

6.4 Bestimmung ausgewählter kinetischer Parameter der autotrophen Mikroorganismen

6.4.1 Kenntnisstand zur Bestimmung der Parameter autotropher Mikroorganismen

6.4.1.1 Maximale Wachstumsrate

Die maximale Wachstumsrate $\mu_{\max,A}$ ist der wichtigste Parameter für die Nitrifikation, da sie ein Maß für die Geschwindigkeit des unlimitierten Wachstums bei Substratüberschuß darstellt. Eine Bestimmung dieses Parameters ist unumgänglich, da er von mehreren Faktoren (Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Hemmstoffe, organischer Kohlenstoff, Substrat, Schlammalter) stark beeinflusst wird. Er kann für unterschiedliche Abwässer stark schwankende Werte aufweisen. In der Literatur findet man Werte von 0,28 - 2,2 d⁻¹ [61].

In Tabelle 20 sind die wichtigsten, in der Literatur beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Parameters $\mu_{\max,A}$ aufgeführt, um einen Überblick über deren Vielzahl und Problematiken zu geben.

Tabelle 20: Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Methoden für die Bestimmung der maximalen Wachstumsrate der autotrophen Biomasse.

| Methoden | Vor- und Nachteile | Quelle |
|---|--|---|
| <p>Kontinuierliche Kultur im Chemostaten</p> <p>In einer kontinuierlichen Kultur liegt ein Fließgleichgewicht vor, und das Wachstum findet mit einer konstanten Rate bei konstanten Milieubedingungen statt. Es gilt $D = \mu$. Im Fließgleichgewicht ist die Substratkonzentration durch Limitierung nahe 0, da die Organismen das vorhandene Substrat vollständig verwerten. Mit steigender Verdünnungsrate nimmt auch die Substratkonzentration zu und die Konzentration der Organismen nimmt ab, bis zum kritischen Wert D_{krit}, bei dem die Konzentration der Organismen 0 wird.</p> | <p>Der Hauptnachteil liegt in der langen Zeitdauer zur Einstellung des Fließgleichgewichtes. Dies kann bei Organismen mit langen Generationszeiten mehrere Tage dauern. Während dieser langen Zeit kann sich die Biozönose grundlegend ändern, so daß andere Verhältnisse als im Belebtschlammbecken vorliegen. Der Vorteil dieser Methode ist das Fließgleichgewicht,</p> | <p>Herbert, Telling, Elsworth, 1956 [62]</p> <p>(Diese Methode wurde verwendet.)</p> |

| | | |
|---|---|--------------------------------------|
| $D_{krit} = \mu_{max,A}$ | so daß konstante Milieubedingungen vorliegen. | |
| <p>Fill and Draw-Reaktor</p> <p>Ein vollständig durchmischter und belüfteter Reaktor wird als Sequencing-Batch-Reaktor ohne Überschußschlammabzug betrieben. Durch das Wachstum der Biomasse beschleunigt sich proportional der Umsatz des Substrates, das in nicht limitierenden Mengen zugegeben wird. Die erhaltenen Produktionsraten werden logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Aus der Steigung kann $\mu_{max,A}$ ermittelt werden.</p> | Der Versuch läuft über eine recht lange Zeitdauer (ca. 30 Tage), da die auswertbaren Ergebnisse erst in der Phase des exponentiellen Wachstums erhalten werden. Andererseits ist der Versuchsaufbau nicht aufwendig und der Versuch ist nicht besonders betreuungsintensiv. | Downing, Painter, Knowles, 1964 [63] |
| <p>Batch-Versuch mit niedriger Organismenkonzentration</p> <p>Es werden belüftete und gerührte Batch-Reaktoren verwendet, in denen die Nährstoffe in nicht limitierenden Konzentrationen vorliegen. Der Reaktor wird mit Belebtschlamm beimpft und die Abnahme des zugegebenen Substrates gemessen und gegen die Zeit aufgetragen. Die Daten werden mit Hilfe eines Computermodelles ausgewertet. Man kann eine maximale Wachstumsrate abschätzen.</p> | Die Bestimmung der Wachstumsrate ist in diesem Fall eher eine indirekte Bestimmung, da die gemessenen Daten erst über ein Computermodell angepaßt werden. Bei der Berechnung wird auch ein Wert für den Ertragskoeffizienten angenommen. | Stratton, Mc Carty, 1967 [64] |
| <p>Kontinuierlicher Reaktor mit Schlammrückführung</p> <p>Die Wachstumsrate wird während eines dynamischen Tests in einem vollständig durchmischten, belüfteten Reaktor bestimmt. Voraussetzung ist, daß er anfangs kaum nitrifiziert und eine hohe Sauerstoffkonzentration hat. Die Konzentration an Nitrat wird gemessen und die Änderung gegen die Zeit aufgetragen. Aus der Steigung wird $\mu_{max,A}$ bestimmt.</p> | Der Zeit- und Materialaufwand für diesen Versuch ist relativ hoch. Für die Berechnung muß ein Wert für die Absterberate angenommen werden. | Hall, 1974 [65] |
| <p>Methode der unendlichen Verdünnung und</p> | Für diese Methoden muß zur Bestimmung von μ_{max} | Williamson, Mc Carty, |

| | | |
|---|---|--|
| <p>Batch-Versuch mit hoher Organismenkonzentration</p> <p>(Nähere Beschreibung s. Abschnitt 6.4.1.2)</p> | <p>ein Wert für den Ertragskoeffizienten angenommen werden.</p> | <p>1975 [66]</p> <p>(Diese Methode wurde verwendet.)</p> |
| <p>Batch-Versuch unter Zusatz von adaptierten Reinkulturen</p> <p>Reinkulturen wurden an bestimmte Bedingungen adaptiert und verschiedenen Batch-Ansätzen zugesetzt. Man mißt Raten der Substratabnahme und Produktzunahme, die Rückschlüsse auf die Reaktion der Nitrifikanten unter realistischen Bedingungen zulassen.</p> | <p>Dieses Experiment erfordert aufwendige Versuchsserien, die z. T. unter Bedingungen eines mikrobiologischen Labors durchgeführt werden müssen (z. B. Zucht der Reinkulturen und deren Adaptation).</p> | <p>Hall, Murphy, 1979 [67]</p> |
| <p>Respiration</p> <p>Mit Hilfe eines speziellen Respirometers wird die Respiration bei unterschiedlichen Substratkonzentrationen gemessen.</p> | <p>Die Methode wurde zur Bestimmung der heterotrophen Organismen entwickelt und nun auch auf die Nitrifikanten angewendet. Werte für $\mu_{max,A}$ erhält man nur für Nitrosomonas. Um $\mu_{max,A}$ auch für Nitrobacter zu ermitteln, muß ein Batch-Versuch abgeschlossen werden.</p> | <p>Chudoba, Cech, Chudoba, 1985 [68]</p> |
| <p>Schneller Batch-Versuch</p> <p>Belebtschlamm wird mit Nährstoffen in nicht limitierenden Mengen versetzt und belüftet. Es wird über einen bestimmten Zeitraum die Nitrifikationsrate gemessen. Der Schlamm bleibt eine Zeit lang stehen, um signifikantes Wachstum zu ermöglichen. Eine zweite Nitrifikationsrate wird bestimmt. Aus den beiden Nitrifikationsraten kann $\mu_{max,A}$ ermittelt werden.</p> | <p>Die Versuchsdauer beträgt ca. 2 Tage. Es kann zusätzlich die Absterberate bestimmt werden.</p> | <p>Lesouef, Payraudeau, Rogalla, Kleiber, 1992 [69]</p> <p>(Diese Methode wurde verwendet.)</p> |
| <p>Kontinuierliche Kultur im Chemostaten</p> <p>Der Auswaschpunkt der Nitrifikanten, und damit auch $\mu_{max,A}$ wurde durch systematische, aber sehr geringe Steigerungen der Verdünnungsrate ermittelt.</p> | <p>Diese Methode ist sehr zeit- und sehr betreuungsintensiv.</p> | <p>Geiger, Linke 1992 [70]</p> <p>Geiger, Hübner, Kolisch, 1994 [71]</p> <p>Brunsbach, 1994 [72]</p> |

| | | |
|--|---|---|
| <p>Sequencing-Batch-Versuch</p> <p>Modifizierte Methode nach Downing, Painter, Knowles.</p> | <p>Diese Methode erscheint als nicht sehr zeit- und betreuungsintensiv.</p> | <p>Liebeskind, 1994 [73]</p> <p>Bornemann, 1995 [74]</p> <p>(Diese Methode wurde verwendet.)</p> |
|--|---|---|

6.4.1.2 Halbwertskoeffizient K_{NH}

Der Halbwertskoeffizient (auch: Halbsättigungs- oder Halbgeschwindigkeitskonstante, Sättigungsbeiwert) in Monod-Termen gibt die Konzentration an, bei der die sich durch die Substratlimitierung ergebende Wachstumsgeschwindigkeit halb so groß ist wie die ohne Limitierung mögliche.

Der Halbwertskoeffizient K_{NH} für die Ammoniumaufnahme ist von großer Bedeutung, da die Aktivität der Nitrifikanten durch die Substratkonzentration beeinflusst wird. Zur Bestimmung des Parameters K_{NH} findet man in der Literatur unterschiedliche Methoden, die in Tabelle 21 beschrieben sind. Die Bestimmung des Halbwertskoeffizienten ist notwendig, da dieser Parameter von Abwasser zu Abwasser sehr stark variieren kann. In der Literatur findet man eine Bandbreite dieses Wertes von 0,06 - 5,6 mg NH_4-N/l [61].

Tabelle 21: Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Methoden für die Bestimmung des Halbwertskoeffizienten K_{NH} der Ammonifikation.

| Methode | Vor- und Nachteile | Quelle |
|---|---|---|
| <p>Batch-Versuch mit hoher Organismenkonzentration (> 100 mg/l)</p> <p>Die Substratkonzentration entspricht K_{NH}, wenn die Substratverbrauchsrate der halbmaximalen Rate entspricht.</p> | <p>Es ist die einfachste und schnellste Methode</p> <p>Die Grenze der Genauigkeit wird erreicht, wenn K_{NH} kleine Werte (< 20 mg/l) annimmt, da der analytische Fehler groß wird und die Substratkonzentration sehr schnell abnimmt</p> | <p>Williamson, Mc Carty, 1975 [66]</p> <p>(Diese Methode wurde verwendet.)</p> |
| <p>Batch-Versuch mit niedriger Organismenkonzentration</p> <p>Die Zeitdauer des Versuches wird so verlängert, daß die Substratkonzentration für lange Zeit nahe K_{NH} verbleibt, während die Raten gemessen werden.</p> <p>Der Verlauf der Substratkonzentration wird gegen die Zeit aufgetragen und die Daten an ein Computermodell angepaßt.</p> | <p>Dieser Versuch ermöglicht die Bestimmung einer großen Anzahl von Parametern, sowohl unter Laborbedingungen als auch näherungsweise unter natürlichen Bedingungen.</p> <p>Die Methode ist nur genau für kleine Werte von K_{NH}.</p> | <p>Williamson, Mc Carty, 1975 [66]</p> |
| <p>Kontinuierliche Versuche</p> <p>Die hydraulische Verdünnungsrate ist der Wachstumsrate äquivalent. Im Versuch kann die vollständige Monod-Kurve (D gegen S) durch Variation der Verdünnungsrate ermittelt werden (von nahezu 0 bis zu μ_{max}).</p> | <p>Mit dieser am häufigsten verwendeten Methode können mehrere Parameter ermittelt werden. Die Bestimmungen erfordern ein Fließgleichgewicht, dessen Erreichen gerade bei Organismen mit langen Generationszeiten sehr lange dauert.</p> | <p>Williamson, Mc Carty, 1975 [66]</p> |
| <p>Methode der unendlichen Verdünnung</p> <p>Spezialfall der Chemostatmethode mit kurzer Versuchsdauer. Für eine Serie von konstanten Substratmassenflüssen und eine Anzahl von Bakteriensuspensionen werden die Substratkonzentrationen im Fließgleichgewicht gemessen, wobei die Flußrate variiert. Aus der vollständigen</p> | <p>Das Fließgleichgewicht für das Substrat kann innerhalb kurzer Zeit (2 bis 3 Stunden) erhalten werden. Die anschließende Bestimmung kann während einer Dauer von 1 Stunde</p> | <p>Williamson, Mc Carty, 1975 [66]</p> |

| | | |
|--|---|--|
| <p>Substratverbrauchsrate kann ein zugeordneter K_{NH}-Wert ermittelt werden.</p> | <p>durchgeführt werden. Die Methode erlaubt eine genaue Bestimmung, auch bei kleinen Werten von K_{NH}. Allerdings ist der Materialaufwand recht hoch (z. B. Pumpen mit genauer, sehr niedriger Pumpleistung).</p> | |
|--|---|--|

6.4.1.3 Absterberate

Die Absterberate b_A der autotrophen Biomasse hat durch die Verringerung der Bakterienmasse ebenfalls einen Einfluß auf das Wachstumsverhalten. Sie gehört zu den kinetischen Parametern, deren Wert sich nur geringfügig von Schlamm zu Schlamm unterscheidet. Es kommt hinzu, daß die Absterberate der autotrophen Mikroorganismen sich im Belebtschlamm nicht bestimmen läßt, da das gleichzeitige Absterben der heterotrophen Organismen immer Ammonium freisetzt, welches den Nitrifikanten als Substrat dient und so die Absterberate vermindert.

