „Nullen“ und „Einsen“ gefüllt, die Pumpe „stoppen“ bzw. „starten“ bedeuten. Die Pumpe wird über das letzte Register angesteuert. Danach rückt der Inhalt der anderen Register um jeweils eine Stelle nach vorne. Der Inhalt des letzten Registers wird dann wieder in das erste geschrieben. Dabei würde sich die Periode nach n Takten wiederholen, wenn nicht der Inhalt des letzten Registers vor der Rückführung mit einem anderen geeigneten Register verrechnet würde. Damit läßt sich die Periodendauer auf $2^n - 1$ Takte verlängern. Der Schieberegisterzustand, bei

dem alle Inhalte „Null“ werden, kann bei der in Abb. 41 angegebenen Verrechnungsart nicht vorkommen (Isermann, 1974).

Die beiden Systeme wurden durch ein 5-stelliges Schieberegister in den Taktzeiten 5, 10 und 30min befragt. Die Meßwerte wurden im Minutenabstand aufgenommen.



Die Anzahl der aufgenommenen Meßwerte betrage $N + n$, wobei $N \gg 2n$ gelten sollte. Dann läßt sich die Gesamtheit der möglichen Differenzgleichungen vektoriell darstellen:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\theta} \quad [9.1.12]$$

mit $\mathbf{X}$ Systemmatrix
 $\mathbf{y}$ Meßvektor
 $\boldsymbol{\theta}$ Parametervektor

oder ausgeschrieben:

$$\begin{bmatrix} Y(n+1) \\ Y(n+2) \\ \dots \\ Y(n+N) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -Y(n) & \dots -Y(1), U(n) & \dots U(1), 1 \\ -Y(n+1) & \dots -Y(2), U(n+1) & \dots U(2), 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & 1 \\ -Y(n+N-1) & \dots -Y(N), U(n+N-1) & \dots U(N), 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ \dots \\ a_n \\ b_1 \\ \dots \\ b_n \\ K_\infty \end{bmatrix} \quad [9.1.13]$$

Da das Gleichungssystem überbestimmt ist, werden die Parameter durch Minimierung der Fehlerquadratsumme bestimmt:

$$J = \sum_{k=n+1}^{N+n} e(k)^2 = \mathbf{e}^T \mathbf{e} = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\theta})^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\theta}) \quad [9.1.14]$$

mit e Meßfehler
 $\mathbf{e}$ Meßfehlervektor
 J Fehlerquadratsumme

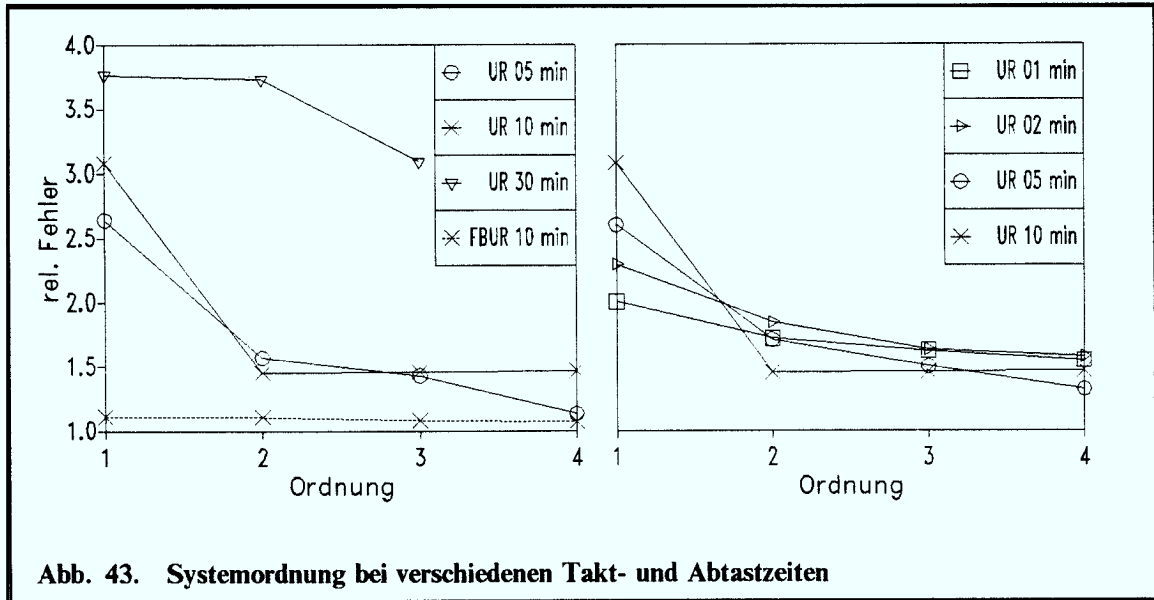
Durch Minimierung der Fehlerfunktion erhält man eine Schätzung für den Parametervektor (Hsia, 1977):

$$\left. \frac{\partial J}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right|_{\boldsymbol{\theta}=\hat{\boldsymbol{\theta}}} = 0 \rightarrow \hat{\boldsymbol{\theta}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad [9.1.15]$$

Es wurden Modelle von bis zu vierter Ordnung getestet. Die Meßwerte wurden jeweils in der Taktzeit der Befragung zur Auswertung herangezogen. Abb. 43 zeigt die dabei ermittelten mittleren pH-Abweichungen pro Meßwert, bezogen auf einen Referenzwert. Es zeigt sich eindeutig, daß das Systemverhalten des Festbett-Umlaufreaktors ausreichend genau durch ein allgemeines lineares Modell erster Ordnung, das des Umlaufreaktors durch ein Modell zweiter Ordnung beschrieben werden kann. Das rechte Bild der Abb. 43 zeigt eine Auswertung des 10min-Takt-Versuchs mit unterschiedlichen Meßtakten. Auch hier zeigt sich deutlich ein Verhalten zweiter Ordnung.

Durch Berücksichtigung von Totzeiten unterschiedlicher Länge konnte keine Verbesserung in der Beschreibungsgenauigkeit erzielt werden, so daß das Modell für die Regelstrecke letztlich lautet:

$$pH(k) = -a pH(k-1) + b D(k-1) + K_\infty \quad [9.1.16]$$



9.2 Rekursive Parameteridentifikation

Wie in Abb. 40 dargestellt, soll die Bestimmung der Modellparameter parallel zum laufenden Prozeß stattfinden. Dies geschieht in Form einer gleitenden, zeitlich gewichteten Regression mit einem rekursiven Algorithmus (Hsia, 1977):

$$\theta(N+1) = \theta(N) + \gamma(N+1)P(N)x(N+1)[Y(N+1) - x^T(N+1)\theta(N)] \quad [9.2.1]$$

$$\text{mit } P(N+1) = \frac{1}{\lambda} [P(N) - \gamma(N+1)P(N)x(N+1)x^T(N+1)P(N)] \quad [9.2.2]$$

$$\gamma(N+1) = 1/[1 + x^T(N+1)P(N)x(N+1)] \quad [9.2.3]$$

und dem Parametervektor

$$\theta(N) = [a_1(N), \dots, a_n(N), b_1(N), \dots, b_n(N), K_\infty]^T \quad [9.2.4]$$

und dem Meßvektor

$$x(N+1) = [-Y(N), \dots, -Y(N+1-n), U(N), \dots, U(N+1-n), 1]^T \quad [9.2.5]$$

Der Faktor λ dient der Anpassung der Parameteridentifikation an das Rauschverhalten des Prozesses ($0 < \lambda < 1$). Bei kleinem λ werden zwar die Parameter schneller angepaßt, allerdings sind diese auch stärker verrauscht. Der Wert sollte zunächst nahe „1“ gewählt werden und kann jederzeit an das Rauschverhalten des Prozesses angepaßt werden.

Die Matrix P wird beim Start auf der Hauptdiagonalen mit sehr großen Werten vorbe-
setzt, um ein schnelles Einschwingverhalten zu gewährleisten.

9.3 Reglerentwurf

In Versuchen zeigte sich, daß auch zur pH-Regelung des Umlaufreaktors ein Systemmodell erster Ordnung ausreicht. Daher werden im folgenden nur noch Modelle erster Ordnung verwandt.

Der parameteradaptive Regler kann nun durch eine Umkehrung der Streckengleichung (Gl. [9.1.16]) hergeleitet werden. Man möchte also durch Verstellung des Substratflusses den pH-Wert zur nächsten Taktzeit einstellen:

$$F_{Zu}(k) = \frac{pH_{soll} + a pH(k) - K_{\infty}}{b} \quad [9.3.1]$$

Dieser Regler würde versuchen, den gewünschten pH-Wert innerhalb des nächsten Zeitzyklus einzustellen, und hätte damit starke Stellausschläge und eine damit verbundene Belastung des biologischen Systems zur Folge. Zur Begrenzung der Stellausschläge muß der Regler einem aus Regelgüte und Energieaufwand kombinierten Kriterium genügen. Über einen Faktor lassen sich die beiden Anteile gewichten:

$$J = (pH(k+1) - pH_{soll})^2 + Q^2 (F_{Zu}(k) - F_{Zu}(k-1))^2 \quad [9.3.2]$$

mit Q Stellgrößengewichtung

Durch Minimierung der Regelfläche $\frac{\partial J}{\partial F_{Zu}(k)} = 0$ erhält man für den Regler:

$$F_{Zu}(k) = \frac{F_{Zu}(k-1)Q^2 + b(pH_{soll} + apH(k) - K_{\infty})}{b^2 + Q^2} \quad [9.3.3]$$

Der wahrscheinliche stationäre Wert für den Substratfluß läßt sich berechnen:

$$F_{Zu\infty} = \frac{(1+a)pH_{\infty} - K_{\infty}}{b} \quad [9.3.4]$$

Für $Q = 0$ ergibt sich wieder der einfache Regler nach Gl. [9.3.1].

Abb. 44 zeigt einen beispielhaften Verlauf für das Folgeverhalten des Reglers bei einer Taktzeit von 10min. Bei den folgenden Anwendungen wird der Regler allerdings nicht bei wechselnden pH-Werten eingesetzt, sondern zur Beibehaltung eines pH-Wertes bei wechselnder Systemdynamik.

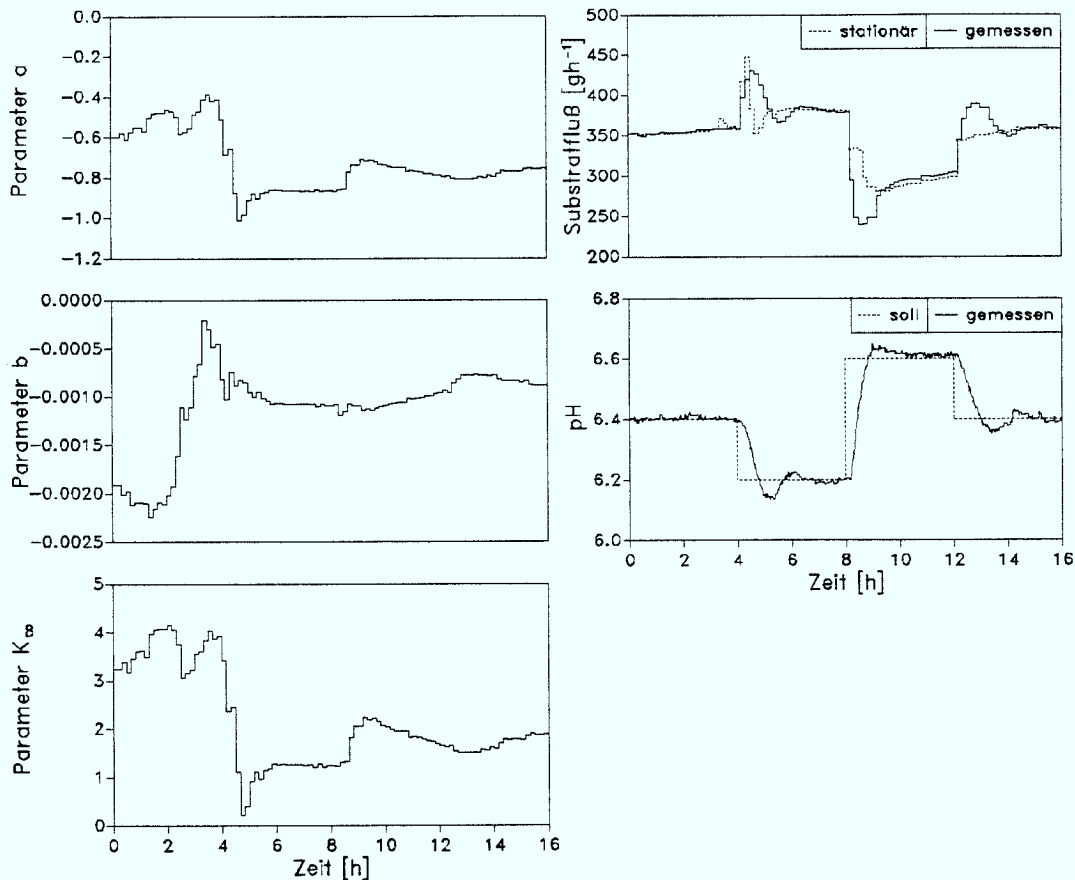


Abb. 44. Folgeverhalten des parameteradaptiven pH-Reglers (Messung)
 ($\lambda = 0.9$, $Q = 0.002$, $T_0 = 10\text{min}$)

Im praktischen Einsatz zeigte sich die schon in Abb. 39 auf Seite 71 dargestellte Notwendigkeit einer Überwachungsfunktion für folgende Aufgaben:

- **Strategien zum Start der Parameteridentifikation und des Reglers**
 - *Explizite Prozeßbefragung durch Pseudorausach-Binärsignale.* Diese zunächst angewandte Vorgehensweise wurde vielfach als zu langwierig empfunden. Zur Berechnung der drei Parameter müssen mindestens drei Meßzyklen durchlaufen werden. Wird sie zu schnell durchgeführt, sind sinnvolle Startwerte für die Parameter nicht garantiert. Wird z.B. der die Wirkung des Durchflusses auf den pH-Wert charakterisierende Parameter b (s. Gl. [9.1.16]) zu klein berechnet, wird die Pumpe nur wenig oder gar nicht verstellt (s. Gl. [9.3.3]). Dies führt wiederum dazu, daß der pH-Wert immer weiter ansteigt und die Parameteridentifikation nur noch die Parameter a und K_∞ anpaßt.
 - *Implizite Prozeßbefragung.* Hierbei werden die drei Parameter durch den Benutzer so vorbesetzt, daß der Regler überschwingt und sich so die notwendigen Prozeßinformationen selber holt. Dabei gelten folgende Regeln für die Startparameter (s. Gl. [9.1.16]):
 Bei abgeschalteter Pumpe muß der pH-Wert ansteigen: $a < 0$.

Eine Erhöhung der Durchflußrate muß eine Senkung des pH-Wertes bewirken:
 $b < 0$

Näherungswert: $K_{\infty} = pH_{\infty}(1 + a) - bD_{\infty}$. D_{∞} wird geschätzt.

- *Implizite Prozeßbefragung durch PID-Regler* Dadurch, daß erst später, wenn gute Schätzungen für die Parameter vorliegen, der parameteradaptive Regler eingeschaltet wird, wird bessere Konvergenz erzielt.
- *Eingabe von Erfahrungswerten* aus früheren Versuchen bei vergleichbarem Betriebszustand. Die aktuellen Parameter werden in regelmäßigen Zeitabständen abgespeichert, so daß nach kurzen Unterbrechungen der Regelung ein glattes Anfahrverhalten gewährleistet werden kann. Dieses könnte wahrscheinlich noch verbessert werden, wenn man zusätzlich noch die aktuellen Werte der Matrix **P** (siehe Gl. [9.2.2]) abspeichern würde.
- **Plausibilitätskontrolle**
Werden vom Regler negative Werte für die Durchflußrate berechnet, ist der pH-Wert also zu niedrig, wird die Pumpe gestoppt. Diese Information muß an die Parameteridentifikation zurückgegeben werden.
- **Abschalten des Reglers**
Wird notwendig, wenn die Substratpumpe gewartet werden muß. In diesem Falle sollte die Parameteridentifikation diese Information bekommen und weiterarbeiten.
- **Abschalten der Identifikation**
Wird notwendig, wenn die pH-Meßstrecke unterbrochen wird. In diesem Falle müssen die alten Parameterwerte bis zum erneuten Start des Normalbetriebes gespeichert werden.

Zur Einstellung der Werte für Q (s. Gl. [9.3.2]) und λ (s. Gl. [9.2.2]) hat es sich bewährt, zuerst $Q = 0$ zu setzen, also die Stellgrößengewichtung abzuschalten, und dann λ ausgehend von $\lambda = 0.6$ schrittweise hochzusetzen, bis der für die stationäre Pumpenleistung hochgerechnete Wert nur noch um ca. 5% fluktuiert. Dann kann Q schrittweise hochgesetzt werden, bis der an die Pumpe übergebene Wert nur noch um höchstens 5% fluktuiert. Stellt man Q zu groß ein, besteht die Gefahr, daß der Regler bei einer Veränderung der Charakteristik der Regelstrecke zu träge reagiert und zum Schwingen neigt.

Diese notwendigen Überwachungsmaßnahmen sowie die Unterschiedlichkeit der Regelstrecken sind die Gründe dafür, daß trotz der offensichtlichen Vorteile nicht der universelle parameteradaptive Regler im Handel erhältlich ist (Munack, 1989), obwohl es schon einige Modelle gibt (Isermann, 1987c).

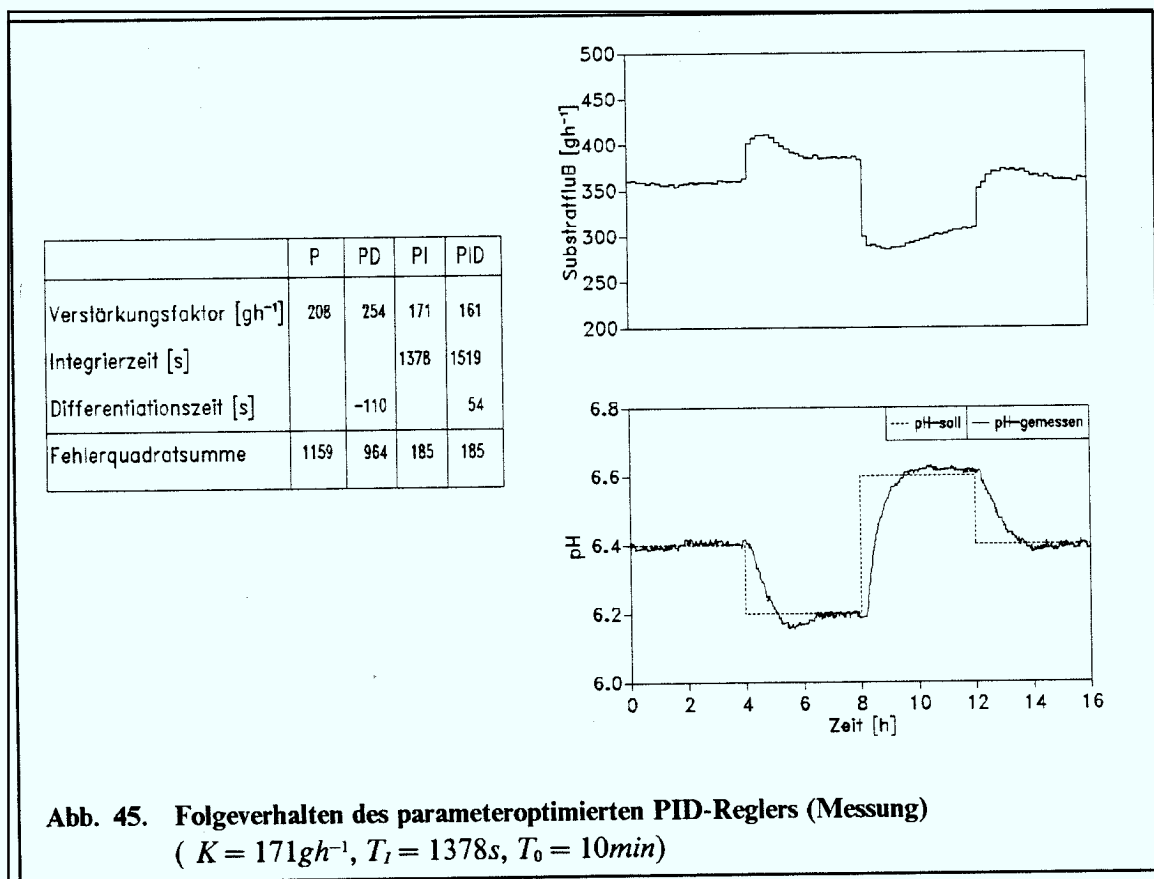
9.4 Parameteroptimierter PID-Regler

Selbstverständlich können auch die Parameter eines PID-Reglers on-line oder off-line anhand von Prozeßinformationen optimiert werden. Die bekanntesten Verfahren zur Ermittlung dieser Informationen sind der Sprung- und der Schwingungsversuch. Hier soll versucht werden, die Reglerparameter in einer Versuchssimulation zu optimieren.

Zur Simulation wurden die in Abb. 44 dargestellten gemessenen Systemparameter benutzt. Dabei wird angenommen, daß die Parameter unabhängig von den Regelentscheidungen zu einer bestimmten Zeit der Simulation den gleichen Wert wie zur selben Zeit des Vorversuchs haben.

Als Regelgütekriterium wurde dasselbe wie im Vorversuch genommen. Die Parameter wurden durch nichtlineare Optimierung (Rosenbrock-Methode) bestimmt. Die Regler wurden nach dem zeitdiskreten „Geschwindigkeitsalgorithmus“ programmiert („Software-Regler“ auf Seite 45).

Abb. 45 zeigt die für die einzelnen Regler ermittelten Parameterwerte und Güten. Als zweckmäßig erwies sich die Verwendung eines PI-Reglers, der dann am Prozeß ausprobiert wurde. Das sehr gute Regelverhalten darf nicht vergessen lassen, daß diese Optimierung nur für einen engen Bereich des Betriebszustands ihre Gültigkeit besitzt, und z.B. nach Regenerierung des Reaktors oder bei Wechsel des Abwassers wiederholt werden müßte.



10.0 Nährmedienoptimierung

10.1 Einfluß der Nährmedienzusammensetzung auf das System

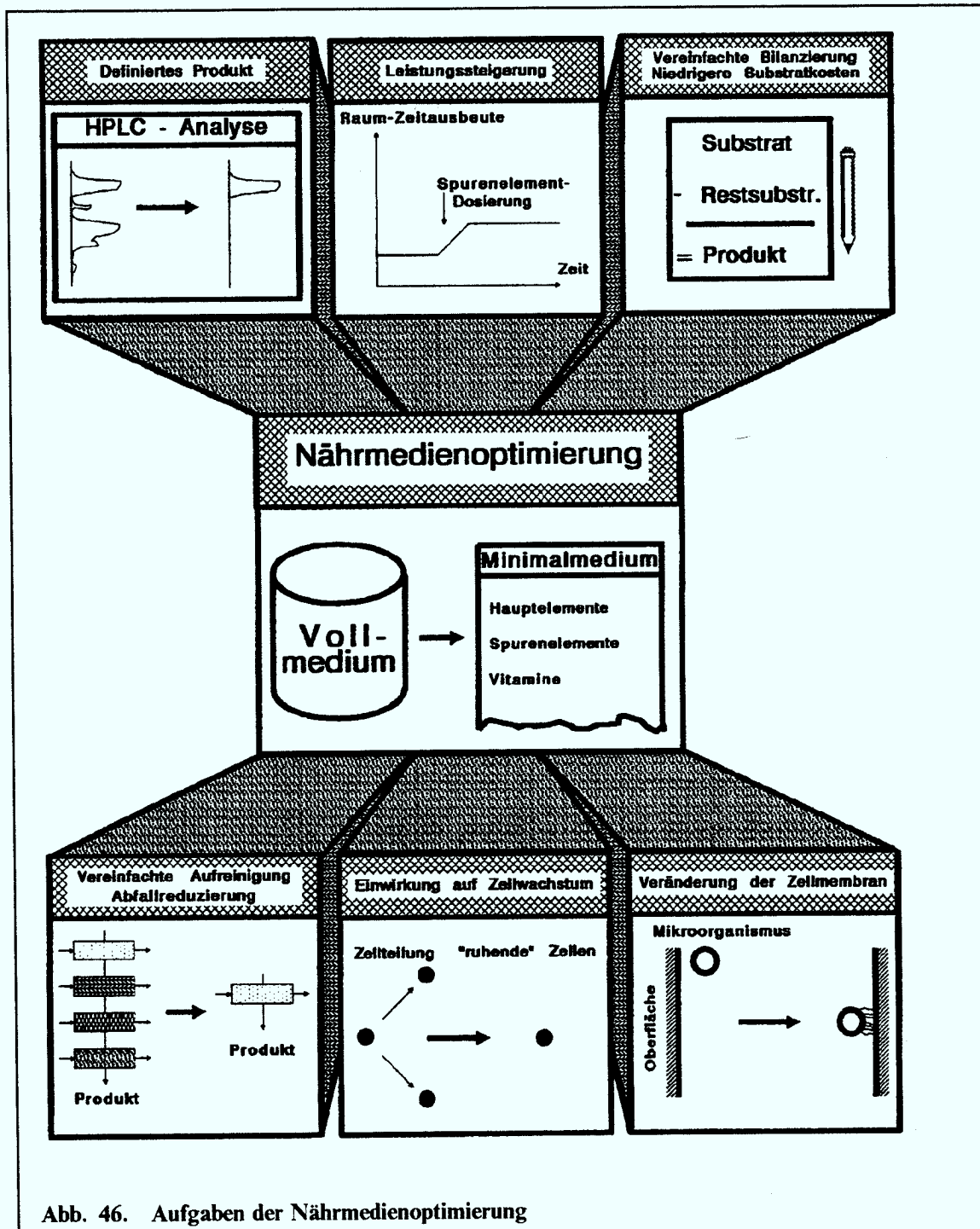


Abb. 46. Aufgaben der Nährmedienoptimierung

Neben den Umgebungsbedingungen wie Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffversorgung (bei aeroben Systemen) spielt die Versorgung der

Mikroorganismen mit einem geeigneten Nährmedium die wesentliche Rolle. Dabei wird zwischen komplexen Medien oder Vollmedien und synthetischen Medien oder Minimalmedien unterschieden. Komplexe Medien enthalten Extrakte aus pflanzlichen oder tierischen Stoffen wie Maisquellwasser, Hefe oder Fischmehl. Solche „Cocktails“ bieten in der Regel eine solide Wachstumsgrundlage, haben aber den Nachteil, daß ihre exakte Zusammensetzung nicht bekannt ist und daher auch Produktschwankungen nicht überprüft werden können. Minimalmedien bieten im Gegensatz dazu die in Abb. 46 dargestellten Vorteile, dafür ist ihre Zusammenstellung recht aufwendig. Die einzelnen Komponenten eines Nährmediums lassen sich in drei Hauptgruppen einordnen (Einsele et al., 1985):

- Hauptelemente: C, H, O, N, P, K, S
- Spurenelemente: Ca, Mg, Fe, Mn, Mo, Zn, Cu, Co, Ni, V, B, Cl, Na, Si
- Wachstumsfaktoren: Vitamine, Hormone

10.2 Strategien zur Nährmedienoptimierung

Nährmedienoptimierungen sind recht langwierige Versuche, die meistens noch in Batch-Kulturen durchgeführt werden. Dabei treten die in Abb. 2 dargestellten Nachteile auf. Als Anhaltspunkt für die Startkonzentrationen dienen Analysen der elementaren Zusammensetzung der Biomasse. Zeigt sich dann bei einer Analyse der Fermentationsbrühe, aus der die Biomasse abgetrennt wurde, daß mit dem Nährmedium zugegebene Komponenten nicht mehr in ausreichendem Maße vorhanden sind, also von der Biomasse aufgenommen wurden, sich chemisch verändert haben oder auf andere Weise (z.B. durch Fällung) entfernt wurden, müssen diese Komponenten in einer höheren Konzentration oder anderen Form zugegeben werden.

Verschiedene automatisierbare Methoden zur Nährmedienoptimierung sind bekannt und werden z.B. von Goldberg and Er-el (1981) dargestellt:

- **Pulsmethode:** Die Mikroorganismen wachsen im stationären Zustand kohlenstofflimitiert. Bei Erhöhen der Konzentration des kohlenstoffhaltigen Substrats im Zulauf werden die anderen Komponenten im Verhältnis zur C-Quelle immer weiter verdünnt. Die Kohlenstoffkonzentration im Reaktor bleibt dabei konstant und die Biomassekonzentration nimmt zu (s. Abb. 30 auf Seite 53). Tritt kein weiterer Biomassezuwachs auf, steigt die Konzentration der Kohlenstoffquelle im Reaktor an. Damit muß eine andere Komponente limitierend wirken. Durch die gepulste Zugabe anderer Nährmedienkomponenten kann ermittelt werden, welche die limitierende Komponente ist. Bei dieser Vorgehensweise besteht die Gefahr, daß die Mikroorganismen bei zu hoher Durchflußrate aufgrund der Limitierung ausgewaschen werden. Alternativ bietet sich der Einsatz einer turbidostatischen Regelung an. Dabei wird bei hohen Durchflußraten in der Nähe des Auswaschpunktes gearbeitet. Über eine Trübungsmessung wird die Biomassekonzentration überwacht und durch Regelung der Durchflußrate auf konstantem Niveau gehalten (Büchs, 1988).
- **Screening-Methode:** Dazu werden die Nährmedienkomponenten auf verschiedene Behälter verteilt, z.B. ein Behälter mit den Kohlenstoff-, Phosphat und Stickstoffquellen und den Vitaminen und ein anderer Behälter mit den Spurenele-

menten. Aus dem stationären Zustand heraus wird die Durchflußrate so lange erhöht, bis die Kohlenstoffquelle nicht mehr limitierend wirkt und die Biomassekonzentration stärker als von den Bilanzen vorausberechnet abnimmt. Die limitierende Komponente wird identifiziert, indem die Zulaufkonzentration der Komponenten zunächst aus dem ersten Behälter, zeigt sich kein Effekt, dann aus dem zweiten Behälter erhöht werden. Wird der „limitierende Behälter“ erkannt, werden die ursprünglichen Konzentrationsverhältnisse wieder eingestellt, und die Konzentration einzelner Komponenten dieses Behälters können untersucht werden.

- **Exponentielle Fed-Batch-Methode:** Diese Methode benötigt einen geringeren apparativen Aufwand. Dabei wird das wachstumslimitierende Substrat parallel zum Wachstum der Kultur so zudosiert, daß seine Konzentration im Reaktor konstant bleibt. Zu dem Zeitpunkt, wo das Wachstum stagniert, kann wieder der Einfluß der anderen Komponenten getestet werden.

Um zu einer Bewertung der vorgeschlagenen Methoden zu kommen, müssen ihre Vor- und Nachteile herausgestellt werden. Verfahren, die mit einer Veränderung der Konzentration der Kohlenstoffquelle durch Variation der Durchflußrate arbeiten, kommen bei substratinhibierten Systemen nicht in Frage. Sinnvoller scheint daher die Variation der Konzentration einzelner Komponenten bei konstanter Durchflußrate zu sein. Dabei kommen neben „Positiv-Tests“ (Erhöhung der Konzentration) auch „Negativ-Tests“ in Frage, bei denen die Konzentrationen interessanter Komponenten schrittweise herabgesetzt werden. Um zu einer wirklichen Automatisierung der Nährmedienoptimierung zu kommen, dürfen die Einzelkomponenten nicht in gemischter Form vorliegen, sondern müssen „vom Computer gemischt werden“.

10.3 Experimente zur Nährmedienoptimierung

In Vorversuchen sollten die Wirksamkeit des Konzepts und die möglicherweise auftretenden Probleme am Beispiel des Nickels untersucht werden. Dazu wurden zwei Behälter mit Brüdenkondensat aus der Zellstoffindustrie eingesetzt. Beide Behälter stammten aus derselben Abwasserlieferung und wurden mit den entsprechenden Spurenelementen versehen. Allerdings wurde in einem Behälter das Nickel weggelassen. In einem Negativ-Test sollte nun untersucht werden, ob die als optimal angenommene Nickelkonzentration im ersten Behälter ausreicht. Dazu wurde der Prozeß pH-auxostatisch geregelt. Über ein Zeitprogramm wurde der Anteil des nickelreichen Behälters am Gesamtsubstratstrom linear von 100% heruntergesteuert, der des nickelarmen Behälters entsprechend hochgefahren. Dadurch kann der Versuchszeitraum der Generationszeit der Mikroorganismen besser angepaßt werden. Mit diesem Versuch sollte untersucht werden, wie weit das Ni/C-Verhältnis über dem stöchiometrisch notwendigen Maß liegt. Die Nickelkonzentration wurde aus der bekannten Anfangskonzentration durch Simulation der Rührkesselbilanz berechnet (Abb. 47).