Im ASM 1 wird für die Absterberate einen Bereich von $0,05 - 0,15 \text{ d}^{-1}$ angegeben [73].

6.4.1.4 Ertragskoeffizient

Der Ertragskoeffizient Y_A für die autotrophe Biomasse gibt den Zusammenhang der Zuwachsgeschwindigkeit der Mikroorganismen mit der Abbaugeschwindigkeit des Substrates wieder. Die autotrophe Biomasse setzt sich im Gegensatz zur heterotrophen Biomasse aus nur wenigen Bakterienarten zusammen. Bei dem Ertragskoeffizienten handelt es sich um eine substrat- und mikroorganismenspezifische Konstante. Da sowohl das Substrat (Ammonium und Nitrit) als auch die Mikroorganismen bekannt sind, können die in Reinkultur gewonnenen Werte auf die Verhältnisse im Belebungsbecken übertragen werden. Im Mittel wird mit einem Zellertrag von $0,24 \text{ mg Zell-CSB pro mg oxidiertem NH}_4\text{-N}$ gerechnet [73].

Dieser theoretische Wert folgt aus der Beobachtung, daß $4,33 \text{ g Sauerstoff}$ erforderlich sind, um $1 \text{ g Nitrat-Stickstoff}$ zu synthetisieren [3].

6.4.2 Experimentelle Bestimmung der maximalen Wachstumsrate und des K_{NH} -Wertes

6.4.2.1 Kriterien für die Auswahl der Methoden

Für die Bestimmung der maximalen Wachstumsrate wurden aus der Literatur vier Methoden ausgewählt.

Zum einen handelt es sich dabei um drei Variationen der Batch-Methode und zum anderen um einen kontinuierlichen Versuch in einem Chemostaten.

Die verwendeten Batch-Methoden sind ein Batch-Versuch mit hoher Organismenkonzentration ($> 100 \text{ mg/l}$), ein Sequencing-Batch-Versuch und die Methode nach Lesouef et al. [69].

Der Batch-Versuch mit hoher Organismenkonzentration wurde ausgewählt, da er in der Literatur weit verbreitet ist und im allgemeinen gut reproduzierbare Werte liefert. Zudem ist der experimentelle Aufbau nicht besonders groß und mit dieser Methode wurden bereits Erfahrungen gesammelt, so daß die erhaltenen Werte als Vergleichswerte für die anderen ausgewählten Methoden dienen können.

Die Entscheidung für den Sequencing-Batch-Versuch (auch „fed-batch“ genannt) beruht auf Beschreibungen in der Literatur, wonach es sich bei dieser Methode um ein Experiment handelt, daß in relativ kurzer Zeit (ca. 5 Tage) durchzuführen ist. Auch hier ist die experimentelle Ausstattung nicht aufwendig [73, 74].

Die letzte Batch-Methode ist die Methode nach Lesouef et al. [69]. In der Literatur wird sie als eine extrem schnelle Methode beschrieben, mit der zusätzlich die Absterberate bestimmt werden kann.

Da alle Batch-Methoden den Nachteil der ständigen Veränderung im Kulturgefäß durch Substratabbau, Organismenzuwachs und Produktzunahme haben, wurde ergänzend ein kontinuierlicher Versuch im Chemostaten unter Fließgleichgewichtsbedingungen durchgeführt. Durch Modifikation einiger Literaturmethoden sollte die Versuchsdauer drastisch reduziert werden.

Die Batch-Versuche wurden zunächst mit Nitrifikanten einer Laborkläranlage mit Überschußschlammrückführung durchgeführt. Es kann davon ausgegangen werden, daß diese Organismensuspension keine heterotrophen Organismen mehr enthält, da die Nitrifikanten durch selektive Fütterung aus Belebtschlamm herausgezüchtet worden sind. So sollten Werte ermittelt werden, die von heterotrophen und anderen Or-

ganismen im Abwasser unbeeinflusst sind. Diese Werte sollten anschließend mit den für Belebtschlamm ermittelten Werten verglichen werden.

Zur Bestimmung des Halbwertskoeffizienten wurde der Batch-Versuch mit hoher Organismenkonzentration eingesetzt. Obwohl diese Methode in der Literatur als problematisch beschrieben wird, findet sie in der Praxis wegen ihrer schnellen und einfachen Durchführbarkeit eine breite Anwendung. Die in der Literatur als zuverlässig beschriebene Methode der unendlichen Verdünnung [66] erfordert dagegen die Verwendung spezieller Pumpen mit sehr niedrigem Fördervolumen, die in diesem Fall nicht zur Verfügung standen.

An dieser Stelle werden keine detaillierteren Angaben zur praktischen Durchführung der Versuche gemacht. Nähere Informationen zu diesem Thema sind den Anhängen A und B sowie der Diplomarbeit von A. Sellwig [33] zu entnehmen.

Die gesamte Analytik wurde mit Hilfe von Küvettentests durchgeführt.

6.4.3 Vergleich der untersuchten Methoden

Bei dem Batch-Versuch mit hoher Organismenkonzentration (> 100 mg/l) handelte es sich um eine sehr einfache Methode, bei der unter nicht limitierenden Bedingungen von Substrat und Sauerstoff der Verlauf der Produktzunahme gemessen und als Produktbildungsrate gegen die Zeit aufgetragen wurde. Die Ergebnisse ($\mu_{\max,A} = 0,20 \text{ d}^{-1}$ für die Nitrifikantenkultur und $\mu_{\max,A} = 0,60 \text{ d}^{-1}$ für den Belebtschlamm Buchenhofen) zeigen recht unterschiedliche Werte für die Nitrifikanten. Es war zu erwarten, daß die Wachstumsrate der Nitrifikanten aus der Laborkläranlage höher sein würde, da es sich um Kulturen handelte, die einer Reinkultur sehr nahe kommen. Aber es hat den Anschein, daß sich in dieser Biozönose die langsam wachsenden Arten durchgesetzt haben. In der Laborkläranlage scheint es nicht nur eine Selektion der Nitrifikanten gegenüber den heterotrophen Organismen gegeben zu haben, sondern auch eine Selektion innerhalb der Nitrifikantenstämme. Da jeder Belebtschlamm Unterschiede in seiner Zusammensetzung aufweist, scheint diese Methode trotz der Unterschiede in den bestimmten Werten zur Bestimmung der maximalen Wachstumsrate geeignet zu sein. Sie hat aber den Nachteil, daß es sehr lange dauert (ca. 4 Wochen), ehe die exponentielle Wachstumsphase erreicht wird.

Wichtig ist eine regelmäßige pH-Kontrolle und die Verwendung von Pufferlösungen, um den pH-Wert innerhalb des nicht hemmenden Bereiches zu halten. Außerdem ist eine regelmäßige Kontrolle der Substratkonzentration erforderlich, damit sie nicht in den limitierenden Bereich fällt. Bei dieser Methode kann die Ermittlung der Wachstumsrate nur über die Produktentwicklung erfolgen, da regelmäßig Substrat zugefügt werden mußte, um nicht unterhalb der limitierenden Konzentration zu gelangen. Die Zugabe einer ausreichend hohen Konzentration zu Versuchsbeginn ist nicht möglich, da es durch zu hohe Konzentrationen zu einer Substrathemmung kommt.

Die Sequencing-Batch-Methode erwies sich als geeignetstes Verfahren. Es handelt sich um eine sehr einfache, schnell durchführbare Methode ohne großen Materialaufwand, die zudem gute und reproduzierbare Ergebnisse liefert. Belebtschlamm wurde mit Nachklärwasser, Nährstoffen und Puffer versetzt und stehengelassen. Nach einem Tag wurde der Belebtschlamm abgetrennt, erneut mit Nachklärwasser und Zusätzen versetzt und der Zyklus mehrfach wiederholt. Die entstandenen Produktkonzentrationen wurden als Raten gegen die Zeit aufgetragen, und aus dem exponentiellen Anstieg ließ sich die maximale Wachstumsrate bestimmen. Die mit dieser Methode ermittelte maximale Wachstumsrate von Belebtschlamm betrug $0,21 \text{ d}^{-1}$. Auch hier ist die pH-Kontrolle und der Zusatz von Puffer wichtig, so daß Einflüsse durch pH-Wert-Schwankungen ausgeschlossen werden können. Das tägliche Wechseln des Mediums ist ebenso notwendig aufgrund von eventuell auftretenden Hemmwirkungen. Es ist zudem darauf zu achten, daß der Überstand nicht sofort verworfen wird, sondern stehenbleibt und der sich noch abgesetzte Schlamm dem Kulturgefäß nachträglich noch zugefügt wird. Ansonsten kann es zu Minderbefunden der Wachstumsrate kommen.

Diese Methode war mit Nitrifikanten aus der Laborkläranlage nicht durchführbar. Da reine Nitrifikanten keine Flocken bilden und sich daher auch nicht absetzen, konnte der Versuch von Anfang an nicht als Absetzversuch durchgeführt werden. Aber auch die Abtrennung der Organismen durch Zentrifugation und Membranfiltration führte zu keinem verwertbaren Ergebnis. Diese Problematik sollte im weiteren noch einmal betrachtet werden.

Diese Methode kommt mit einem geringen Zeit- und Materialaufwand aus, sie liefert reproduzierbare Werte und wurde daher zur Bestimmung der Parameter für den Belebtschlamm der Kläranlage Emden/Larrelt verwendet.

Die Methode nach Lesoeuf et al. [69] führt zu keinem verwertbaren Ergebnis, da die Referenznitrifikationsrate generell höher ist als die Rate, die nach erfolgtem Wachstum gemessen wurde. Einflüsse des pH-Wertes lassen sich ausschließen, da der pH-Wert regelmäßig gemessen wurde und sich im nicht hemmenden Bereich befand. Es besteht die Möglichkeit, daß die verwendeten Pufferkonzentrationen einen hemmenden Einfluß ausübten. Rückfragen bei der Arbeitsgruppe Lesoeuf et al. ergaben, daß dort der Puffer kontinuierlich zugegeben wurde [75]. Weitere Versuche zur Klärung dieses Sachverhaltes konnten aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden. Die Annahme, daß es durch die Verwendung von synthetischem Abwasser zu Adaptionsproblemen gekommen ist, haben sich nicht bestätigt. Die Experimente sind über einen längeren Zeitraum durchgeführt worden, und die Tendenz im Verhältnis der Raten zueinander hat sich nicht geändert. Es war während der Versuchszeit nicht möglich, diese Probleme zu lösen, daher besteht auch hier Untersuchungsbedarf. Diese Methode könnte aufgrund ihrer schnellen Durchführbarkeit (Zeitdauer ca. 2 Tage) gut geeignet sein, vor allem wenn sich bestätigt, daß hiermit auch die Absterberate bestimmt werden könnte. Daher besteht in diesem Bereich weiterer Untersuchungsbedarf. Die Versuche zur Bestimmung der Absterberate sind hier nicht durchgeführt worden aufgrund der Probleme, die bereits bei der Bestimmung der Wachstumsrate aufgetreten sind.