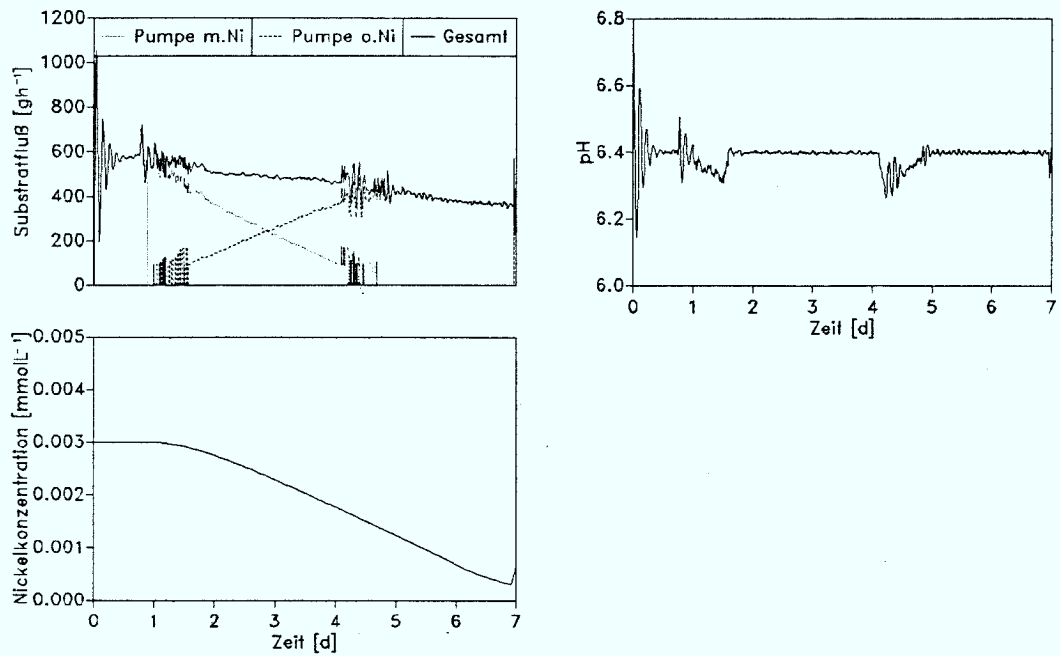


Abb. 47. Experiment zur Optimierung der Nickelkonzentration
(Umlaufreaktor, Nickelkonzentration im Zulauf: $3\mu\text{molL}^{-1}$)

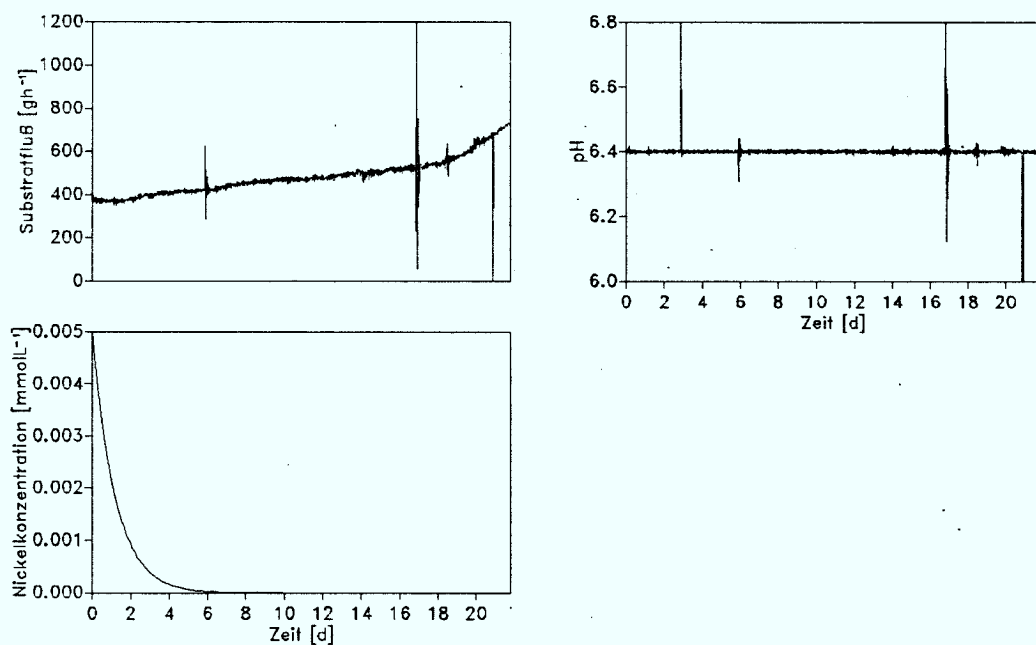
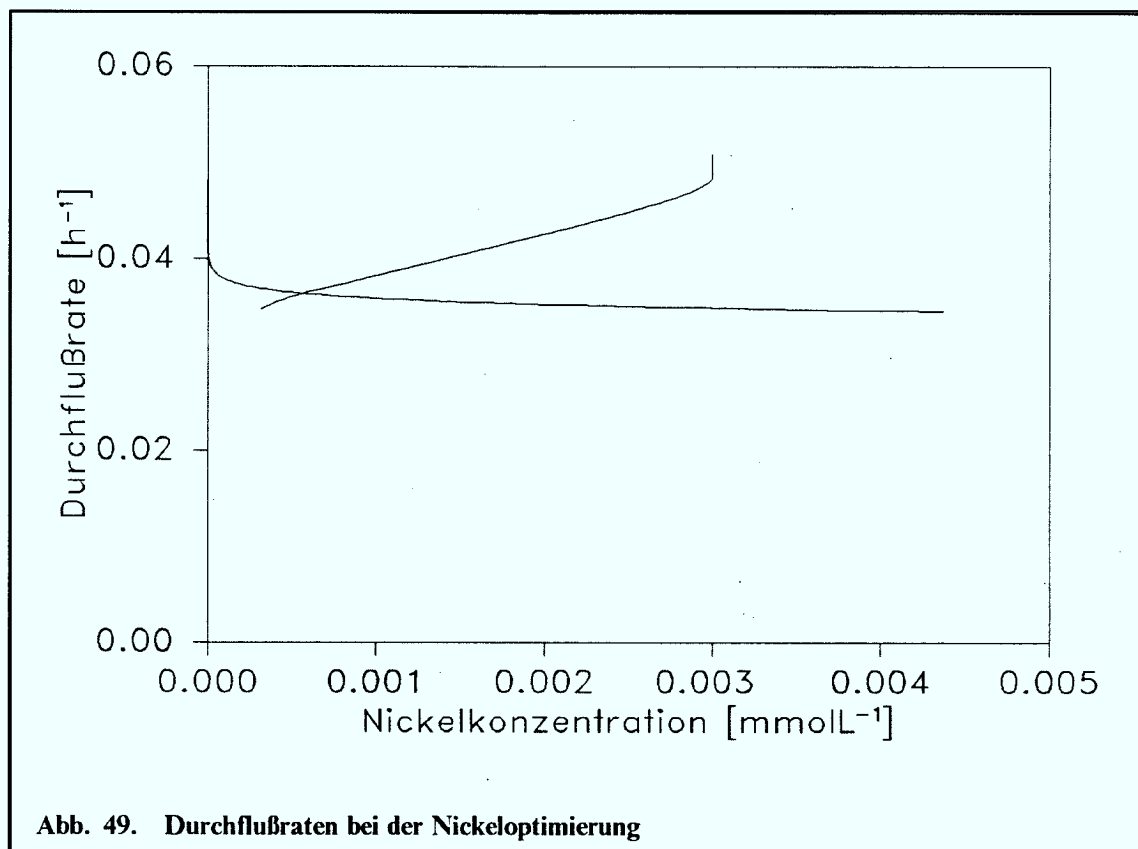


Abb. 48. Experiment zur Optimierung der Nickelkonzentration
(Umlaufreaktor, Nickelkonzentration im Zulauf: $5\mu\text{molL}^{-1}$)

Der Versuchsverlauf zeigt den starken Einfluß des Nickels auf das Wachstum der Mikroorganismen. Demnach kann nicht unbedingt davon ausgegangen werden, daß die Startkonzentration an Nickel ($3\mu\text{molL}^{-1}$) bereits die optimale war. Daher wurde ein weiterer Versuch durchgeführt, bei dem Nickel in einer Konzentration im nickelreichen Behälter vorgelegt wurde, die nach Literaturangaben inhibierend wirkt. Demnach hätte die Reaktorleistung aufgrund der Aufhebung der Inhibierung durch die Verdünnung zuerst zunehmen und im weiteren Verlauf wieder abnehmen müssen. Nach einer Zeit von 22 Tagen nahm die Reaktorleistung immer noch zu (Abb. 48 auf Seite 86). Da der Wandbewuchs immer weiter zunahm und nicht ohne Systemeingriff beseitigt werden konnte, wurde der Versuch abgebrochen. Die Abb. 49 faßt die bei beiden Versuchen eingestellten Durchflußraten in Abhängigkeit von der Nickelkonzentration zusammen. Die vergleichsweise hohe Durchflußrate weist ebenfalls auf Wandbewuchs hin, siehe dazu auch Abb. 71 auf Seite 127.

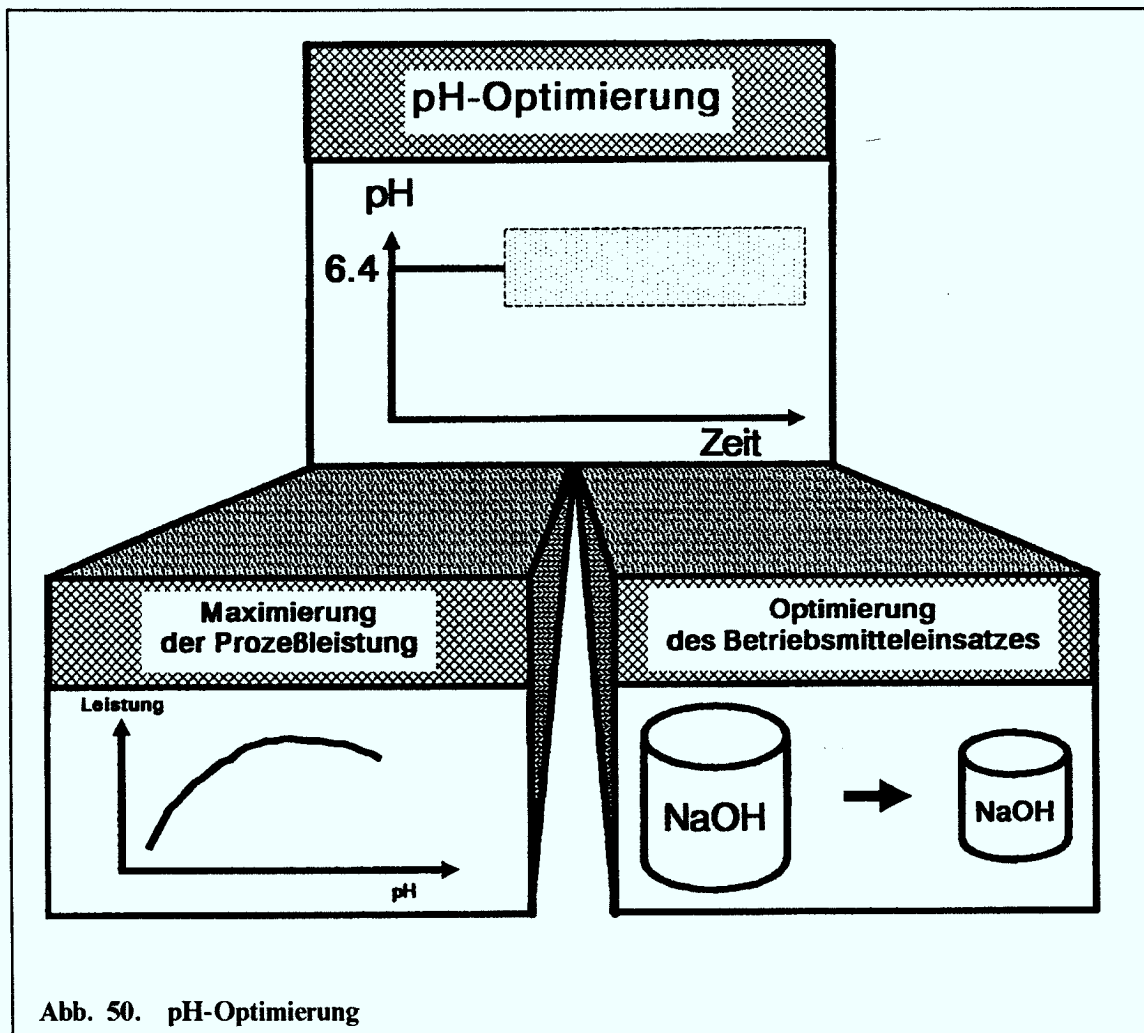


Bei beiden Versuchen wurde ein parameteroptimierter PID-Regler zur pH-Regelung eingesetzt. Die Abbildungen bestätigen die ausgezeichnete Regelgüte. Die Störungen in der Abb. 47 auf Seite 86 in der Nähe der 0 und 100%-Pumpenleistung rührten daher, daß in diesen Bereichen jeweils eine der beiden Pumpen gestoppt werden mußte, da die minimal mögliche regelbare Pumpenleistung unterschritten wurde. Ab diesem Zeitpunkt wurden die berechneten Pumpleistungen aufintegriert und innerhalb eines späteren Zeitintervalls „abgearbeitet“. Der dazu notwendige Algorithmus wurde inzwischen soweit verbessert, daß diese Störungen nicht mehr auftreten.

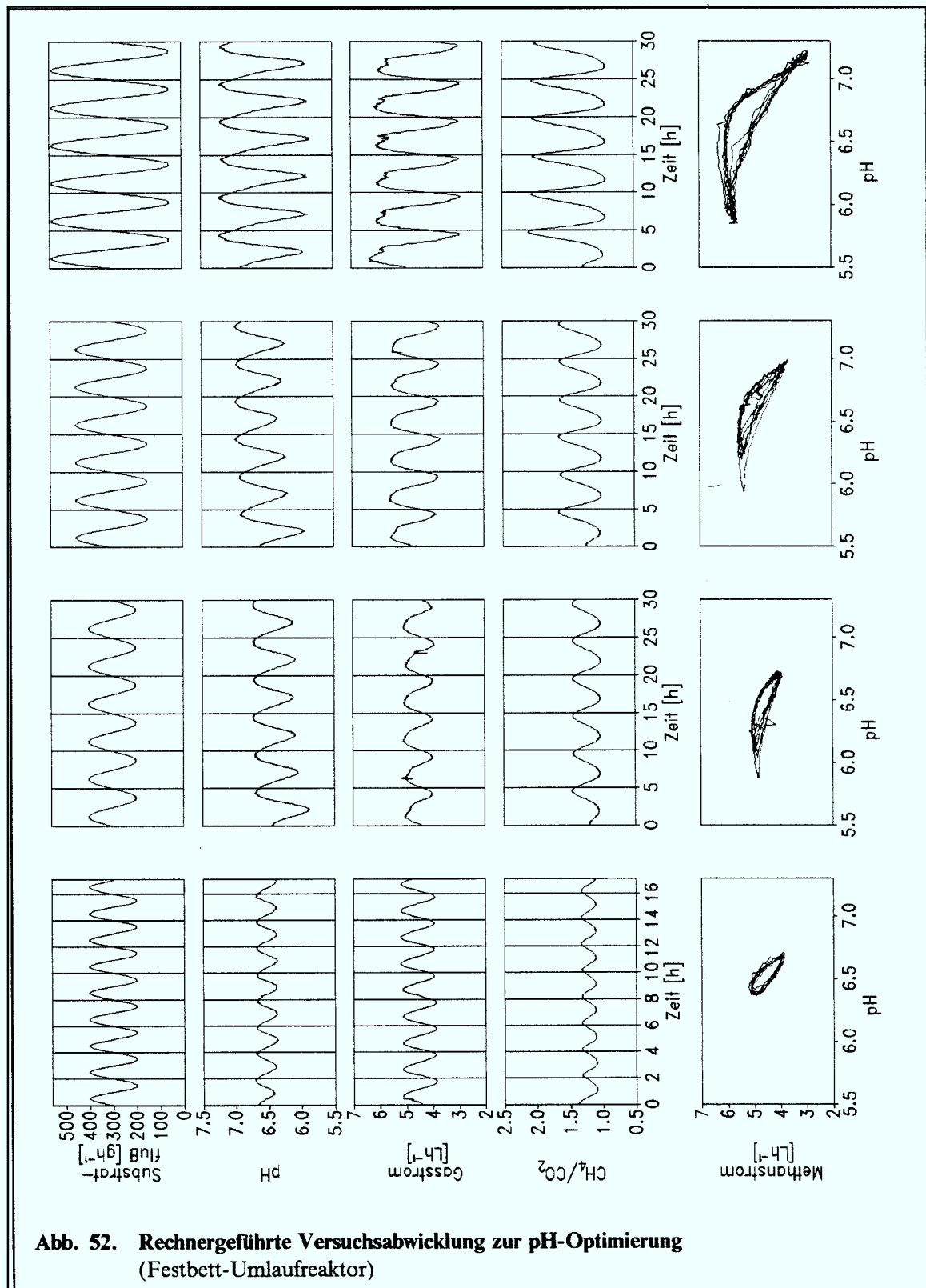
11.0 Optimierung des pH-Wertes

11.1 Einfluß des pH-Wertes auf das System

Neben der Temperatur ist der pH-Wert der wichtigste Betriebsparameter (Abb. 50). Nicht nur weil die Mikroorganismen in einem bestimmten pH-Bereich ihre maximale Leistung erbringen, sondern auch aus betriebswirtschaftlichen Gründen. So können bei der Reinigung des Zellstoffabwassers die Neutralisationskosten des sauren Brüdenkondensats bis zu 50% der jährlichen Betriebskosten ausmachen (Haggerty et al., 1983). Die notwendige Menge an Natronlauge hängt von den Betriebsbedingungen (pH, CSB-Umsatz, Verweilzeit) ab, die im Reaktor eingestellt werden sollen. Aufgrund dieser Überlegungen und entsprechender Experimente wird der pH-Wert des Abwassers auf 4 eingestellt und die Durchflußrate so geregelt, daß sich im Reaktor das pH-Optimum von ca. 6.4 einstellt (Abb. 35 auf Seite 63).

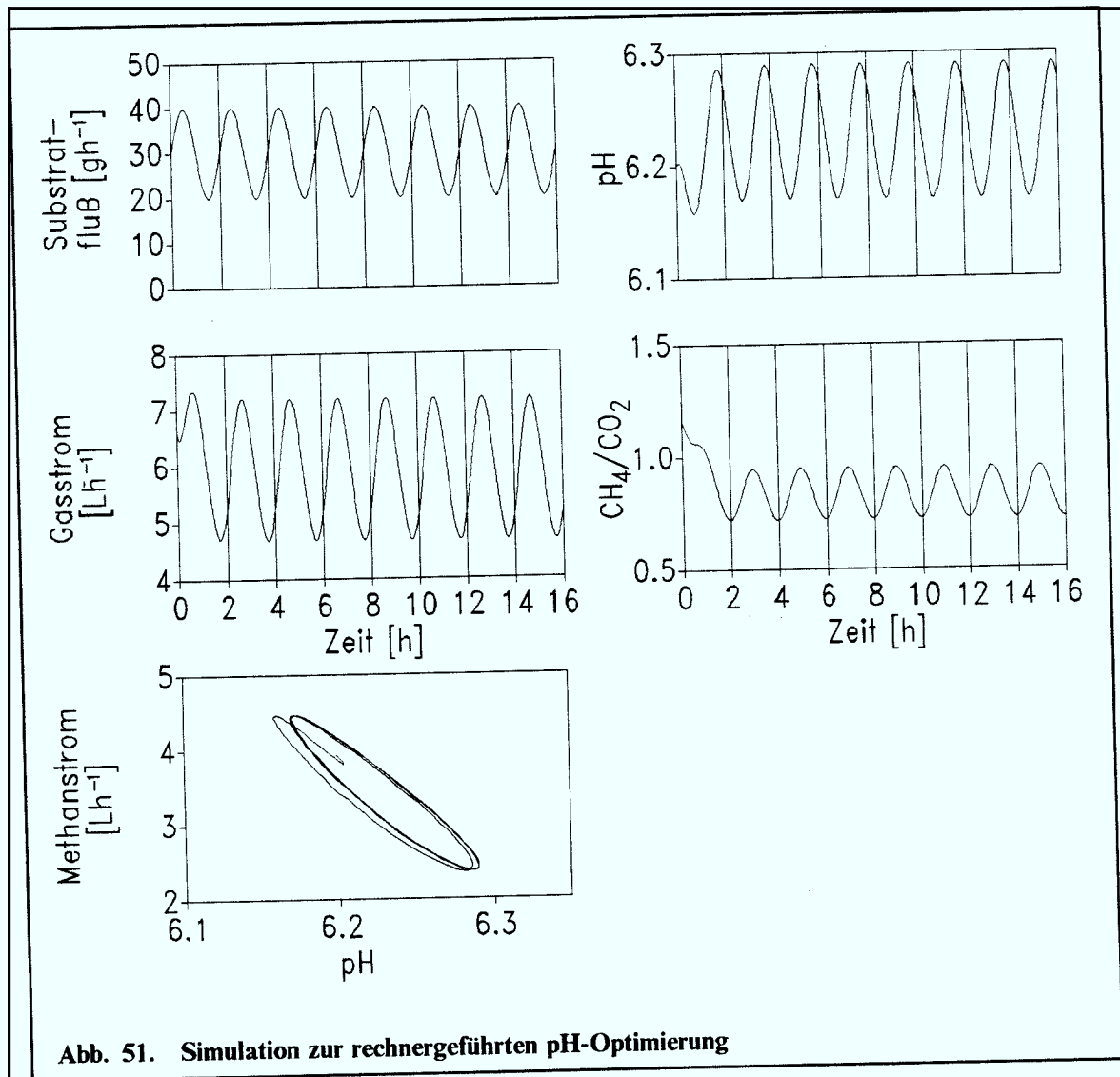


11.2 Strategien zur pH-Optimierung

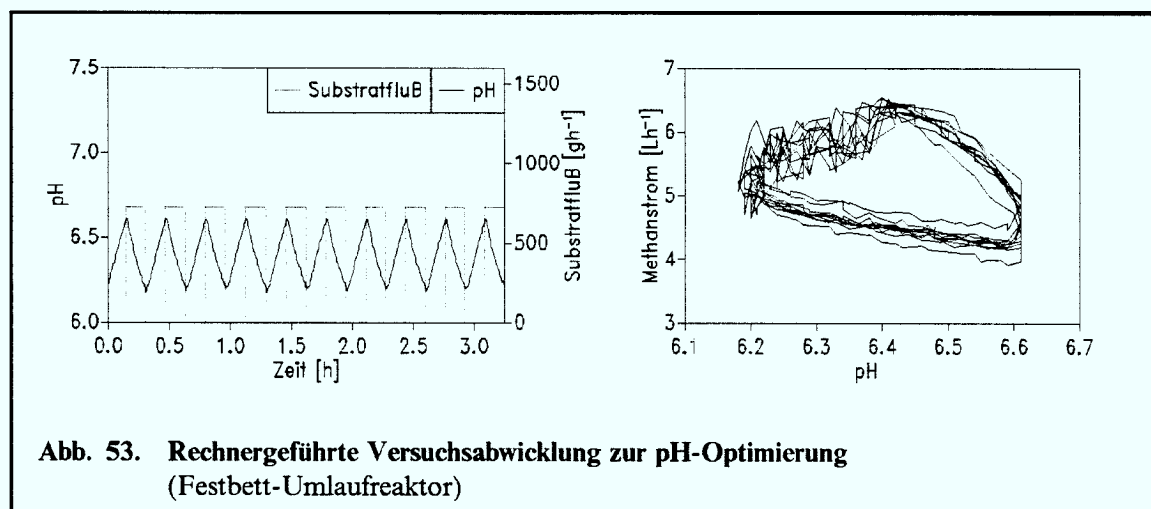


Die folgenden, mit dem Festbett-Umlaufreaktor durchgeführten Versuche sollten Anhaltspunkte dafür liefern, wie stark das System mit pH-Schwankungen dauerhaft belastet werden kann, ohne eine Schädigung herbeizuführen. Dazu wurde die Substratpumpe sinusförmig gesteuert. Diese Verfahrensweise bietet trotz der Nachteile (Anregung nur einer Frequenz) den Vorteil der einfachen Parametrisierung durch Frequenz und Amplitude. Der pH-Wert wurde nicht kontrolliert, sondern stellte sich frei ein (Abb. 52). Die bei den Schwingungen auftretende Kongruenz der Meßwerte bei aufeinanderfolgenden Perioden dient als Maßstab für eine sofort regenerierbare Belastung des Systems.

An der abfallenden Flanke des Biogasstroms nach Durchlaufen des Maximums fällt eine Nichtlinearität auf, die sich als Schulter oder nach Erreichen sehr niedriger pH-Werte sogar als lokales Minimum zeigt. Sie ist auf eine stark einsetzende Inhibierung zurückzuführen, da sie mit dem minimalen pH-Wert zusammenfällt. Skizziert man eine Ausgleichskurve durch die pH-Hysteresese, bestätigt sich die Lage des pH-Optimums im Bereich zwischen 6.4 und 6.5.



Der qualitative Kurvenverlauf läßt sich mit dem in Abb. 37 auf Seite 67 dargestellten Modell beschreiben (Abb. 51). Bei den oben angeführten Versuchen wurde die Durchflußrate verändert. Daraufhin stellte sich der pH-Wert frei ein. Die umgekehrte Vorgehensweise schränkt den pH-Schwankungsbereich von vorneherein ein: Die Substratpumpe wird eingeschaltet, wenn ein oberer pH-Wert überschritten, und wieder ausgeschaltet, wenn ein unterer pH-Wert unterschritten wird (Abb. 53) (Baumgart, 1989). Auch bei diesen Versuchen bestätigt sich die Lage des pH-Optimums zwischen 6.4 und 6.5.



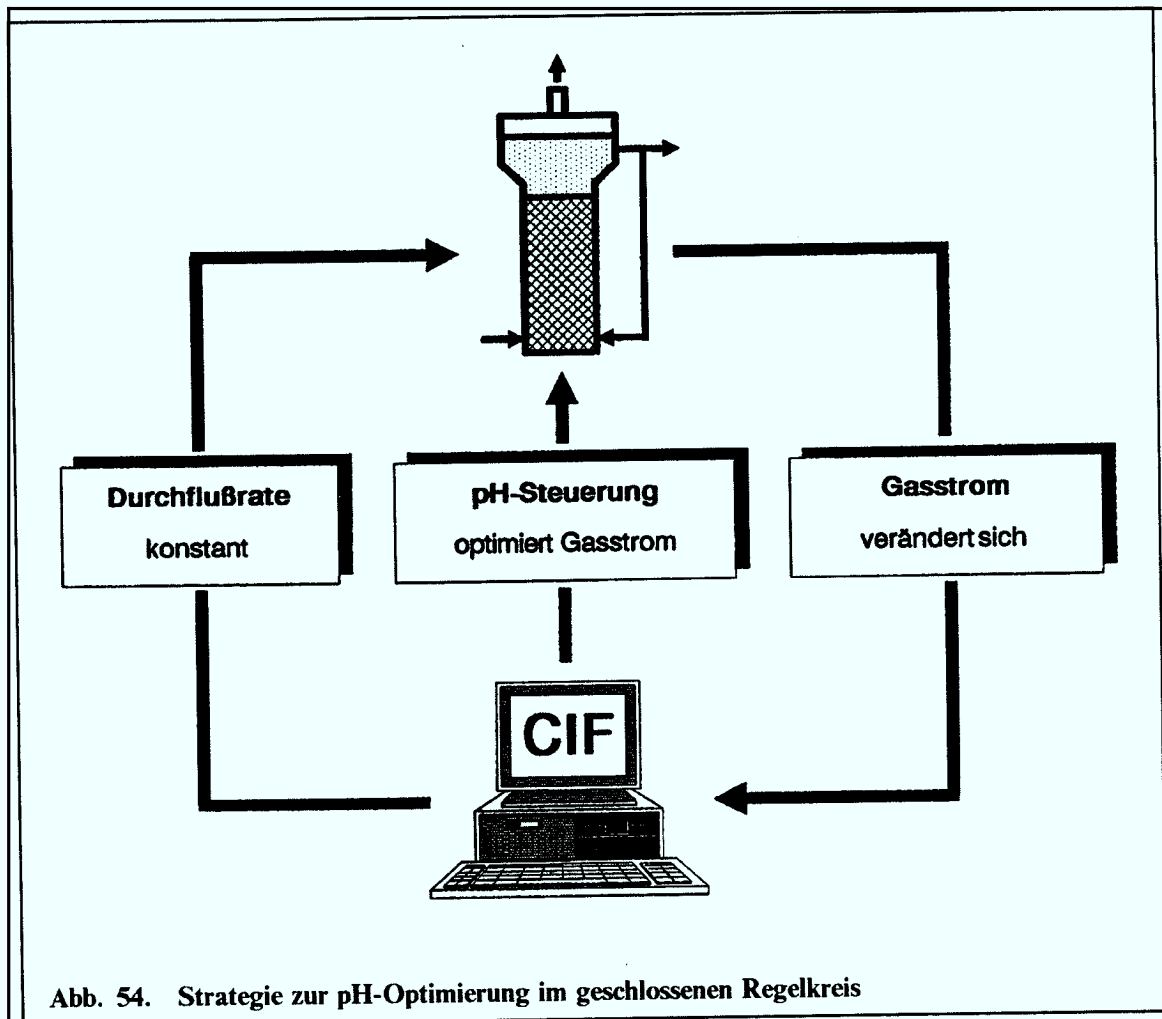
Eine on-line-Optimierung des Einlauf-pH bei vorab unbekanntem pH-Bereich erfordert eine Rückkopplung zwischen der Leistungskenngröße (Regelgröße) und der Stellgröße, um eine mögliche Schädigung des Systems rechtzeitig erkennen und dann reagieren zu können. Im Falle der pH-Optimierung könnte sie folgendermaßen durchgeführt werden: In einer Mischkammer vor dem Reaktor wird das Substrat mit NaOH vorneutralisiert. Dabei wird der Einlauf-pH graduell vom Rechner verändert. Der pH im Reaktor wird freigegeben.

Eine Trendanalyse kann nun auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

1. Ein Umsatzregler hält den Umsatz im Reaktor konstant. Eine Auftragung der Pumpleistung über dem Einlauf-pH ergibt ein Optimum. Aufgrund der bei der pH-Optimierung notwendigen Entkopplung der Substratkonzentration im Reaktor vom pH-Wert kommt der pH-Wert als indirekte Meßgröße hier nicht mehr in Frage. Stattdessen müßte die Substratkonzentration direkt gemessen werden.
2. Der Durchfluß wird konstant gehalten. Der maximale Gasstrom kennzeichnet den optimalen Betriebspunkt (Abb. 54).

Die für dieses Vorgehen vorauszusetzende extremale Charakteristik des Methanstroms über dem pH-Wert bestätigte sich in einem rechnergeführten Versuch (Abb. 55 auf Seite 94). Wie der Verlauf des Methanstroms während der ersten Stunden zeigt, wurde der Versuch nicht aus dem stationären Zustand heraus gestartet. Trotzdem ist zu erkennen, daß der Abwärtstrend des Methanstroms durch die Erhöhung des pH-Werts zunächst

gestoppt und dann umgekehrt wird, der Methanstrom steigt. Nach Erreichen eines maximalen pH-Wertes wurde die Natronlaugezufuhr abgeschaltet und der pH-Wert stellte sich frei durch Auswaschen der Natriumionen ein. Bei Durchlaufen des pH-Bereichs um 6.4 zeigt sich eindeutig ein Maximum des Methangasstroms.



Eine Zu- oder Abnahme der Biomassekonzentration kann aufgrund der kurzen Versuchszeiträume vernachlässigt werden. Die Substratkonzentration ändert sich zwar während des Versuchsverlaufs aufgrund der pH-abhängigen unterschiedlichen Substratverbrauchsrate, kann jedoch das Maximum im Methanstromverlauf nicht erklären, so daß dieses tatsächlich auf die Variation des pH-Wertes zurückzuführen ist.

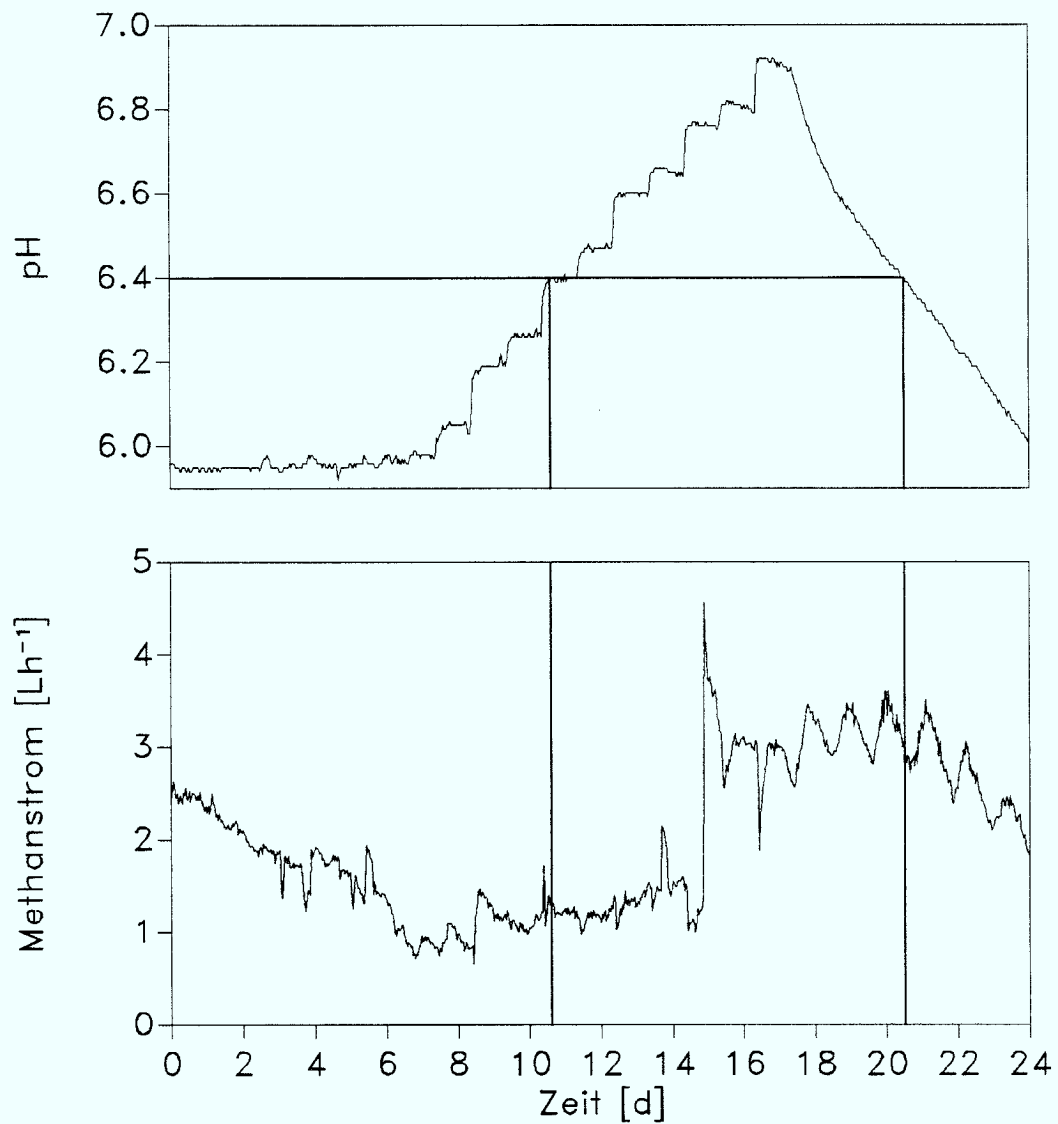


Abb. 55. Rechnergeführte Versuchsabwicklung zur pH-Optimierung (Umlaufreaktor)

12.0 Temperaturoptimierung

12.1 Einfluß der Temperatur auf das System

Die Temperatur ist eine der wichtigsten Prozeßgrößen, da sie einen starken Einfluß auf die biologische Aktivität hat und zu ihrer Einstellung am Prozeß Energie benötigt wird (Abb. 56).

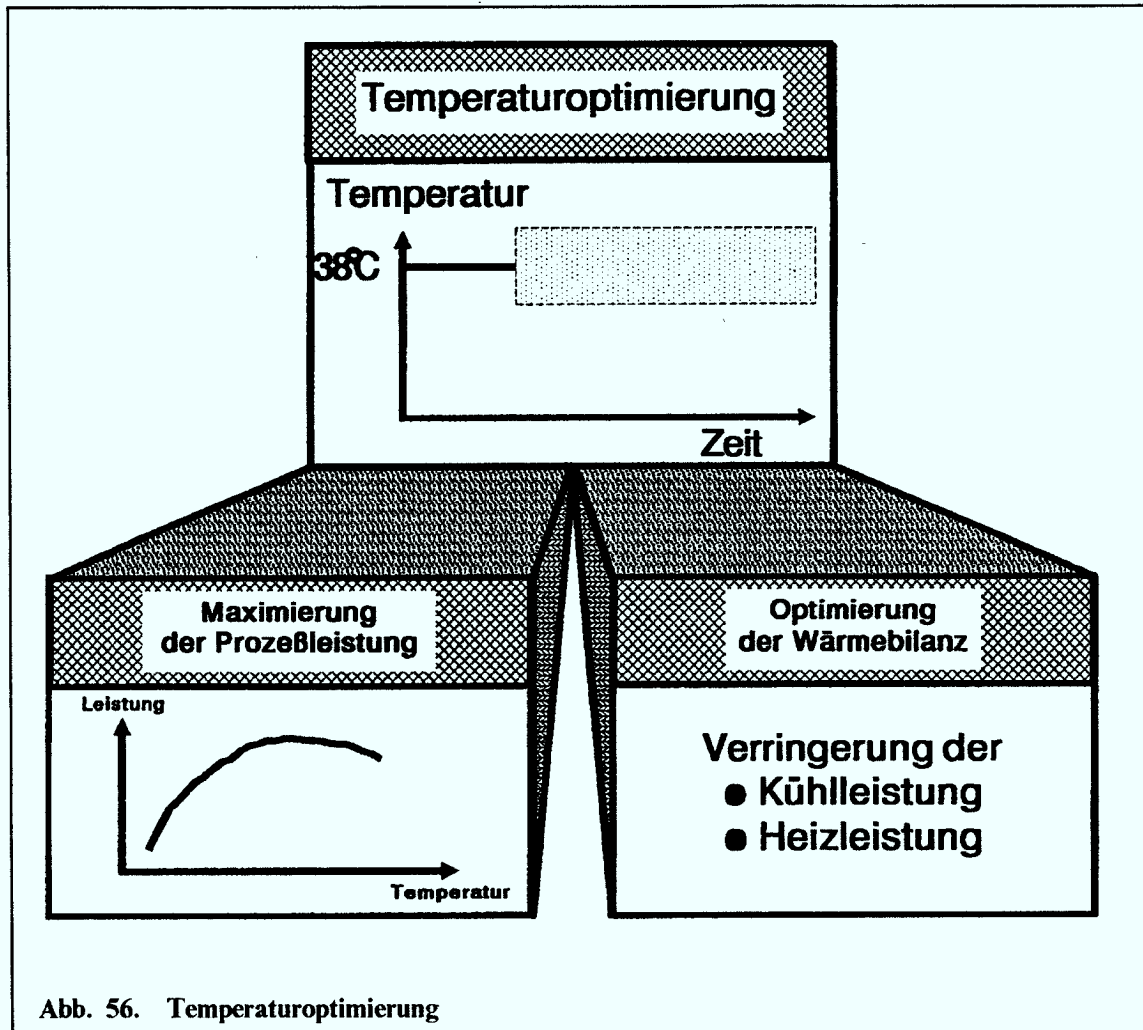


Abb. 56. Temperaturoptimierung

Dabei sind die Reaktionen der Mikroorganismen auf Temperaturänderungen in Wasser zurückzuführen auf Veränderungen von Löslichkeit (insbesondere von Gasen), Viskosität, Dichte, Leitfähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen, osmotischen Effekten von Membranen, Ionentransport und Diffusion, Dipolmoment, Oberflächenspannung und von kolloidalen Eigenschaften der Materie in Wasser (Oppenheimer, 1970).

Effekte von Temperaturänderungen auf biologische Systeme werden durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des mikrobiellen Wachstums geht man von der Überlagerung eines Syntheseprozesses, der neue Biomasse erzeugt, und eines Zerfallsprozesses, durch den die Mikroorganismen ge-

schädigt werden, aus. Diese werden in unterschiedlicher Weise von der Temperatur beeinflusst:

$$\mu = k_{1 \max} e^{-\frac{E_1}{RT}} - k_{2 \max} e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad [12.1.1]$$

mit E_1, E_2 Aktivierungsenergie bzw. Temperaturcharakteristik für Wachstum bzw. Zerfall
 $k_{1 \max}, k_{2 \max}$ maximale Geschwindigkeitskonstanten für Wachstum bzw. Zerfall

Die Aktivierungsenergie E_2 für den Inaktivierungsprozeß der Mikroorganismen wird als viel größer angenommen als die Aktivierungsenergie E_1 für die enzymatische Synthese. Dabei stützt man sich auf experimentelle Untersuchungen über die Hitzeinaktivierung von Proteinen. Die Aktivierungsenergie liegt im Bereich von $10 - 100 \text{ kJmol}^{-1}$.

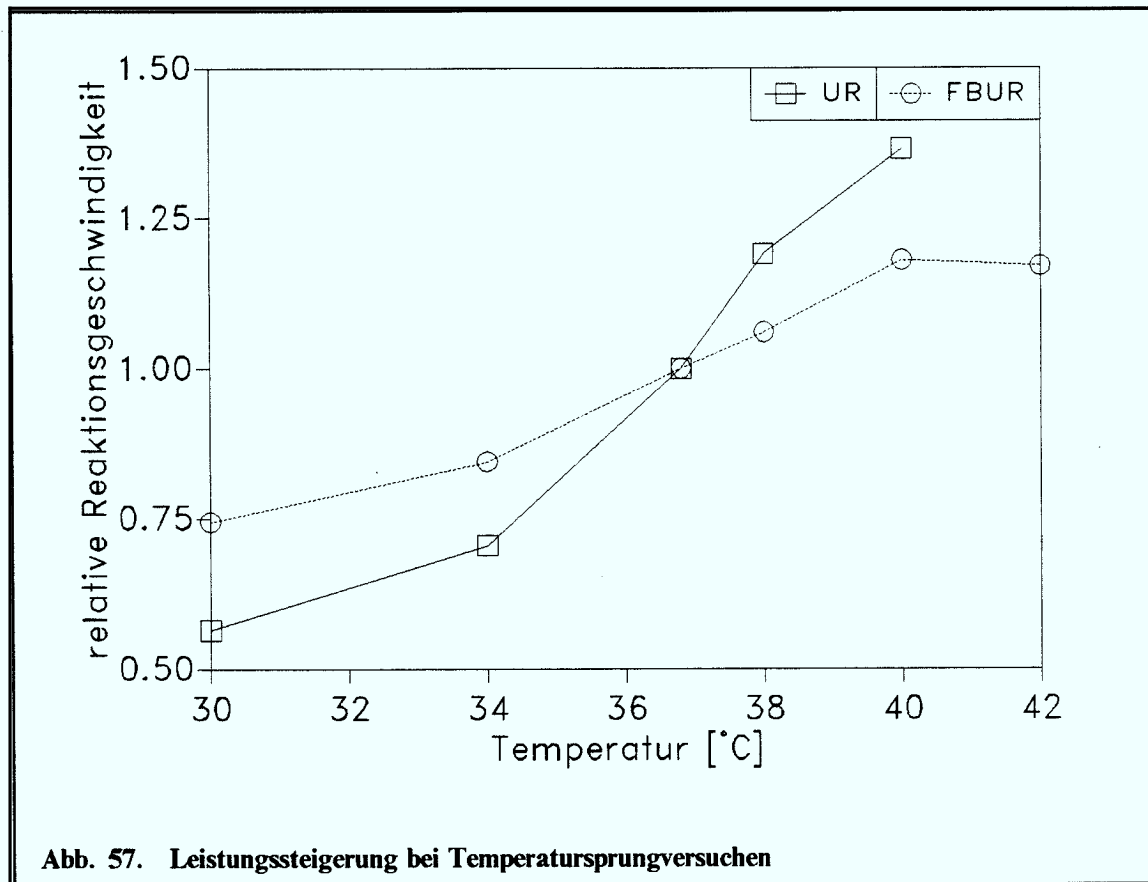
Die Temperaturspanne, in der Bakterien leben und sich vermehren, umfaßt praktisch den ganzen Bereich, in dem Wasser flüssig ist. Nach ihren optimalen Wachstumstemperaturen unterscheidet man drei Gruppen von Mikroorganismen: psychrophile sind bei niedrigen, mesophile bei mittleren und thermophile bei hohen Temperaturen wachsende Mikroorganismen. Die Übergänge zwischen den Gruppen sind fließend.

Neben ihrer optimalen Wachstumstemperatur können Mikroorganismen auch bei anderen Temperaturen existieren. Die Vermehrung der Mikroorganismen ist allerdings auf einen Temperaturbereich zwischen minimaler und maximaler Wachstumstemperatur begrenzt.

Anaerobe Abwasserreinigung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 30 und 60°C durchgeführt (Zinder et al., 1984a; Zinder et al., 1984b). Die Frage, ob die thermophile oder die mesophile Betriebsweise generelle Vorteile bietet, kann aufgrund widersprüchlicher Forschungsergebnisse nicht eindeutig beantwortet werden und ist daher von Fall zu Fall aufgrund von Prioritäten bezüglich der Randbedingungen (Aktivität, Stabilität, Hygenisierung, Wärmebedarf und „Sterilität“) zu entscheiden (Wandrey und Aivasidis, 1983).

Sinnvoll ist daher die Suche nach der optimalen Betriebstemperatur für die jeweilige Mischpopulation unter Berücksichtigung der Randbedingungen, wie z. B. der Temperatur des abzubauenen Abwassers.

Vorversuche bestätigten die hohe Sensitivität des Prozesses bezüglich einer Temperaturveränderung. Bei den in Abb. 57 dargestellten Versuchen wurde die Temperatur in Form einer Sprungfunktion erhöht bzw. gesenkt, eine gleichmäßige Gasproduktion abgewartet und danach wieder die alte Temperatur eingestellt (Dauer ca. jeweils eine halbe Stunde). Wenn auch nicht zu erwarten war, daß sich die hier gezeigten Leistungssteigerungen über einen längeren Zeitraum halten ließen, so zeigen die Verläufe dennoch, daß mit Leistungssteigerungen bei Temperaturen über 38°C zu rechnen ist. Als Aktivierungsenergien ergeben sich für den Rührkesselreaktor 93 kJmol^{-1} und für den Festbett-Umlaufreaktor 38 kJmol^{-1} , ein deutliches Indiz für die beim Festbett-Umlaufreaktor vorhandene Stofftransportlimitierung.



12.2 Strategie zur Temperaturoptimierung

Die zu maximierende Zielgröße bei einer solchen Temperaturoptimierung ist nicht unbedingt das Wachstum der Population, sondern die Produktivität des „Biokatalysators“. Diese beiden Temperaturen sind im allgemeinen nicht identisch, da bei erhöhter Temperatur gleichzeitig weniger Biomasse gebildet wird. Dies ist auf einen größeren Energiebedarf für den Erhaltungstoffwechsel zurückzuführen (Farrell and Rose, 1967).

Bei der Bestimmung der optimalen Temperatur einer Mikroorganismenpopulation wird aber im allgemeinen nur die optimale Wachstumstemperatur in Batchversuchen ermittelt. Dabei werden verschiedene Kulturen bei unterschiedlichen Temperaturen inkubiert, die im allgemeinen mindestens 3°C auseinanderliegen. Eine andere Möglichkeit ist die Inkubation in einem Gradienten-Inkubator, bei dem über einen Metallblock ein Temperaturgradient aufgebaut wird, so daß feinere Temperaturstufen eingestellt werden können. Die Zellmasse wird dabei durch die optische Dichte oder durch wachstumsgekoppelte Größen bestimmt. Im Falle der Methanbakterien ist das die spezifische Methan-Produktion (Zinder et al., 1984a; Zinder et al., 1984b). Die Bestimmung der optimalen Wachstumstemperatur über die Methan-Produktion kann in zwei Fällen zu Fehlergebnissen führen:

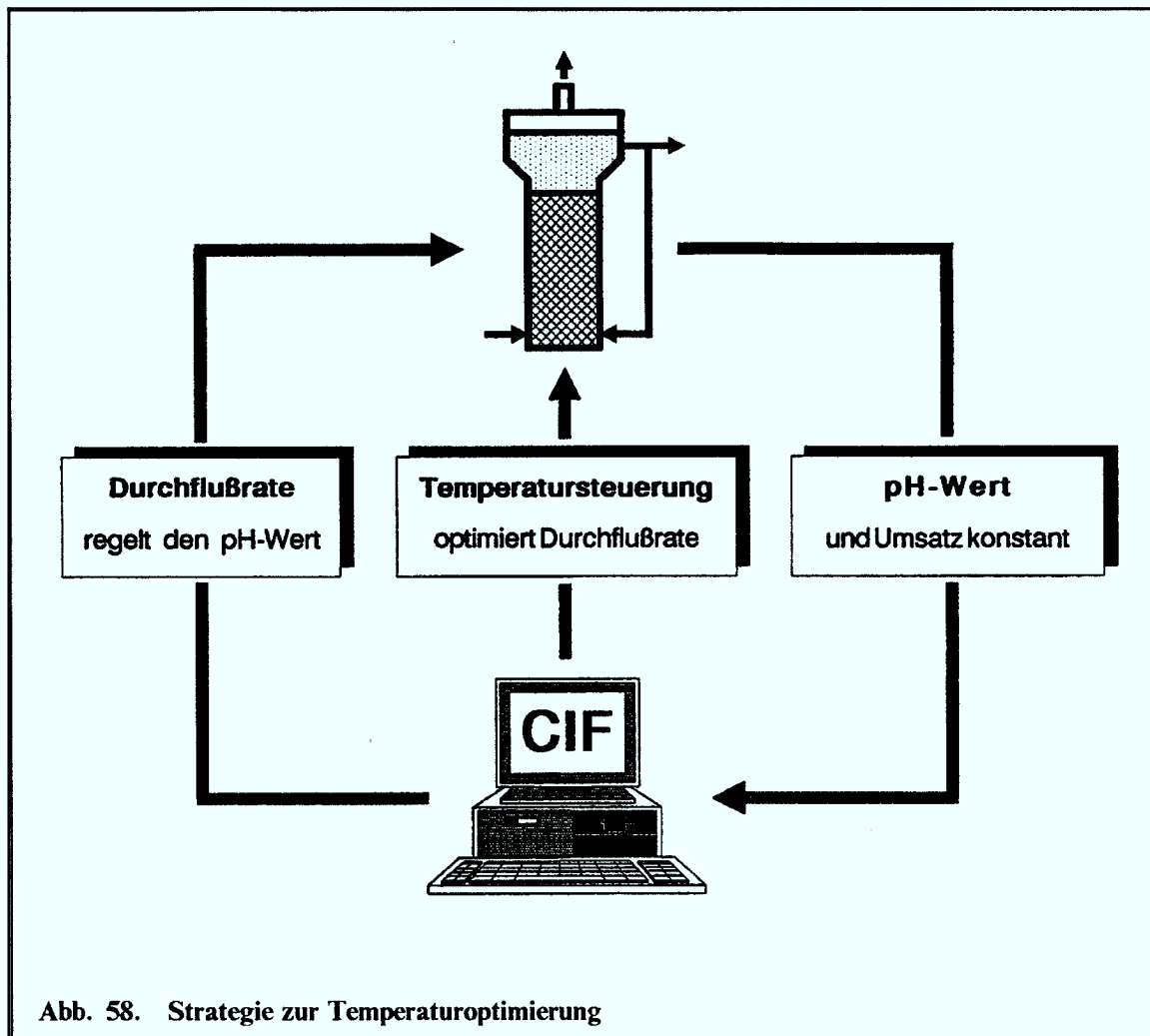


Abb. 58. Strategie zur Temperaturoptimierung

- Bei kurzzeitiger Batch-Inkubation (kleiner als 1-2 Tage) kann es am Anfang durch die erhöhte Temperatur zu einem kurzfristigen Aktivitätsanstieg kommen. Das in dieser Zeit produzierte Methan täuscht erhöhtes Wachstum vor (Zinder et al., 1984a; Zinder et al., 1984b), das aber langfristig nicht gehalten werden kann. Eine nochmalige Inkubation derselben Kultur weist dann eine niedrigere Aktivität auf (Brune, 1982).
- Hohe Temperaturen können zu einer weitgehenden Entkopplung von Wachstum und Methanproduktion führen. So wird zwar eine Methanproduktion gemessen, dabei aber nur eine geringe Zunahme an Zellmasse erreicht (Zinder et al., 1984a; Zinder et al., 1984b).

Alternativ dazu könnte man einen konstanten Substratfluß einstellen und den Einfluß der Temperaturveränderung auf den Umsatz messen. Dies wäre indirekt durch die damit verbundene pH-Änderung oder bei pH-Korrektur durch den Laugeverbrauch möglich.

Bei der hier vorgeschlagenen Temperaturoptimierung wird der pH-Wert durch den Einsatz des oben beschriebenen parameteradaptiven pH-Reglers konstant gehalten. Wird die Temperatur von 38°C ausgehend erhöht, steigt die Aktivität der Mikroorganismenpopulation im Reaktor. Dabei wird mehr Essigsäure umgesetzt, so daß

es zu einem pH-Anstieg im Reaktor käme, wenn der Regler diesen nicht durch eine erhöhte Zufuhr des sauren Substrats ausgleichen würde. Dies entspricht dann einer meßbaren Leistungssteigerung. Damit arbeiten die Mikroorganismen bei konstantem pH-Wert und, da keine weiteren Mittel zur pH-Korrektur eingesetzt werden, bei konstanter Substratkonzentration. In diesem Fall wurde von der allgemein üblichen Betriebstemperatur von 38°C ausgegangen (Abb. 58). Zur Vorgehensweise bei der Temperaturvariation können zwei grundsätzlich verschiedene Strategien verfolgt werden:

- schrittweise oder
- kontinuierliche Variation.

Am einfachsten auszuwerten wäre die schrittweise Variation, da in diesem Falle jeder Temperatur nach Einstellen eines stationären Zustandes eindeutig eine Reaktorleistung zugeordnet werden könnte und so eine Basis für die weitere Vorgehensweise, also Richtung und Größe des nächsten Temperaturschrittes geschaffen würde. Als Faustregel für die Einstellung stationärer Zustände gilt eine Zeitspanne von fünf Verweilzeiten. Da die Grenze zwischen der optimalen und der maximalen Temperatur, bei der die Mikroorganismen noch aktiv sind, sehr scharf definiert ist, müßten in diesem Bereich sehr kleine Temperaturschritte gewählt werden. Überschreitet man dabei die Maximaltemperatur der Population, hat man sie unter Umständen irreversibel geschädigt, so daß ein konsequentes Halten der Temperaturen nicht ratsam ist und eine flexiblere Strategie zum Einsatz kommen muß. Diese findet sich in der kontinuierlichen Variation der Betriebstemperatur.

Schwierigkeiten bereitet hier die on-line Auswertung der instationären Versuchsverläufe. Dabei kann die aktuelle Temperatur aufgrund des Totzeitverhaltens des Prozesses nicht dem aktuellen Substratfluß zugeordnet werden. Vielmehr muß die Vergangenheit des Versuchslaufes für eine Beurteilung des momentanen Prozeßzustandes miteinbezogen werden.

Während die Auswertung solcher „Trends“ anhand von Grafiken und daraus resultierende Entscheidungen vom Menschen in recht kurzer Zeit getroffen werden können, gestaltet sich die Übertragung solcher Verfahrensweisen auf den Rechner als sehr schwierig.

Da solche „wissensbasierte“ Systeme eine neue Qualität der Prozeßregelung darstellen, die immer da zur Anwendung kommen können, wo starre mathematische Strukturen flexiblen menschlichen Verfahrensweisen unterlegen sind, wurde mit der Arbeit von Freyer (1988) die Entwicklung solcher Programme aufgenommen.

Wie oben bereits angeführt, darf bei der Trenderkennung nicht von einer direkten und eindimensionalen Zuordnung zwischen Steuer- (hier: Temperatur) und Regelgröße (Substratfluß) ausgegangen werden, sondern es müssen auch Gültigkeitsbereiche und Totzeiten in die Betrachtungen miteinbezogen werden (Saranummi, 1982). Wird z.B. die maximale Temperatur zu spät erkannt, kann es zu einer Schädigung der Kultur kommen; andererseits darf die Auswertung nicht so empfindlich sein, daß sie durch stochastische Effekte gestört wird.

Es handelt sich hier also um ein nichtlineares totzeitbehaftetes System, das zudem noch mit Schädigungs- und Reparaturfunktionen ausgestattet ist (Fiolitakis et al., 1987). Aufgrund dieser „biologischen Komponente“ kommt dem on-line-Einsatz des Rechners mit direktem Zugriff auf die Steuergrößen besondere Bedeutung zu.

Gesucht wird der Extremwert der Funktion:

$$\text{Substratflu\ss} = f(\text{Temperatur})$$

In diesem Punkt ist die Steigung der Funktion also „Null“, es wird eine Sättigung erreicht.

Dazu wird innerhalb eines definierten „wandernden Zeitfensters“ eine lineare Regression durchgeführt. Dieses Zeitfenster wird in zwei sich zeitlich nicht überlappende Bereiche unterteilt. Um zwei „Fühler“ unterschiedlicher Sensitivität zu erhalten, werden die zeitlichen Bereiche unterschiedlich lang gewählt. Dazu wird zum einen ein größerer Überblick über den Versuchsverlauf ermöglicht, andererseits kann aber aufgrund der Informationen, die der sensiblere Fühler liefert, schnell auf gefährliche Prozeßzustände reagiert werden.

Die Fühlerbreite entspricht der Anzahl der Meßwerte, die für die lineare Regression verwendet werden. Die Variable „altgrad“ gibt die Steigung der Funktion $\text{Substratflu\ss} = f(\text{Temperatur})$ im „alten“ Fenster wieder und die Variable „neugrad“ analog dazu die im „neuen“ Fenster.

Die Sättigung gilt als erkannt, wenn die Steigung der Funktion einen vom Benutzer bestimmten Grenzbereich unterschritten hat (s. u.).

Der zweite Teil der on-line-Auswertung umfaßt eine Erkennung charakteristischer Punkte. Dies sind die Wendepunkte, bei denen der Leistungsanstieg zuvor besonders stark war und die eine Bedeutung für den Prozeß haben könnten. Das Abspeichern dieser Punkte bietet sich an, da sie Informationen über den Gesamtverlauf der Temperaturerhöhung besitzen und keine großen Datenmengen benötigen. Zur Erkennung der Scheitelpunkte wurde eine Mustererkennung genutzt (Eberhardt, 1989).

Bei der Berechnung der linearen Regression wird gleichzeitig als Gütekriterium der lineare Regressionskoeffizient ermittelt. Als Maß für die Approximation der beiden Regressionsgeraden am Scheitelpunkt wird der gewichtete Regressionskoeffizient GRK benutzt (Eberhardt, 1988):

$$GRK = (NRK + ARK) \times \frac{2 - |NRK - ARK|}{4} \quad [11.2.1]$$

mit	<i>GRK</i>	gewichteter Regressionskoeffizient
	<i>ARK</i>	Regressionskoeffizient der Steigung von „altgrad“
	<i>NRK</i>	Regressionskoeffizient der Steigung von „neugrad“

Je näher der *GRK* an 1 ist, desto besser wird der Scheitelpunkt approximiert. In der Nähe des Scheitelpunktes ist der Regressionskoeffizient klein, erst wenn der Scheitelpunkt erreicht ist, wird der Regressionskoeffizient maximal.

Diese Mustererkennung würde allerdings jeden „kleinen“ Scheitelpunkt erkennen. Um dies zu vermeiden, wird zusätzlich die Stärke der Amplitude untersucht. Als Maß für die Amplitude wird der Quotient aus „altgrad“ und „neugrad“ gebildet.

Der Ablauf der Temperaturoptimierung ist in Abb. 59 dargestellt. Wird ein Scheitelpunkt erkannt und überschreitet die Amplitude einen vom Benutzer vorgegebenen Wert, wird ein charakteristischer Punkt erkannt. Wird eine Sättigung erkannt, beginnt der Prozeß der Stabilisierung: Das Programm schaltet auf die letzten charakteristische Temperatur zurück. Gleichzeitig wird die Trendanalyse verändert. Sie erfolgt dann bei konstanter Temperatur über der Zeit. Außerdem wird das Zeitfenster vergrößert. Zunächst wird das Ende des durch die schnelle Verringerung der Temperatur entstehenden Einschwingvorganges abgewartet. Erkennt die Trendanalyse bei jetzt konstanter Temperatur einen Leistungsabfall, wird der Sollwert auf die nächst niedrigere charakteristische Temperatur zurückgesetzt. Die Stabilisierung beginnt von neuem.

Auf einen Wiederanstieg der Leistung kann mit einem erneuten Temperaturgradienten, eventuell mit anderer Steigung oder Charakteristik, reagiert werden. Der Temperaturerhöhung- und Stabilisierungsvorgang kann iterativ solange wiederholt werden, bis die optimale Temperatur erreicht ist. Ausgehend von diesem Punkt kann natürlich weiterhin versucht werden, mit erneutem Temperaturanstieg die Reaktorleistung zu verbessern, was einer Extremwertregelung entspricht. Auf diese Weise kann auch versucht werden, eine mikrobielle Population an höhere Temperaturen zu adaptieren oder ohne Verlust der Reaktorleistung eine thermophilere zu selektieren.

Das Programm ist so ausgelegt, daß auch Benutzer ohne Programmierkenntnisse es verwenden können. Der Versuchsverlauf wird über eine Parameterdatei konfiguriert (Abb. 60). Sie dient als Schnittstelle zwischen Anwender und Programm. Diese Datei wird immer dann vom Programm aufgerufen und gelesen, wenn darin eine Änderung vorgenommen wurde. Das heißt, daß der Experimentator jederzeit während der Temperaturoptimierung alle Parameter, die den Verlauf des Programms beeinflussen, verändern kann.

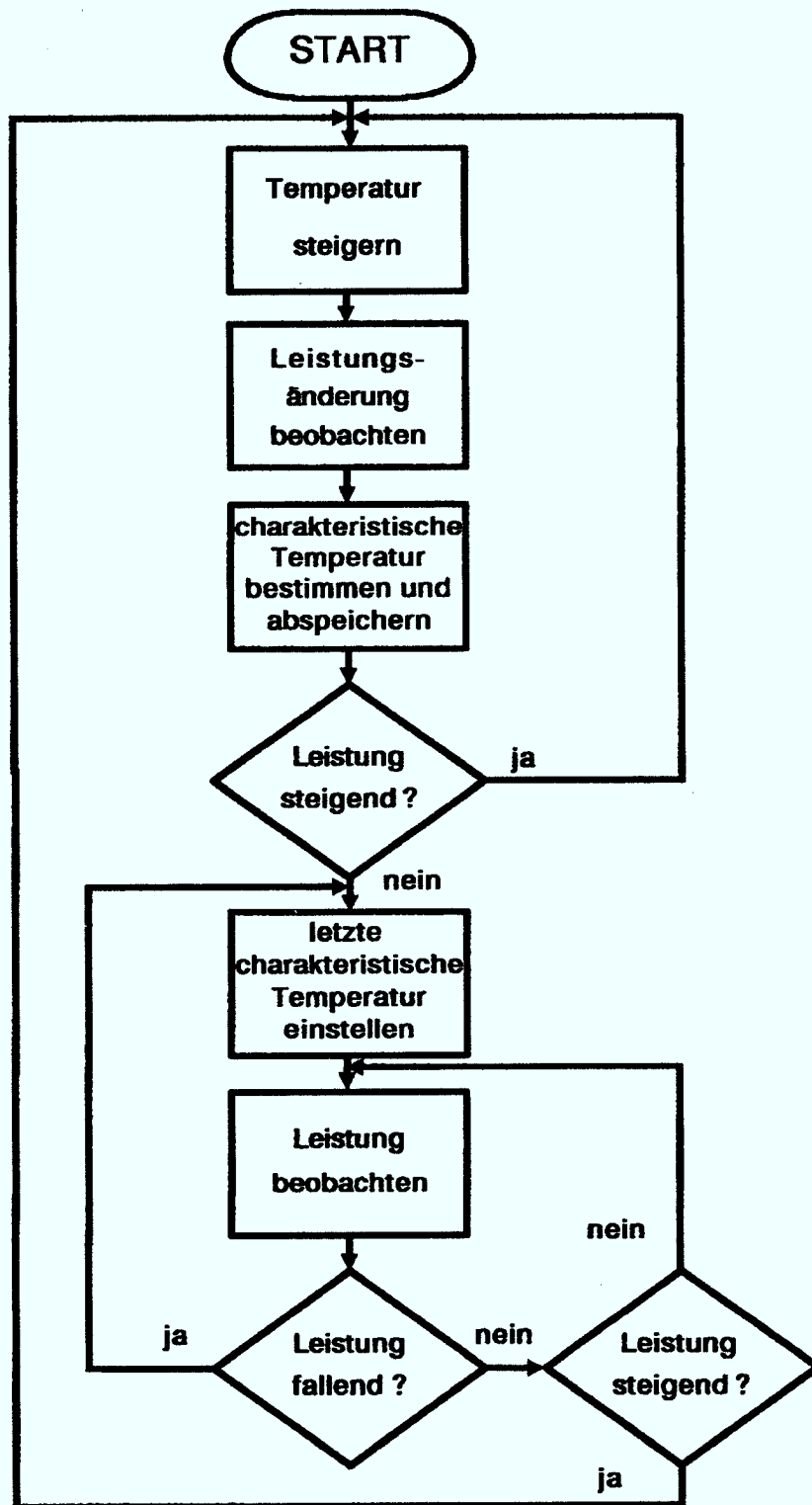


Abb. 59. Flußdiagramm der automatisierten Temperaturoptimierung

- (1.) s Funktionsweise d. Temperaturoptimierung
n = nichts;
s = suche Sättigung;
r = Stabilisierung.
- (2.) 1 Temperaturgradient $^{\circ}\text{Ch}^{-1}$
- (3.) 5 Zeitdauer bis automatische Maßnahmen ergriffen werden (Regelzyklen)
- (4.) 1-20 Fühlerbreite *altgrad* BEI DER SÄTTIGUNG (Regelzyklen)
- (5.) 21 - 30 Fühlerbreite *neugrad* BEI DER SÄTTIGUNG (Regelzyklen)
- (6.) 3 Schärfe bei der Wendepunkterkennung
Je höher desto weniger Punkte werden akzeptiert.
- (7.) 30 Wartezeit nach Sättigung (Regelzyklen)
- (8.) Notenbereich bei der Sättigungserkennung

-1000	- 0	$[\text{gh}^{-1}\text{C}^{-1}]$	→ 1,
0	- 3	"	→ 2,
3	- 6	"	→ 3,
6	- 8	"	→ 4,
8	- 10	"	→ 5,
10	- 1000	"	→ 6.
- (9a.) 1 - 90 Fühlerbreite *altgrad* BEI DER STABILISIERUNG (Regelzyklen)
- (9b.) 90 - 150 Fühlerbreite *neugrad* BEI DER STABILISIERUNG (Regelzyklen)
- (10.) 240 Wartezeit bei Beginn der Stabilisierung (Regelzyklen)
- (11a.) Notenbereich der Stabilisierung

ansteigende Leistung				fallende Leistung			
20	- 1000	$[\text{gh}^{-1}\text{C}^{-1}]$	→ 1,	-1000	- -10	$[\text{gh}^{-1}\text{C}^{-1}]$	→ 1,
10	- 20	"	→ 2,	-10	- -3	"	→ 2,
5	- 10	"	→ 3,	-3	- 0	"	→ 3,
0	- 5	"	→ 4,	0	- 5	"	→ 4,
-5	- 0	"	→ 5,	5	- 10	"	→ 5,
-1000	- -5	"	→ 6.	10	- 1000	"	→ 6.

Abb. 60. Parameterdatei der Temperaturoptimierung
(Regelzyklus 1 min.) (Freyer, 1988)

Folgende Parameter können eingestellt werden (Abb. 60):

1. Betriebszustand des Programms:

- n: die Temperaturoptimierung ist abgeschaltet
- s: die Temperatur wird erhöht; die Sättigung wird gesucht, d. h. Auswertung der Pumpleistung über die Temperatur; charakteristische Punkte werden abgespeichert.
- r: der Stabilisierungsvorgang ist eingeschaltet; d.h. Auswertung der Pumpleistung über der Zeit; bei steigender Leistung erneute Temperaturerhöhung, vergleiche „s“; bei fallender Leistung Temperaturerniedrigung, weiterhin „r“.

2. Temperaturerhöhung pro Stunde in °C
3. Zeitdauer, in der der Rechner keine Entscheidungen trifft, da er auf eine Eingabe vom Experimentator wartet, z. B. falls
 - eine Sättigung erkannt wurde
 - während der Stabilisierung die Leistung fällt oder steigt.
 Nach Ablauf dieser Frist handelt das Programm selbständig. Dabei können nur Programmabläufe eingeschlagen werden, die die Bakterienkultur nicht schädigen.
4. Die Fühlerbreite entspricht der Anzahl der Meßwerte, die für die lineare Regression verwendet werden. Die Variable „altgrad“ deckt den zeitlich weiter zurückliegenden Teil des Zeitfensters ab.
5. Die Variable „neugrad“ deckt analog zu „altgrad“ den aktuellen Bereich des Fensters ab.
6. Schärfe der Sättigungserkennung
7. Nach der Sättigungserkennung wird die Trendanalyse für eine bestimmte Zeit abgeschaltet. Dadurch wird vermieden, daß direkt eine neue Sättigung erkannt wird.
8. Durch Vergabe von „Schulnoten“ kann der Experimentator selber bestimmen, bei welcher Steigung das Programm eine Sättigung erkennt. Die Angabe von Steigungsbereichen für die jeweilige Note ermöglicht es auch, unscharfe Grenzen zu definieren. Da es das Ziel ist, eine Sättigung mit waagerechter Tangente bzw. den nachfolgenden Abfall zu erkennen, werden diese Steigungsbereiche mit „1“ gewertet, sehr große positive Steigungen dagegen mit „6“. Der Steigung beider Variablen „altgrad“ und „neugrad“ wird jeweils eine Note, entsprechend den oben angegebenen Bereichen, zugeordnet. Liegt der daraus ermittelte Notendurchschnitt unterhalb oder gleich 2,5, so gilt das Sättigungskriterium als erfüllt.
9. Die Definition der Fühler bei der Stabilisierung entspricht der der Sättigungssuche. Allerdings wird ein größerer Zeitbereich abgetastet.
10. Der Zeitraum bis zum Ende des Einschwingvorgangs nach dem Start der Stabilisierung.
11. Bei der Überprüfung der Pumpleistung über der Zeit werden analog zur Sättigungserkennung Noten vergeben. Die Kriterien für ansteigende und abfallende Leistung können separat definiert werden. Steigungsbereiche, die zwischen diesen Grenzen liegen, werden als konstant betrachtet.

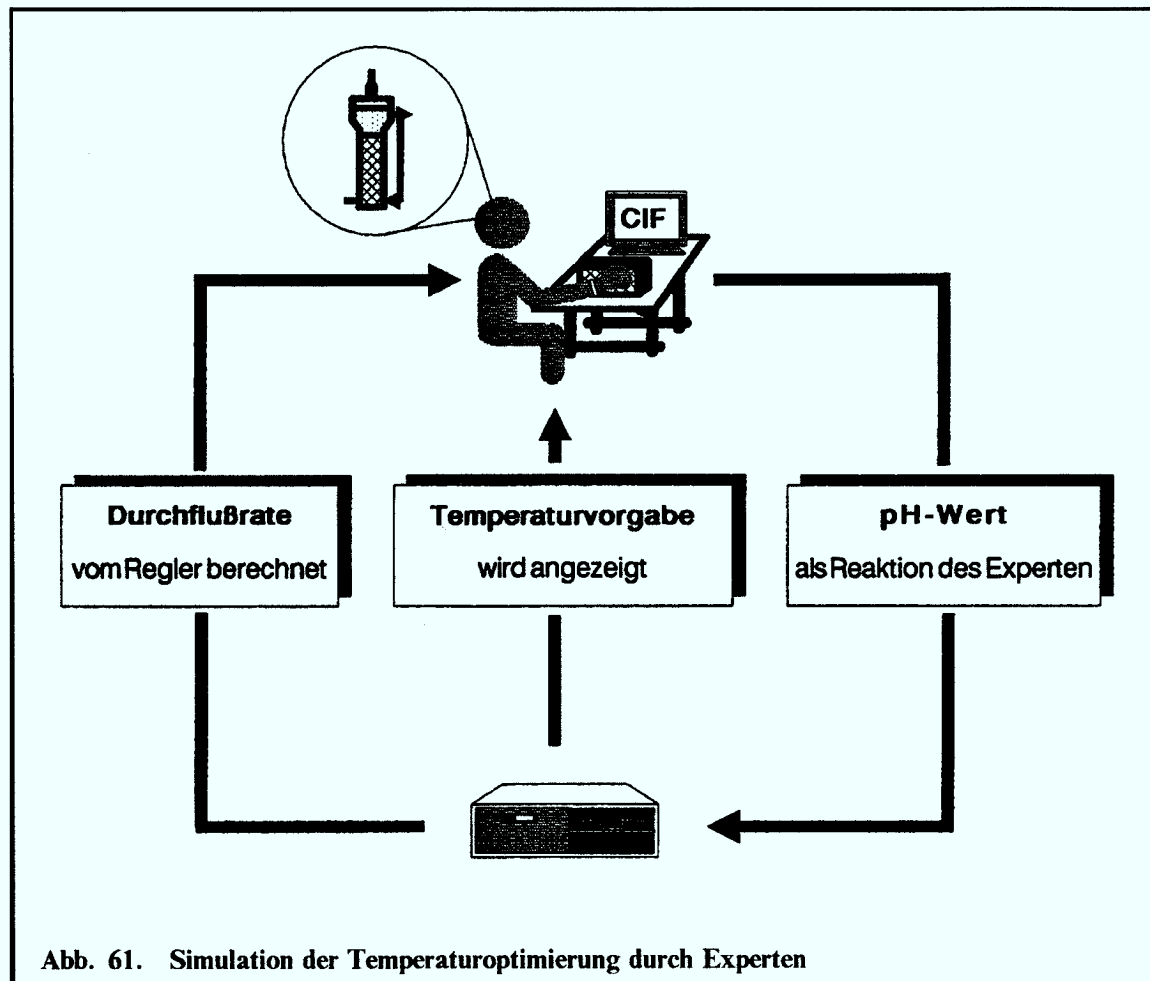
12.3 Simulation der Temperaturoptimierung

Da das oben vorgestellte Optimierungsverfahren ohne mathematisches Modell arbeitet, konnten die Algorithmen auch nicht mit konventionellen Simulationsmethoden getestet werden. Der Programmtest direkt am biologischen System kam aufgrund der großen Zeitkonstanten des Systems und der möglichen Gefährdung der Biologie zunächst nicht in Frage. Allerdings war bei den Experimentatoren genug a priori Wissen über das System vorhanden, um sein Verhalten näherungsweise vorhersagen zu können.