Die Versuche im Chemostaten ergaben als Wert für die Wachstumsrate $0,51 \text{ d}^{-1}$. Dieser Wert ist ein Mittelwert aus den Wachstumsraten für Nitrosomonas und Nitrobacter. Wird dieses Ergebnis mit der Wachstumsrate aus dem Batch-Versuch verglichen ($\mu_{\text{max,A}} = 0,60 \text{ d}^{-1}$ für Belebtschlamm Buchenhofen), so zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung der Werte. Die Methode mit dem Chemostaten ist allerdings noch nicht ausgereift und bedarf einiger Verbesserungen. Der verwendete Glasfermenter sollte so verändert werden, daß er am Reaktorboden keinerlei Nischen bietet, in denen sich die Feststoffe sammeln können und so der vollständigen Durchmischung entgehen. Zudem bilden die verwendeten Schläuche ein großes Problem. Trotz regelmäßiger Reinigung bildete sich innerhalb kurzer Zeit ein Wandbelag in den Schläuchen, der vermutlich auch zur Nitrifikation führte. Somit wurden die Meßwerte ein wenig verfälscht. Ein regelmäßiger Austausch aller Schläuche stellt allerdings einen hohen Kostenfaktor dar. Denkbar wäre eine Reaktorentwicklung in Richtung eines Überlaufreaktors, um den gleichen Zu- und Abfluß zu gewährleisten. Damit würde sich das Bewuchsproblem in den Schläuchen erübrigen. Das zusätzli-

che Problem mit dem Bewuchs der Reaktorinnenwände durch sessile Organismen läßt sich durch regelmäßige Reinigung der Reaktoren lösen. Es ist auch auf die Verdunstungsverluste zu achten, die beträchtlich sein können. Obwohl der Reaktor mit einem Glasdeckel, der verschiedene Öffnungen aufwies, versehen war, machte sich der Austrag mit der Luft schnell bemerkbar.

Die größten Nachteile dieser Methode sind die lange Zeitdauer und der relativ hohe Materialaufwand. Die Verdünnungsrate wurde nach Erreichen des Fließgleichgewichtes in einem Schritt weit über die erwartete maximale Wachstumsrate hinaus gesteigert und der Konzentrationsverlauf des Substrates und der Produkte im Ablauf gemessen. Diese Steigerung der Verdünnungsrate in einem Schritt war ein wesentlicher Unterschied zu den bisher in der Literatur beschriebenen Arbeiten. Hier war die Steigerung der Verdünnungsrate sehr langsam. Durch diese Modifikation war es möglich, die Zeitdauer des Experimentes von ca. 160 Tagen auf ca. 31 Tage zu verkürzen. Trotzdem ist der Zeitaufwand immer noch hoch; alleine die Einstellung des Fließgleichgewichtes benötigte 25 Tage. Der Vorteil dieser Methode ist das Vorhandensein von quasistationären Verhältnissen, die eine genaue Bestimmung der Wachstumsrate ermöglichen. Die Ergebnisse ($\mu_{\max,A} = 0,51 \text{ d}^{-1}$) stimmten mit den Ergebnissen des einfachen Batch-Versuches ($\mu_{\max,A} = 0,60 \text{ d}^{-1}$) nahezu überein.

Nach dieser kritischen Betrachtung der verwendeten Methoden bietet sich nur eine Methode zur schnellen Bestimmung der Wachstumsrate an. Es handelt sich dabei um die Sequencing-Batch-Methode. Auch hier gibt es noch einige Probleme in Bezug auf den pH-Wert, insbesondere mit der Durchführung der Versuche bei höheren Temperaturen. Wichtig sind dabei dann auch die Konzentrationsverhältnisse. Eine hohe Konzentration an Mikroorganismen führt zum schnellen Abbau von Substrat, was wiederum zu einer höheren Säureentwicklung führt, die den pH-Wert beeinflusst. Dennoch scheint diese Methode gut geeignet zu sein und wurde in den nachfolgenden Experimenten zur Bestimmung der Parameter in kommunalen Abwässern verwendet.

Zur Bestimmung des K_{NH} -Wertes wurde nur die Batch-Methode mit hoher Organismenkonzentration getestet, da der Materialaufwand für die in der Literatur empfohlene Methode der unendlichen Verdünnung zu hoch war. Bei der Batch-Methode mit hoher Organismenkonzentration wird der Belebtschlamm mit einer geringen Menge an Substrat versetzt und der Konzentrationsverlauf bis zum vollständigen Abbau verfolgt. Wird dieser Konzentrationsverlauf gegen die Zeit aufgetragen, ergibt sich als

K_{NH} -Wert der Berührungspunkt einer Tangente mit halbmaximaler Steigung mit der Konzentrationskurve. Obwohl der Substratabbau zum Ende des Experimentes hin sehr schnell verläuft, zeigen die aufgetragenen Meßpunkte deutlich den Übergang zwischen nicht limitierender und limitierender Konzentration. Durch den schnellen Substratabbau muß die Probenahme in sehr kurzen zeitlichen Abständen erfolgen, um den Konzentrationsverlauf ausreichend genau beobachten zu können. Die Ergebnisse der Versuchsansätze zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung (0,56 mg/l NH_4 -N für den ersten Ansatz und 0,50 mg/l NH_4 -N für den zweiten Ansatz). Daher wurde diese Methode als geeignet angesehen und zur Bestimmung des K_{NH} -Wertes für Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen verwendet.

6.4.4 Parameterbestimmung für den Belebtschlamm der Kläranlage Emden/Larrelt

6.4.4.1 Bestimmung der maximalen Wachstumsrate

Die maximale Wachstumsrate wurde nach der oben beschriebenen Fed-Batch-Methode bei 20 °C ermittelt. Die Ergebnisse des Experimentes sind in Abbildung 18 dargestellt.

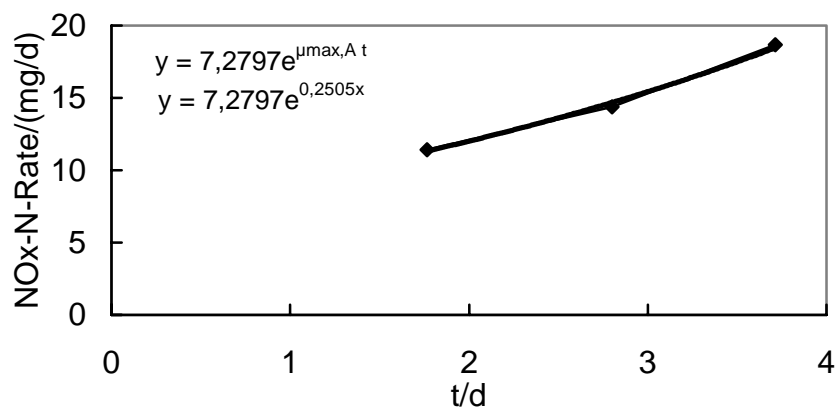


Abbildung 18: Bestimmung von $\mu_{max,A}$ für Belebtschlamm der Kläranlage Emden/Larrelt aus der exponentiellen Regressionskurve.

Die daraus ermittelte Wachstumsrate beträgt bei 20 °C $\mu_{max,A} = 0,25 \text{ d}^{-1}$ (unter Einbeziehung der Absterberate von $0,05 - 0,15 \text{ d}^{-1}$ [73] ergibt sich $\mu_{max,A} = 0,30 - 0,40 \text{ d}^{-1}$).

6.4.4.2 Bestimmung des Halbwertskoeffizienten K_{NH}

Der Halbwertskoeffizient wurde nach der in Anhang B beschriebenen Methode des Batch-Versuches mit hoher Organismenkonzentration bei 20 °C bestimmt. Abbildung 19 zeigt die experimentell erhaltenen Meßwerte.

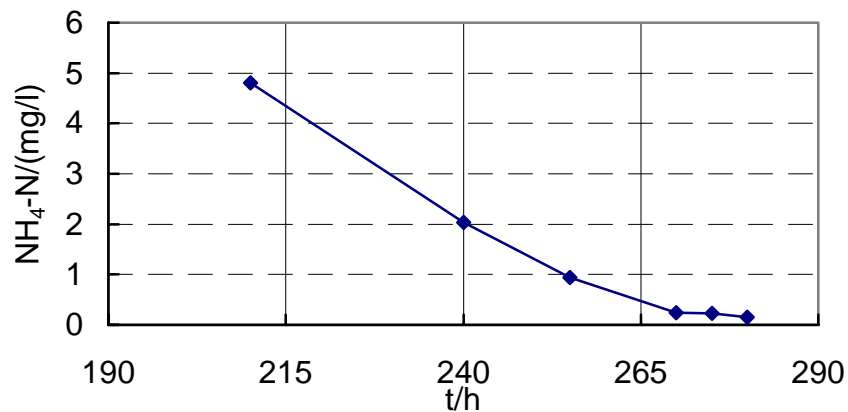


Abbildung 19: Darstellung des Verlaufes der Substratkonzentrationskurve gegen die Zeit zur Bestimmung des K_{NH} -Wertes.

Der daraus ermittelte Halbwertskoeffizient beträgt bei 20 °C $K_{NH} = 0,28$ mg NH_4 -N/l.

6.4.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Parameterbestimmungen für den Belebtschlamm der Kläranlage Emden/Larrelt ergeben Werte, die im Bereich der Literaturwerte liegen. Um die Werte für die Wachstumsrate mit den Literaturwerten besser vergleichen zu können, kann die Absterberate von $0,05 - 0,15$ d^{-1} [73] noch hinzuaddiert werden, so daß sich für die Wachstumsrate des Belebtschlammes der Kläranlage Emden/Larrelt ein Wert von $0,30$ bis $0,40$ d^{-1} ergibt. Es erscheint sinnvoll, den Parameter $\mu_{max,A}$ für die dynamische Simulation zu bestimmen, da die erhaltenen Werte sich zwar einerseits in das Spektrum der Literaturwerte ($\mu_{max,A} = 0,28 - 2,2$ d^{-1} [61]) einreihen, aber andererseits ist das Spektrum der Literaturwerte so groß, daß ein willkürlich gewählter Wert während einer Simulation doch zu erheblichen Abweichungen von den realen Verhältnissen einer Kläranlage führen kann. Mit der ausgewählten Methode kann die Bestimmung der Wachstumsrate ohne großen apparativen und zeitlichen Aufwand durchgeführt werden.

Auch der erhaltene Wert für den Halbwertskoeffizienten K_{NH} liegt im Bereich der Literaturwerte ($K_{NH} = 0,06 - 5,6 \text{ mg/l NH}_4\text{-N}$). Die Abweichung ist allerdings größer als im Fall der maximalen Wachstumsrate, so daß der Parameter K_{NH} für die dynamische Simulation ebenfalls experimentell bestimmt werden sollte. Vor allem, da die verwendete Methode ohne großen Aufwand durchgeführt werden kann.

Bei einem Vergleich der experimentell ermittelten Werte mit den Defaultwerten* des ASM 1 ($\mu_{\max,A} = 0,8 \text{ d}^{-1}$, $K_{NH} = 1 \text{ mg/l NH}_4\text{-N}$ [3]), lassen sich deutliche Abweichungen erkennen. Daher sollten vor der Durchführung einer dynamischen Simulation die wichtigsten Parameter für die autotrophen Organismen in der entsprechenden Kläranlage bestimmt werden, da vor allem die maximale Wachstumsrate einen großen Einfluß auf die Simulation ausübt (siehe nachfolgendes Kapitel 6.5). Die Unterschiede zwischen dem von der IAWQ vorgeschlagenen Wert und dem tatsächlich ermittelten Wert können beachtlich sein und das Ergebnis der Simulation beträchtlich beeinflussen. Um die Qualität einer Simulation zu steigern, ist es also notwendig, die Einflußgrößen, auf die jeweilige Anlage bezogen, so genau wie möglich zu bestimmen.

Obwohl die Literatur seit langem viele Möglichkeiten zur Bestimmung der maximalen Wachstumsrate und des Halbwertskoeffizienten aufführt, zeigen sich bei der Durchführung dieser Methoden immer noch Probleme und Schwierigkeiten. Vor allem die Entwicklung von Methoden, die mit geringem Zeit- und Materialaufwand auskommen, sind noch nicht weit genug gediehen, um optimale Ergebnisse zu liefern.

* (Anmerkung:

Defaultwert = Ersatzwert. Vorgegebener Wert für einen Parameter, der experimentell nicht bestimmt wurde. Diese Vorgabe wird für die Simulationsrechnung verwendet, wenn ein experimentell bestimmter Wert nicht verfügbar ist.)