Zur Simulation der Optimierung wurde daraufhin der Bioreaktor im Regelkreis durch den „Experten“ ersetzt. Um die Algorithmen möglichst ohne Programmänderung testen zu können, wurde anstelle des pH-Meßeingangs ein Meßverstärker angeschlossen, der über ein Potentiometer die Simulation des pH-Werts ermöglichte (Abb. 61 auf Seite

105). Zur Simulation der sich im Reaktor einstellenden Temperatur wurden Temperatur-Soll- und Istwert im MEAS-Formelinterpreter gleichgesetzt.

Durch die Verkürzung der Zykluszeiten aller notwendigen Variablen konnten die Algorithmen mit allen Entscheidungsvorgängen innerhalb kurzer Zeit getestet werden.



12.4 Experimente zur Temperaturoptimierung

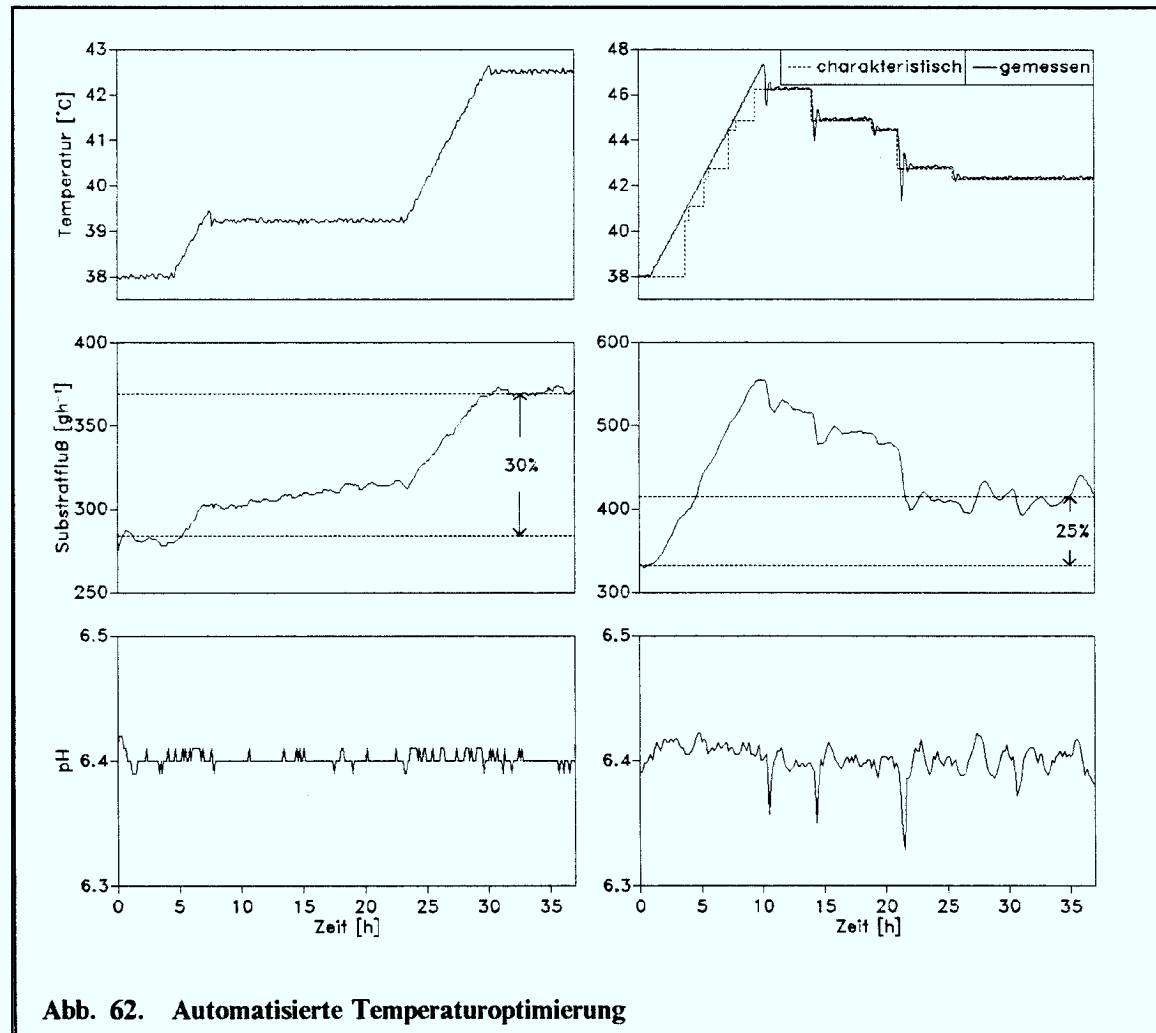
Bei den von Freyer (1988) durchgeführten Versuchen (Abb. 62) wurde die Temperatur mit Gradienten von $0.5^{\circ}\text{C h}^{-1}$ bzw. 1°C h^{-1} erhöht. Diese großen Gradienten wurden gewählt, um ausschließlich den Temperatureinfluß auf die Produktivität der Bakterien zu untersuchen und Wachstumseffekte vernachlässigen zu können. Beim kleineren Gradienten ist die Sättigungserkennung empfindlicher, da mehr Zeit für ausgeprägte Reaktionen des Systems besteht.

Die erste Sättigung wurde bei 39.5°C erkannt. Da die Leistung während der Stabilisierung weiter anstieg, wurde der Gradient erneut mit $0.5^{\circ}\text{C h}^{-1}$ gestartet. Eine zweite Sättigung wurde bei 42.2° erkannt.

Zum zweiten Versuch werden zusätzlich die Gradienten- und Notenverläufe dargestellt (Abb. 63). Man sieht, daß der Gradient des neuen Zeitfensters sensibler reagiert als der des alten. Bei 47.5°C wurde der Leistungsanstieg so klein, daß das Programm einen Notendurchschnitt von 2.5 errechnete und somit eine Sättigung erkannt wurde. Bei dieser Temperatur ist die Leistung des Reaktors kurzfristig etwa 65% höher als bei 38°C . Während der Temperaturerhöhung wurden sieben charakteristische Temperaturen erkannt.

Nach Erkennen der Sättigung wurde die letzte charakteristische Temperatur eingestellt und die Stabilisierung eingeschaltet. Da sich die Reaktorleistung im weiteren Verlauf auf dem hohen Niveau nicht halten konnte, wurde die Temperatur immer weiter auf niedrigere charakteristische Temperaturen zurückgesetzt, bis sich bei 42.2°C ein stabiler Zustand einstellte. Bei dieser Temperatur hatte sich im Verlauf des Temperaturgradienten auch der stärkste Leistungsanstieg gezeigt.

Die Erhöhung der Temperatur um etwa 4°C auf ca. 42°C ermöglicht also, zumindest im Kurzzeitbereich, eine Leistungssteigerung von 20% bis 30%!



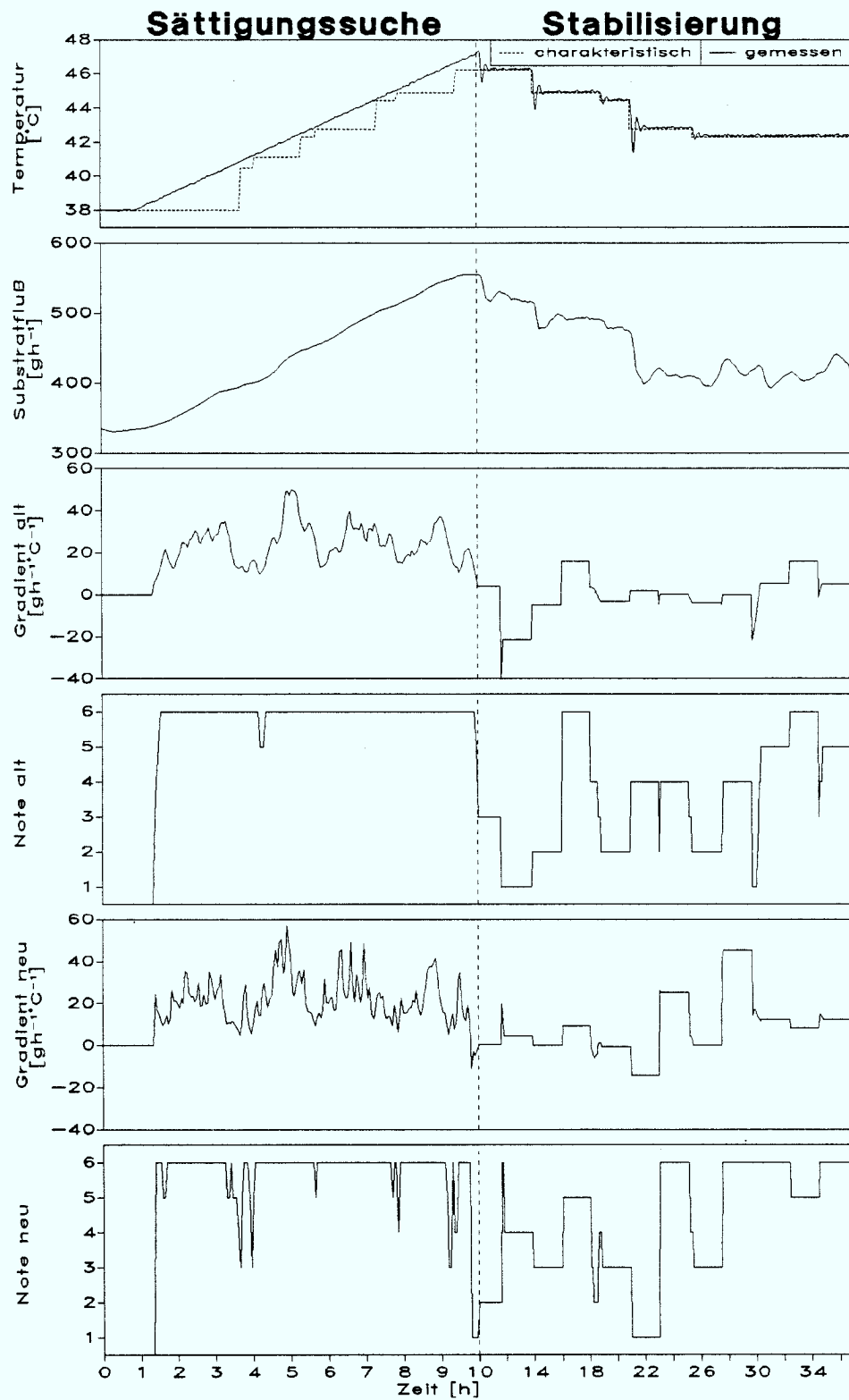


Abb. 63. Gradienten und Noten zum Versuch Abb. 62 rechts

13.0 Prozeßregelung in der anaeroben Abwasserreinigung

Die einfachste Form der Prozeßregelung in der anaeroben Abwasserreinigung stellen die pH-statischen Regler dar, bei denen der pH-Wert als Regelgröße dient. Diese kann man noch einmal unterscheiden in die

- pH-auxostatische und die
- pH-chemostatische Regelung (Abb. 64).

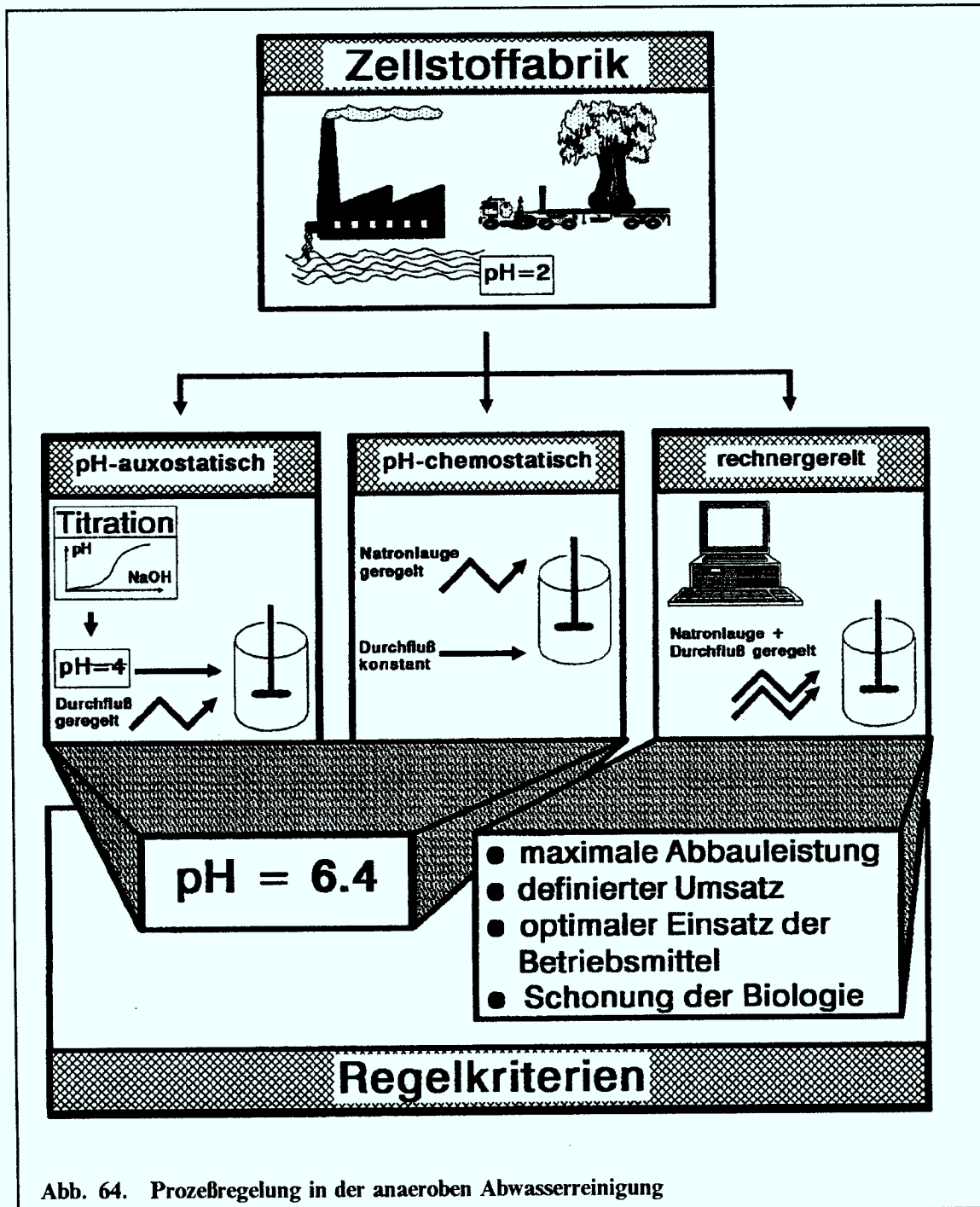


Abb. 64. Prozeßregelung in der anaeroben Abwasserreinigung

Bei der pH-auxostatischen Betriebsweise wird der Zufluß sauren Abwassers so geregelt, daß ein bestimmter pH-Wert im Reaktor eingehalten wird. Dabei stellt sich aufgrund des Säureabbaus durch die Mikroorganismen im Reaktor ein höherer pH-Wert als im Zulauf ein. Zum Erreichen der gewünschten Abbauleistungen kann eine Vorneutralisierung sinnvoll sein. Da bei dieser Methode der Zufluß geregelt wird, muß ein Pufferbehälter vorgeschaltet werden, der die Schwankungen im Zulauf abfängt. Der Substratverbrauch ermöglicht eine empirische Kontrolle der Abbauleistung.

Bei der pH-chemostatischen Betriebsweise wird genau umgekehrt verfahren. Hier wird der Substratzufluß konstant eingestellt und der pH-Wert über Korrekturmittel (Natronlauge) im Reaktor eingestellt. Dabei besteht die Gefahr, daß die Biomasse aufgrund einer zu großen Durchflußrate ausgewaschen wird. Der Verbrauch an Korrekturmittel ermöglicht hier die Kontrolle der Abbauleistung.

Bei beiden Strategien hat man keine direkte Kontrolle über die Abbauleistung, da mit dem pH-Wert eine indirekte Meßgröße benutzt wird. Die Abbauleistung muß also zusätzlich kontrolliert werden. Erst dann kann eine Entscheidung über eine Anpassung der Einflußparameter getroffen werden.

13.1 Zustandsbeobachter und -regler

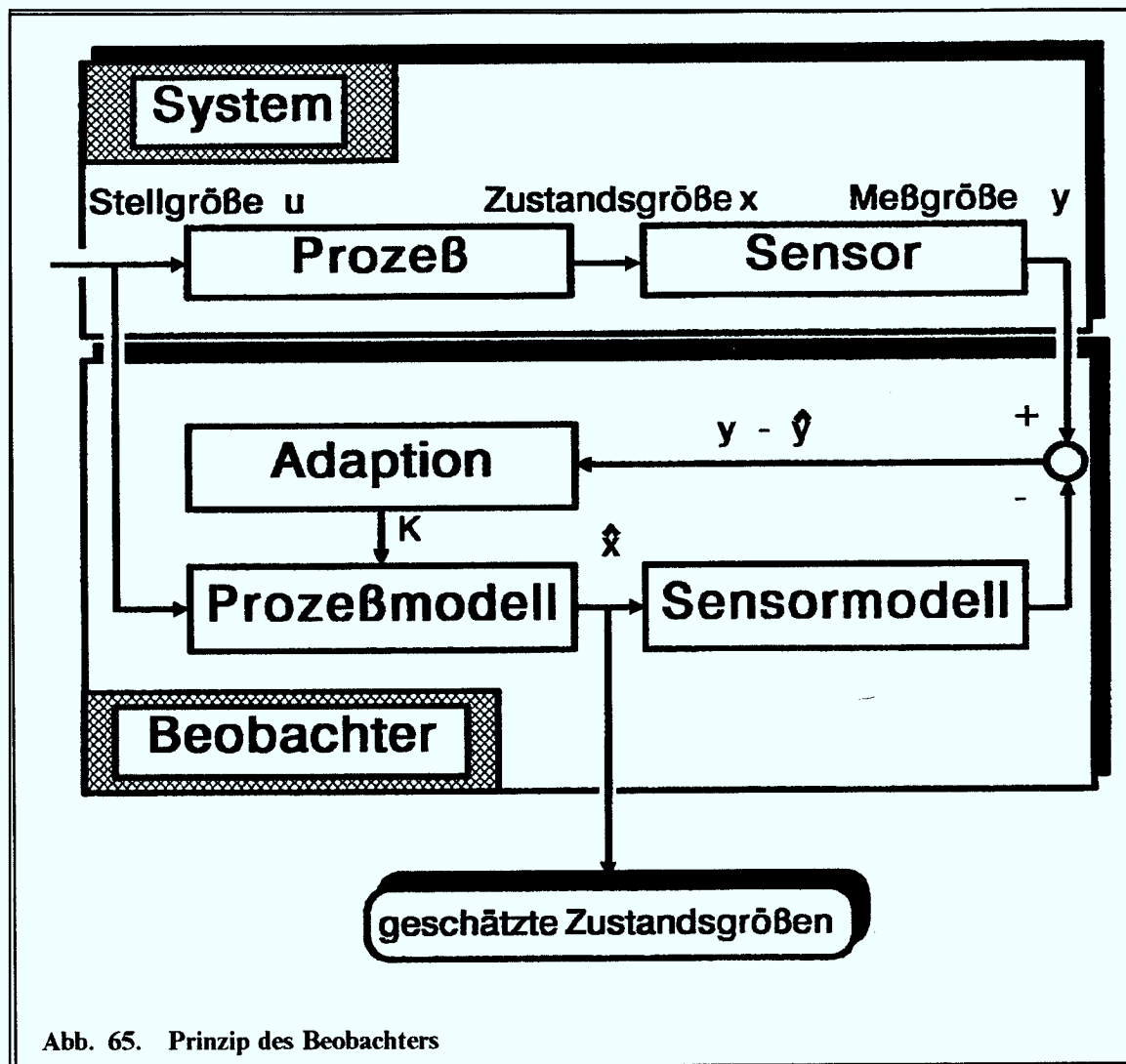
13.1.1 Prinzip des Beobachters

Abb. 65 zeigt die Funktionsweise eines mathematischen Beobachters. Dieser funktioniert ähnlich wie eine Parameteridentifikation (Abb. 40 auf Seite 72), hat jedoch nicht die Bestimmung von Parametern eines „black box“ Modells zum Ziel, sondern die Zustandsgrößen des Systems. Die Zustandsgrößen sind dabei die zeitabhängigen Größen, die den momentanen Systemzustand repräsentieren und deren zeitabhängiger Verlauf in Modellen durch Differentialgleichungen definiert wird. Bei biotechnischen Systemen, wie sie hier diskutiert werden, sind dies im einfachsten Falle die Biomasse- und die Substratkonzentration.

Bei der anaeroben Abwasserreinigung könnte man also versuchen, über die Messung des Methangasstroms die Biomasse- und Substratkonzentration zu berechnen und danach z.B. den Umsatz zu regeln (Zustandsregelung).

13.1.2 Beobachtbarkeitsanalyse

Das zu untersuchende mathematische Modell besteht nicht aus einem eindeutigen Zusammenhang zwischen der Meßgröße Methanstrom und der Steuergröße Durchflußrate, da die zu beobachtenden Zustandsgrößen Biomasse und Substratkonzentration zwischengeschaltet sind. Daher muß zuerst geklärt werden, ob diese Zustandsgrößen mit diesem Modell überhaupt eindeutig aus dem zeitlichen Verlauf der Meßgröße berechnet werden können. Daraus ergibt sich die Forderung nach der „Beobachtbarkeit“ des Sy-



stems. Ein dynamischer Prozeß heißt beobachtbar, wenn ein beliebiger Zustand (hier: Biomasse- und Substratkonzentration) aus endlich vielen, zeitlich aufeinanderfolgenden Prozeßeingangs- und ausgangswerten (hier: Durchflußrate und Methanstrom) berechnet werden kann. Als notwendige und hinreichende Bedingung für die Beobachtbarkeit eines nichtlinearen Systems n -ter Ordnung in der Nähe eines stationären Punktes, bestehend aus

Zustandsgleichung: $\frac{dx}{dt} = f(x,u)$ und Meßgleichung: $y = h(x,u)$ [13.1.1,13.1.2]

mit	f	Systemfunktion
	h	Meßfunktion
	u	Stellgröße
	x	Zustandsvektor
	y	Meßgröße

muß folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{c}^T \\ \mathbf{c}^T A \\ \dots \\ \mathbf{c}^T A^{n-1} \end{bmatrix} = n \quad \text{mit } A = \frac{\partial f(\mathbf{x}, u)}{\partial \mathbf{x}} \quad \text{und } c = \frac{\partial h(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \quad [13.1.3]$$

13.1.3 Luenberger-Beobachter

Dieser Ansatz geht davon aus, daß sich das System durch ein lineares Differentialgleichungssystem beschreiben läßt mit der Zustandsgleichung:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = A\mathbf{x} + bu \quad [13.1.4]$$

und der Meßgleichung:

$$y = c\mathbf{x} \quad [13.1.5]$$

Der Beobachter nutzt diese Modellvorstellung vom System und korrigiert seine Zustandsschätzungen durch die Differenz aus Meßwert und geschätztem Meßwert (Abb. 65 auf Seite 111):

$$\frac{d\hat{\mathbf{x}}}{dt} = A\hat{\mathbf{x}} + bu + K(y - \hat{y}) \quad [13.1.6]$$

$$\hat{y} = c\hat{\mathbf{x}} \quad [13.1.7]$$

Setzt man die Schätzgleichung für die Messung (Gl. [13.1.7]) in die Zustandsgleichung (Gl. [13.1.6]) ein, ergibt sich für den Beobachter:

$$\frac{d\hat{\mathbf{x}}}{dt} = (A - Kc)\hat{\mathbf{x}} + K\hat{y} \quad [13.1.8]$$

Über eine geeignete Wahl der Verstärkungsmatrix K muß sichergestellt werden, daß Beobachter und System in endlicher Zeit konvergieren.

Um den Beobachter in dieser Form einsetzen zu können und damit die Entwurfskriterien der linearen Beobachtertheorie nutzen zu können, müßte das nichtlineare System

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = f(\mathbf{x}, u) \quad \text{und } y = h(\mathbf{x}) \quad [13.1.9, 13.1.10]$$

zunächst linearisiert werden. Das System wird um einen Betriebspunkt $(\tilde{\mathbf{x}}(t), \tilde{u}(t))$ durch die Entwicklung der Taylor-Reihe und Abbruch nach dem ersten Glied linearisiert:

$$\Delta f(\mathbf{x}_L, u) \simeq \left. \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\tilde{\mathbf{x}}(t), \tilde{u}(t)} \Delta \mathbf{x} + \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{\tilde{\mathbf{x}}(t), \tilde{u}(t)} \Delta u \quad [13.1.11]$$

$$\Delta h(\mathbf{x}_L) \simeq \left. \frac{\partial h}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\tilde{\mathbf{x}}(t)} \Delta \mathbf{x} \quad [13.1.12]$$

mit $\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x}_L - \tilde{\mathbf{x}}(t)$, $\Delta u(t) = u - \tilde{u}$

Nach Differenzieren von $\Delta \mathbf{x}$ ergibt sich

$$\frac{d\Delta \mathbf{x}}{dt} = \frac{d(\mathbf{x}_L)}{dt} - \frac{d\tilde{\mathbf{x}}(t)}{dt} \quad [13.1.13]$$

bzw.

$$\frac{d\mathbf{x}_L}{dt} = \frac{d\tilde{\mathbf{x}}(t)}{dt} + \frac{d\Delta \mathbf{x}}{dt} = \frac{d\tilde{\mathbf{x}}(t)}{dt} + \Delta f(\mathbf{x}_L, u) \quad [13.1.14]$$

Nach Einsetzen erhält man die Differentialgleichung für das linearisierte System:

$$\frac{d\mathbf{x}_L}{dt} = f(\tilde{\mathbf{x}}(t), \tilde{u}(t)) + \left. \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\tilde{\mathbf{x}}(t), \tilde{u}} (\mathbf{x}_L - \tilde{\mathbf{x}}(t)) + \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{\tilde{\mathbf{x}}(t), \tilde{u}} (u - \tilde{u}) \quad [13.1.15]$$

Linearisierung um einen stationären Betriebspunkt:

Bewegt sich der Prozeß in der Nähe des stationären Betriebspunktes, kann um diesen linearisiert werden und das Differentialgleichungssystem nach Gl. [13.1.15] vereinfacht sich wegen $f(\tilde{\mathbf{x}}(t), \tilde{u}(t)) = 0$ zu:

$$\frac{d\mathbf{x}_L}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\tilde{\mathbf{x}}(t), \tilde{u}} (\mathbf{x}_L - \tilde{\mathbf{x}}(t)) + \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{\tilde{\mathbf{x}}(t), \tilde{u}} (u - \tilde{u}) \quad [13.1.16]$$

oder in Matrizenschreibweise:

$$\frac{d\mathbf{x}_L}{dt} = \mathbf{A}\Delta \mathbf{x}_L + \mathbf{b}\Delta u \quad [13.1.17]$$

Im vorliegenden Fall ergibt sich mit dem Modell aus Abb. 29 auf Seite 53 in übersichtlicher Schreibweise:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - D)X \quad [13.1.18]$$

$$\frac{dS}{dt} = (S_{Zu} - S)D - \frac{\mu + \beta}{Y_{X/S \max}} X \quad [13.1.19]$$

$$G_{CH_4} = V_m V_R \frac{\mu + \beta}{Y_{X/S \max}} X = Y_{G/X} (\mu + \beta) X \quad [13.1.20]$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mu(S) - D & \mu_S X \\ -\frac{\mu(S) + \beta}{Y_{X/S \max}} & -D - \frac{\mu_S X}{Y_{X/S \max}} \end{bmatrix} \quad [13.1.21]$$

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} -X \\ S_{zu} - S \end{bmatrix} \quad \mathbf{c} = Y_{G/X} \begin{bmatrix} \mu(S) + \beta \\ \mu_S X \end{bmatrix} \quad [13.1.22, 13.1.23]$$

$$\text{mit } \mu_S = \frac{\partial \mu}{\partial S} = \mu_{\max} \frac{K_S}{(K_S + S)^2} \quad [13.1.24]$$

Setzt man nun das nichtlineare und das linearisierte System im gleichen Zustand auf und lässt beide gegen den stationären Zustand laufen, ergeben sich recht große Unterschiede. Ein Beobachter, der als Systemmodell das linearisierte Modell benutzen würde, könnte als Schätzwerte also bestenfalls auch nur diese Werte liefern (Abb. 66).

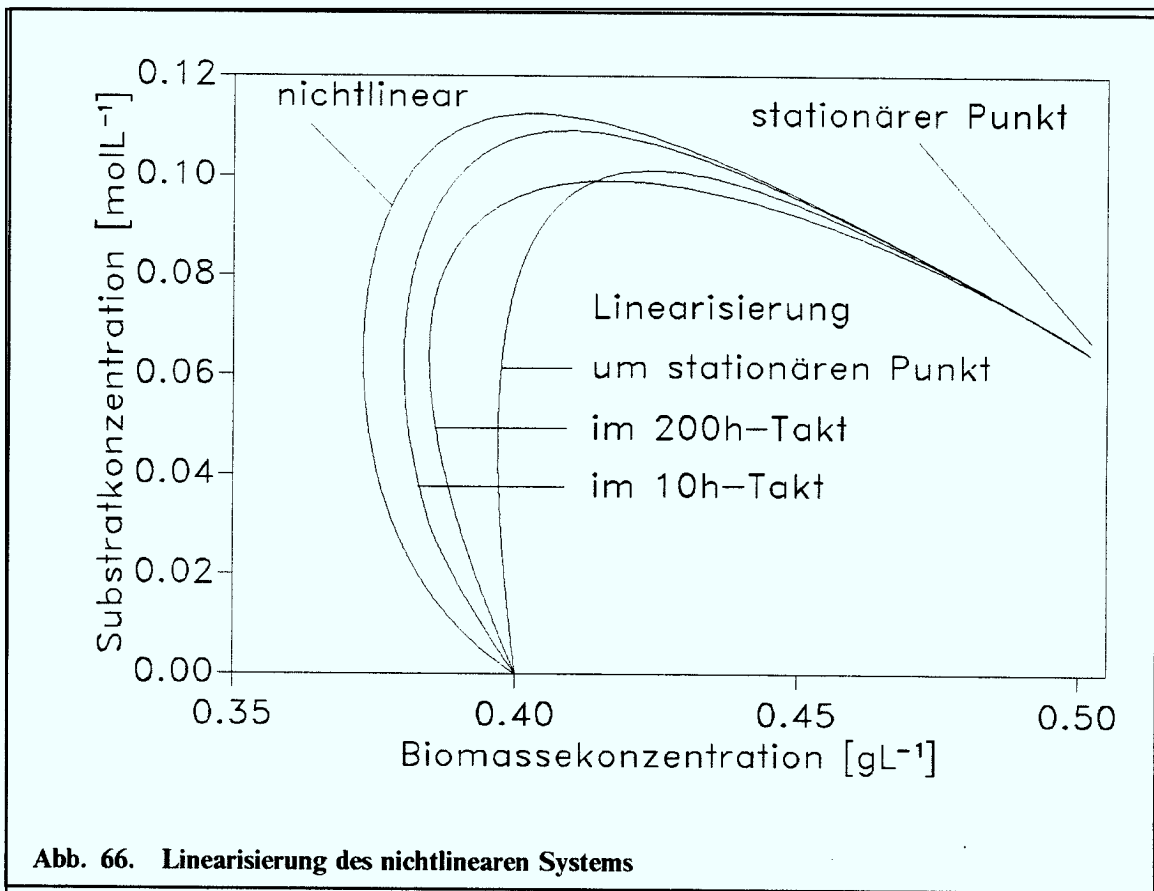


Abb. 66. Linearisierung des nichtlinearen Systems

Linearisierung entlang einer Trajektorie:

Alternativ zur einmaligen Linearisierung um den stationären Betriebspunkt kann auch entlang der Trajektorie, also der Summe aller instationären Betriebszustände, linearisiert werden. Dazu werden in die Linearisierungsmatrizen immer die aktuellen Werte für Substrat und Biomasse eingesetzt. Damit wird das System um den jeweils aktuellen Prozeßzustand linearisiert. Die dabei erreichbare Genauigkeit hängt von den zeitlichen Abständen ab, in denen das geschieht. Abb. 66 zeigt, daß dabei beachtliche Übereinstimmungen erreicht werden können. Bei noch kürzeren Taktzeiten verlaufen die Trajektorien deckungsgleich.

Diese Betrachtungen haben gezeigt, daß die Verwendung der linearen Beobachtertheorie für ein System nur eingeschränkt anwendbar ist. Bei der Linearisierung um den stationären Betriebspunkt ergeben sich zum Teil beachtliche Differenzen. Obwohl sich auch bei der Linearisierung entlang einer Trajektorie, abhängig vom Zeittakt der Linearisierung und vom Betriebsbereich, große Abweichungen ergeben, ist diese Methode vorzuziehen, da der genaue stationäre Betriebspunkt biologischer Systeme nicht a priori bekannt ist.

Bei Systemen niedriger Ordnung kann man nun versuchen, den Beobachter direkt aus den nichtlinearen Systemgleichungen zu entwickeln (Zeitz, 1977):

$$\frac{d\hat{\mathbf{x}}}{dt} = f(\hat{\mathbf{x}}, u) + K(\hat{\mathbf{x}}, u)(y - \hat{y}) \quad [13.1.25]$$

Für den Beobachterfehler erhält man aufgrund einer Linearisierung um den momentanen Zustand die Fehlermatrix:

$$F(t) = \left[\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} - K(\hat{\mathbf{x}}, u) \frac{\partial h}{\partial \mathbf{x}} \right] \hat{\mathbf{x}}(t) \quad [13.1.26]$$

Aufgrund der Linearisierung um den momentanen Näherungswert ist diese Matrix zeitvariant. Durch eine geeignete Wahl der Matrix $K(\hat{\mathbf{x}}, u)$ muß sichergestellt werden, daß der Beobachter asymptotisch einschwingt und darüber hinaus schneller als das System einschwingt. Unter bestimmten Bedingungen können die Eigenwerte der Fehlermatrix vorgegeben werden und die Matrix K wie folgt berechnet werden:

$$\left| \lambda_i I_n - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + K(\mathbf{x}, u) \frac{\partial h}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\hat{\mathbf{x}}(t)} = 0 \quad [13.1.27]$$

mit I Einheitsmatrix

Für ein System zweiter Ordnung läßt sich diese Formel noch allgemein lösen und man erhält:

$$K_1 = \frac{ah_1 f_{12} + h_2 [f_{11}(2\lambda - f_{11}) - b]}{c} \quad [13.1.28]$$

$$K_2 = -\frac{ah_2 f_{21} + h_1 [f_{22}(2\lambda - f_{22}) - b]}{c} \quad [13.1.29]$$

$$\text{mit } a = f_{11} + f_{22} - 2\lambda \quad [13.1.30]$$

$$b = f_{12}f_{21} + \lambda^2 \quad [13.1.31]$$

$$c = h_1^2 f_{12} + h_1 h_2 (f_{22} - f_{11}) - h_2^2 f_{21} \quad [13.1.32]$$

$$\text{und } f_{ik} = \frac{\partial f_i}{\partial x_k} \text{ und } h_i = \frac{\partial h}{\partial x_i} :$$

Beim vorgestellten Luenberger-Beobachter kann das Konvergenzverhalten jedoch nur über den einen Eigenwert eingestellt werden. Da die Eigenwerte des Systems sich auch in Abhängigkeit vom Betriebszustand verändern (Abb. 67 auf Seite 119), müßte auch

das Einschwingverhalten des Beobachters entsprechend anpaßbar sein. Diese Möglichkeit bietet das Kalman-Filter.