6.5 Sensitivitätsanalyse

6.5.1 Abbildung der Kläranlage Emden/Larrelt im Simulationsprogramm SIMBA®

Unter Verwendung der experimentell ermittelten Eingangsgrößen (Tagesganglinien des Zulaufes, Fraktionierung des CSB, Kenngrößen der autotrophen Biomasse) wurde ein Modell der Kläranlage Emden/Larrelt in SIMBA® erstellt. In Abbildung 20 wird das entsprechende Verfahrensfliessbild der Kläranlage Emden/Larrelt im Simulationsprogramm SIMBA® gezeigt. Die unbelüfteten Zonen 1, 3 und 5 des Belebungsbeckens (siehe Abb. 2) wurden im Modell jeweils durch fünf Reaktoren mit unterschiedlichen Volumina (V_1 bis V_5) abgebildet. Bei der Sensitivitätsanalyse für die stofflichen Parameter (s. Abschnitt 6.5.3.1) wurden folgende Volumina in den Zonen 1, 3 und 5 angesetzt:

V_1 und V_2 : 30 m^3

V_3 , V_4 und V_5 : 160 m^3

Die in Abb. 20 eingetragenen Ströme wurden entsprechend der nach Angaben des Betriebspersonals der Kläranlage Emden/Larrelt anzusetzenden Erfahrungswerte für den Normalbetrieb der Anlage vorgegeben:

Rücklaufschlamm (RS): $11232 \text{ m}^3/\text{d}$

Rezirkulation innerhalb der Belebung (RZ): $36600 \text{ m}^3/\text{d}$

Überschußschlammabzug (U_{ess}): $151 \text{ m}^3/\text{d}$

Das in Abb. 20 dargestellte Modell wurde für die Durchführung der Sensitivitätsanalyse benutzt.

6.5.2 Durchführung der Sensitivitätsanalyse

Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse wurde die Auswirkung einer Änderung der Modellparameter auf die in Tabelle 1 aufgeführten Stoffgruppen des ASM 1 (außer X_P , S_O und S_{ALK}) sowie die Summenparameter CSB, TN_D und Trockensubstanzgehalt in der Belebung (TS_{BB}) untersucht. Um die beobachteten Auswirkungen konkret auf die Änderung einer Einflußgröße zurückführen zu können, wurde eine eindimensionale Sensitivitätsanalyse durchgeführt, d. h. es wurde jeweils nur eine einzige Variation vorgenommen.

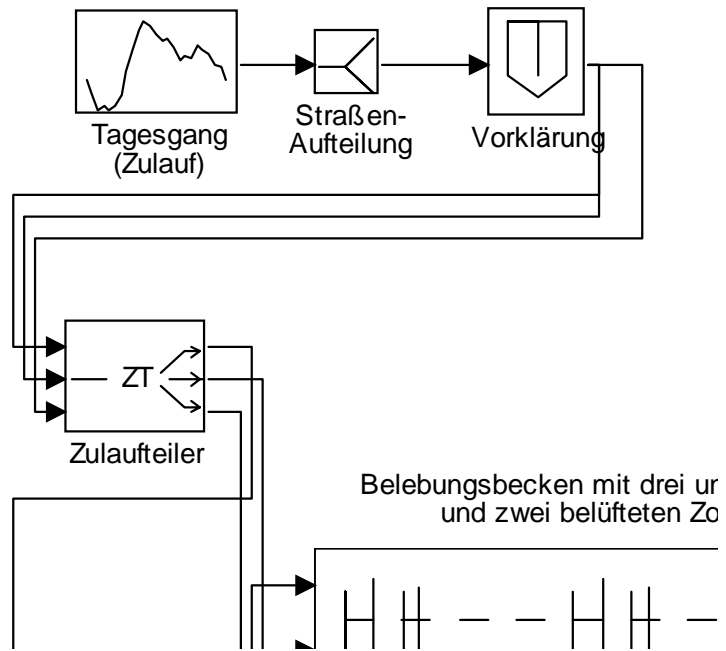


Abbildung 20: Verfahrensfließbild der Kläranlage Emden im Simulationsprogramm SIMBA[®] (Abkürzungen siehe Abschnitt 6.5.1).

Die dabei gewählte Vorgehensweise wird schematisch in Abbildung 21 verdeutlicht. Im ersten Schritt wurden sukzessive alle in Tabelle 22 aufgelisteten stofflichen Parameter des m-files „setpbio“ [10] um jeweils $\pm 50\%$ des Defaultwertes variiert und die Auswirkungen dieser Änderung auf die zuvor genannten Stoffgruppen und Summenparameter nach einer Simulationsdauer von 90 Tagen (nach Erreichen des stationären Zustands) betrachtet.

Im zweiten Schritt wurden die relevanten verfahrenstechnischen Parameter (siehe linke Spalte von Tabelle 24) des Modells variiert und wiederum die Auswirkungen dieser Änderung auf die zuvor genannten Größen nach einer Simulationsdauer von 90 Tagen (nach Erreichen des stationären Zustands) betrachtet.

6.5.3 Ergebnisse und Diskussion

6.5.3.1 Stoffliche Parameter

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sollen zunächst detailliert an zwei Beispielen aufgezeigt werden. In Abbildung 22a werden die zu beobachtenden Veränderungen der Stoffgruppe S_{NH} bei einer Variation der stofflichen Parameter aus Tabelle 22 um $\pm 50\%$ im Vergleich mit dem Wert bei Verwendung der Defaulteinstellungen (als durchgezogene Linie eingezeichnet) dargestellt. Aus dem Diagramm wird deutlich erkennbar, daß der Parameter μ_A (maximale Wachstumsgeschwindigkeit der autotrophen Biomasse) einen sehr großen Einfluß auf die Stoffgruppe S_{NH} (Ammoniumgehalt) hat. Daneben gibt es noch einige Parameter (b_A , K_{NH} , $K_{O,A}$), durch die S_{NH} signifikant beeinflusst werden kann.

In Abbildung 22b werden die zu beobachtenden Veränderungen der Stoffgruppe S_{NO} bei einer Variation der stofflichen Parameter aus Tabelle 22 um $\pm 50\%$ im Vergleich mit dem Wert bei Verwendung der Defaulteinstellungen (als durchgezogene Linie eingezeichnet) dargestellt. Im Gegensatz zum ersten Beispiel ist der Zusammenhang in diesem Fall nicht so eindeutig ausgeprägt. Es läßt sich erkennen, daß einige Parameter keinen Einfluß auf die Stoffgruppe S_{NO} haben. Bei drei Parametern (Y_H , η_g , μ_A) zeigt sich eine recht deutliche Auswirkung auf die Stoffgruppe S_{NO} . Daneben gibt es eine ganze Reihe von Parametern, deren Variation nur zu geringfügigen Änderungen der Stoffgruppe S_{NO} führt.

Variiert wurden:

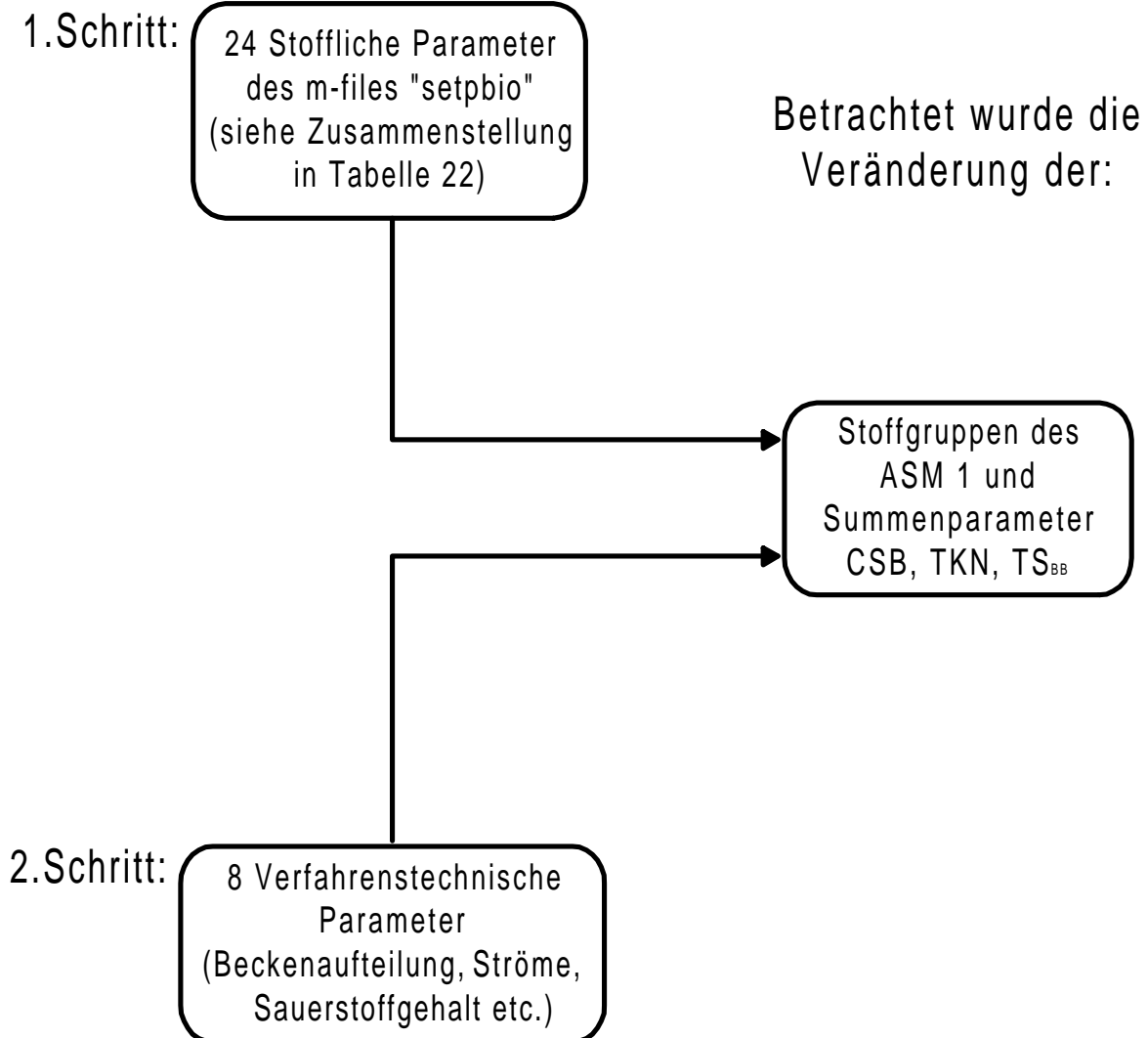


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Durchführung der Sensitivitätsanalyse.

Tabelle 22: Übersicht der im Modellansatz ASM 1 enthaltenen stofflichen Parameter zur Charakterisierung der im System aktiven Biomasse (enthalten in der Datei „setpbio“ des Programmes SIMBA® [10]).

| Parameter (ASM 1) | Abkürzung | Bedeutung |
|-------------------|-----------|---|
| Y_H | YH | Ertragskoeffizient der heterotrophen Biomasse X_{BH} |
| Y_A | YA | Ertragskoeffizient der autotrophen Biomasse X_{BA} |
| i_{XB} | iXB | Stickstoffgehalt der Biomasse |
| i_{XP} | iXP | Stickstoffgehalt der Fraktion X_P |
| f_P | fp | Anteil partikulärer Produkte am Zerfall von Biomasse |
| μ_H | μ_H | Maximale Wachstumsgeschwindigkeit von X_{BH} |
| K_S | KS | Sättigungsbeiwert nach Monod |
| $K_{O,H}$ | KO,H | Sauerstoff-Sättigungsbeiwert nach Monod für X_{BH} |
| K_{NO} | KNO | Sättigungsbeiwert nach Monod |
| b_H | bH | Zerfallskonstante der heterotrophen Biomasse |
| b_A | bA | Zerfallskonstante der autotrophen Biomasse |
| η_g | eta_g | Korrekturfaktor für μ_H unter anoxischen Bedingungen |
| η_h | eta_h | Korrekturfaktor für die Hydrolyse unter anoxischen Bedingungen |
| k_h | kh | Maximale Hydrolyserate |
| K_X | KX | Sättigungsbeiwert nach Monod für die Hydrolyse |
| μ_A | μ_A | Maximale Wachstumsgeschwindigkeit von X_{BA} |
| K_{NH} | KNH | Ammonium-Sättigungsbeiwert nach Monod für X_{BA} |
| $K_{O,A}$ | KO,A | Sauerstoff-Sättigungsbeiwert nach Monod für X_{BA} |
| k_a | ka | Ammonifikationsgeschwindigkeit |
| $K_{ALK,H}$ | KALK,H | Alkalinitäts-Sättigungsbeiwert nach Monod für X_{BH} |
| $K_{ALK,A}$ | KALK,A | Alkalinitäts-Sättigungsbeiwert nach Monod für X_{BA} |
| $K_{O,AN}$ | KO,AN | Sättigungsbeiwert nach Monod für die Hydrolyse unter anoxischen Bedingungen |
| $\eta_{H,AN}$ | eta_H,AN | Korrekturfaktor für die Hydrolyse unter anaeroben Bedingungen |
| K_{NHNO} | KNHNO | NH- und NO-Sättigungsbeiwert nach Monod für X_{BH} |

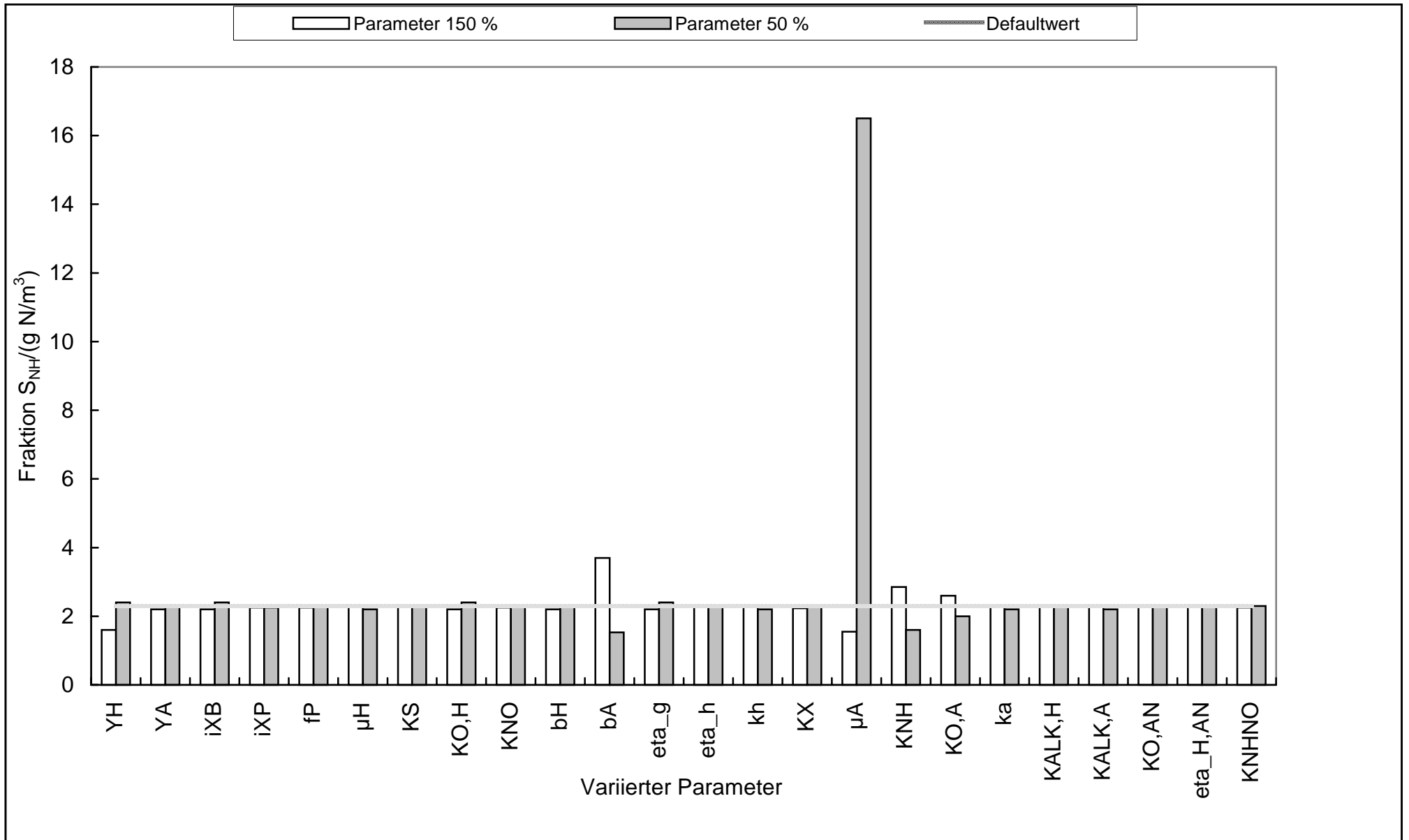


Abbildung 22a: Einfluß einer Änderung der stofflichen Parameter des m-files "setpbio" (siehe Tabelle 22) auf die Stoffgruppe S_{NH} im Ablauf der Kläranlage.

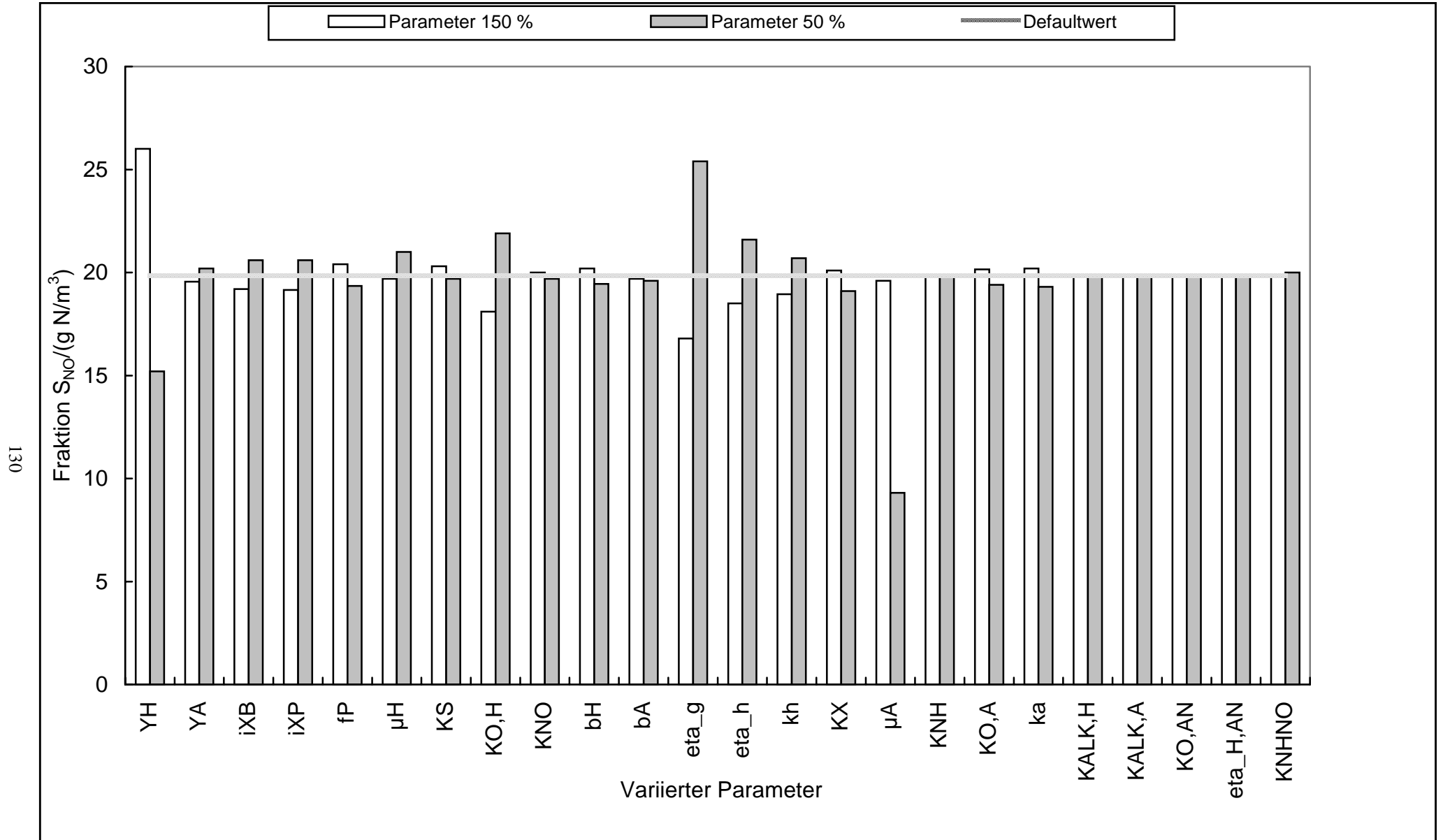


Abbildung 22b: Einfluß einer Änderung der stofflichen Parameter des m-files "setpbio" (siehe Tabelle 22) auf die Stoffgruppe S_{NO} im Ablauf der Kläranlage.

Für alle 13 betrachteten Stoffgruppen bzw. Summenparameter wurden ähnliche Diagramme erstellt und ausgewertet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Dabei wurden die Parameter in vier Kategorien eingeordnet. Bei den als „punktuell wichtig“ bezeichneten Parametern ist in Klammern diejenige Stoffgruppe angegeben, die durch eine Variation dieses Parameters selektiv beeinflusst werden kann.

6.5.3.2 Verfahrenstechnische Parameter

Abbildung 23 zeigt das detaillierte Resultat für die Variation der Aufteilung des Belebungsbeckens. Dabei wurde die Aufteilung des Gesamtvolumens des Belebungsbeckens (4630 m^3) in belüftete und unbelüftete Abschnitte folgendermaßen verändert:

- Aufteilung des Belebungsbeckens in der Kläranlage Emden/Larrelt (siehe Abb. 2):
Unbelüftete Zonen 1, 3 und 5: jeweils 540 m^3
Belüftete Zonen 2 und 4: jeweils 1505 m^3
- Parameter 50 % (siehe Abb. 23):
Unbelüftete Zonen 1, 3 und 5: jeweils 270 m^3
Belüftete Zonen 2 und 4: jeweils 1910 m^3
- Parameter 150 % (siehe Abb. 23):
Unbelüftete Zonen 1, 3 und 5: jeweils 810 m^3
Belüftete Zonen 2 und 4: jeweils 1100 m^3

Die Auswirkungen der Variation dieser Volumenverhältnisse auf die betrachteten 13 Stoffgruppen und Summenparameter werden in Form eines Säulendiagramms visualisiert. Vier Stoffgruppen bzw. Summenparameter (S_I und X_I , X_{BH} , TS_{BB}) werden nicht beeinflusst, während bei den übrigen ein unterschiedlich starker Einfluß erkennbar wird (insbesondere die Stoffgruppen S_{NH} und S_{NO} werden beeinflusst).

Durch die Variation weiterer verfahrenstechnischer Parameter (siehe linke Spalte von Tabelle 24) wurden für alle 13 betrachteten Stoffgruppen bzw. Summenparameter ähnliche Diagramme erstellt und ausgewertet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefaßt. In diesem Fall erfolgte die Einteilung der Parameter in fünf Kategorien. Bei der Betrachtung der erhaltenen Tabelle wird auf den ersten

Tabelle 23: Bewertung der stofflichen Parameter des ASM 1 basierend auf den Ergebnissen der Sensitivitätsanalyse (Bewertet wird die Auswirkung einer 50 %igen Verringerung und Erhöhung des jeweiligen Parameters auf die 13 betrachteten Stoffgruppen und Summenparameter.

(Simulationszeitraum: jeweils 90 Tage).

| Parameter des ASM 1 (setpbio) (siehe Tab. 22) | sehr wichtig (beeinflusst mehr als 5 Stoffgruppen) | wichtig (beeinflusst mehrere Stoffgruppen) | Einfluß beschränkt sich auf eine Stoffgruppe | unbedeutend (für alle 13 Stoffgruppen) |
|---|--|--|--|--|
| Y_H | ● | | | |
| Y_A | | | ● (X_{BA}) | |
| i_{XB} | | ● | | |
| i_{XP} | | | | * |
| f_P | | | | * |
| μ_H | | | ● (S_S) | |
| K_S | | | ● (S_S) | |
| $K_{O,H}$ | | | ● (S_{NO}) | |
| K_{NO} | | | | * |
| b_H | ● | | | |
| b_A | | ● | | |
| η_g | | ● | | |
| η_h | | ● | | |
| k_h | | ● | | |
| K_X | | ● | | |
| μ_A | ● | | | |
| K_{NH} | | | ● (S_{NH}) | |
| $K_{O,A}$ | | ● | | |
| k_a | | | ● (S_{ND}) | |
| $K_{ALK,H}$ | | | | * |
| $K_{ALK,A}$ | | | | * |
| $K_{O,AN}$ | | | | * |
| $\eta_{H,AN}$ | | | | * |
| K_{NHNO} | | | | * |