13.1.4 Kalman-Filter

Beim Kalman-Filter werden die deterministischen Systemgleichungen um stochastische Rauschterme ergänzt.

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = f(\mathbf{x}) + \zeta(t) \quad [13.1.33]$$

$$y = h(\mathbf{x}) + \xi(t) \quad [13.1.34]$$

Dies ergibt eine andere Betrachtungsweise zur Berechnung der Schätzwerte. Dabei sehen die Beobachtergleichungen zunächst wie oben aus:

$$\frac{d\hat{\mathbf{x}}}{dt} = f(\hat{\mathbf{x}}, u) + K(y - h(\hat{\mathbf{x}})) \quad [13.1.35]$$

$$\hat{y} = h(\hat{\mathbf{x}}) \quad [13.1.36]$$

Das Kalman-Filter berechnet sich nun aufgrund der Vorgaben über das Rauschverhalten des Systems seine optimalen Eigenwerte selbst. Für die Verstärkungsmatrix ergibt sich dabei (Stephanopoulos and San, 1984):

$$K = Ph_x^T(\hat{\mathbf{x}})S^{-1} \quad [13.1.37]$$

Die Kovarianzmatrix P setzt ein Rauschen auf das deterministische Differentialgleichungssystem auf und stellt dabei ein Maß für die Ungenauigkeit des mathematischen Modells dar. Die Standardabweichungen der einzelnen Zustandsgrößen können durch Ziehen der Wurzel aus den Elementen der Hauptdiagonalen berechnet werden und so z.B. in Grafiken miteingearbeitet werden (Gilles und Schuler, 1981). Zur Berechnung der Kovarianzmatrix sind weitere Differentialgleichungen notwendig:

$$\frac{dP}{dt} = f_x(\hat{\mathbf{x}})P + Pf_x^T(\hat{\mathbf{x}}) + Q - Kh_x(\hat{\mathbf{x}})P \quad [13.1.38]$$

Da man annimmt, daß keine Kopplungen zwischen den Rauschtermen der einzelnen Zustandsgrößen vorliegen, wird die Kovarianzmatrix Q symmetrisch:

$$Q = \begin{vmatrix} q_{11} & 0 \\ 0 & q_{22} \end{vmatrix} \quad [13.1.39]$$

Damit muß auch nur eine Dreiecksmatrix von P berechnet werden. Die Matrix S vereinfacht sich, da nur ein Meßwert vorliegt, zu:

$$S = s \quad [13.1.40]$$

Die Werte stellen dabei die Varianzen, also die Quadrate der Standardabweichungen, dar. Diese Rauschterme müssen vom Benutzer vorgegeben werden, sind aber anschaulicher als die beim Beobachter zu definierenden Eigenwerte. Dabei werden die Parameter größer angenommen, wenn große Veränderungen über der Zeit zugelassen werden sollen und kleiner, wenn die betreffende Größe steifer gehalten werden soll.

Im konkreten Falle heißt dies: Wenn der Methangasstrom stark rauscht, ist s größer zu veranschlagen, als wenn er exakt berechnet werden kann. Da s in die Verstärkungsmatrix K hier in den Verstärkungsvektor mit dem Kehrwert eingeht, führt es bei stärkerem Rauschen (großes s) zu einer geringeren Gewichtung des Beobachtungsfehlers. Den Zustandsgrößen wird durch die Matrix Q ebenfalls eine Varianz zugeordnet. Bei dem oben behandelten Beispiel der Beobachtung von Biomassekonzentration und Wachstumsrate wird der Wert für die Biomassekonzentration entsprechend kleiner angesetzt als der für die Wachstumsrate. Diese Werte wirken direkt proportional auf die zeitliche Steigerung der Matrix P und damit wiederum auf den Verstärkungsvektor K .

13.2 Untersuchung der Anwendbarkeit von Beobachtern und Zustandsreglern in der anaeroben Abwasserreinigung

Eine mögliche Anwendung eines Beobachters in der anaeroben Abwasserreinigung wäre die simultane Beobachtung von Substrat- und Biomassekonzentration. Die Substratkonzentration als nicht direkt meßbare Größe könnte dann geregelt werden.

Mit den Werten für A (s. Gl. [13.1.21]) und c (s. Gl. [13.1.22]) folgt:

$$c^T = Y_{G/X} [\mu + \beta \quad \mu_S X] \quad [13.2.7]$$

$$A = \begin{bmatrix} \mu - D & \mu_S X \\ -\frac{\mu + \beta}{Y_{X/S \max}} & -D - \frac{\mu_S X}{Y_{X/S \max}} \end{bmatrix} \quad [13.2.8]$$

Für den zweiten Spaltenvektor der zu untersuchenden Matrix folgt damit [13.2.9]:

$$c^T A = Y_{G/X} G \left[(\mu + \beta)(\mu - D) - \mu_S X \frac{\mu + \beta}{Y_{X/S \max}} \quad (\mu + \beta)\mu_S X - \mu_S X \left(D + \frac{\mu_S X}{Y_{X/S \max}} \right) \right]$$

Der Rang der Matrix ist gleich 2, wenn ihre Determinante ungleich Null ist. Nach Ausmultiplizieren erhält man:

$$(\mu + \beta)\mu_S X \beta \neq 0$$

Das linearisierte System ist also unter folgenden Bedingungen beobachtbar:

1. $\mu \neq -\beta$ also $S \neq 0$
2. $\mu_S \neq 0$, also keine Reaktion nullter Ordnung
3. $X \neq 0$
4. $\beta \neq 0$

Damit ergeben sich die Beobachtergleichungen:

$$\frac{d\hat{X}}{dt} = (\mu_{\max}^* \frac{S}{K_S + S} - \beta - D)X + K_1(y - \hat{y}) \quad [13.2.4]$$

$$\frac{d\hat{S}}{dt} = (S_{Zu} - S)D - r_{\max} \frac{S}{K_S + S} X + K_2(y - \hat{y}) \quad [13.2.5]$$

Die vorzugebenden optimalen Eigenwerte können nun am Prozeß durch Probieren ermittelt werden. Liegt allerdings wie hier bereits ein Prozeßmodell vor, kann man sich die Eigenwerte des Prozesses bereits vorab ermitteln. Die Übertragungsfunktion des linearisierten Modells lautet:

$$\frac{\Delta y}{\Delta D} = c[\lambda I - A]^{-1}b = K \frac{Z(\lambda)}{N(\lambda)} \quad [13.2.6]$$

mit $K = b_1 c_1 + b_2 c_2$ [13.2.7]

$$Z(\lambda) = s - \frac{a_{11}b_2c_2 + a_{22}b_1c_1 - a_{12}b_1c_2 - a_{21}b_2c_1}{b_1c_1 + b_2c_2} \quad [13.2.8]$$

$$N(\lambda) = \lambda^2 - (a_{11} + a_{22})\lambda + a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \quad [13.2.9]$$

Der Nenner stellt das charakteristische Polynom des Systems dar. Seine Nullstellen sind die Eigenwerte des Systems, sofern sie sich nicht durch Nullstellen des Zählers wegekürzen.

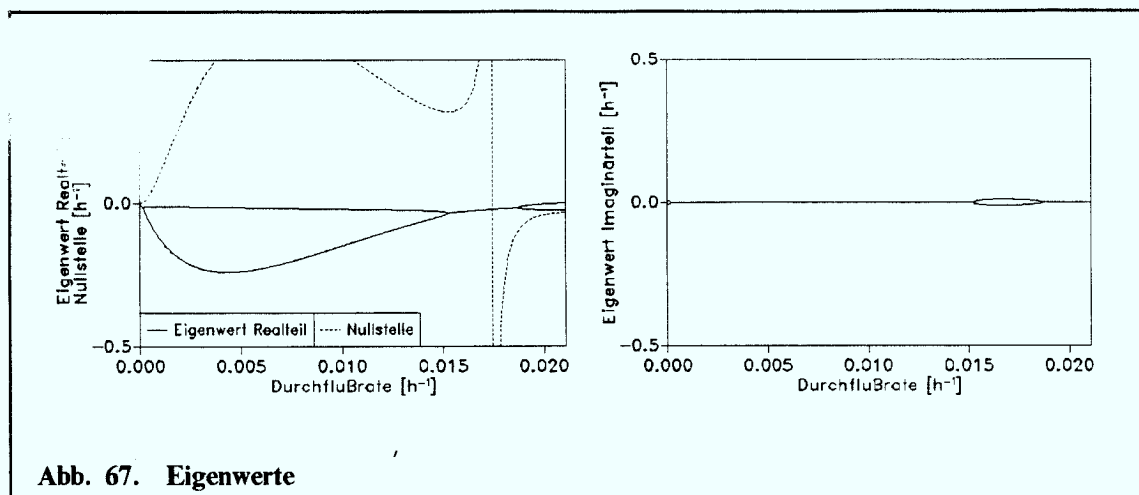
Als charakteristisches Polynom erhält man:

$$\lambda^2 + \lambda(\mu + \frac{\mu_S X}{Y_{X/S \max}}) + \frac{\mu_S X}{Y_{X/S \max}} (\mu + \beta) = 0 \quad [13.2.10]$$

Vernachlässigt man den Erhaltungsstoffwechsel ($\beta = 0$), ergeben sich direkt die reellen Eigenwerte:

$$\lambda_1 = -\mu \quad \lambda_2 = -\frac{\mu_S X}{Y_{X/S \max}} \quad [13.2.11, 13.2.12]$$

Negative Eigenwerte bedeuten, daß das System auf einen stationären Zustand hin konvergiert, und dies um so schneller je kleiner sie sind. Treten imaginäre Teile beim Eigenwert auf, wie bei diesem System unter Berücksichtigung des Erhaltungsstoffwechsels, bedeutet dies eine Schwingungsfähigkeit des Systems (Abb. 67 auf Seite 119).



Anhand von Simulationen soll die Durchführbarkeit am realen Prozeß untersucht werden.

Der Regler wird ähnlich dem pH-Regler aus „Reglerentwurf“ auf Seite 78 wie folgt definiert:

$$J = (S(k+1) - S_{soll})^2 + Q^2(D(k) - D(k-1))^2 \quad [13.2.13]$$

Setzt man für die Substratkonzentration die sich aus der Differenzengleichung

$$\frac{S(k+1) - S(k)}{T_0} = (S_0 - S(k))D(k) - r_{\max} \frac{S(k)}{K_S + S(k)} X(k) \quad [13.2.14]$$

ergebende Formel für $S(k+1)$ ein und optimiert nach $\frac{\partial J}{\partial D(k)} = 0$, ergibt sich für die einzustellende Durchflußrate:

$$D(k) = \frac{D(k-1)Q^2 + (r_{\max} \frac{S(k)}{K_S + S(k)} X(k)T_0 + S_{soll} - S(k))(S_0 - S(k))T_0}{Q^2 + (S_0 - S(k))^2 T_0^2} \quad [13.2.15]$$

Abb. 68 zeigt die Simulation einer solchen Regelung auf einen Umsatz von 80%. Die langen Einschwingzeiten sind auf den schlechten Startwert für die Biomassekonzentration und die nur begrenzten Anpassungsmöglichkeiten des Beobachters über seinen Eigenwert zurückzuführen. Die Einstellmöglichkeiten des Eigenwertes erwiesen sich bei den Simulationen als sehr einschränkend. Ein etwas größerer Eigenwert führt zu noch längeren Einschwingzeiten, ein kleinerer Wert zu überaus starken Schwingungen und zur Divergenz. Eine Anwendung der vorab berechneten Systemeigenwerte war damit nicht möglich.

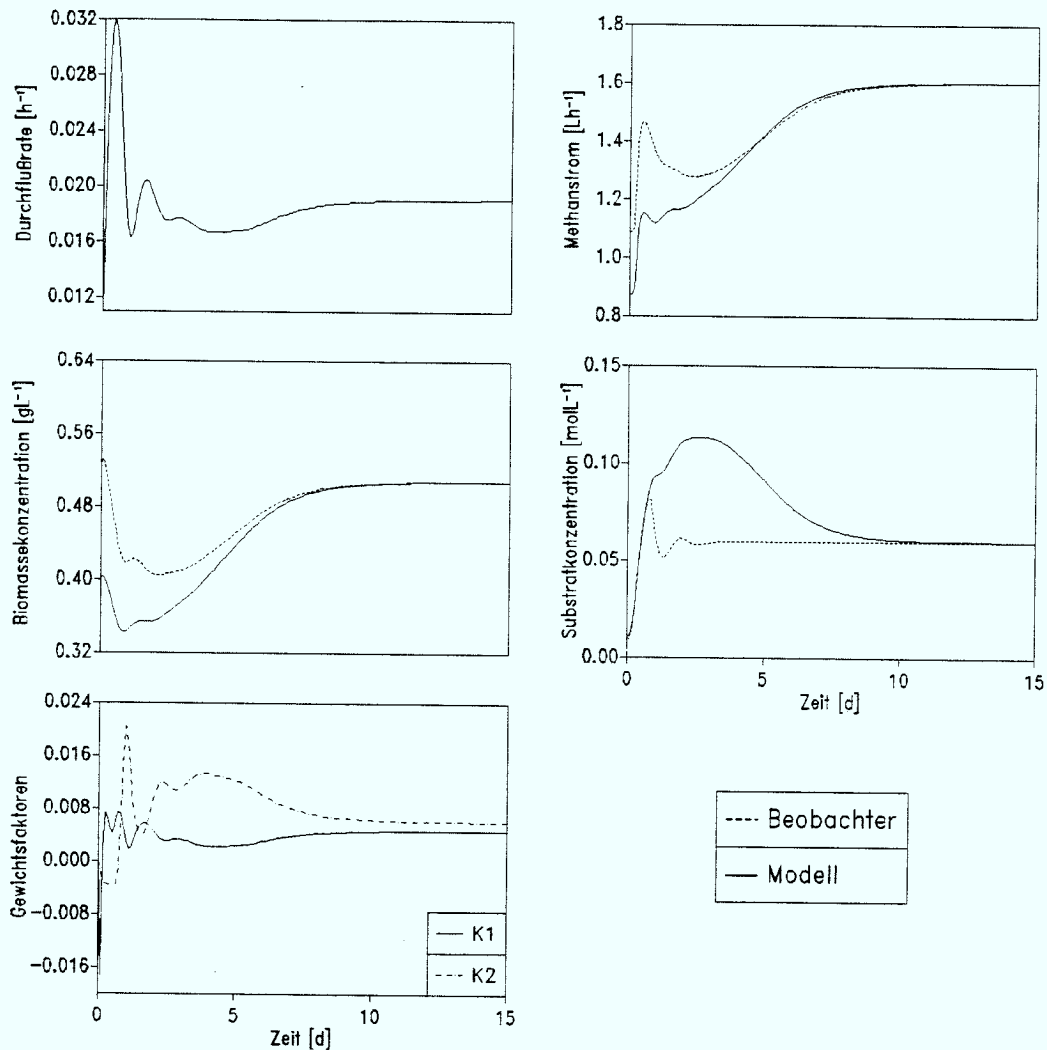


Abb. 68. Zustandsregelung mit dem Luenberger-Beobachter
($\lambda = -0.03$)

Diese Regelung wurde allerdings mit einem Systemmodell erreicht, das noch a priori Wissen in Form der Parameter (S_{zu} , $r_{\max} Y_{X/S \max}$, K_S , $r_{\max}$, β) enthält, die jedoch in den meisten Fällen nicht bekannt sind oder sich aufgrund der Umgebungsbedingungen verändern können. Daher muß versucht werden, die Substratkonzentration ohne Modellvorstellung für die Wachstumsrate zu bestimmen. Dies kann über eine Bilanzierung des Biogasstromes geschehen (s. „On-line Berechnung der Substratkonzentration“ auf Seite 127). Mit Hilfe des Beobachters kann aber versucht werden, die Biomassekonzentration zu berechnen.

Beobachtung von Biomassekonzentration und Wachstumsrate mit dem Luenberger-Beobachter

zunächst versucht werden, die Biomassekonzentration und die Wachstumsrate zu beobachten. Die Wachstumsrate wird dabei als weitere Zustandsgröße in Form einer „zeitvarianten Konstante“ eingeführt:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - D)X \quad [13.2.16]$$

$$\frac{d\mu}{dt} = 0 \quad [13.2.17]$$

$$G_{CH_4} = Y_{G/X}\mu X \quad [13.2.18]$$

$$c^T = Y_{G/X}[\mu \quad X] \quad [13.2.19]$$

$$A = \begin{bmatrix} \mu - D & X \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad [13.2.20]$$

$$\text{Rang} \begin{bmatrix} \mu & X \\ \mu(\mu - D) & \mu X \end{bmatrix} \neq 0 \quad [13.2.21]$$

Unter der Voraussetzung $\mu DX \neq 0$ ist das System also beobachtbar.

Für die Determinante zur Bestimmung der Eigenwerte des Beobachters folgt:

$$\begin{vmatrix} \lambda - (\mu - D) + K_1 Y_{G/X}\mu & -X + K_1 Y_{G/X}X \\ K_2 Y_{G/X}\mu & \lambda + K_2 Y_{G/X}X \end{vmatrix} = 0 \quad [13.2.22]$$

Daraus lassen sich die Verstärkungsfaktoren ermitteln:

$$K_1 = \frac{1}{Y_{G/X}} \left[1 - \frac{D}{\mu} + \frac{\lambda^2}{\mu D} \right] \quad K_2 = -\frac{\lambda^2}{Y_{G/X}DX} \quad [13.2.23, 13.2.24]$$

Damit lauten die Beobachtergleichungen:

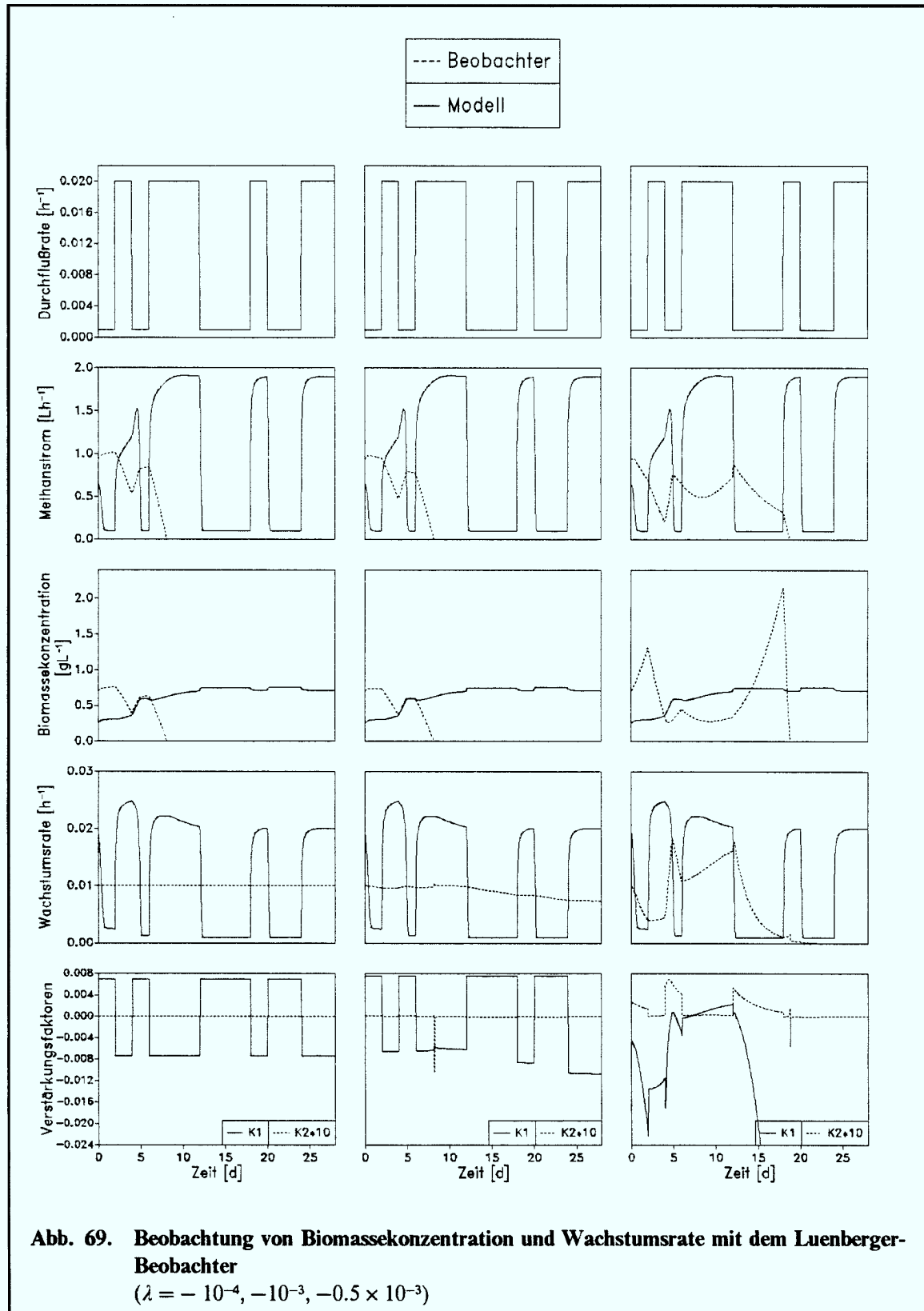
$$\frac{d\hat{X}}{dt} = (\hat{\mu} - D)\hat{X} + K_1(G_{CH_4} - \hat{G}_{CH_4}) \quad [13.2.25]$$

$$\frac{d\hat{\mu}}{dt} = K_2(G_{CH_4} - \hat{G}_{CH_4}) \quad [13.2.26]$$

Abb. 69 zeigt einen Simulationsverlauf. Dabei wurde zur Simulation des Systemverhaltens das bekannte Modell benutzt. Die Durchflußrate wurde durch ein vierstelliges Schieberegister verstellt. Man erkennt deutlich, daß ein stärkerer negativer Eigenwert das Beobachterverhalten beschleunigt. In diesem Falle ließ sich allerdings durch Anpassung des Eigenwertes in der Simulation keine Konvergenz erreichen, was natürlich auch auf die Wahl der Systemparameter zurückzuführen sein kann.

In diesem Falle wäre es sicherlich von Vorteil, wenn man die Konvergenz der Zustandsgrößen unabhängig voneinander einstellen könnte, in diesem Falle die Schätzung

der Biomassekonzentration steifer als die der Wachstumsrate. Diese Möglichkeit bietet das Kalman-Filter.



Beobachtung von Biomassekonzentration und Wachstumsrate mit dem Kalman-Filter

70 auf Seite 125 zeigt anschaulich die Wirkungen der verschiedenen in „Kalman-Filter“ auf Seite 116 erläuterten Rauschanteile. Die Parametervariationen wurden folgendermaßen durchgeführt:

Simulation	1	2	3	4	5
Varianz der Biomassekonzentration	0.0	0.001	0.1	0.001	0.001
Varianz der Wachstumsrate	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Varianz des Methanstroms	0.01	0.01	0.01	0.01	1.0
verrauschter Methanstrom	nein	nein	nein	ja	ja

Während die Varianz der Wachstumsrate bei allen Simulationsläufen konstant gehalten wurde, wurde die der Biomassekonzentration variiert. Man erkennt deutlich, daß dies kaum einen Einfluß auf die Konvergenz der Wachstumsrate hat, sich die der Biomassekonzentration also unabhängig davon anpassen läßt. Bei allen unverrauschten Simulationen verlaufen der „gemessene“ und der berechnete Methanstrom nach kurzer Zeit kongruent, so daß sie grafisch nicht zu unterscheiden sind.

Die beiden letzten Simulationen zeigen, daß das Konvergenzverhalten der beobachteten Zustandsgrößen unabhängig vom Rauschverhalten der Meßgröße (hier: Methanstrom) durch Anpassung der Varianz beibehalten werden kann. Die Annahme einer größeren Varianz des Methanstroms bewirkt eine deutliche Glättung der geschätzten Größen.

Weiterhin können die Anfangsbedingungen der Kovarianzmatrix P (Gl. [13.1.38]) an den Prozeß angepaßt werden. Bei den oben dargestellten Simulationen wurden diese zu „Null“ gesetzt. Durch Zuordnen eines größeren Wertes kann den einzelnen Zustandsgrößen eine Unsicherheit bei der Schätzung des Anfangszustandes zugeordnet werden und so die Anfangskonvergenzgeschwindigkeit jeder einzelnen Größe selektiv beeinflußt werden.

Wie oben erwähnt lag bei den bereits durchgeführten Versuchen sehr starkes Wandwachstum vor, so daß beim Einsatz dieses Beobachters am realen Prozeß mit Schätzfehlern zu rechnen ist. Wie die folgende Rechnung zeigt, wirkt sich diese zusätzliche Biomasse aber nur auf die Schätzung der Wachstumsrate und nicht auf die der freien Biomasse aus:

System	Beobachter	
$\frac{dX_R}{dt} = (\mu - D)X_R + \mu X_F$	$\frac{d\hat{X}_R}{dt} = (\hat{\mu} - D)\hat{X}_R$	[13.2.27, 13.2.28]
mit X_F	fixierte Biomasse	
X_R	freie Biomasse	

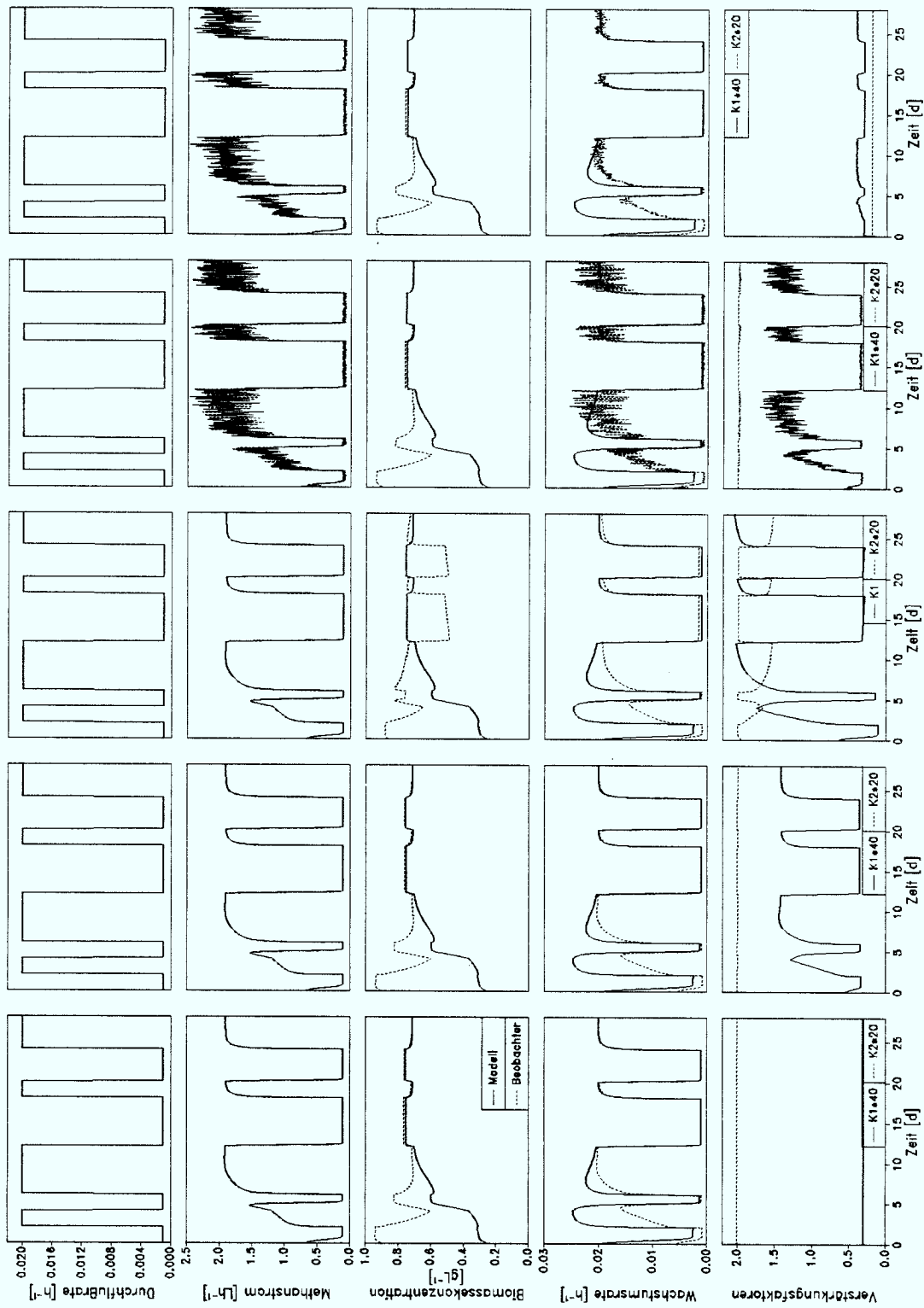


Abb. 70. Beobachtung von Biomassekonzentration und Wachstumsrate mit dem Kalman-Filter (Simulation)

$$\frac{d\mu}{dt} = 0 \quad \frac{d\hat{\mu}}{dt} = 0 \quad [13.2.29, 13.2.30]$$

$$Y_R + X_F) \quad \hat{G}_{CH_4} = Y_{G/X} \hat{\mu} \hat{X} \quad [13.2.31, 13.2.32]$$

Im stationären Zustand ergibt sich für die Wachstumsraten:

$$\mu = D \frac{X_R}{X_R + X_F} \quad \hat{\mu} = D \quad [13.2.33, 13.2.34]$$

Also $\mu < \hat{\mu}$.

Damit folgt aus der Gasbilanz für die Biomassekonzentrationen:

$$X = \frac{G_{CH_4}}{Y_{G/X} D} \quad \hat{X} = \frac{\hat{G}_{CH_4}}{Y_{G/X} D} \quad [13.2.35, 13.2.36]$$

Also $X = \hat{X}$.

Die wahre Biomassekonzentration kann also trotz des falschen Modells abgeschätzt werden. Dies konnte auch in dynamischen Simulationen bestätigt werden (Abb. 71). Am realen Prozeß allerdings dürfte die Bestimmung der freien Biomasse bei Vorliegen von Wandbewuchs nur von akademischem Wert sein.

Beobachtung der Konzentrationen von freier und immobilisierter Biomasse und der Wachstumsrate

Hier wird die fixierte Biomasse als weitere „zeitvariante Konstante“ eingeführt:

$$\frac{dX_R}{dt} = (\mu - D)X_R + \mu X_F \quad [13.2.37]$$

$$\frac{dX_F}{dt} = 0 \quad [13.2.38]$$

$$\frac{d\mu}{dt} = 0 \quad [13.2.39]$$

$$G_{CH_4} = Y_{G\mu}(X_R + X_F) \quad [13.2.40]$$

$$c^T = [\mu \quad \mu \quad Z] \quad A = \begin{bmatrix} \mu - D & \mu & X_R + X_F \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad [13.2.41, 13.2.42]$$

Das Ausmultiplizieren der Determinante $\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \mu - D & \mu & \mu \\ \mu - D & \mu & \mu - D \end{vmatrix}$ hat zum

Ergebnis, daß das System unter der Voraussetzung $D \neq 0$ beobachtbar ist. Man könnte also durch diese Prozeßbefragungstechnik und eine exakte Gasanalytik bei bekannter Ertragskonstante $Y_{G/X}$ die Biomassekonzentration berechnen und dabei sogar zwischen freier und fixierter Biomasse unterscheiden.

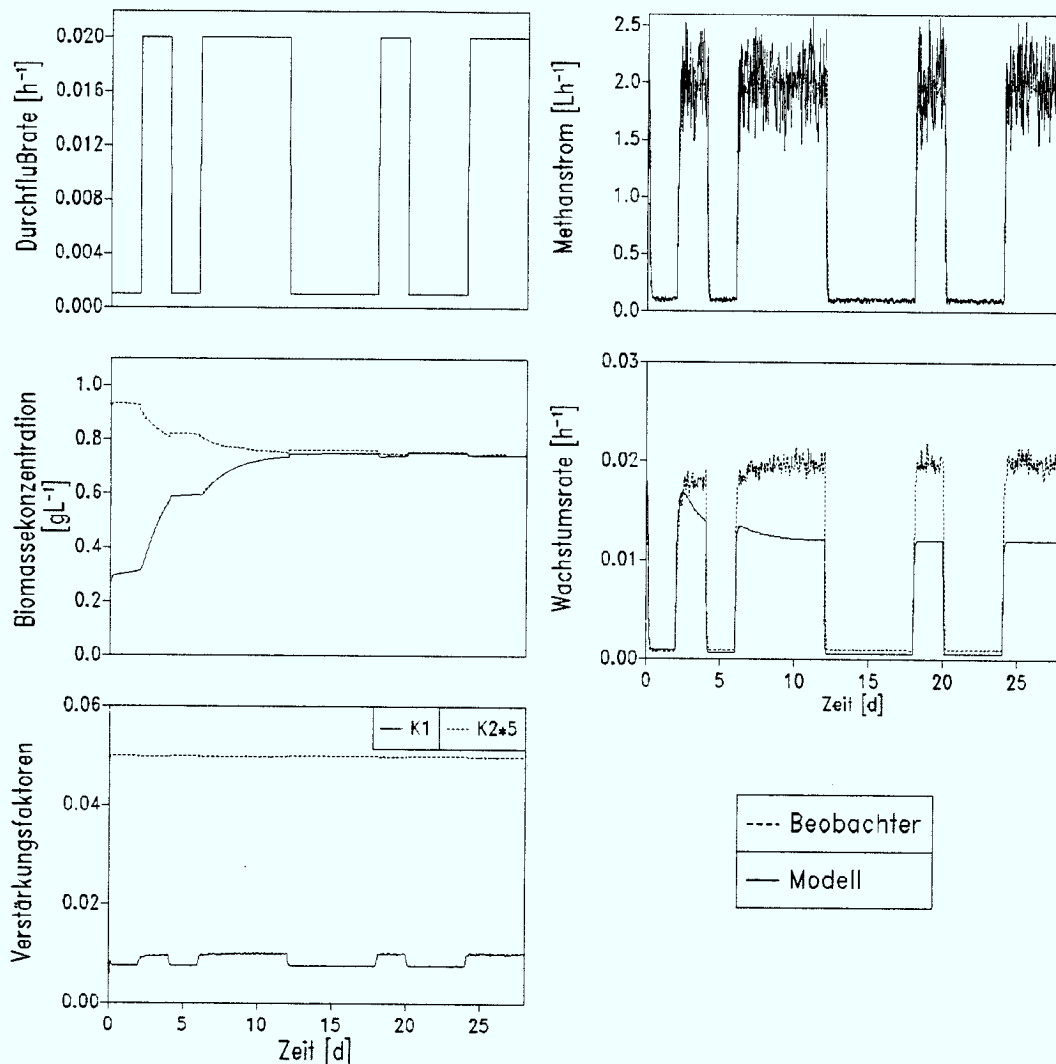


Abb. 71. Einfluß des Wandwachstums auf die Beobachtung von Biomassekonzentration und Wachstumsrate mit dem Kalman-Filter (Simulation)
(Varianzen wie beim 5. Versuch aus Abb. 70, aber mit 5gL^{-1} Wandbewuchs)

Trotz der Tatsache, daß theoretisch unendlich viele Zustandsgrößen aus einer einzigen Meßgröße bestimmt werden können, führt dies im praktischen Einsatz nicht zum Ziel, da die zu intensive Nutzung einer begrenzten Informationsdichte zwangsläufig zur Destabilisierung führen muß.

13.3 On-line Berechnung der Substratkonzentration

Die Substratkonzentration kann mit Hilfe eines Beobachters, wie schon dargelegt, nicht ohne eine Aussage über die zugrunde liegende Kinetik oder weitere Messungen berechnet werden. Sie kann allerdings bei bekannter Substratkonzentration im Zufluß über eine Bilanzierung des Biogases berechnet werden. Dabei darf nicht vergessen werden, daß diese Art der Substratberechnung keine Beobachtung im klassischen Sinne darstellt, da

nicht alle zur Verfügung stehenden Informationen zur Berechnung genutzt werden.
 die Nichteinbeziehung der Differenz aus berechnetem und gemessenem Methan-
 eine schnelle Konvergenz der berechneten Substratkonzentration nicht er-
 Aus der Differentialgleichung für die Substratkonzentration

$$\frac{dS}{dt} = (S_{Zu} - S)D - \frac{\mu(S)X}{Y_{X/S \max}} \text{ bzw. } \frac{dS}{dt} = (S_{Zu} - S)D - r(S)X \quad [13.3.1]$$

und der Meßgleichung

$$G_{CH_4} = V_m V_R \frac{\mu(S)X}{Y_{X/S \max}} \text{ bzw. } G_{CH_4} = V_m V_R r(S)X \quad [13.3.2]$$

folgt nach Einsetzen

$$\frac{dS}{dt} = (S_{Zu} - S)D - \frac{G_{CH_4}(t)}{V_m V_R} \quad [13.3.3]$$

Nach Integration von

$$\int_{S(t=0)}^{S(t)} \frac{dS}{(S_{Zu} - S)D} = \int_0^t \frac{G_{CH_4}(t)}{V_m V_R} dt \quad [13.3.4]$$

folgt unter der Annahme, daß $G_{CH_4}(t)$ für hinreichend kurze Zeiten konstant bleibt, die folgende Beziehung für $D \neq 0$

$$S(t) = S(t=0)e^{-Dt} + (S_{Zu} - \frac{G_{CH_4}}{DV_m V_R})(1 - e^{-Dt}) \quad [13.3.5]$$

und für $D = 0$:

$$S(t) = S(t=0) - \frac{G_{CH_4}}{V_m V_R} t \quad [13.3.6]$$

oder in der zeitdiskreten Schreibweise:

$$\text{für } D \neq 0: \quad \hat{S}_k = \hat{S}_{k-1}e^{-DT_0} + (S_{Zu} - \frac{G_{CH_4}}{DV_m V_R})(1 - e^{-DT_0}) \quad [13.3.7]$$

$$\text{und für } D = 0: \quad \hat{S}_k = \hat{S}_{k-1} - \frac{G_{CH_4}}{V_m V_R} T_0 \quad [13.3.8]$$

Man erkennt, daß der Einfluß des Schätzfehlers für die Anfangskonzentration exponentiell mit der Zeit abnimmt, in jedem Fall also Konvergenz gewährleistet ist.

Im Falle kurzer Zykluszeiten kann die Differentialgleichung auch direkt durch Rechteckintegration in eine Differenzengleichung überführt werden:

$$\hat{S}(k) = \hat{S}(k-1) + \left[(S_{Zu} - \hat{S}(k-1))D - \frac{G_{CH_4}}{V_m V_R} \right] T_0 \quad [13.3.9]$$

Bei dem in Abb. 72 auf Seite 130 dargestellten Experiment wurde der gemessene Methanstrom über drei Korrekturfaktoren angepaßt (Baumgart, 1989):

$$\hat{G}_{CH_4} = k_1 k_2 k_3 G_{CH_4} \quad [13.3.10]$$

mit

$$k_1 = \frac{\Delta V_G}{T_0 \sum G_M} \quad [13.3.11]$$

G_M vom Massendurchflußmesser gemessener Gasstrom

V_G durch die Gasuhr gemessenes Gasvolumen

Zur Berechnung dieses Faktors wird die Gasuhr in unregelmäßigen Abständen abgelesen und der Wert als „offline-Wert“ ins MEAS eingegeben. Der Wert sollte möglichst „1“ sein und stellt ein Gütekriterium für die Langzeitgenauigkeit des Massendurchflußmessers dar.

$$k_2 = \frac{CSB_{Ac}}{CSB_{ges}} = 0.72 \quad [13.3.12]$$

Dieser Korrekturfaktor berücksichtigt die Mischzusammensetzung des Abwassers. Da die Bilanzen für Essigsäure als Referenzkomponente aufgestellt wurden, wird über diesen Faktor der Biogasanteil abgeschätzt, der auf die Umsetzung der Essigsäure zurückzuführen ist.

$$k_3(t_2) = k_3(t_1) + K(\hat{S}(t_1) - S_{gem}(t_1)) \quad [13.3.13]$$

Über diesen Faktor wird die Substratbilanz an Laboranalysen angepaßt. Dabei wird die zum Zeitpunkt t_1 geschätzte Essigsäurekonzentration $\hat{S}(t_1)$ anhand der durch eine gaschromatographische Analyse ermittelten Konzentration $S_{gem}(t_1)$ überprüft. Treten hier Abweichungen auf, führt dies über den Verstärkungsfaktor K zur Anpassung des Faktors k_3 .

Der Regler wurde analog zu Gl. 13.2.27 entwickelt:

$$D(k) = \frac{D(k-1)Q^2 + \left(\frac{\hat{G}(k)_{CH_4}}{V_m V_R} T_0 + S_{soll} - S(k) \right) (S_0 - \hat{S}(k)) T_0}{Q^2 + (S_0 - \hat{S}(k))^2 T_0^2} \quad [13.3.14]$$

Renard et al. (1988) arbeiten nach einer vergleichbaren Vorgehensweise, stützen ihr Modell jedoch auf CSB-Analysen, die streng im 2-Stunden-Takt genommen werden.

13.4 Experimentelle Anwendung

Im dargestellten Versuchsverlauf sollte die Substratkonzentration auf einen Wert von $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ (ca. 80% Umsatz) geregelt werden. Der Stellgrößengewichtungsfaktor Q wurde auf 0 eingestellt, später wegen der auftretenden starken Schwingungen auf 0,5 erhöht. Die drei während des Versuchszeitraums im Labor analysierten Proben zeigen eine starke Abweichung zwischen der geschätzten und der gemessenen Substratkonzentration. Der Faktor k_3 wurde bei diesem Experiment noch nicht angepaßt.

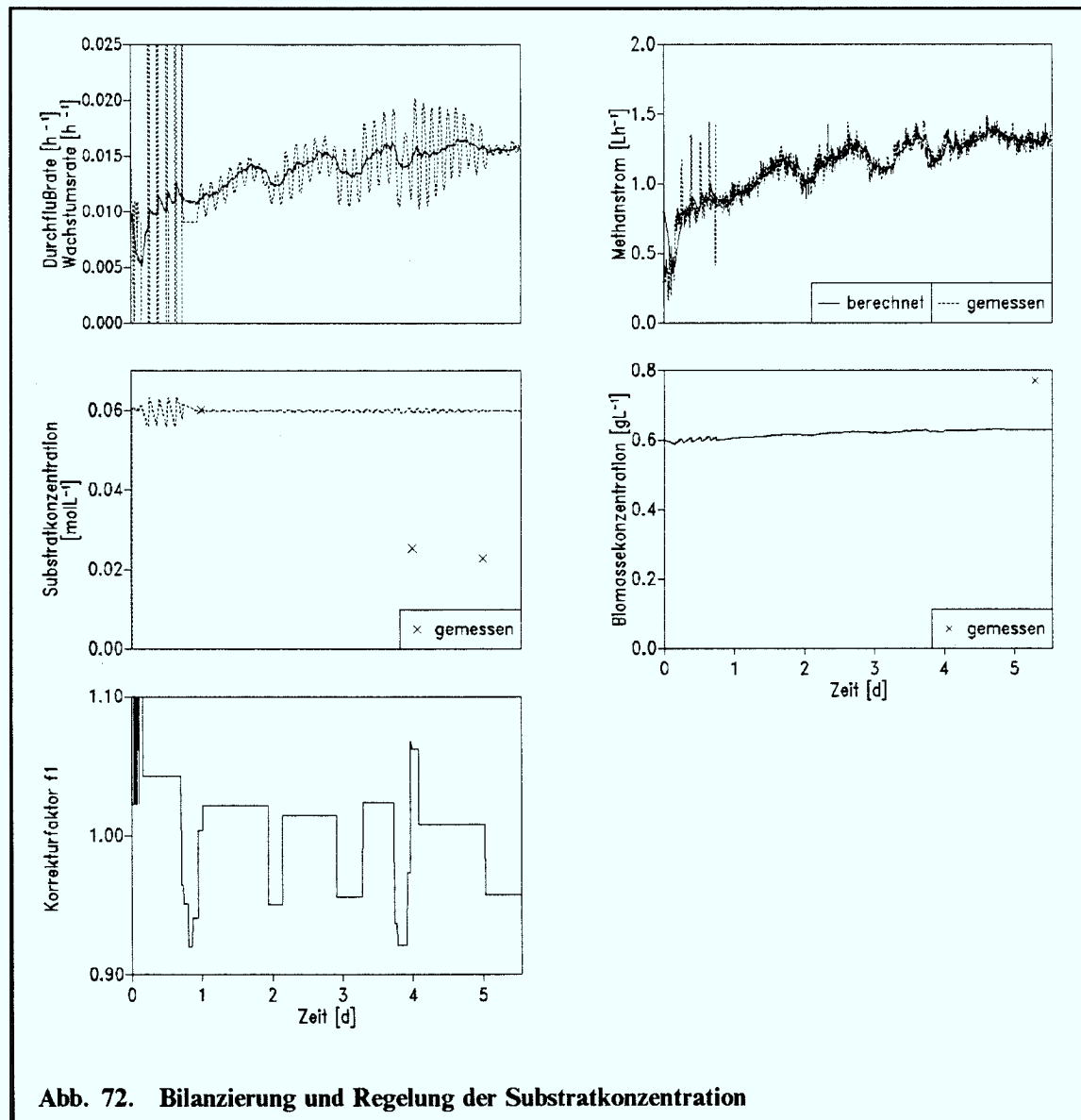
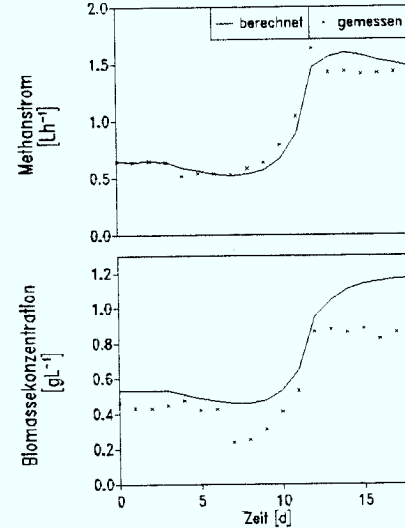
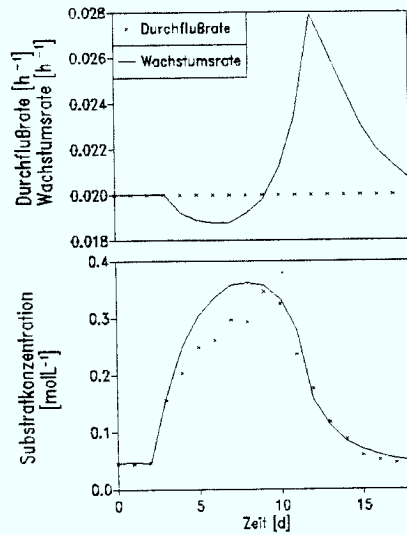
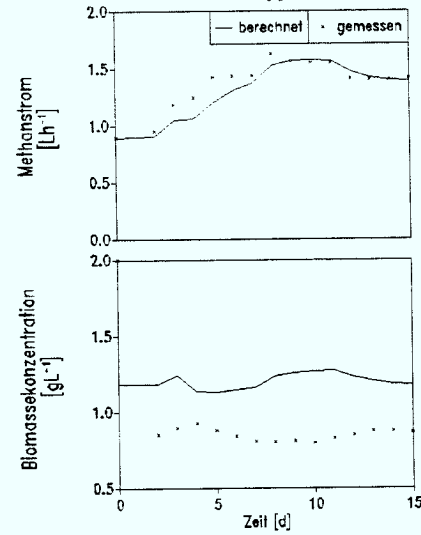
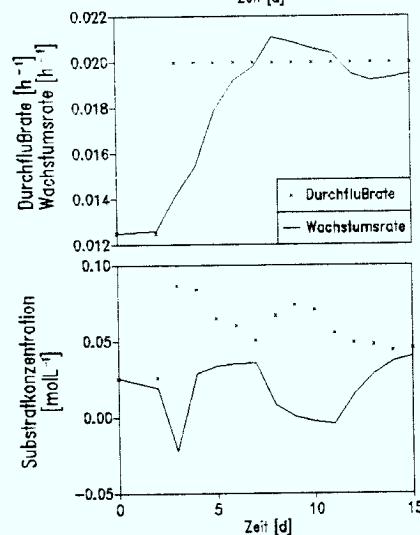


Abb. 72. Bilanzierung und Regelung der Substratkonzentration

Versuch I



Versuch II



Versuch III

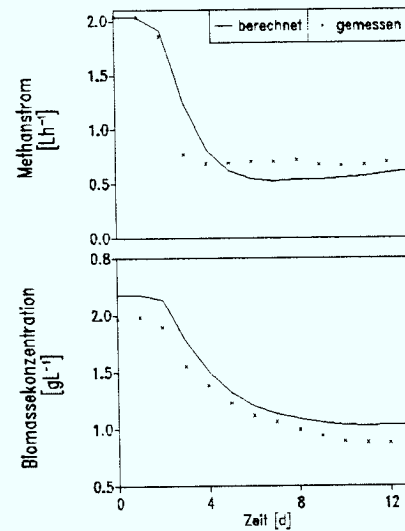
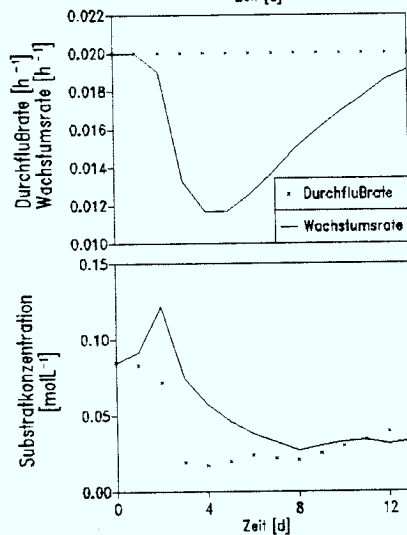


Abb. 73. Bilanzierung und Regelung der Substratkonzentration

Die Biomassekonzentration und die Wachstumsrate wurden später über das Kalman-Filter geschätzt. Hier ergab sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen Schätzung und Messung. Auch bei der Wahl eines anderen Startwertes als 0.6gL^{-1} für die gemessene Biomassekonzentration konvergierte der Verlauf mit der Zeit gegen diesen Wert. Der Einsatz des Kalman-Filters auch schon bei sehr wenigen Meßpunkten lohnt sich bei der Auswertung der von Tretter (1987) durchgeführten und in Abb. 34 auf Seite 59 dargestellten instationären Versuche. Als Datenbasis für die Auswertung in Abb. 73 diente der jeweils über einen Tag gemittelte Wert für den Gasstrom. Als Startwert für die Schätzung der Wachstumsrate wurde die aktuelle Durchflußrate gewählt:

$$\hat{\mu} = D$$

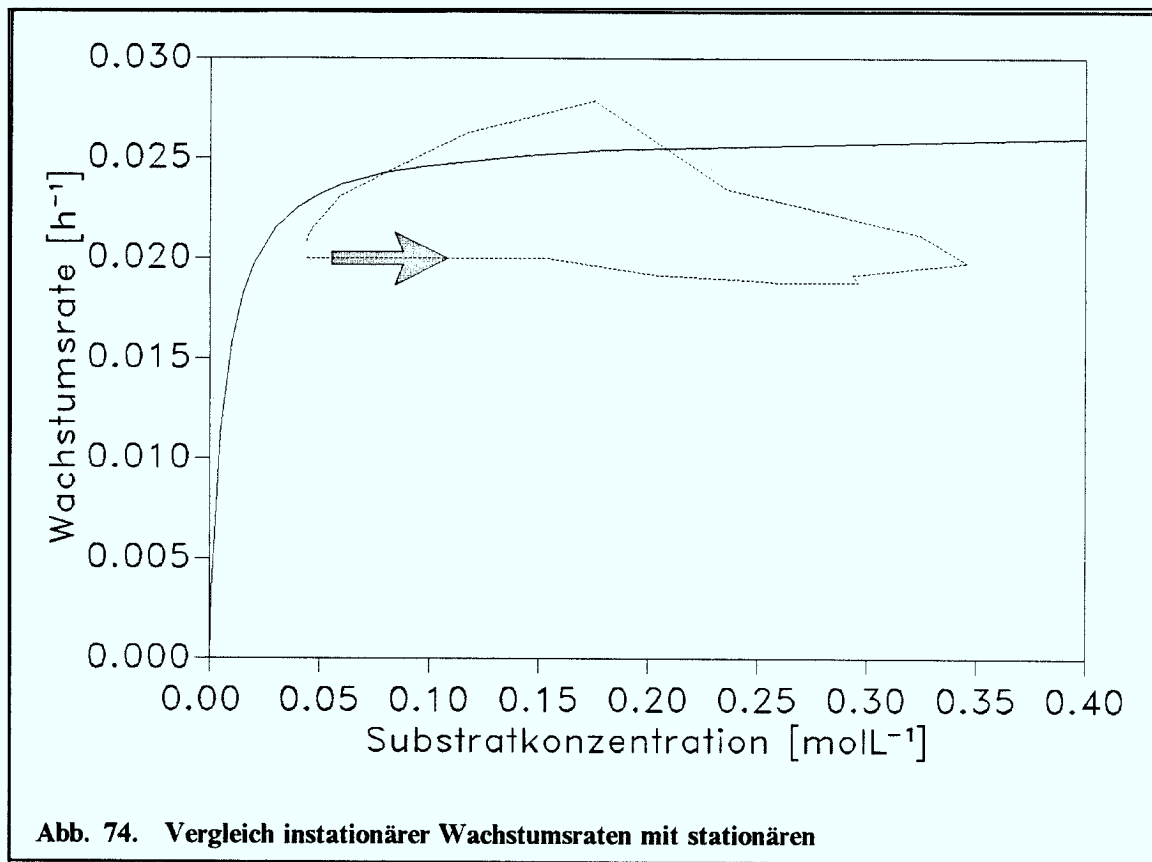
Der gemessene Methanstrom wurde als 57% des gemessenen Gesamtgasstroms angenommen (s. Gl. 8.3.5). Der Startwert für die Schätzung der Biomassekonzentration wurde aus dem aktuellen Biogasstrom berechnet:

$$\hat{X} = \frac{0.57G}{Y_{G/X}\hat{\mu}}$$

Beim Versuch I zeigt sich eine ausgezeichnete qualitative Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung, so daß man auch von einer realistischen Berechnung der Wachstumsrate ausgehen kann. Vergleicht man die hier berechneten Wachstumsraten mit der in Abb. 29 auf Seite 53 für dasselbe System durch stationäre Versuche bestimmten, liegen sie im selben Bereich (Abb. 74 auf Seite 133). Die dabei auftretende exakt geschlossene Hysterese stimmt sehr gut mit der theoretischen Betrachtung überein, daß eine höhere Substrateingangskonzentration nur eine höhere Substratkonzentration im Reaktor, aber keine höhere Biomassekonzentration bewirkt (s. auch Abb. 31 auf Seite 54).

Beim Versuch II zeigt sich, wie schon in Abb. 34 auf Seite 59, eine sehr schlechte Korrelation mit den Meßwerten.

Die Schätzung der Biomassekonzentration in Versuch III deckt sich sehr gut mit den Meßwerten, während die berechnete Substratkonzentration nur sehr langsam gegen die Messungen konvergiert.

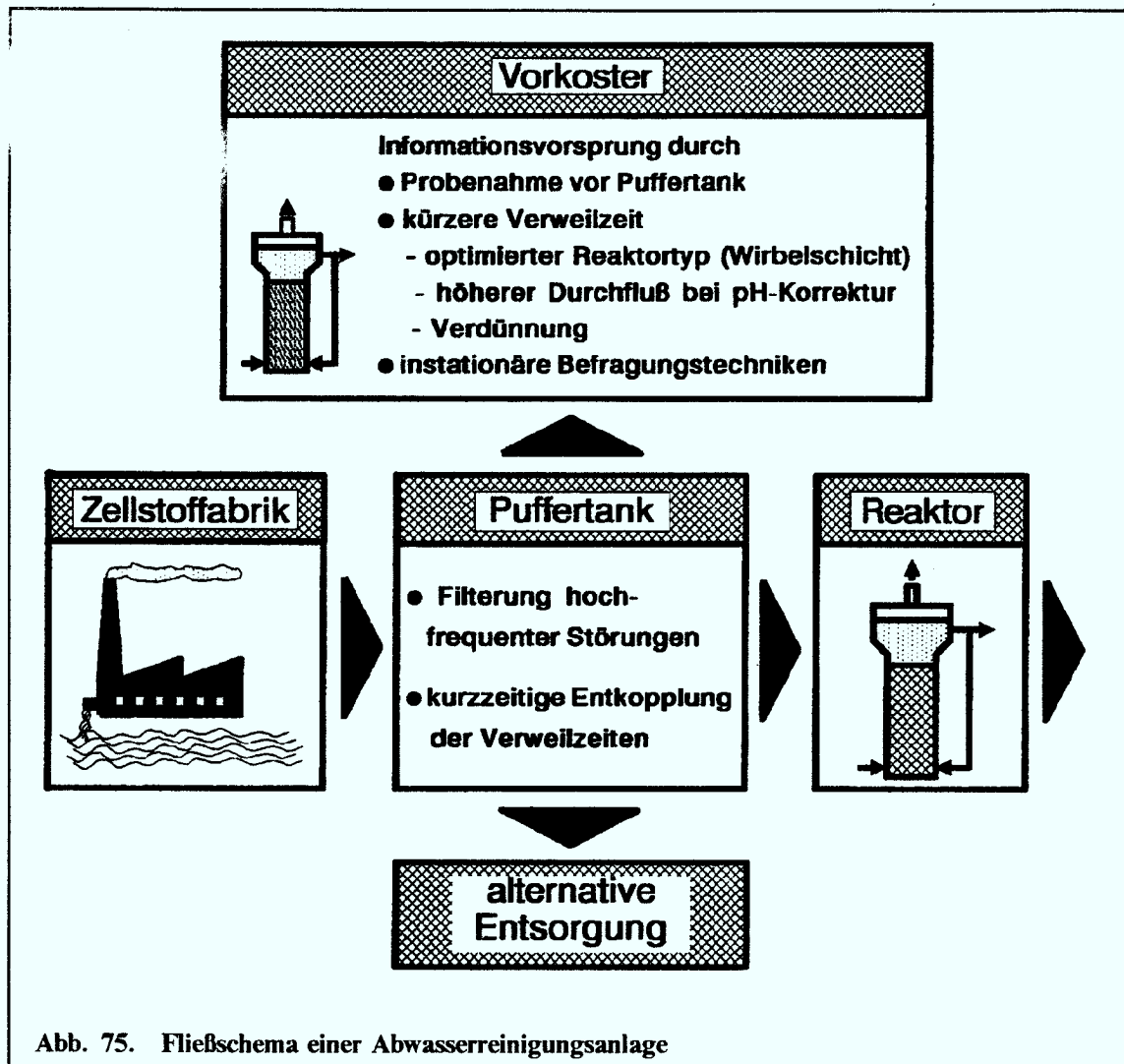


13.5 On-line Charakterisierung technisch realer Substrate

13.5.1 Konzept zur on-line Charakterisierung technisch realer Substrate

Falls es aufgrund von Schwankungen in Menge und Zusammensetzung oder von Störfällen zu für die Biologie kritischen Zuständen im Abwasserreaktor kommen kann, sollte ein Puffertank vor den Reaktor geschaltet werden. Sein Volumen wird in der Regel so ausgelegt, daß er eine halbe Verweilzeit des Abwasserreinigungsreaktors bevorraten kann. Der Puffertank wird im Normalbetrieb kontinuierlich durchströmt, aber nur zu einem bestimmten Prozentsatz gefüllt. Dadurch erhöht sich die „Vorwarnzeit“ für die Reaktorbiologie. Im Störfall kann das Restvolumen des Puffertanks zur Zwischenspeicherung des biologisch bedenklichen Abwassers genutzt werden. Dann muß entschieden werden, ob der Inhalt nach der Verdünnung in den Reaktor gepumpt werden kann oder auf andere Weise z.B. durch Verbrennung „entsorgt“ werden muß (Abb. 75).

Im Puffertank vorgenommene Abwasseranalysen verschaffen einen zeitlichen Vorsprung und damit die Möglichkeit zur vorbeugenden Reaktion, bevor ein toxischer Stoß den Reaktor erreicht. Als Analysen werden üblicherweise Messungen bezüglich eines Summenparameters wie CSB sowie weitere Konzentrationsmessungen vorgenommen. Unbekannte oder nicht meßbare toxische Komponenten können damit aber nicht ermittelt werden. Biologische relevante Parameter könnten mit einem System gewonnen werden, das ein Abbild der großen Anlage in verkleinertem Maßstab darstellt. Als Reaktor sollte aufgrund der kürzeren Ansprechzeiten ein Festbett- oder ein Wirbelschichtreaktor ver-



wendet werden. Die folgenden Versuche wurden mit dem Festbett-Umlaufreaktor durchgeführt, für den realen Einsatz würde sich eher ein Wirbelschichtreaktor empfehlen, zum einen aufgrund der noch höheren Raumzeitausbeuten und zum anderen aufgrund des besseren Langzeitverhaltens (kein Zuwachsen).

Im folgenden soll untersucht werden, welche Vorwarnzeiten durch ein solches Vorkosterkonzept ermöglicht werden.

Nach Aufprägung eines Sprungs mit der Höhe „1“ am Eingang des Pufferbehälters können nach Bilanzierung die Übergangsfunktionen berechnet werden:

Puffer und Vorkoster:

$$\frac{dI_P}{dt} = (1 - I_P)D_P \quad [13.5.1]$$

mit I_P Übergangsfunktion im Puffer

Nach Trennung der Variablen kann Gl. [13.5.1] integriert werden:

$$I_P = 1 - e^{-D_P t} \quad [13.5.2]$$

Reaktor: Bei der Übergangsfunktion für den Reaktor muß der vorgeschaltete Puffer mitberücksichtigt werden:

$$\frac{dI_R}{dt} = (I_P - I_R)D_R = (1 - e^{-D_P t} - I_R)D_R \quad [13.5.3]$$

mit I_R Übergangsfunktion im Reaktor

Daraus folgt die inhomogene Differentialgleichung:

$$\frac{dI_R}{dt} + I_R D_R = D_R (1 - e^{-D_P t}) \quad [13.5.4]$$

Für die homogene Differentialgleichung

$$\frac{dI_R}{dt} + I_R D_R = 0 \quad [13.5.5]$$

folgt nach Trennung der Variablen:

$$I_R = c e^{-D_R t} \quad [13.5.6]$$

Nach Variation der Konstanten ($c \rightarrow c(t)$), Einsetzen in die inhomogene Differentialgleichung und Integration nach Trennung der Variablen folgt:

$$\text{für } D_R \neq D_P \quad I_R = 1 + \frac{D_P}{D_R - D_P} e^{-D_R t} - \frac{D_R}{D_R - D_P} e^{-D_P t} \quad [13.5.7]$$

$$\text{für } D_R = D_P \quad I_R = 1 - (1 + D_R t) e^{-D_R t} \quad [13.5.8]$$

Die Gleichungen lauten dimensionslos:

für Puffer und Vorkoster:

$$I_P = 1 - e^{-\frac{1}{\varepsilon} \bar{\tau}_R} \quad [13.5.9]$$

für den Reaktor:

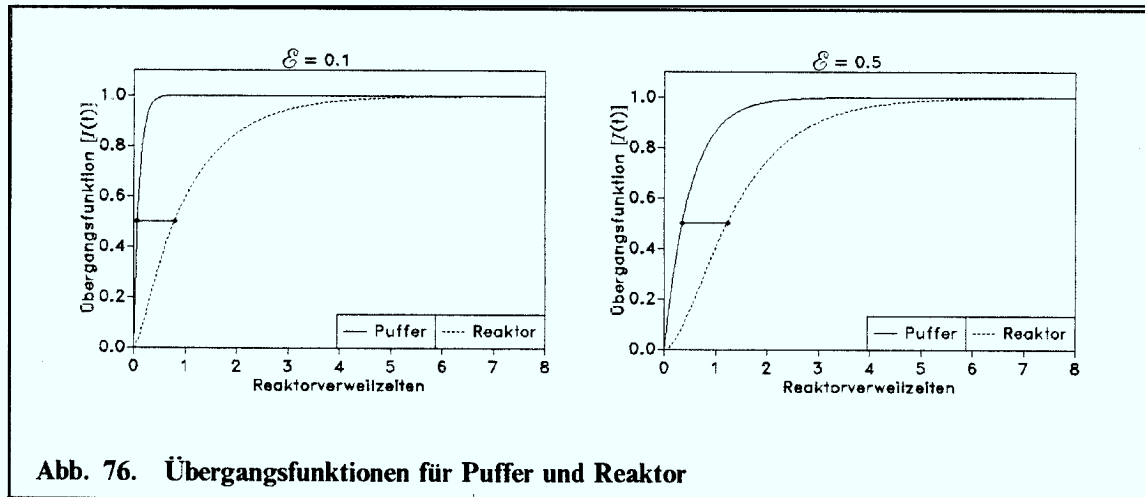
$$\text{für } \varepsilon = 1: \quad I_R = 1 - (1 + \bar{\tau}_R) e^{-\bar{\tau}_R} \quad [13.5.10]$$

$$\text{für } \varepsilon \neq 1: \quad I_R = 1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} e^{-\frac{\bar{\tau}_R}{\varepsilon}} + \frac{1}{\varepsilon - 1} e^{-\bar{\tau}_R} \quad [13.5.11]$$

$$\text{mit } \varepsilon = \frac{D_R}{D_P} \quad \text{Verweilzeitverhältnis}$$

$$\bar{\tau}_R = D_R t \quad \text{dimensionslose Reaktorverweilzeit}$$

Abb. 76 zeigt zwei Verläufe der Übergangsfunktionen bei unterschiedlichen Verweilzeitverhältnissen.



Die Übergangsfunktion des Puffers reagiert wesentlich sensibler auf eine Änderung der Verweilzeitverhältnisse als die des Reaktors. Dies hat zur Folge, daß die zeitliche Differenz zwischen gleichen Werten der Übergangsfunktion in Puffer und Reaktor, repräsentiert durch den Abstand der beiden Kurven, nicht nur vom Verweilzeitverhältnis, sondern auch von der für eine Schädigung der Mikroorganismen notwendigen Höhe des toxischen Stoßes im Reaktor abhängt. Dabei nehmen die Vorwarnzeiten für schwach toxische Stöße (großer Wert der Übergangsfunktion für Schädigung notwendig) mit zunehmendem Verweilzeitverhältnis sogar ab. Bei stark toxischen Stößen (kleiner Wert der Übergangsfunktion für Schädigung notwendig) sind auch bei sehr großen Verweilzeitverhältnissen allenfalls Vorwarnzeiten von ca. einer halben Reaktorverweilzeit erreichbar, vorausgesetzt, daß zur Detektion eines toxischen Stoßes die gleiche Konzentrationshöhe notwendig ist, wie zur Schädigung des Systems (Abb. 77).

Ein Vorkoster sollte in der Lage sein, folgende Informationen zu liefern:

- Substratkonzentration am Eingang
- Aktivität der Biomasse
- Toxizität des Abwassers

Es sind allerdings auch Hybridlösungen denkbar, etwa dergestalt, daß die Substratkonzentration parallel dazu konventionell gemessen wird und diese Information in den Auswertungsalgorithmus miteinfließt. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich, wenn man den Vorkoster-Reaktor hauptsächlich mit einem Referenz-Abwasser definierter Zusammensetzung beschickt und nur intermittierend das reale Abwasser aufgibt, oder diese Ströme so mischt, daß sich immer ein definierter Biogasstrom ergibt. Dabei müßte allerdings sichergestellt werden, daß die Mikroorganismenpopulation noch mit der des realen Reaktors übereinstimmt. Dies könnte durch eine regelmäßig vorgenommene Animpfung aus dem großen Reaktor geschehen.

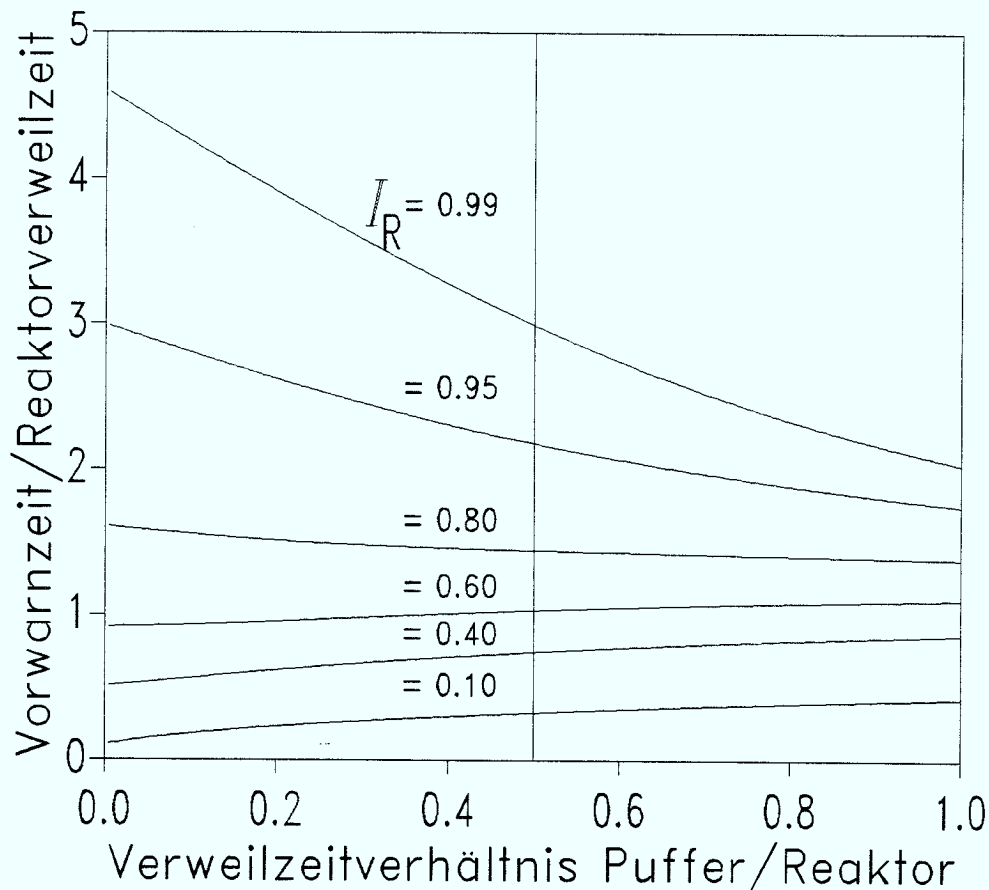


Abb. 77. Vorwarnzeit bei verschiedenen Verweilzeitverhältnissen

13.5.2 Experimente zur on-line Charakterisierung technisch realer Substrate

Die Experimente wurden zur Erzielung kürzester Antwortzeiten im Festbett-Umlaufreaktor durchgeführt. Ziel war es, die Substratkonzentration im Eingang, sowie ein Maß für die Aktivität des biologischen Systems und die Toxizität des Abwassers zu bestimmen.