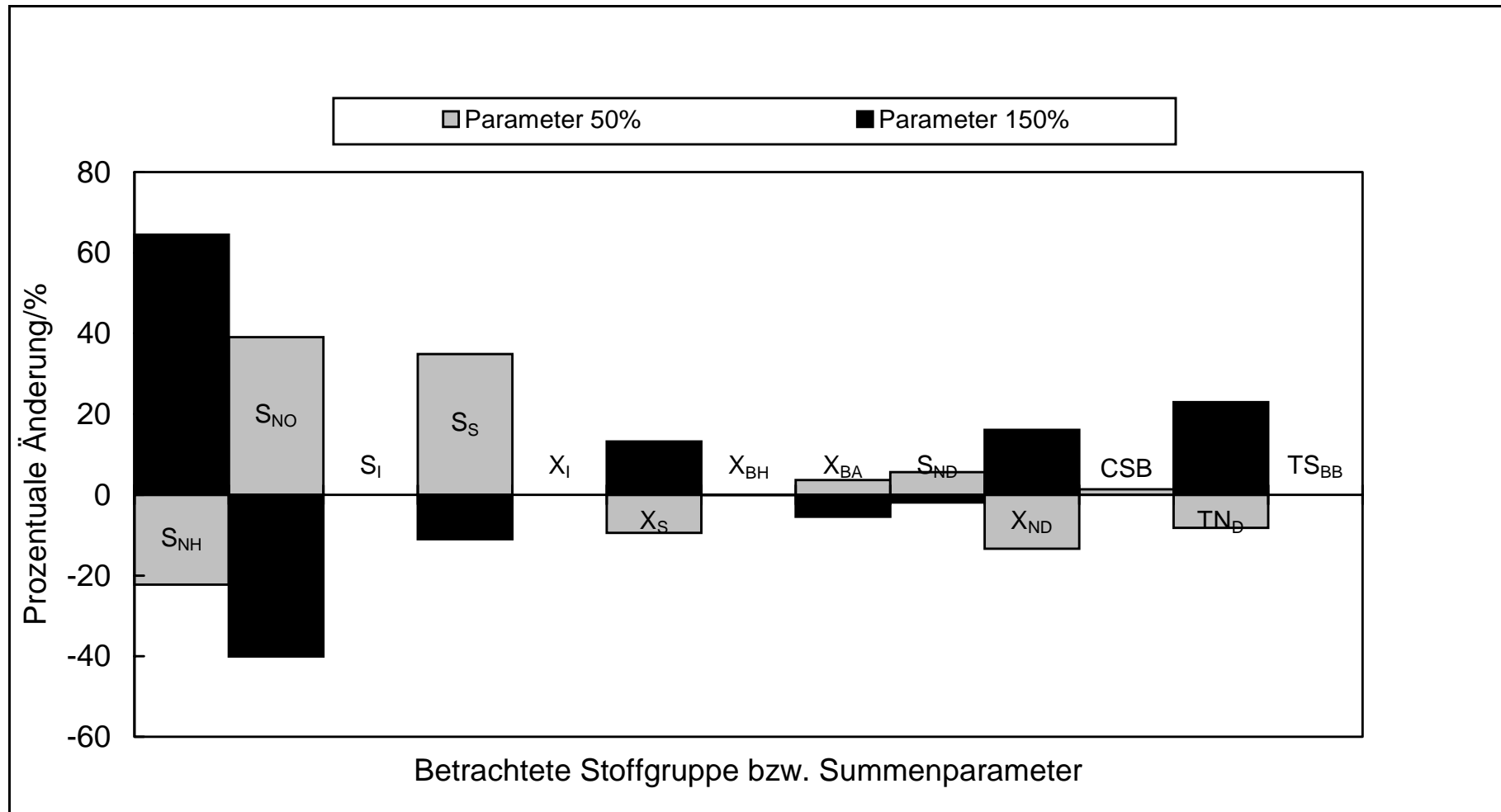


Abbildung 23: Einfluß der Variation der Einteilung des Belebungsbeckens (siehe Abschnitt 6.5.3.2) auf die betrachteten Stoffgruppen bzw. Summenparameter.

Tabelle 24: Bewertung der verfahrenstechnischen Parameter basierend auf den Ergebnissen der Sensitivitätsanalyse.
 Bewertet wird die Auswirkung einer Verringerung und Erhöhung des jeweiligen Parameters auf die 13 betrachteten Stoffgruppen und Summenparameter (siehe Abschnitt 6.5.2). (Simulationszeitraum: jeweils 90 Tage)

| Variierter Parameter | Betrachtete Stoffgruppe bzw. Summenparameter | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|--|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|-----|------------------|
| | S _{NH} | S _{NO} | S _I | S _S | X _I | X _S | X _{BH} | X _{BA} | S _{ND} | X _{ND} | CSB | TN | TS _{BB} |
| Überschußschlammabzug | ●●● | ● | 0 | ●● | ●●●● | ●● | ●● | ●●● | ● | ●● | ●●● | ● | ●●●● |
| Rücklaufschlammmenge | ●●● | ●● | 0 | ●● | ● | ●●●● | ●●● | ●●● | ● | ●●●● | ●● | ●●● | ●●● |
| Rezirkulationsmenge | ●●●● | ●●● | 0 | ●●● | 0 | ●●● | ● | ● | ●●● | ●●● | ● | ●●● | 0 |
| Einteilung des Belebungsbeckens | ●●●● | ●●●● | 0 | ●●●● | 0 | ●●● | 0 | ● | ● | ●●● | ● | ●●● | 0 |
| Sauerstoffgehalt in Zonen 2 und 4 | ●●●● | ●●●● | 0 | ●● | 0 | ●●● | 0 | ●● | ●● | ●●● | 0 | ●●● | 0 |
| Aufteilung Denitrifikationszonen | ●●●● | ● | 0 | ●●● | ●●●● | ●●● | ●●● | ●●● | ● | ●●● | ●●● | ● | ●●●● |
| Abtriebsfaktor für die Nachklärung | ●●● | ● | 0 | ● | ●●● | ●●●● | ●●●● | ●●● | ● | ●●●● | ●●● | ●●● | ●●● |
| Wirkungsgrad für die Vorklärung | ● | ● | 0 | ●●● | ●●●● | ●●● | ●●● | ● | ● | ●●● | ●●● | ●●● | ●●● |

(Bewertung:

●●●● – großer Einfluß ●●● – deutlicher Einfluß ●● – signifikante Änderung ● – geringer Einfluß 0 – kein Einfluß)

Blick ersichtlich, daß die inerte gelöste CSB-Fraktion S_I durch eine Variation der verfahrenstechnischen Parameter nicht beeinflußt werden kann (ergibt sich aus der Definition dieser Stoffgruppe im ASM 1).

6.5.4 Schlußfolgerungen

Das wesentliche Resultat der durchgeführten Sensitivitätsanalyse bezogen auf die Nachbildung der Kläranlage Emden/Larrelt im Simulationsprogramm SIMBA[®] ist in Abbildung 24 dargestellt. Bei Verwendung der Defaultwerte zeigten die mit der Simulation berechneten Ablaufwerte für die meisten Stoffgruppen eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Ablaufwerten. Die simulierten Werte für die Stoffgruppe S_{NO} (Nitrat/Nitrit) lagen bei Vorgabe der Defaultwerte jedoch um bis zu einem Faktor 3 über den realen Nitratgehalten im Ablauf der Kläranlage. Aus der Sensitivitätsanalyse ergab sich, daß nur über den Parameter $K_{O,H}$ die Stoffgruppe S_{NO} selektiv beeinflußt werden kann. Durch eine Erhöhung des Parameters $K_{O,H}$ von 0,2 auf 1,6 verschieben sich die simulierten Nitratwerte im Ablauf in den Bereich der experimentell gemessenen Tagesganglinien. Diese Aussage steht jedoch im Widerspruch zu den in der Literatur [3, 12, 30, 76] als sinnvoll zu erachtenden Werten für den Parameter $K_{O,H}$. In diesem Zusammenhang ist allerdings zu erwähnen, daß im überarbeiteten Standardparametersatz [76] für den Parameter $K_{O,H}$ bereits eine Schwankungsbreite von 0,2 bis 0,5 angegeben wird. Härtel [15] nennt sogar einen Bereich von 0,002 bis 1,0.

Inwieweit durch die gleichzeitige Veränderung mehrerer Parameter (mehrdimensionale Sensitivitätsanalyse) eine bessere Übereinstimmung zwischen Simulationswerten und gemessenen Werten erzielt werden könnte, läßt sich an dieser Stelle nicht beantworten. Die Durchführung einer mehrdimensionalen Sensitivitätsanalyse erscheint allerdings auch nicht praktikabel, da bei insgesamt 24 stofflichen Parametern (siehe Tabelle 22) die Kombinationsmöglichkeiten für die gleichzeitige Variation mehrerer Einflußgrößen unüberschaubare Dimensionen annehmen.

Dieses Beispiel zeigt, daß bei der Parameteranpassung großer Wert auf die Beachtung der als naturwissenschaftlich plausibel erscheinenden Grenzbereiche der einzelnen Parameter gelegt werden muß. Die beobachtete Abweichung der simulierten Ablaufwerte für Nitrat von den realen Ablaufwerten der Kläranlage läßt wohl eher darauf schließen, daß mit dem verwendeten Simulationsmodell bestimmte Gegeben-

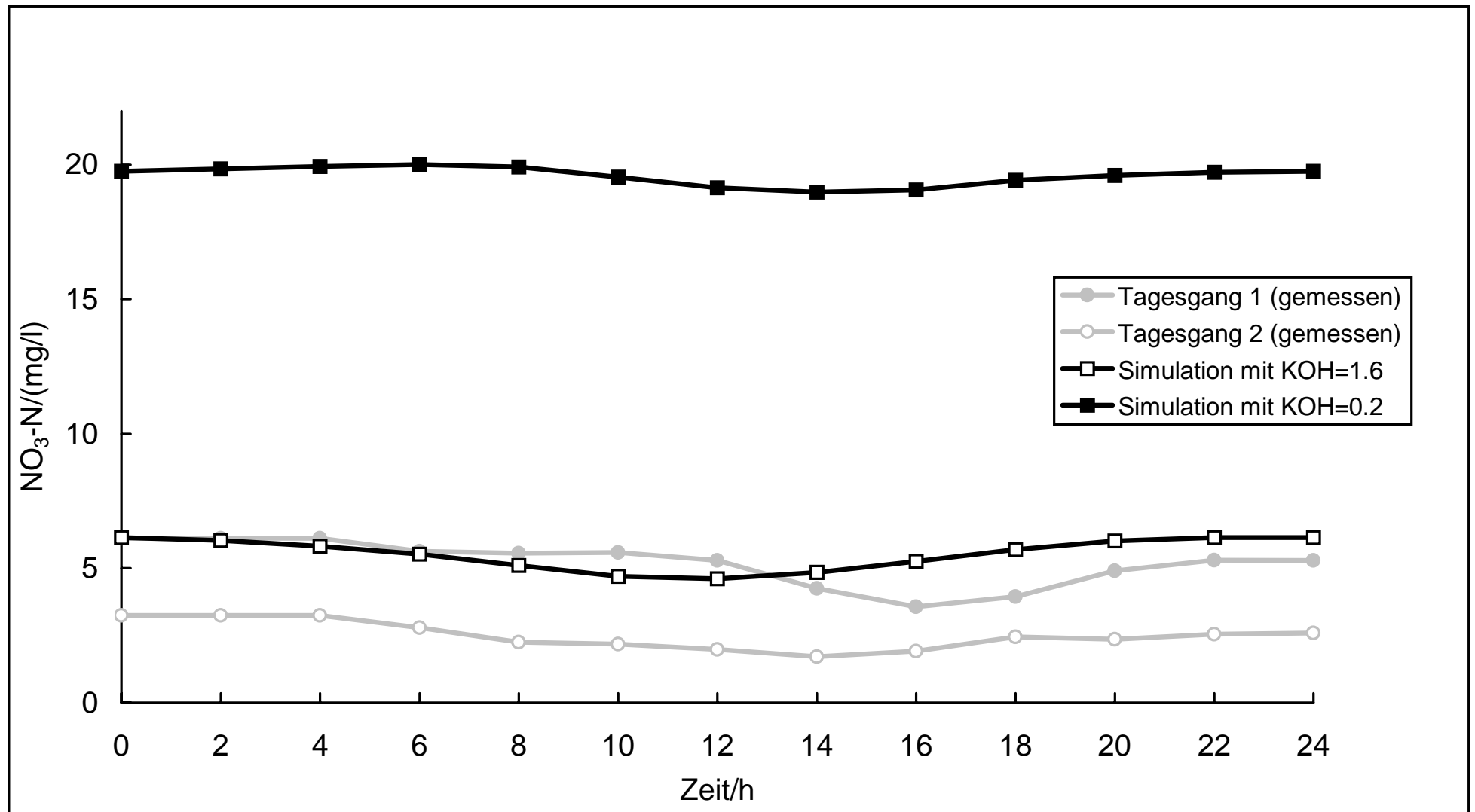


Abbildung 24: Vergleich der simulierten Ablaufwerte für Nitrat mit gemessenen Tagesgängen der Kläranlage Emden einmal mit dem Defaultwert 0.2 für den Parameter K_{OH} und einmal mit dem Wert 1.6 (siehe Abschnitt 6.5.4) berechnet.

heiten der Kläranlage Emden/Larrelt nur unzureichend abgebildet werden konnten, wodurch die beschriebenen Diskrepanzen verursacht wurden. Folgende Aspekte sind als denkbare Ursachen in Betracht zu ziehen:

- Die komplizierten strömungsmechanischen Verhältnisse im Belebungsbecken der Kläranlage Emden/Larrelt wurden experimentell nicht näher untersucht und konnten daher im Simulationsmodell nicht differenziert nachgebildet werden. Andere Untersuchungen zeigten jedoch, daß die realistische Nachbildung der Strömungsverhältnisse von großer Bedeutung für die Güte der Simulation ist [31, 77].
- Zudem handelt es sich bei der Belegung der Kläranlage Emden/Larrelt um eine relativ spezielle Konstruktionsform, bei der nach Angaben des Konstrukteurs [78] das Auftreten der oben beschriebenen Abweichungen zwischen den simulierten und den gemessenen Nitrat-Ablaufwerten durchaus plausibel erscheint.
- Das ASM 1 bzw. die darauf basierenden Simulationsprogramme ergaben bereits in verschiedenen Fällen [30, 79] gerade im Bereich der Nachbildung der Stickstoffelimination (insb. für Nitrat) unrealistische Resultate. Daher stellt sich die Frage, ob möglicherweise mit einem anderen Modellansatz eine realistischere Nachbildung dieser Prozesse erreicht werden könnte.