Durch Anwendung instationärer Befragungstechniken können die zur Gewinnung von Informationen notwendigen Zeiten stark minimiert werden. So kann z.B. die Wachstumsrate alternativ zu der in „Mathematisches Modell zur Prozeßsimulation“ auf Seite 49 dargestellten Methode der sequentiellen Einstellung stationärer Betriebspunkte im Chemostaten durch eine fed-batch Technik im Turbidostaten bestimmt werden. Dabei wird die Biomassekonzentration photometrisch kontrolliert und durch abwechselndes Ein- und Ausschalten der Substratpumpe definiert zwischen zwei Grenzwerten verändert. Aus dem Anstieg der Biomassekonzentration während der Batch-Phase und der Zeit bis zum Erreichen der oberen Biomassekonzentration kann die Wachstumsrate berechnet werden (Veres et al., 1981). Statt der Biomassekonzentration kann z.B. auch

die Substratkonzentration gemessen werden oder als indirekter Meßwert der pH-Wert, was sich im vorliegenden Falle anbietet.

Dazu wurde das System abwechselnd diskontinuierlich (Batch) und kontinuierlich betrieben. Während des kontinuierlichen Betriebs wurde Abwasser in den Reaktor gepumpt, bis ein unterer pH-Wert unterschritten wurde. Nach Abschalten der Pumpe wurde im Batch-Betrieb gewartet, bis ein oberer pH-Wert überschritten wurde, um dann wiederum die Substratpumpe einzuschalten. Während beider Phasen wurde der Methangasstrom aufgezeichnet und aufsummiert, so daß die Gl. [13.3.7] und [13.3.8] angewandt werden können:

$$\text{kontinuierlicher Betrieb} \quad S_u = S_o e^{-DT_u} + \left(S_{Zu} - \frac{G_{CH_{4u}}}{DV_m V_R} \right) (1 - e^{-DT_u})$$

$$\text{Batch-Betrieb:} \quad S_o = S_u - \frac{G_{CH_{4o}}}{V_m V_R} T_o$$

Setzt man ineinander ein, ergibt sich

$$S_u = S_{Zu} - \frac{G_{CH_{4u}}}{DV_m V_R} - \frac{G_{CH_{4o}}}{V_m V_R} T_o \frac{e^{-DT_u}}{1 - e^{-DT_u}} \quad [13.5.13]$$

$$S_o = S_{Zu} - \frac{G_{CH_{4u}}}{DV_m V_R} - \frac{G_{CH_{4o}} T_o}{V_m V_R} \frac{1}{1 - e^{-DT_u}} \quad [13.5.14]$$

oder abgekürzt:

$$S_u = S_{Zu} - \Delta S_u$$

$$S_o = S_{Zu} - \Delta S_o$$

mit	$G_{CH_{4o}}$	während des Batch-Betriebs produzierter Methanstrom
	$G_{CH_{4u}}$	während des kontinuierlichen Betriebs produzierter Methanstrom
	T_o	Zeitdauer des Batch-Betriebs
	T_u	Zeitdauer des kontinuierlichen Betriebs
	S_o	Substratkonzentration beim oberen pH-Wert
	S_u	Substratkonzentration beim unteren pH-Wert

Für die gemessene pH-Wert-Differenz kann man schreiben:

$$\Delta pH = \lg \frac{H_u}{H_o}$$

Nach Einsetzen für die Wasserstoffionenkonzentration folgt (s. Gl. [8.6.16]):

$$\Delta pH = \lg \frac{Ac_u^- - (Z^+ + Na^+)}{Ac_o^- - (Z^+ + Na^+)} \quad [13.5.15]$$

Die Summe der unbekannten Ionenkonzentrationen $Z^+ + Na^+$ läßt sich aus der Titration des Abwassers auf den Eingangs-pH-Wert berechnen:

$$Z^+ + Na^+ = S_{Zu} \frac{K_{Ac}}{H_{Zu}^+ + K_{Ac}} - H_{Zu}^+$$

Nach Einsetzen und Auflösen ergibt sich:

$$S_{Zu} = \frac{10^{\Delta pH} \Delta S_{Zu} - \Delta S_u}{10^{\Delta pH} - 1} \frac{H_{Zu}^+ + K_{Ac}}{H_{Zu}^+} \quad [13.5.16]$$

Es handelt sich bei der hier vorgestellten Befragungstechnik im Prinzip also quasi um eine repetitive Titration mit „biologischer Rücktitration“.

Um das Konzept mit unterschiedlichen Substratkonzentrationen testen zu können, wurde das Abwasser mit $S_{Zu} = 0.36 \text{ molL}^{-1}$ (= 100%) auf $S_{Zu} = 0.24 \text{ molL}^{-1}$ (= 67%) und $S_{Zu} = 0.19 \text{ molL}^{-1}$ (= 53%) verdünnt. Rechnet man diese Konzentrationen entsprechend Gl. [13.3.12] auf eine CSB-äquivalente Essigsäurekonzentration hoch, ergeben sich folgende Werte:

100%:	0.51 molL^{-1}
67%:	0.34 molL^{-1}
53%:	0.27 molL^{-1}

Abb. 53 auf Seite 92 zeigt den Verlauf eines solchen Experiments und Abb. 78 zeigt die Gesamtauswertung aller Versuche. Dabei liegen den Experimenten mit 100%-Substrateingangskonzentration 20-Versuchstakte zugrunde, dem Versuch mit 100%-Pumpenleistung 40 Takte. Der Versuch mit 67%-Substrateingangskonzentration wurde ebenfalls 40 mal getaktet. Den Versuchen mit 53% der Substrateingangskonzentration liegen jeweils 15 Takte zugrunde. Dargestellt und durch Linien miteinander verbunden sind jeweils die Mittelwerte der bei den einzelnen Pumpenleistungen durchgeführten Versuche. Über jeder Pumpenleistung wurde darüber hinaus die Standardabweichung über die jeweils 15-40 Takte aufgetragen.

Bei der Auswertung der Versuche ergibt sich kein einheitliches Bild. Die Höhe der Substrateingangskonzentration kann gut aus den Versuchswerten berechnet werden, wie die unterste Bilderreihe im Vergleich zeigt. Innerhalb der einzelnen Versuchsblöcke zu einer Substratkonzentration bleiben die Methanmenge und die Taktzeiten im Batch-Betrieb konstant. Dies war zu erwarten, da die umzusetzende Menge an Essigsäure zwischen den beiden pH-Werten während der Batch-Phase immer dieselbe sein muß. Da sich die Aktivität der Mikroorganismen nicht durch die wiederholte pH-Variation verändert, bleibt auch die Zeitdauer der Batchphase konstant.

Die Zeitdauer des kontinuierlichen Betriebs und die dabei produzierte Gasmenge nehmen mit der Erhöhung der Pumpenleistung ab, wie es zu erwarten war.

Vergleicht man z.B. die Meßwerte bei 100% der Pumpenleistung und den verschiedenen Substrateingangskonzentrationen, ergibt sich kein einheitliches Bild. Die Zeitdauer des kontinuierlichen Betriebs nimmt erwartungsgemäß mit geringerer Substrateingangskonzentration ab, jedoch nimmt die Zeitdauer des Batchbetriebs zu. Die jeweils produzierten Methanmengen liegen in der gleichen Größenordnung. Diese Versuche wurden in einem zeitlichen Abstand von mehreren Wochen durchgeführt, so daß sich die Dynamik des Systems aufgrund des Zuwachsens des Festbett-Umlaufreaktor geändert hat.

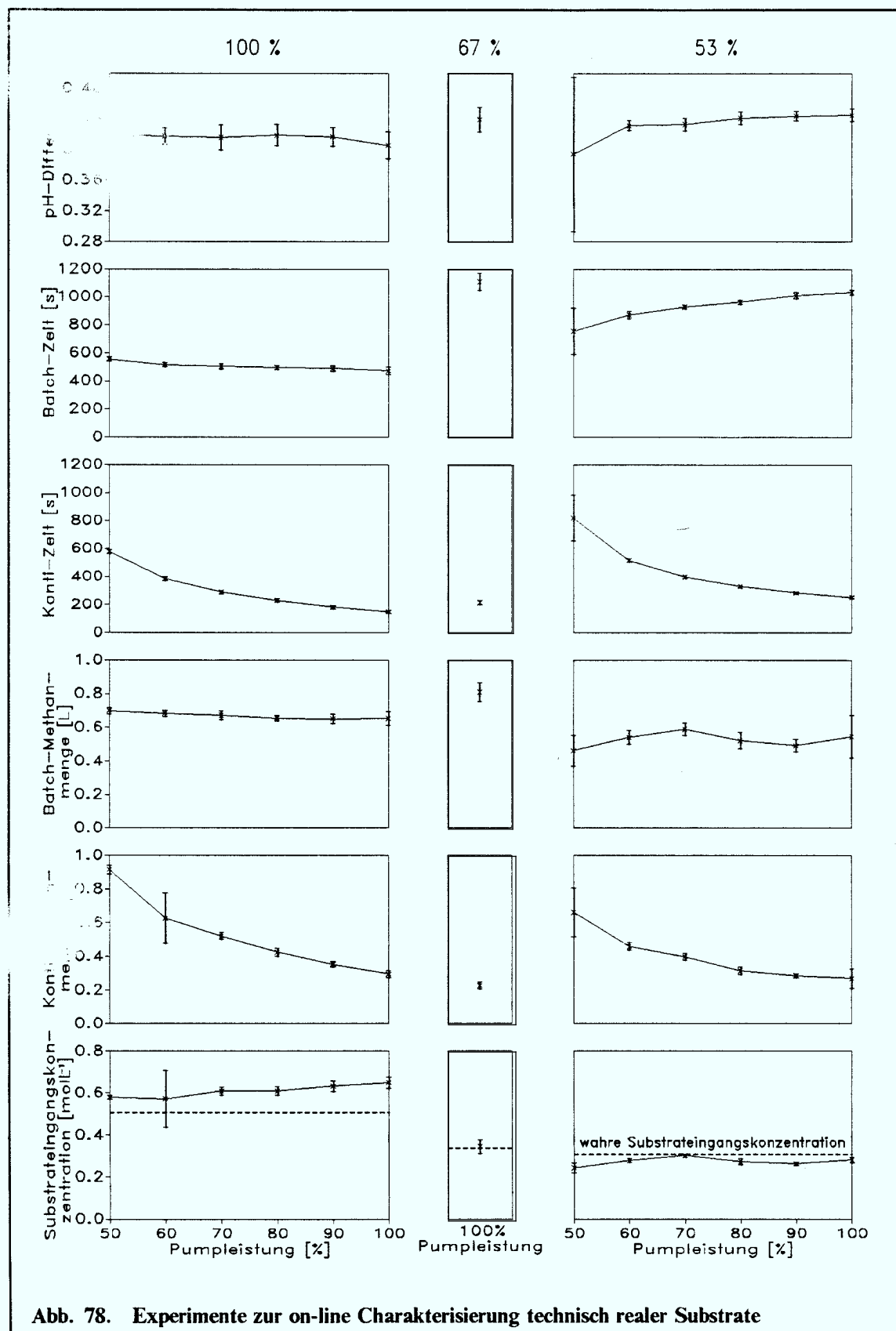
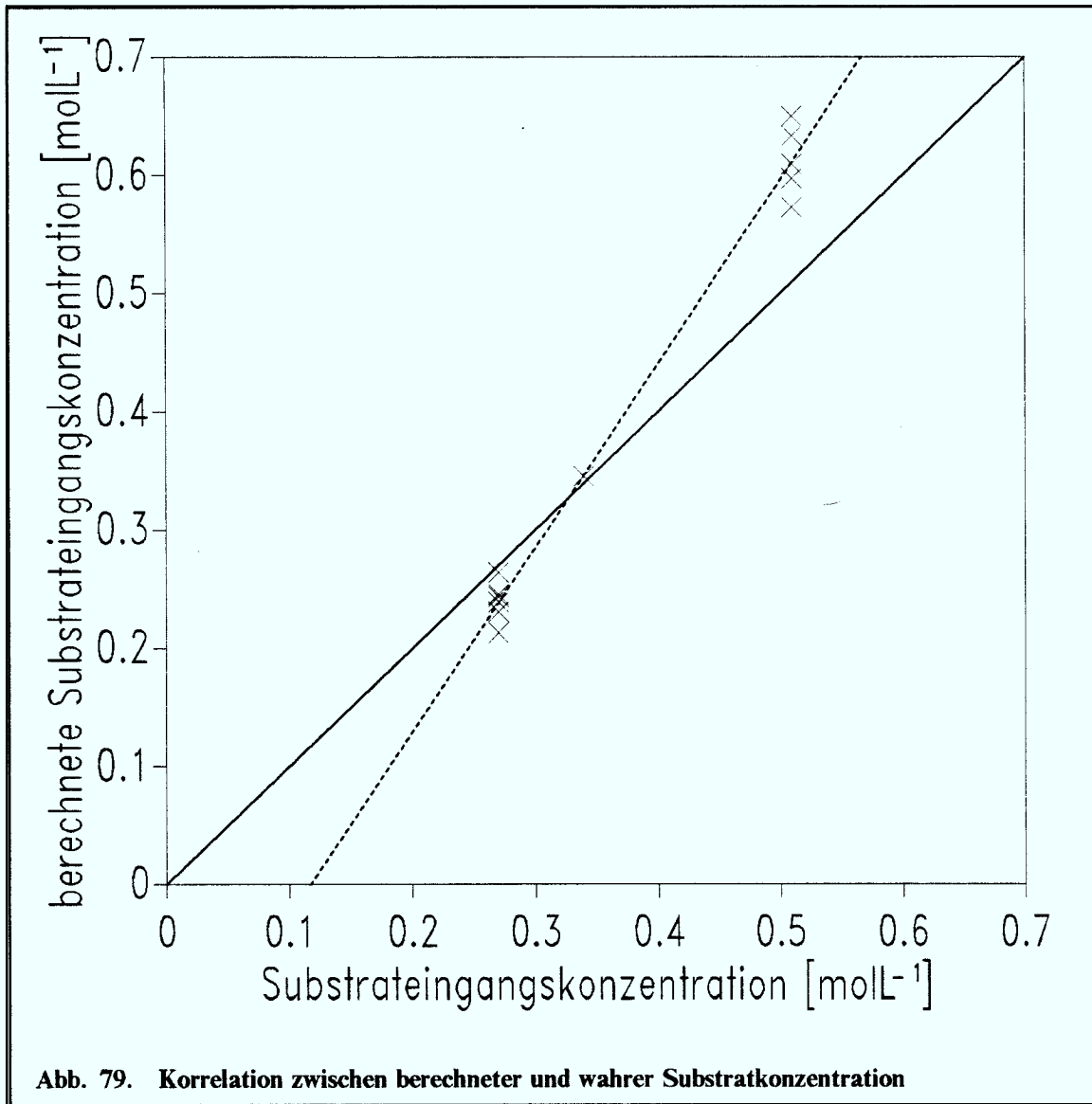


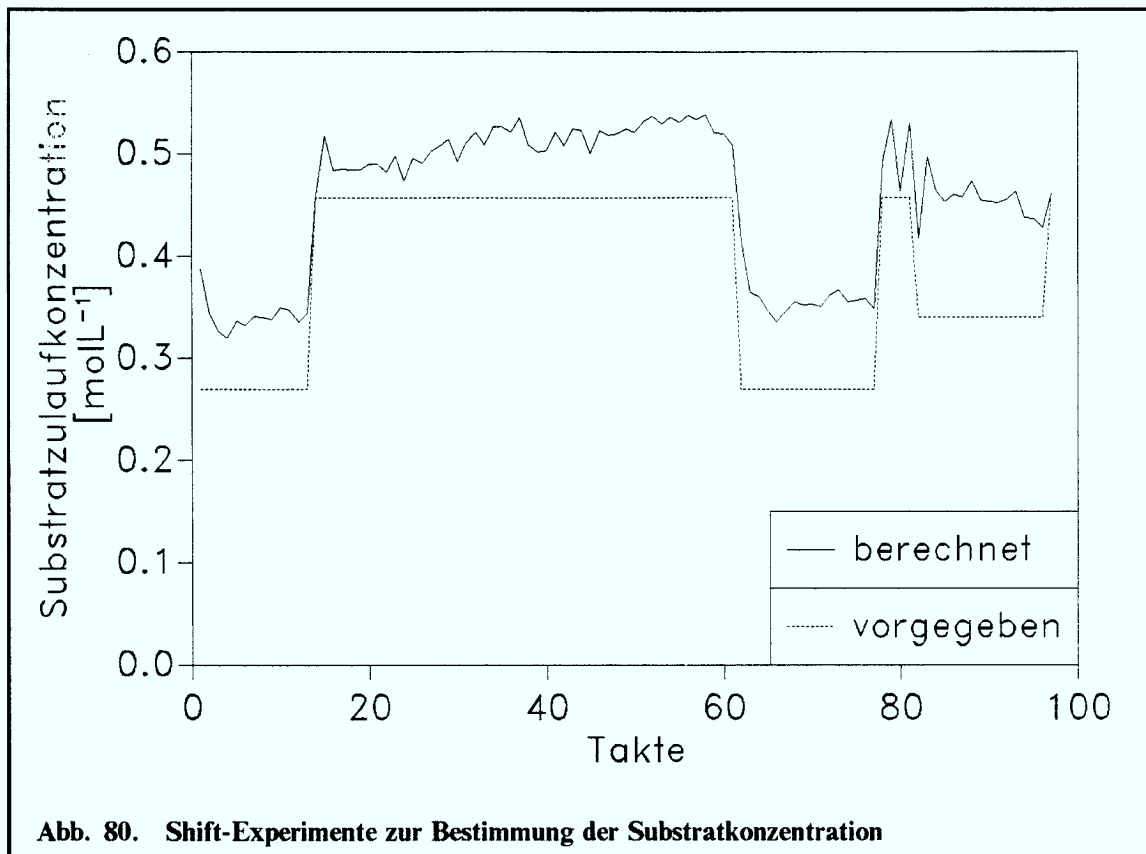
Abb. 78. Experimente zur on-line Charakterisierung technisch realer Substrate

Abb. 79 zeigt die Korrelation zwischen berechneter und wahrer Substratkonzentration. Dabei ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$S_{ber} = 1.55 S_{gem} - 0.18 \text{molL}^{-1} \quad [13.5.17]$$



Die in Abb. 78 dargestellten Experimente wurden im eingeschwungenen Systemzustand durchgeführt. Abb. 80 auf Seite 142 zeigt Experimente, bei denen direkt zwischen den verschiedenen Substratkonzentrationen umgeschaltet wurde. Dabei wurden die berechneten Substratwerte noch über die Eichgerade Gl. [13.5.18] auf die vorgegebenen Werte hochgerechnet. Neue Substratkonzentrationen können demnach also innerhalb von 2 Takten zuverlässig vorausgesagt werden.



Beim Umschalten auf ein Abwasser, das zwar die gleiche Substratkonzentration, aber zusätzlich eine toxische Komponente enthält, sollte die berechnete Substratkonzentration konstant bleiben, eine verlängerte Batch-Zeit aber einen Hinweis auf die Toxizität des Abwassers liefern. Dazu wurden Versuche durchgeführt, bei denen Furfural zudosiert wurde. Der erwartete starke toxische Effekt stellte sich aber nicht ein. Die Ergebnisse waren hinsichtlich eines toxischen Effektes nicht eindeutig auswertbar, da sie eine Mischinformation aus Toxizität und Substratkonzentration des Abwassers erhielten.

Daraufhin wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Temperatur variiert wurde (Abb. 81 auf Seite 143). Dabei konnte eine konstante Substratkonzentration berechnet werden. Die im Vergleich zu den vorher durchgeführten Versuchen höhere Substratkonzentration ergibt sich aus der erhöhten Furfuralkonzentration. Die Zeit, in der der Reaktor durch Zupumpen von Substrat kontinuierlich betrieben wurde, war sehr kurz im Vergleich zur Zeit während des Batch-Betriebs und blieb konstant. Die Batch-Zeit dagegen zeigt den erwarteten Effekt und variiert mit der Betriebstemperatur. Die Gasproduktion bleibt immer nahezu konstant. Das bedeutet, daß während der Batch-Phase immer die gleiche Gasmenge produziert wird, aber innerhalb unterschiedlich langer Zeiträume.

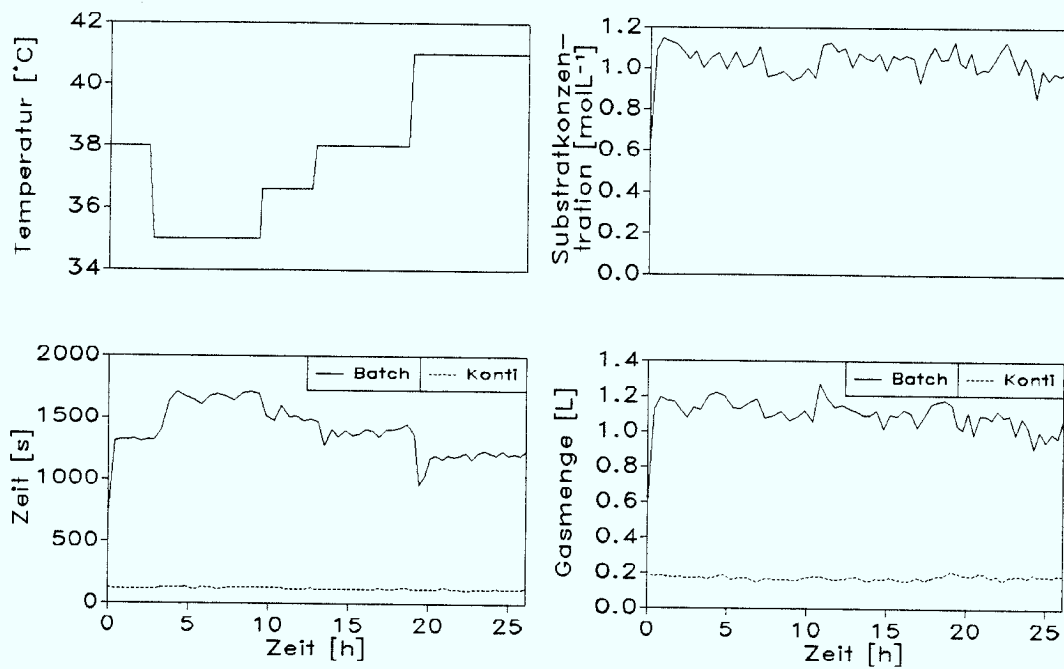


Abb. 81. Veränderung der Wachstumsrate bei gleicher Substratkonzentration

14.0 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

Meßdatenerfassungs- und Auswertesystem

Das Meßdatenerfassungs- und Auswertesystem erfreut sich einer großen Akzeptanz und wird im RT an allen kontinuierlichen Prozessen eingesetzt. Bei einer kontinuierlichen Dipeptidsynthese wurde es z.B. zur Integration von Synthese, Produktabspaltung, Substratzyklisierung und Schutzgruppenabspaltung eingesetzt (Schütz, 1988). Folgende Verbesserungsmöglichkeiten sind denkbar oder befinden sich in der Realisierung

- Eine on-line Grafik würde die Trenderkennung am laufenden Prozeß verbessern.
- Konfigurationsänderung während des laufenden Prozesses. Zur Zeit muß z.B. zur Änderung einer Formel das Programm unterbrochen werden.
- Integration biotechnologie-spezifischer Problemlösungs-Software (Eberhardt, 1989; Freyer, 1989; Wedy, 1989).
- Bereitstellung adaptiver Regler und von Reglern für totzeitbehaftete Regelstrecken.

Parameteradaptive Regler

Adaptive Regler bedürfen einer zusätzlichen Überwachungsfunktion, da sie unter bestimmten (bekannten) Bedingungen versagen.

Nährmedienoptimierung

Zusammenfassend können folgende Aussagen für die weiteren Entwicklungen zur Nährmedienoptimierung gemacht werden:

- Es muß ein Reaktor verwendet werden, der Wandbewuchs verhindert, da die nicht der Auswaschung unterliegende Biomasse zum einen als Puffer unbekannter Speicherkapazität wirkt und zum anderen die Bilanzierungen mit Rührkesselansatz stark verfälscht. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten:
 - Verwendung von Materialien, die nicht von Mikroorganismen bewachsen werden
 - Verhindern des Bewuchses durch mechanische Mittel wie Schwebekörper oder Filter
 - Großes Volumen/Oberflächen-Verhältnis
- Auch Metalleinbauten sollten möglichst vermieden werden, da sich aus ihnen unkontrolliert Spurenelemente lösen können.

Realistischerweise sollte der Optimierungsaufwand auch unter dem Aspekt gesehen werden, daß auch die Reaktoren, die nachher zur Produktion eingesetzt werden, keineswegs ideale Reaktoren sind, sondern Wandbewuchs aufweisen werden, was die Übertragbarkeit der durch kinetische Messungen erzielten Ergebnisse in Frage stellt.

Zur weiteren Methodenentwicklung im Bereich der Nährmedienoptimierung sollte ein biologisches System mit kürzeren Zeitkonstanten eingesetzt werden, da die charakteristische Zeit der Nährmedienoptimierung im kontinuierlichen Reaktor der Verweilzeit

entspricht, mit der die Nährmedienkomponenten ausgewaschen werden, im Gegensatz z.B. zur pH- und Temperaturoptimierung (Freyer, 1989).

pH-Optimierung

Die Versuche zur pH-Optimierung konnten im offenen Regelkreis durchgeführt werden, da über die Auswirkungen des pH-Wertes auf die Produktivität der Mikroorganismen das meiste a-priori Wissen vorhanden war. Hier ließen sich in den Versuchen deshalb so ausgeprägte Maxima darstellen, weil im untersuchten pH-Bereich die Reversibilität der Inhibierung vorausgesetzt werden konnte. Die Möglichkeiten der automatisierten pH-Optimierung werden zur Zeit weiter untersucht (Neumann, 1989).

Temperaturoptimierung

Die Methode zur Temperaturoptimierung bedarf bisher einer weitgehenden Konfiguration durch den Benutzer. Eine noch flexiblere Programmgestaltung könnte die Prozeßinformation z.B. bezüglich des Rauschverhaltens der Meßkurve noch intensiver nutzen (Eberhardt, 1989). Die entwickelte Methode hat sich als sehr wirkungsvoll erwiesen und erbrachte auch in weiteren Versuchen reproduzierbar Temperaturoptima bei ca. 42°C. Weitere Untersuchungen sollten grundsätzlich Aussagen über die Zeitkonstanten des Systems beinhalten. So kann die Produktivität des biologischen Systems kurzzeitig drastisch gesteigert werden, aber mit der möglichen Folge einer bleibenden oder nur sehr langsam zu reparierenden Schädigung der Mikroorganismen.

Luenberger-Beobachter und Kalman-Filter

Zur Schätzung von Zustandsgrößen oder Parametern am laufenden Prozeß eignet sich das stochastische Kalman-Filter eher als ein deterministischer Beobachter, da es mehr Möglichkeiten der Adaption der Schätzung an die Prozeßverhältnisse bietet. Allerdings erfordert sein Einsatz einen höheren Rechenaufwand und a-priori Wissen über die stochastischen Eigenschaften des Prozesses. Das heißt nicht, daß nicht auch mit dem Luenberger-Beobachter im Einzelfalle gute Ergebnisse erzielt werden können. Jedoch gab es schon bei den Simulationen vielfach Probleme bei der Einstellung der Eigenwerte (Körfer, 1989). Sein Vorteil ist die einfache Programmierbarkeit.

In jedem Falle sollte der Einsatz dieser Verfahren von Simulationen begleitet werden. Eine Sensitivitätsanalyse, die auch die technischen Größen wie Reaktorvolumen und Substratkonzentration im Zulauf mit einschließt, und die anschließende Simulation mit fehlerbehafteten sensitiven Parametern gibt gute Anhaltspunkte über die Verlässlichkeit der Verfahren.

On-line Bilanzierung

Mit relativ geringem Aufwand ließ sich die on-line Bilanzierung der Substratkonzentration durchführen. Da sie auch die Bilanzierung über den instationären Prozeßverlauf ermöglicht, sollte sie einer manuellen Bilanzierung über die stationären Zustände vorgezogen werden. Einmal installiert ermöglicht sie einen jederzeit aktuellen Überblick über die Kongruenz verschiedener Bilanzen, schafft so eine analytische

Redundanz und hilft frühzeitig, systematische Fehler oder dejustierte Meßgeräte zu erkennen. Regelmäßig vorgenommene off-line Messungen wie der CSB-Wert sollten auf jeden Fall in die Adaption des Modells einbezogen werden.

Vorkoster

Die aufgrund der instationären Prozeßbefragungstechnik erzielten Antwortzeiten bei der Bestimmung der Substratkonzentration und der Toxizität des Abwassers lassen sich noch weiter minimieren, wenn statt des Festbett-Umlaufreaktors ein Wirbelschichtreaktor verwendet wird. Auch die für eine zuverlässige Berechnung notwendige pH-Differenz kann noch verkleinert werden. Auch durch Variationen des pH-Wertes im Zulauf können die Taktzeiten noch verkürzt werden. Alternativ zur Gasmessung könnte eine Druckmessung eingesetzt werden.

15.0 Zusammenfassung

Ein Meßdatenerfassungs- und Auswertesystem sollte konzipiert und entwickelt werden. Darüber hinaus waren an einem kontinuierlichen biotechnischen Prozeß beispielhafte Anwendungen zur Optimierung und Prozeßführung biotechnischer Prozesse zu erarbeiten. Folgende Arbeiten wurden durchgeführt:

- Als biologisches System wurde das am IBT2 entwickelte Verfahren zur anaeroben Abwasserreinigung gewählt.
- Zusammen mit einem Softwarebüro wurde das auf Personal Computern installierte Meßdatenerfassungs- und Auswertesystem MEAS entwickelt. Die einzelnen Programmfunktionen können über „Menüs“ abgerufen werden und erschließen sich damit auch dem computer-unerfahrenen Anwenderkreis. Das System wird an ca. fünfzehn Prozessen innerhalb des Instituts eingesetzt und von der Kernforschungsanlage Jülich in Lizenz ⁶ vergeben.
- Zusammen mit einem Industrieunternehmen wurde ein inzwischen auf dem Markt erhältliches und über hundertfach verkauftes Dosiersystem entwickelt.
- Nach Verweilzeitmessungen wurde durch entsprechende Umbauten an den Reaktoren Rührkesselverhalten erzielt.
- Aus Versuchsergebnissen wurde ein mathematisches Modell für den Methanisierungsschritt in der anaeroben Abwasserreinigung aufgestellt, das für die weiteren Simulationen genutzt wurde.
- Ein stetig arbeitender adaptiver pH-Regler wurde entwickelt. Er ermöglicht bei pH-auxostatischer Prozeßregelung eine sehr genaue Einhaltung eines definierten pH-Wertes bei kontinuierlich laufender Substratpumpe. Die auf diese Weise über der Zeit geglättete Pumpenleistung wird damit Methoden der Mustererkennung zugänglich.
- Versuche zur pH-Optimierung wurden rechnergestützt mit verschiedenen Methoden durchgeführt. Im Festbett-Umlaufreaktor konnte ein pH-Optimum innerhalb einer Stunde durch eine Shift-Technik dreimal reproduzierbar gemessen werden. Dabei bestätigte sich, daß der optimale pH-Wert zwischen 6.4 und 6.5 liegt.
- Versuche zur Optimierung der Nickelkonzentration im Medium wurden durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, daß eine Nickelkonzentration im Zulauf von $3\mu\text{molL}^{-1}$ bei einer CSB-Belastung von ca. 40kgm^{-3} nicht ausreicht.
- Eine automatisierte Methode zur Temperaturoptimierung kontinuierlicher biotechnischer Prozesse wurde entwickelt. Dabei wurde der Umsatz indirekt über den pH-Wert gemessen. Der pH-Wert wurde durch die Anpassung der Durchflußrate mit Hilfe des parameteradaptiven Reglers konstant gehalten. Damit war eine Ursache-Wirkungs-Beziehung zwischen Temperatur und Reaktorleistung hergestellt. Dieser Zusammenhang wurde über ein Mustererkennungsprogramm on-line verfolgt, ausgewertet und ging in die weiteren Regelentscheidungen so ein, daß über den Versuchszeitraum eine Leistungssteigerung erreicht wurde und kurzfristige Schädigungen der Kultur dennoch vermieden wurden. Auf diese Weise wurden Leistungssteigerungen von bis zu 30% erreicht.

⁶ Lizenznehmer des Systems ist das Entwicklungslabor für Biotechnologie, Dipl.-Ing. Thomas Caro, Jülicher Str. 336, 5100 Aachen

- Die Möglichkeiten zum Einsatz von mathematischen Beobachtern in der Abwasserreinigung wurden untersucht. Sie ermöglichen unter Benutzung eines Prozeßmodells im Zustandsraum die Berechnung nicht direkt meßbarer Größen wie z.B. der Biomassekonzentration. Dabei diente das Biogas als einzige on-line Meßgröße. Anhand von Simulationen wurden die Möglichkeiten dieses Konzepts demonstriert und die Vor- und Nachteile deterministischer Beobachter und stochastischer Filter demonstriert. Die Auswirkungen von Wandwachstum auf die Beobachtung der Biomassekonzentration wurden simuliert. Dabei zeigte sich, daß trotz Wandwachstums die Konzentration der suspendierten Biomasse richtig geschätzt werden kann und nur die Schätzung der Wachstumsrate fehlerbehaftet ist.
- Die Beobachtung der Biomassekonzentration und der Wachstumsrate über die Gasproduktion ergab „Meßwerte“, die sich durch Messungen bestätigen ließen. An einem Beispiel wurde gezeigt, daß sich schon über einen einzigen Meßwert für den Gasstrom pro Tag die Biomassekonzentration schätzen läßt.
- Über die Bilanzierung des Biogasstroms konnte die Substratkonzentration on-line berechnet und exakt geregelt werden. In das Regelkonzept wurden zusätzlich die in unregelmäßigen Zeitabständen manuell eingegebenen off-line Meßgrößen Biogasmenge und Substratkonzentration eingebunden.
- Sollen Bioreaktoren zur Erkennung toxischer Stöße vor einen Abwasserreinigungsreaktor geschaltet werden, müssen bei einem Verweilzeitverhältnis Puffer/Reaktor von 0.5 Methoden zur Informationsgewinnung entwickelt werden, die bei stark toxischen Stößen in einer Zeit kleiner als 50% der Reaktorverweilzeit reagieren.
- Mit einem als „Vorkoster“ eingesetzten Festbett-Umlaufreaktor wurde dieses Ziel erreicht. Dabei wurden bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von ca. 10h sowohl die Substratkonzentration im zugeführten Abwasser als auch die Aktivität der Biomasse innerhalb von 10-20 min. gemessen. Dazu wurde eine instationäre Prozeßbefragungstechnik entwickelt, die aus einer repetitiven Titration mit Abwasser und einer „biologischen Rücktitration“ besteht.

16.0 Literatur

- Aivasidis, A. und Wandrey, C. (1983): Anaerober Abbau von Essigsäure mittels trägerfixierten Methanosarcinen. *Wissenschaft und Umwelt* 4, 181-187.
- Aivasidis, A. und Wandrey, C. (1985): Biomasseabtrennung in der anaeroben Abwasserreinigung. *gwfwasser/abwasser* 126, 56-66.
- Aivasidis, A. und Wandrey, C. (1986): Biogas-Hochleistungsverfahren zur Reinigung stark belasteter Abwässer. Sonderdruck aus: Jahresbericht 1986/1987 der Kernforschungsanlage Jülich GmbH.
- Archer, D.B., Hilton, M.G., Adams, P. and Wiecko, H. (1986): Hydrogen as a process control index in a pilot scale anaerobic digester. *Biotechnology Letters* 8, 197-202.
- Bastin, G., Dochain, D., Haest, M., Installe, M. and Opdenacker, P. (1983): Identification and adaptive control of a biomethanization process. *Modelling and Data Analysis in Biotechnology and Medical Engineering*. North Holland Publishing Company, 271-282.
- Bastin, K. und Wandrey, C. (1981): Process Dynamic Aspects In Continuous Anaerobic Fermentation. *Annals New York Academy Of Sciences*, 135-145.
- Bastin, K. (1983a): Reaktionstechnische Untersuchungen zur kontinuierlichen anaeroben Fermentation, dargestellt an der Reinigung essigsäurehaltiger Abwässer mit methanogenen Bakterien. Dissertation, Universität Clausthal.
- Bastin, K., Horbach, W., Hüttl, R. (1983b): Fermentationsanlage für die rechnergekoppelte Datenaufnahme, -verarbeitung und -rückgabe. *Chem.-Ind.* 34, 749-751.
- Batt, C.A., Carvalho, S., Easson, D.D., Akedo, M. and Sinskey, A.J. (1986): Kinetics of Anaerobic Purification of Industrial Wastewater. *Biotechnol. Bioeng.* 28, 542-548.
- Baumgart, M. (1989): Rechnergestützte Optimierung eines anaeroben Abwassereinigungsprozesses. Laufende Diplomarbeit am Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.
- Beaubien, A., Jolicoeur, C. and Alary, J.F.: Automated High Sensitivity Gas Metering System for Biological Processes. *Biotechnol. and Bioeng.* 32, 105-109.
- Bergmann, S. und Lachmann, K.-H.: Digital Parameter Adaptive Control Of A pH Process.
- Bergter, F. (1983): Wachstum von Mikroorganismen. Weinheim: Verlag Chemie, 70.
- Beurteilung von FE-Projekten im Bereich Umweltfreundliche Technik (1974): Frankfurt: DECHEMA.
- Brune, G. (1982): Mikrobieller anaerober Abbau von Brüdenkondensaten aus der Zellstoffindustrie. Dissertation, Universität Düsseldorf.
- Brune, G., Schoberth, S.M. und Sahm, H. (1982): Growth of a strictly anaerobic bacterium on furfural (2-furaldehyde). *Appl. and Environm. Microbiol.* 46, 1187-1192.
- Buchholt, F. und Kümmel, M. (1979): Self-tuning Control of a pH-Neutralization Process. *Automatica* 15, 665-671.
- Büchs, J. (1988): Immobilisierung von aeroben Mikroorganismen an Glassintermaterial am Beispiel der L-Lysin-Produktion mit *Corynebacterium glutamicum*. Dissertation, Universität Hamburg.
- Bühler, H. (1985): Messen in der Biotechnologie. Heidelberg: Hüthig Verlag, 83.
- Christel, W. und Vetter, G. (1988): Durchflußkontrolle kleiner Dosierpumpen bei stetiger und pulsierender Strömung. *Chem.-Ing.-Tech.* 60, 672-685.
- Concannon, F., Reynolds, P.J., Hennigan, A. and Colleran, E. (1988): Development of a computerized continuous assay for specific methanogenic activity measurement. Poster-papers of the Fifth International Symposium of Anaerobic Digestion, Bologna Italy. Bologna: Monduzzi Editore, 177-181.
- Cornish-Bowden, A. und Eisenthal, R. (1974): Statistical considerations in the estimation of enzyme kinetic parameters by the direct linear plot and other methods. *Biochem. J.* 139, 721-730.
- Dolfing, J. und Bloemen, G.B.M. (1985): Activity measurements as a tool to characterize the microbial composition of methanogenic environments. *Journal of Microbiological Methods* 4, 1-12.
- Eberhardt, R. (1988): Ergänzung einer Wissensbasis zur Patientenüberwachung um Software-Komponenten zur Trenderkennung und Simulation auf der Basis von Testfällen. Diplomarbeit, RWTH Aachen.
- Eberhardt, R. (1989): Rechnergestützte Regelung biotechnischer Prozesse. Laufende Dissertation, Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.
- Ehrenberger, F. (1979): Zur Bestimmung von Sauerstoffbedarfs- und Kohlenstoff-Kennzahlen (TOD, TOC, DOC usw.) in der Wasserqualitätsbestimmung. *GIT Fachz. Lab.* 23, 738-747.

- Einsele, A., Finn, R.K. und Samhaber, W. (1985): Mikrobiologische und biochemische Verfahrenstechnik. Weinheim: VCH, 37.
- Eisenthal, R. and Cornish-Bowden, A. (1974): The direct linear plot. *Biochem. J.* 139, 715-720.
- Erdman, M.D. and Delwiche, S.R. (1985): Low-Cost Digital Counting Interface for Fermentation Gas Measurement. *Biotechnol. and Bioeng.* 27, 569-571.
- Erzmann, M. und Irmer, H. (1984): Zellstoffabwasser und Umwelt. *Korrespondenz Abwasser* 34, 408-414.
- Farrell, J. and Rose, A.H. (1967): in *Thermobiology*. London, New York: Academic Press.
- Fiolitis, E., Grobbelaar, J.U., Hegewald, E. and Soeder, C.J. (1987): Deterministic interpretation of the temperature response of microbial growth. *Biotechnol. Bioeng.* 30, 541.
- Föllinger, O. (1980): *Regelungstechnik*. Berlin: AEG-Telefunken.
- Folkerts, M., Ney, U., Kneifel, H., Stackebrandt, E., Witte, E., Förstel, H., Schoberth, S. and Sahn, H. (1989): *Desulfovibrio furfuralis* sp. nov., a Furfural Degrading Strictly Anaerobic Bacterium. *System. Appl. Microbiol.* 11, 161-169.
- Freyer, S. (1988): Rechnergestützte Optimierung eines anaeroben Abwasserreinigungsprozesses. Diplomarbeit, Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.
- Freyer, S. (1989): laufende Dissertation, Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.
- Gilles, E.D. und Schuler, H. (1981): Zur frühzeitigen Erkennung gefährlicher Reaktionszustände in chemischen Reaktoren. *Chem.-Ing.-Tech.* 53, 673-682.
- Goldberg, I. and Er-el, Z. (1981): The Chemostat - An efficient technique for medium optimization. *Process Biochemistry*. Oct./Nov., 2-8.
- Graef, S.P. and Andrews, J.F. (1973): Mathematical Modeling and Control of Anaerobic Digestion. *Water* 101-131.
- Haggerty, P.D., Wines, B. and McCarthy, J.L. (1983): Evaporator condensates: preliminary estimates of capital and annual costs for anaerobic fermentation to methane. *Tappi Journal* 66 No. 5, 75-79.
- Harper, S.R. and Pohland, F.G. (1987): Enhancement of anaerobic treatment efficiency through process modification. *Journal WPCF* 59, 152-161.
- Hensel, H., Isermann, R. und Schmidt-Mende, P. (1986): Experimentelle Identifikation und rechnergestützter Regler-Entwurf bei technischen Prozessen. *Chem.-Ing.-Tech.* 58, 875-887.
- Hoffmann, H. und Hofmann, U. (1971): *Einführung in die Optimierung*. Weinheim: Verlag Chemie, 106.
- Hsia, T.C. (1977): *System Identification*. Lexington: Lexington Books, 69ff, 83.
- Isermann, R. (1974): *Prozeßidentifikation*. Berlin: Springer-Verlag, 45-49.
- Isermann, R. (1986): Experimentelle Identifikation und rechnergestützter Regler-Entwurf bei technischen Prozessen. *Chem.-Ing.-Tech.* 58, 875-887.
- Isermann, R. (1987a): *Digitale Regelsysteme, Band I*. Berlin: Springer-Verlag, 110, 116..
- Isermann, R. (1987b): *Digitale Regelsysteme, Band II*. Berlin: Springer-Verlag, 166.
- Isermann, R. (1987c): Stand und Entwicklungstendenzen bei adaptiven Regelungen. *Automatisierungstechnik* 35, 133-143.
- Jacobs, O.L.R., Hewkin, M.A., While, C., 1980: Online computer control of pH in an industrial process. *IEE Proc.* 127, 161-168.
- Keim, P., Brandt, H.-J., Aivasidis, A. und Wandrey, C. (1988): Process control in anaerobic fluidized bed reactors using porous glass granules for microbial colonization. *Poster-Papers of the „Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion“*. Bologna: Moduzzi Editore, 203-206.
- Keim, P. (1989): laufende Dissertation am Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.
- Köhne, M., Siepmann, F.W. und te Heesen, D. (1986): Der BSB5 und der kontinuierliche Kurzzeit-BSB (BSB-M3) im Vergleich. *Korrespondenz Abwasser* 33, 787-793.
- Körfer, R. (1989): Rechnergestützte Zustandsregelung eines anaeroben Abwasserreinigungsprozesses mit Hilfe eines Beobachters. Laufende Studienarbeit am Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.
- Kriese, J. (1989) : Flotation und Sedimentation zur Biomasseanreicherung, dargestellt am Beispiel der anaeroben Abwasserreinigung. Dissertation, Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.
- Macario, A.J.L. and Conway de Macario, E. (1985): Antibodies for methanogenic biotechnology. *Trends in Biotechnology* 3, 204-208.
- Märkl, H. (1986): Computer in der Fermentationstechnologie. Seminar im Haus der Technik, Essen.
- Mather, M. (1986): Mathematische Modellierung der Methangärung, *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 14 Nr. 28*. Düsseldorf: VDI-Verlag.

- Memmert, K., Uhlendorf, R. und Wandrey, C. (1987): Einsatz einer mikroprozessorgeregelten Dosiereinrichtung in der Biotechnologie. Chem.-Ing.-Tech 59, 501-504.
- Merz, H. (1989): Kontinuierliche gravimetrische Dosierung von Flüssigkeiten mit peristaltischen Pumpen im g/h-Bereich. Chem.-Ing.-Tech 61, 262-263.
- Moletta, R. and Albagnac, G. (1982): A gas meter for low rates of gas flow: Application to the methane fermentation. Biotechnology Letters 4, 319-322.
- Monzambe, K.M., Naveau, H.P., Nyns, E.-J., Bogaert, N. and Bühler, H. (1988): Problematics and Stability of On-Line pH Measurements in Anaerobic Environments: The Jellied Combined Electrode. Biotechn. Bioeng. 31, 659-665.
- Neumann, M. (1989): Rechnergestützte pH-Optimierung eines anaeroben Abwasserreinigungsprozesses. Laufende Studienarbeit am Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.
- Ney, U. (1989): laufende Dissertation, Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.
- N.N. (1987): Zellstoffherstellung mit geschlossenem Wasserkreislauf. Chemische Rundschau Nr. 37, 158.
- Munack, (1989): Persönliche Mitteilung während der GVC-Tagung der Bioverfahrenstechniker in der KFA Jülich.
- Offhaus, K.: Zusammenhang zwischen BSB₅-TOC-TOD. München: Bayerische Biologische Versuchsanstalt.
- Olivier, M. und Schendel, F.-A. (1983): Gesetzgebung (Stand und Trend); analytische Erfassung der Abwasserinhaltsstoffe. Papers zu „Verfahrenstechnik der Biologischen Abwasserreinigung“. Krefeld: VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen.
- Oppenheimer, C.H. (1970): in Microbial Ecology Vol. 1. New York: Wiley, 347.
- Renard, P., Dochain, D., Bastin, G., Naveau, H. and Nyns, E.-J. (1988): Adaptive Control of Anaerobic Digestion Processes - A Pilot-Scale Application. Biotechnol. Bioeng. 31, 287-294.
- Richter, E. und Henning, K.-D. (1984): Erdgasgewinnung aus Deponie- und Faulgasen. wasser, luft und betrieb Nr. 11/12, 45-47.
- Roels, J.A. (1983): energetics and kinetics in biotechnology. Amsterdam: Elsevier Biomedical Press, 30.
- Saranummi, N. (1982): Detection Of Trends In Long Term Recordings Of Cardiovascular Signals. Eindhoven: EUT Reprt 82-E-125.
- Schneckenburger, H., Reuter, B.W. and Schoberth, S.M. (1984): Time-resolved fluorescence microscopy for measuring specific coenzymes in methanogenic bacteria. Analytica Chimica Acta 163, 249-255.
- Schoberth, S. (1981): Vom Sumpfgas zur Molekularbiologie: Biomethanisierung. Umschau 81, 80-84.
- Schott (1988): Schott-Anaerob-Testeinheit. Produkt-Information Nr. 6191 d. Mainz: Schott Glaswerke.
- Schügerl, K., Lübbert, A. und Scheper, T. (1987): Online-Prozeßanalyse in Bioreaktoren. Chem.-Ing.-Tech. 59, 701-714.
- Schütz, H.-J. (1988): Kontinuierliche enzymatische Dipeptidsynthese mit integrierter enzymatischer Schutzgruppenabspaltung. Dissertation, Universität Bonn, 1988.
- Schumpe, A. (1985): Gas Solubilities in Biomedica. Biotechnology Vol. 2. Weinheim:VCH, 159.
- Shelton, D.R. and Tiedje, J.M. (1984): General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential. Appl. and Environm. Microbiol., 850-857.
- Shinskey, F.G. (1974): Adaptive pH Controller Monitors Nonlinear Process. Control Engineering, Feb., 57-59.
- Steinke, M. (1987): MEAS - Benutzerhandbuch. Ingenieurbüro für Datentechnik, Dipl.-Ing. W. Horbach.
- Stephanopoulos, G. and San, K.-Y. (1984): Studies on On-line Bioreactor Identification. Biotechnol. Bioeng. 26, 1176-1218.
- Strohrmann, G. (1980): Einführung in die Meßtechnik im Chemiebetrieb. München, Wien: R. Oldenbourg Verlag, 257.
- Temper, U., Pfeiffer, W. und Bischofsberger, W. (1986): Stand und Entwicklungspotentiale der anaeroben Abwasserreinigung. Bericht aus Wassergütwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen. München: Technische Universität.
- Thauer, R.K., Jungermann, K. and Decker, K. (1977): Energy Conservation in Chemotrophic Anaerobic Bacteria. Bacteriol. Rev. 41, 100.
- Tretter, M. (1987): Untersuchungen zur Reaktionstechnik des anaeroben mikrobiellen Essigsäureabbaus und zur Wachstumsentkopplung methanogener Mikroorganismen am Beispiel von *Methanosarcina barkeri*. Diplomarbeit, Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.

- Veres, A., Nyeste, L., Kurucz, I., Kirchnopf, L., Szigeti, L., Hollo, J. (1981): Automated Fermentation Equipment. Biotechnol. Bioeng. 23, 391-417.
- Wandrey, C. und Aivasidis, A. (1983): Zur Reaktionstechnik der anaeroben Fermentation. Chem.-Ing.-Tech. 55, 516-524.
- Wedy, M. (1989) : laufende Dissertation am Institut für Biotechnologie, KFA Jülich.
- Wiesmann, U. (1988): Kinetik und Reaktionstechnik der anaeroben Abwasserreinigung. Chem.-Ing.-Tech. 60, 464-474.
- Zeitz, M. (1977): Nichtlineare Beobachter für chemische Reaktoren. VDI-Fortschrittsbericht, Reihe 8, Nr. 27. Düsseldorf: VDI-Verlag.
- Zinder, S.H., Cardwell, S.C., Anguish, T., Lee, M. and Koch, M. (1984a): Methanogenesis in a Thermophilic (58°C) Anaerobic Digester: *Methanotherix* sp. as an Important Aceticlastic Methanogen. Appl. Environm. Microbiol. 47, 796-807.
- Zinder, S.H., Anguish, T. and Cardwell, S.C. (1984b): Effects of Temperature on Methanogenesis in a Thermophilic (58°C) Anaerobic Digester. Appl. Environm. Microbiol. 47, 808-813.

17.0 Nomenklatur

17.1 Lateinische Buchstaben

Die angegebenen Einheiten geben die meistgebrauchten Einheiten wieder. Die in der Arbeit aufgeführten Formeln sind alle dimensionsmäßig homogen, so daß jede SKI-Einheit eingesetzt werden kann. So können z.B. für die Grundgröße L die Einheiten cm oder m eingesetzt werden. Die mit $\sim$ gekennzeichneten Größen besitzen je nach Gebrauch wechselnde Einheiten.

Grundgröße I		elektrischer Strom (A)
Grundgröße L		Länge (m)
Grundgröße M		Masse (kg)
Grundgröße N		Stoffgröße (mol)
Grundgröße T		Zeit (s)
Grundgröße Θ		Temperatur (K)
a	$\sim$	Parameter
A	$\sim$	Systemmatrix
A^-	$L^{-3}N$	Konzentration starker Anionen ($molL^{-1}$)
Ac^-	$L^{-3}N$	Acetationenkonzentration ($molL^{-1}$)
ARK	$-$	alter Regressionskoeffizient
b	$\sim$	Parameter
c	$\sim$	Parameter
c	$L^{-3}N$	Konzentration ($molL^{-1}$)
c	$\sim$	Meßvektor
c_1, c'_1	$-$	Integrierfaktor diskreter bzw. kontinuierlicher Regler
C	$L^{-3}N$	CO_2 -Konzentration ($molL^{-1}$)
C^+	$L^{-3}N$	Konzentration starker Kationen ($molL^{-1}$)
CO_3^-	$L^{-3}N$	Karbonat-Konzentration ($molL^{-1}$)
CSB	$L^{-1}M$	Chemischer Sauerstoffbedarf (gL^{-1})
D	T^{-1}	Durchflußrate (h^{-1})
e	$\sim$	Regelabweichung, Fehler
e	$\sim$	Fehlervektor
E	$L^2MN^{-1}T^{-2}$	Aktivierungsenergie ($kJmol^{-1}$)
f	$\sim$	Systemfunktion
F	M^3T^{-1}	Flüssigkeitsvolumenstrom (Lh^{-1})
F	$\sim$	Fehlermatrix
F_U	M^3T^{-1}	Umlaufvolumenstrom (Lh^{-1})
F_{Zu}	LT^{-1}	Zulaufvolumenstrom (Lh^{-1})
G	LT^{-1}	Gasvolumenstrom (Lh^{-1})
GRK	$-$	Gewichteter Regressionskoeffizient
ΔG	$L^2MN^{-1}T^{-2}$	Freie Reaktionsenthalpie ($kJmol^{-1}$)
h	$\sim$	Meßfunktion
H	$L^{-1}M^{-1}NT^2$	Henry-Konstante ($molL^{-1}Pa^{-1}$)
H	$-$	Niveau
H^+	$L^{-3}N$	Wasserstoffionen-Konzentration ($molL^{-1}$)
HAc	$L^{-3}N$	Konzentration undissoziierter Essigsäure ($molL^{-1}$)
HCO_3^-	$L^{-3}N$	Bikarbonat-Konzentration ($molL^{-1}$)
H_2CO_3	$L^{-3}N$	Kohlensäure-Konzentration ($molL^{-1}$)
I	$L^{-1}N$	Inhibitorkonzentration ($molL^{-1}$)
I	$-$	Übergangsfunktion
I	$-$	Einheitsmatrix
J	$\sim$	Gütekriterium, Fehlerquadratsumme
k	$-$	diskrete Zeit
$k_{1,max}, k_{2,max}$	T^{-1}	Geschwindigkeitskonstanten (h^{-1})
K, K'	$-$	Verstärkungsfaktor diskreter bzw. kontinuierlicher Regler

K	$\sim$	Verstärkungsmatrix
K_{Ac}	$L^{-3}N$	Dissoziationskonstante von Essigsäure ($molL^{-1}$)
K_{c1}, K_{c2}	$L^{-3}N$	Dissoziationskonstanten für Kohlensäure ($molL^{-1}$)
K_I	$L^{-3}N$	Substratinhibitionskonstante ($molL^{-1}$)
K_{La}	T^{-1}	Stoffübergangskoeffizient (h^{-1})
K_S	$L^{-3}N$	Monod-Konstante ($molL^{-1}$)
K_W	N^2L^{-2}	Ionenprodukt des Wassers ($2.4 \times 10^{-14} mol^2L^{-2}$ bei $38^\circ C$)
K_∞	$\sim$	Gleichwertparameter
m	$M^{-1}NT^{-1}$	Erhaltungsstoffwechselkoeffizient ($molg^{-1}h^{-1}$)
n	$-$	Reaktionsordnung, Ordnung des Differentialgleichungssystems
N	$\sim$	Nenner der Übertragungsfunktion
N	$-$	Kesselzahl
Na^+	$L^{-3}N$	Natriumionenkonzentration ($molL^{-1}$)
NRK	$-$	neuer Regressionskoeffizient
OH^-	$L^{-3}N$	Hydroxidionenkonzentration ($molL^{-1}$)
p	$L^{-1}MT^{-2}$	Druck
pH	$-$	pH-Wert
P	$-$	Pumpverhältnis
q_0, q_1, q_2	$\sim$	Reglerparameter
Q	$\sim$	Stellgrößengewichtung
Q	$L^{-3}NT^{-1}$	Stoffstrom ($molL^{-1}h^{-1}$)
r	$M^{-1}NT^{-1}$	spez. Substratverbrauchsrate ($molg^{-1}h^{-1}$)
R	$L^2MN^{-1}T^{-2}\Theta^{-1}$	allgemeine Gaskonstante ($8.3143 Jmol^{-1}K^{-1}$)
S	$L^{-1}N$	Substratkonzentration ($molL^{-1}$)
t	s	Zeit (s)
T	Θ	absolute Temperatur (K)
T_0	s	Taktzeit, Abtastzeit (s)
T_d	s	Differentiationszeit (s)
T_I	s	Integrierzeit (s)
u	$\sim$	Stellgrößenverstellung
U	$-$	Stellgröße
U	$I^{-1}L^2MT^{-3}$	Spannung (V)
V	L^3	Volumen (L)
V_m	NL^3	Molvolumen idealer Gase ($25.5 Lmol^{-1}$ bei $38^\circ C$)
x	$\sim$	Zustandsvektor
X	$L^{-3}M$	Biomassekonzentration (gL^{-1})
X	$\sim$	Systemmatrix
y	$\sim$	Meßwertabweichung
Y	$-$	Meßwert
y	$\sim$	Meßvektor
$Y_{G/X}$	L^2M^{-1}	Gasbildungskonstante (L^2M^{-1})
$Y_{X/S}$	$N^{-1}M$	Ertrag ($gmol^{-1}$)
Z^+	$L^{-1}N$	Nettokonzentration starker Ionen ($molL^{-1}$)
Z	$\sim$	Zähler der Übertragungsfunktion

17.2 Griechische Buchstaben

β	T^{-1}	spez. Erhaltungsstoffwechselrate (h^{-1})
γ	$\sim$	
λ	$\sim$	Vergessensfaktor
μ	T^{-1}	meßbare spezifische Wachstumsrate (h^{-1})
μ^x	T^{-1}	„wahre“ spezifische Wachstumsrate (h^{-1})
ω	T^{-1}	Rate (h^{-1})
ψ	$-$	Parameter
Σ	$-$	dimensionslose Sensitivität
τ	T	Verweilzeit (h)
Θ	$\sim$	Parametervektor

17.3 Indices

<i>ber</i>	berechnet
<i>C</i>	Kohlenstoff
<i>D</i>	Differentialanteil
<i>exp</i>	experimentell
<i>F</i>	flüssig
<i>gel</i>	gelöst
<i>gem</i>	gemessen
<i>ges</i>	gesamt
<i>G</i>	gasförmig, Gasuhr
<i>I</i>	Integralanteil
<i>k</i>	diskrete laufende Zeit
<i>krit</i>	kritisch
<i>m</i>	molar
<i>max</i>	maximal
<i>min</i>	mindest
<i>M</i>	Massendurchflußmesser
<i>opt</i>	optimal
<i>P</i>	Proportionalanteil
<i>R</i>	Reaktor
<i>soll</i>	Sollwert
<i>stat</i>	stationär
<i>S</i>	Substrat
<i>U</i>	Umlauf
<i>X</i>	durch Biomasse produziert
<i>Zu</i>	Zulauf
∞	Endwert, Gleichwert, stationärer Wert

17.4 Exponenten

$\times$	Sättigungswert
$+$	positiv geladene Ionen
$-$	negativ geladene Ionen
$\wedge$	Schätzwert

17.5 Abkürzungen

ATP	Adenosintriphosphat
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CIF	Computer Integrierte Fermentation
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	Dissolved Organic Carbon
FBUR	Festbett-Umlaufreaktor
IBT	Institut für Biotechnologie
KFA	Kernforschungsanlage Jülich
MEAS	Meßdatenerfassungs- und Auswertesystem
PRBS	Pseudoransch-Binärsignale
TIC	Total Inorganic Carbon
TOC	Total Organic Carbon
UR	Umlaufreaktor

Anhang A. Geräteliste

Reaktoren

3L-Reaktor aus Glas	Werkstätten der KFA, Jülich
11L-Reaktor aus Plexiglas	Werkstätten der KFA, Jülich

Pumpen

Schlauchpumpen	Verder, Düsseldorf
Dosiersteuerung E5500S-**V1A mit Pumpe und Waage	Sartorius, Göttingen
Dosiersteuerung YFX01Z mit Waage I6800-**D	Sartorius, Göttingen
Schlauchmaterial: Marprene	Verder, Düsseldorf

Thermostatisierung

Durchlaufthermostat	Lauda
Regler	Lauda

Niveauregelung

Nivotester	Endress & Hauser
Meßwertgeber und Vorverstärker MSR1.2	Fafnir, Hamburg

pH-Regelung

Elektrode Xerolyt	Ingold
Regler	Endress & Hauser
Regler PR12.2	Dr. Kuntze

Gasanalytik

thermischer Massendurchflußmesser	Brooks
Gasuhr	Ritter, Bochum
Infrarot-Gasanalysator	Leybold-Heraeus
Infrarot-Gasanalysator BINOS 100	Leybold-Heraeus

Meßdatenerfassungs- und Auswertesystem

Personal Computer AT-3	IBM
Drucker	Fujitsu
Interface-Karten	Siemens

Software

Betriebssystem Concurrent-Dos ®	Digital Research, Monterey, Cal.
Grafik GEM Draw plus ®	Digital Research, Monterey, Cal.
Grafik GDDM ®	IBM
Textverarbeitung GML	IBM
Turbo-Pascal ® 3.3 (CP/M)	Borland
Turbo-Pascal ® 5.0 (DOS)	Borland

Anhang B. Konfigurationsmöglichkeiten des Dosierinterfaces

Setup-Menü

<i>Parameter</i>	<i>Bedeutung</i>
Sprache	Anwahl der Sprache und der Ausgabeart des Datums (deutsch, englisch, amerikanisch)
Verstärkung	Anpassung des Regelverhaltens durch den Verstärkungsfaktor (klein, mittel, groß)
Filterlänge	Anzahl der Meßwerte im Anzeigenfilter bewirkt schnelle, aber auch unruhigere Anzeige (1..120)
max. Impulsfrequenz	Anpassung an verschiedene Pumpen mit Impulsansteuerung (1000...9999)
FILL-Taste: Funktion	Betriebsweise der Auffüllpumpe bei Handbetrieb durch Drücken der „FILL“-Taste (Taster, Schalter)
Baudrate/Parity	Konfiguration der seriellen Schnittstelle (150, 300, 600, 1200, 4800, 9600 bd; mark, space, odd, even parity)
Slave-Adresse	Konfiguration der SARTONET-Slave-Schnittstelle (0...31)
Passwort	Schutz der Betriebsparameter durch Passwort (0...99999)
Uhrzeit-Einstellung	Einstellen der internen Uhr
Init-Ende	Verlassen des Setup-Menüs

Betriebsparameter

<i>Parameter</i>	<i>Bedeutung</i>
Passwort	Abfrage des Passwortes
Betriebsart/Regelart	Einstellung der Betriebsart: Fluß für kontinuierliche Dosierung, Charge für diskontinuierliche Dosierung, Bilanz für Gewichtsregelung
Netto	Tarieren des Behälters
SchrMin	Unterer Meßwert für den Schreiberausgang
SchrMax	Oberer Meßwert für den Schreiberausgang
FüllMin	Füllstandsmenge des Behälters, unterhalb derer die Auffüllpumpe eingeschaltet wird
FüllMax	Füllstandsmenge, bis zu der der Behälter aufgefüllt wird.
SpezGew	Umrechnung über das spezifische Gewicht ermöglicht das direkte Dosieren von Volumina
Einheit	Umstellung der Anzeige von Gewichts- auf Volumeneinheiten
Stellgrenze	Alarmreaktion bei Überschreiten des Stellbereichs (Weiter/Stoppen)
Gewichtsfehler	Alarmreaktion, wenn bei Bilanzierungsregelung die Gewichtsgrenzen unter- bzw. überschritten werden (Weiter/Stoppen)
Netz-Ein	Alarmreaktion nach Netzausfall (Weiter/Stoppen)
SollwFehler	Alarmreaktion bei Über- oder Unterschreiten des berechneten Stellbereichs (Weiter/Stoppen)
FluMin	Aufgrund der Parameteridentifikation berechneter minimal möglicher Fluß
FluMax	Aufgrund der Parameteridentifikation berechneter maximal möglicher Fluß
Stellw.	Ermöglicht die Einstellung eines Stellwertes der Pumpe für Testzwecke in % der maximalen Pumpenleistung
StellwMax	Obere Begrenzung für die Pumpenleistung bei Bilanzierungsregelung

Druckerparameter

<i>Parameter</i>	<i>Bedeutung</i>
Drucker	Betriebsart des Druckers (aus,min,anford)
Druck	Zeitsteuerung des Protokollausdrucks (Uhr, Timer)
Zeile1..n	Gibt an, welche Daten in welcher Reihenfolge ausgedruckt werden sollen

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1.	Zielsetzung der Arbeit	3
Abb. 2.	Vergleich von kontinuierlichen und Batch-Prozessen	4
Abb. 3.	Auswahl des biologischen Systems	5
Abb. 4.	Fließschema einer Sulfitzellstoffabrik	6
Abb. 5.	Energiebilanz des anaeroben und aeroben Acetat-Abbaus	8
Abb. 6.	Vergleich zwischen aerobem und anaerobem Kohlenstoffabbau	10
Abb. 7.	Schematischer Ablauf der anaeroben Methanbildung aus komplexen organischen Verbindungen	11
Abb. 8.	Thermodynamik des anaeroben Abbaus	12
Abb. 9.	Gaschromatographische Analyse von Brüdenkondensat	24
Abb. 10.	Anteil der Essigsäure an der CSB-Belastung	24
Abb. 11.	Schema des Versuchsaufbaus	27
Abb. 12.	Versuchsapparatur des 3L-Festbett-Umlaufreaktors.	28
Abb. 13.	Versuchsapparatur des 11L-Umlaufreaktors	29
Abb. 14.	Elektronenmikroskopische Aufnahmen unbewachsener (links) und bewachsener (rechts) Sintergläser	30
Abb. 15.	Verweilzeitverteilung des Festbett-Umlaufreaktors bei niedrigem Umlaufstrom	31
Abb. 16.	Verweilzeitverteilung des Festbett-Umlaufreaktors bei hohem Umlaufstrom	32
Abb. 17.	Verweilzeitverteilung des modifizierten Festbett-Umlaufreaktors	33
Abb. 18.	Verweilzeitverteilung des Umlaufreaktors	34
Abb. 19.	Prinzip der Sartorius-Dosierstrecke	35
Abb. 20.	Erste (links) und zweite (rechts) Hardware-Version der Dosierstrecke ...	36
Abb. 21.	Verminderung des Gasmeßbrauschens durch stetige Füllstandsregelung ..	39
Abb. 22.	Aufbau des Computer Integrierten Fermentationssystems	41
Abb. 23.	MEAS-Menüstruktur	43
Abb. 24.	MEAS-Hauptmenü	44
Abb. 25.	Hauptmenü-Konfiguration	44
Abb. 26.	Konfiguration der Analogeingänge	45
Abb. 27.	Substratverbrauchskinetik	51
Abb. 28.	Wachstumskinetik	52
Abb. 29.	Mathematisches Modell	53
Abb. 30.	Stationäre Zustände	53
Abb. 31.	Kritische Durchflußrate des Systems	54
Abb. 32.	Gemessene und berechnete Gasproduktion	56
Abb. 33.	Sensitivitäten des Systems	58
Abb. 34.	Instationäre Versuchsverläufe und Simulationen	59
Abb. 35.	pH-Verlauf ohne (links) und mit (rechts) Einfluß der Kohlendioxid-Löslichkeit	63
Abb. 36.	Titration von Abwasser mit Natronlauge	64
Abb. 37.	Mathematisches Modell	67
Abb. 38.	Durchlauf einer Versuchsreihe in unterschiedlicher Reihenfolge der Meßpunkte	70
Abb. 39.	Parameteradaptiver Regler	71
Abb. 40.	Prinzip der Parameteridentifikation	72

Abb. 41. Schieberegister zur Produktion von Pseudoransch-Binärsignalen	74
Abb. 42. Prozeßbefragung mittels PRBS	75
Abb. 43. Systemordnung bei verschiedenen Takt- und Abtastzeiten	77
Abb. 44. Folgeverhalten des parameteradaptiven pH-Reglers (Messung)	79
Abb. 45. Folgeverhalten des parameteroptimierten PID-Reglers (Messung)	81
Abb. 46. Aufgaben der Nährmedienoptimierung	83
Abb. 47. Experiment zur Optimierung der Nickelkonzentration	86
Abb. 48. Experiment zur Optimierung der Nickelkonzentration	86
Abb. 49. Durchflußraten bei der Nickeloptimierung	87
Abb. 50. pH-Optimierung	89
Abb. 51. Simulation zur rechnergeführten pH-Optimierung	91
Abb. 52. Rechnergeführte Versuchsabwicklung zur pH-Optimierung	90
Abb. 53. Rechnergeführte Versuchsabwicklung zur pH-Optimierung	92
Abb. 54. Strategie zur pH-Optimierung im geschlossenen Regelkreis	93
Abb. 55. Rechnergeführte Versuchsabwicklung zur pH-Optimierung	94
Abb. 56. Temperaturoptimierung	95
Abb. 57. Leistungssteigerung bei Temperatursprungversuchen	97
Abb. 58. Strategie zur Temperaturoptimierung	98
Abb. 59. Flußdiagramm der automatisierten Temperaturoptimierung	102
Abb. 60. Parameterdatei der Temperaturoptimierung	103
Abb. 61. Simulation der Temperaturoptimierung durch Experten	105
Abb. 62. Automatisierte Temperaturoptimierung	106
Abb. 63. Gradienten und Noten zum Versuch	107
Abb. 64. Prozeßregelung in der anaeroben Abwasserreinigung	109
Abb. 65. Prinzip des Beobachters	111
Abb. 66. Linearisierung des nichtlinearen Systems	114
Abb. 67. Eigenwerte	119
Abb. 68. Zustandsregelung mit dem Luenberger-Beobachter	120
Abb. 69. Beobachtung von Biomassekonzentration und Wachstumsrate mit dem Luenberger-Beobachter	122
Abb. 70. Beobachtung von Biomassekonzentration und Wachstumsrate mit dem Kalman-Filter (Simulation)	124
Abb. 71. Einfluß des Wandwachstums auf die Beobachtung von Biomassekonzentration und Wachstumsrate mit dem Kalman-Filter	126
Abb. 72. Bilanzierung und Regelung der Substratkonzentration	129
Abb. 73. Bilanzierung und Regelung der Substratkonzentration	130
Abb. 74. Vergleich instationärer Wachstumsraten mit stationären	132
Abb. 75. Fließschema einer Abwasserreinigungsanlage	133
Abb. 76. Übergangsfunktionen für Puffer und Reaktor	135
Abb. 77. Vorwarnzeit bei verschiedenen Verweilzeitverhältnissen	136
Abb. 78. Experimente zur on-line Charakterisierung technisch realer Substrate	139
Abb. 79. Korrelation zwischen berechneter und wahrer Substratkonzentration	140
Abb. 80. Shift-Experimente zur Bestimmung der Substratkonzentration	141
Abb. 81. Veränderung der Wachstumsrate bei gleicher Substratkonzentration	142

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1.	Thermodynamik des anaeroben Abbaus von Brüdenkondensat	13
Tab. 2.	Schema zur Bewertung der Meßgrößen in der anaeroben Abwasserreinigung	21
Tab. 3.	Elementaranalyse des verwendeten Brüdenkondensats	25
Tab. 4.	Meßwerte	50
Tab. 5.	Instationäre Versuche	58
Tab. 6.	Dauer instationärer Versuche (in Tagen)	69

,