6.6 Batch-Versuch zur Kinetik der Nitrifikation

6.6.1 Durchführung

Für die Untersuchung der Kinetik der Nitrifikation wurde in einem 5000 ml-PE-Becherglas ein Ansatz aus ca. 5 l ammoniumhaltigem Abwasser (Zulauf der Belebung der Kläranlage Emden/Larrelt nach erfolgter Vorklärung) und ca. 150 g abfiltriertem Belebtschlamm aus einer belüfteten Zone des Belebungsbeckens der Kläranlage (über Papierfilter abfiltriert) hergestellt.

Durch dieses Mischungsverhältnis wurde in dem Ansatz ein Trockensubstanzgehalt von etwa 3,5 bis 4,0 g TS pro Liter erreicht, was den Verhältnissen im Belebungsbecken der realen Kläranlage Emden/Larrelt entspricht. Die gesamte Versuchsdauer betrug 24 Stunden. Der Ansatz wurde über drei Frittensteine gut belüftet, wodurch gleichzeitig auch eine gute Durchmischung gegeben war. Zusätzlich erfolgte eine Durchmischung durch den Einsatz eines Magnetrührers.

Zu verschiedenen Zeitpunkten (unmittelbar vor Zugabe des Belebtschlammes, zum Zeitpunkt $t = 0$ min (sofort nach Zugabe des Belebtschlammes), im Bereich zwischen 1 Stunde und 10 Stunden jeweils alle 60 Minuten, nach 22 Stunden und nach 24 Stunden) wurden Proben (je ca. 50 ml) entnommen und sofort über ein gewaschenes (mit ca. 20 ml der Probe, Filtrat wird verworfen) Papierfilter abfiltriert.

Die Proben wurden tiefgekühlt aufbewahrt und vor der Durchführung der photometrischen Bestimmungen membranfiltriert (Porenweite: $0,45 \mu\text{m}$).

Zur Untersuchung der Kinetik wurden für alle Proben die Parameter Ammonium, Nitrat und Nitrit gemäß der entsprechenden DIN-Vorschriften [38, 39, 40] bestimmt.

Nach der oben beschriebenen Vorgehensweise wurden drei voneinander unabhängige Ansätze (mit Probenmaterial aus der Kläranlage Emden/Larrelt in einem zeitlichen Abstand von jeweils einer Woche) untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 25 dargestellt.

Es zeigt sich, daß die Konzentrationsverläufe der untersuchten Stickstoffparameter Ammonium, Nitrit und Nitrat in den drei durchgeführten Experimenten eine große Übereinstimmung aufweisen. Ausgangsmaterialien (Abwasser aus dem Zulauf der Belebung, Belebtschlamm), die zu unterschiedlichen Zeitpunkten aus der Kläranlage entnommen wurden, zeigten die gleichen Ergebnisse, d. h. es ist eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse feststellbar.

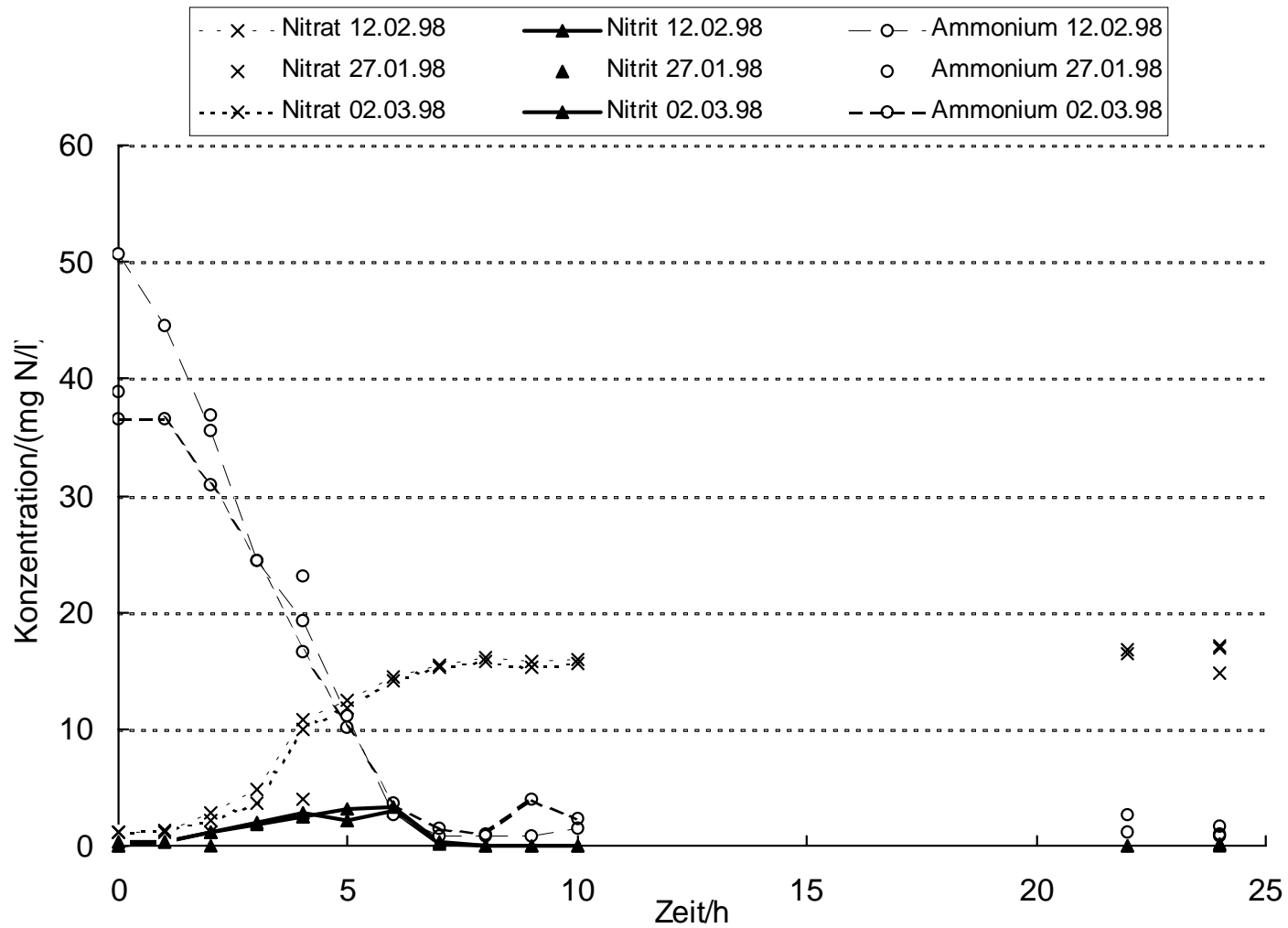


Abbildung 25: Konzentrationsverläufe der untersuchten Stickstoffparameter Ammonium, Nitrit und Nitrat in den durchgeführten Experimenten zur Kinetik der Nitrifikation.

Allerdings zeigte sich in allen Fällen eine deutliche Diskrepanz zwischen dem Anfangswert der Ammoniumkonzentration und dem Endwert der Nitratkonzentration: fast 60 % des zu Beginn des Versuches in Form von Ammonium vorliegenden Stickstoffs wurde nicht in Nitrat umgewandelt. Dies kann z. T. mit der Inkorporation von Stickstoff in die Biomasse erklärt werden. Bei den vorliegenden pH-Werten wird Ammonium in Ammoniak umgewandelt. Als weiterer möglicher Faktor ist die Ausgasung von Ammoniak in die Umgebung in Betracht zu ziehen. Es erfolgte ein erheblicher Lufteintrag, wodurch das Ammoniak ausgetrieben wurde.

6.6.2 Modellmäßige Beschreibung der Nitrifikation

6.6.2.1 MATLAB[®]-Programm

Der in Abschnitt 4.4.2.2 postulierte Reaktionsmechanismus für die Nitrifikation führt zu folgendem System von Differentialgleichungen zur Beschreibung der Konzentrationsänderungen der beteiligten Stoffe:

$$\frac{d[\text{NH}_4^{\oplus}]}{dt} = -k_{N1K} * [\text{NH}_4^{\oplus}] * [\text{X}_{\text{ANSO}}] + k_{RN1K} * [\text{X}_{\text{ANSNH}_4\text{O}}] - \text{agf} * [\text{NH}_4^{\oplus}] \quad (70)$$

$$\frac{d[\text{X}_{\text{ANSO}}]}{dt} = -k_{N1K} * [\text{X}_{\text{ANSO}}] * [\text{NH}_4^{\oplus}] + k_{RN1K} * [\text{X}_{\text{ANSNH}_4\text{O}}] + F_1 * k_{\text{NO}_2} * [\text{X}_{\text{ANSNH}_4\text{O}}] \quad (71)$$

$$\frac{d[\text{X}_{\text{ANSNH}_4\text{O}}]}{dt} = k_{N1K} * [\text{X}_{\text{ANSO}}] * [\text{NH}_4^{\oplus}] - k_{RN1K} * [\text{X}_{\text{ANSNH}_4\text{O}}] - F_1 * k_{\text{NO}_2} * [\text{X}_{\text{ANSNH}_4\text{O}}] \quad (72)$$

$$\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = k_{\text{NO}_2} * [\text{X}_{\text{ANSNH}_4\text{O}}] - k_{N2K} * [\text{X}_{\text{ANBO}}] * [\text{NO}_2^-] + k_{RN2K} * [\text{X}_{\text{ANBNO}_2\text{O}}] \quad (73)$$

$$\frac{d[\text{X}_{\text{ANBO}}]}{dt} = -k_{N2K} * [\text{X}_{\text{ANBO}}] * [\text{NO}_2^-] + k_{RN2K} * [\text{X}_{\text{ANBNO}_2\text{O}}] + F_2 * k_{\text{NO}_3} * [\text{X}_{\text{ANBNO}_2\text{O}}] \quad (74)$$

$$\frac{d[\text{X}_{\text{ANBNO}_2\text{O}}]}{dt} = k_{N2K} * [\text{X}_{\text{ANBO}}] * [\text{NO}_2^-] - k_{RN2K} * [\text{X}_{\text{ANBNO}_2\text{O}}] - F_2 * k_{\text{NO}_3} * [\text{X}_{\text{ANBNO}_2\text{O}}] \quad (75)$$

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = F_3 * k_{\text{NO}_3} * [\text{X}_{\text{ANB}}\text{NO}_2\text{O}] \quad (76)$$

mit:

agf Ausgasungsfaktor (Berücksichtigung des Ammoniumanteils, der nicht in Nitrat umgewandelt wird. Dabei wird angenommen, daß dieser gesamte Anteil in Form von Ammoniak aus dem System ausgast).

Dieses Differentialgleichungssystem wurde zunächst mit dem Softwarepaket MATLAB[®] berechnet. Zu diesem Zweck wurden die Gleichungen in die MATLAB[®]-Notation überführt und ein entsprechendes Programm zur Parametereingabe und Visualisierung der Ergebnisse erstellt. Die Vorgaben für die im Modellansatz enthaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden folgendermaßen aus den experimentell erhaltenen Konzentrationsverläufen der Parameter Ammonium, Nitrit und Nitrat erhalten:

k_{N1K} → ergibt sich aus der Steigung der Ammoniumkurve (Abnahme)

k_{NO_2} → ergibt sich aus der Steigung der Nitritkurve (Zunahme, linker Teil)

k_{N2K} → ergibt sich aus der Steigung der Nitritkurve (Abnahme, rechter Teil)

k_{NO_3} → ergibt sich aus der Steigung der Nitratkurve (Zunahme)

Die für die Simulationsrechnungen zugrundegelegten Werte der im Modellansatz enthaltenen Parameter und Anfangskonzentrationen sind in Tabelle 25 zusammengestellt. Die Werte für die Parameter k_{RN1K} und k_{RN2K} wurden durch Variation und Anpassung an die experimentellen Kurven mit Hilfe des Simplex-Verfahrens erhalten. Unter Verwendung der in Tab. 25 aufgeführten Werte wurden mit dem erstellten MATLAB[®]-Programm die in Abbildung 26 aufgetragenen Konzentrationsverläufe für die Größen Ammonium, Nitrit und Nitrat berechnet. Dabei dienten die Ergebnisse des Experimentes vom 02.03.1998 als Ausgangsdaten. Für Nitrit und Nitrat zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Kurvenverläufen (Abb. 26). Die mit der Simulation berechnete Kurve für Ammonium weicht dagegen erkennbar vom experimentell erhaltenen Verlauf ab und zeigt eine deutlich schnellere Abnahme der Ammoniumkonzentration. Diese Diskrepanz ließ sich auch durch eine Variation der Parameter nicht weiter beheben und liegt vermutlich im gewählten Modellansatz begründet. Während in der Praxis die Prozesse der Nitrifikation durch

Tabelle 25: Zusammenstellung der für die Simulationsrechnungen verwendeten Parameter und Anfangskonzentrationen.

| Symbol | Bedeutung | Zahlenwert | Einheit |
|--------|---|------------|--|
| nh4n | Anfangskonzentration NH_4^+ | 36,55 | (mg l^{-1}) |
| no2n | Anfangskonzentration NO_2^- | 0,3 | (mg l^{-1}) |
| no3n | Anfangskonzentration NO_3^- | 1,24 | (mg l^{-1}) |
| xanson | Anfangskonzentration $[\text{X}_{\text{ANS}}\text{O}]$ | 3,0 | (mg l^{-1}) |
| xanbon | Anfangskonzentration $[\text{X}_{\text{ANB}}\text{O}]$ | 0,2 | (mg l^{-1}) |
| xakn | Anfangskonzentration $[\text{X}_{\text{A}}\text{NH}_4\text{O}]$ | 0,2 | (mg l^{-1}) |
| xn2n | Anfangskonzentration $[\text{X}_{\text{A}}\text{NO}_2\text{O}]$ | 0,2 | (mg l^{-1}) |
| kn1k | Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung | 6,706 | ($\text{l mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) |
| krn1k | Geschwindigkeitskonstante des Komplexzerfalls | 0,00002914 | (min^{-1}) |
| kno2 | Geschwindigkeitskonstante der Nitritbildung | 0,706 | (min^{-1}) |
| kn2k | Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung | 3,08 | ($\text{l mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) |
| krn2k | Geschwindigkeitskonstante des Komplexzerfalls | 0,3696 | (min^{-1}) |
| kno3 | Geschwindigkeitskonstante der Nitratbildung | 8,9155 | (min^{-1}) |
| F_1 | Stöchiometrischer Koeffizient | 0,98 | (-) |
| F_2 | Stöchiometrischer Koeffizient | 0,98 | (-) |
| F_3 | Stöchiometrischer Koeffizient | 2,14 | (-) |
| agf | Ausgasungsfaktor | 0,5 | (min^{-1}) |

(Anmerkung: Die gewählten Anfangskonzentrationen der Parameter Ammonium, Nitrit und Nitrat entsprechen den im Experiment vom 02.03.1998 ermittelten Gehalten zum Zeitpunkt $t = 0$.)

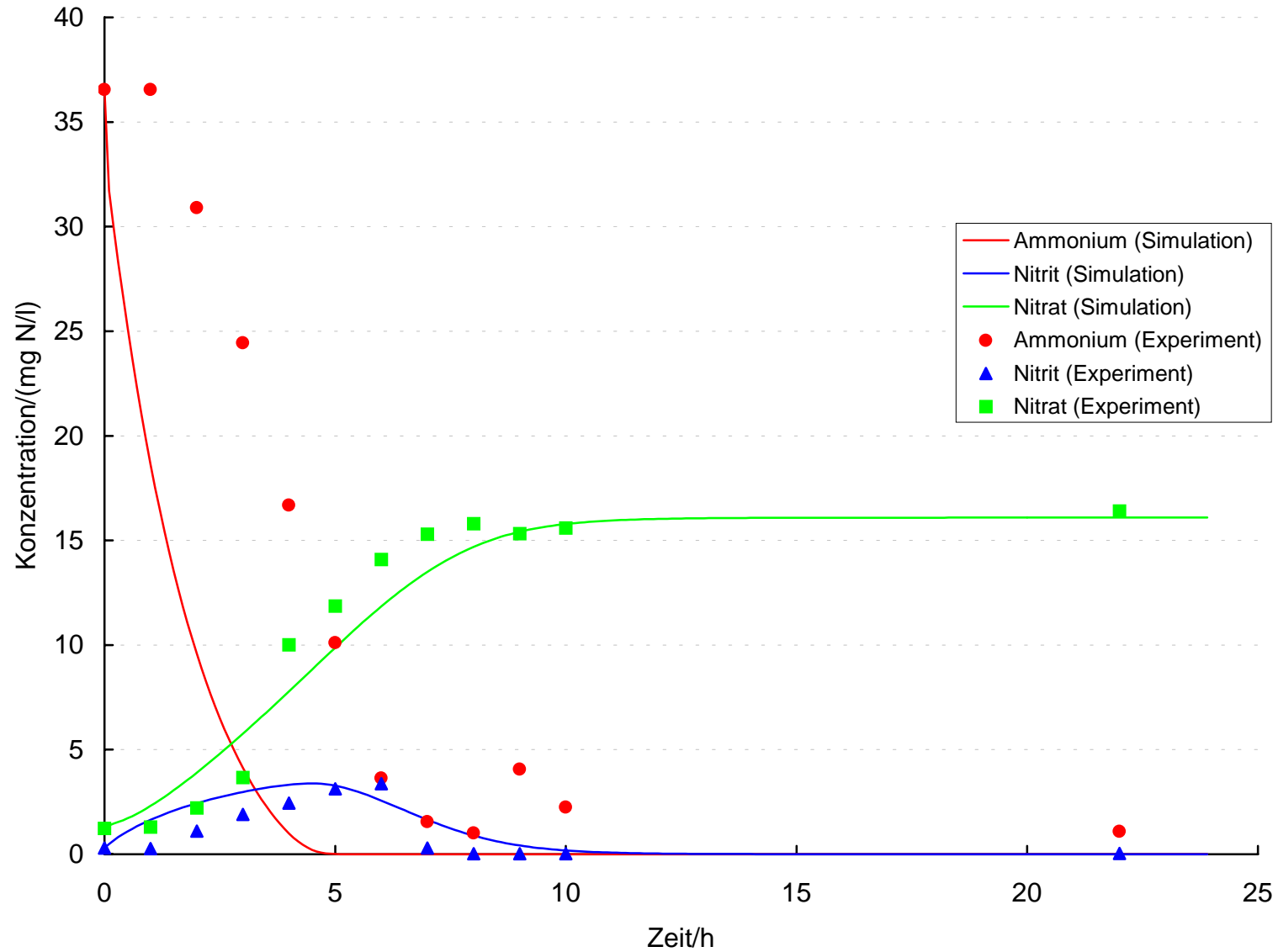


Abbildung 26: Ergebnisse der Simulationsrechnung mit dem auf der Basis eines neuen kinetischen Modells erstellten MATLAB-Programm. Die Parameter Ammonium, Nitrit und Nitrat im Vergleich mit den Ergebnissen des Experimentes vom 02.03.1998.

eine Reihe von Hemmstoffen beeinflusst werden können, wurden solche Effekte im Modell nicht berücksichtigt. In diesem Zusammenhang ist zu bedenken, daß für Nitrosomonas wesentlich mehr Hemmstoffe nachgewiesen worden sind als für Nitrobacter. Dabei erfolgt die Hemmung zum Teil auch durch eigene Stoffwechselprodukte. Nitrosomonas wird z. B. durch Ammoniak gehemmt. Außerdem ist Nitrobacter im Vergleich zu Nitrosomonas unempfindlicher gegen Hemmstoffe [80].

6.6.2.2 Einbindung des kinetischen Modellansatzes für die Nitrifikation in das Simulationsprogramm SIMBA[®]

Das in Abschnitt 6.6.2.1 aufgeführte Differentialgleichungssystem wurde zunächst in die Matrix-Notation der IAWQ [10, 81] übertragen. Die dabei erhaltene Matrix ist in Tabelle 26 dargestellt. Anschließend wurde der Modellansatz unter Verwendung des FOX-Formates [10, 81] als benutzerdefiniertes Modell in die offene Modellbibliothek der Simulationssoftware SIMBA[®] implementiert. Der Versuchsaufbau wurde in SIMBA[®] durch das in Abbildung 27 gezeigte Verfahrensfließbild dargestellt. Als Reaktor wurde der Block „Reaktor_oh“ (Rührkesselreaktor ohne Hydraulik) [10] verwendet. Das Volumen wurde entsprechend der experimentellen Durchführung mit 5000 ml angegeben. Für den Tagesgang wurde ein Belastungsstoß mit den drei im Experiment ermittelten Anfangskonzentrationen der Parameter Ammonium, Nitrit und Nitrat vorgegeben (bei $t = 0$ wurden die experimentell bestimmten Anfangskonzentrationen eingesetzt, für alle anderen Zeitpunkte wurden die Eingangskonzentrationen auf 0 gesetzt). Für die Simulationsrechnungen wurden ebenfalls die in Tabelle 25 zusammengestellten Werte der im Modellansatz enthaltenen Parameter und Anfangskonzentrationen zugrundegelegt. In Abbildung 28 sind die mit dem in SIMBA[®] implementierten kinetischen Modellansatz für die Nitrifikation berechneten Konzentrationsverläufe für die Größen Ammonium, Nitrit und Nitrat aufgetragen. Die Ergebnisse stimmen mit den durch das MATLAB[®]-Programm berechneten Kurven (Abb. 26) überein.

Tabelle 26: Darstellung des kinetischen Ansatzes für die Nitrifikation in der Matrix-Notation der IAWQ.

| NH_4^+ | $[\text{X}_{\text{ANS}}\text{O}]$ | $[\text{X}_{\text{ANS}}\text{NH}_4\text{O}]$ | NO_2^- | $[\text{X}_{\text{ANB}}\text{O}]$ | $[\text{X}_{\text{ANB}}\text{NO}_2\text{O}]$ | NO_3^- | Ausdruck für Prozeßgeschwindigkeit p_j | Prozeß |
|-----------------|-----------------------------------|--|-----------------|-----------------------------------|--|-----------------|--|-----------------------------|
| -1 | -1 | +1 | | | | | $k_{\text{N1K}} * [\text{X}_{\text{ANS}}\text{O}] * \text{NH}_4^+$ | Komplexbildung |
| +1 | +1 | -1 | | | | | $k_{\text{RN1K}} * [\text{X}_{\text{ANS}}\text{NH}_4\text{O}]$ | Komplexzerfall |
| | F_1 | $-F_1$ | +1 | | | | $k_{\text{NO2}} * [\text{X}_{\text{ANS}}\text{NH}_4\text{O}]$ | Zwischenprodukt Nitrit |
| | | | -1 | -1 | +1 | | $k_{\text{N2K}} * [\text{X}_{\text{ANB}}\text{O}] * \text{NO}_2^-$ | Komplexbildung |
| | | | +1 | +1 | -1 | | $k_{\text{RN2K}} * [\text{X}_{\text{ANB}}\text{NO}_2\text{O}]$ | Komplexzerfall |
| | | | | F_2 | $-F_2$ | F_3 | $k_{\text{NO3}} * [\text{X}_{\text{ANB}}\text{NO}_2\text{O}]$ | Endprodukt Nitrat |
| -1 | | | | | | | $\text{agf} * \text{NH}_4^+$ | Ausgasung von NH_3 |

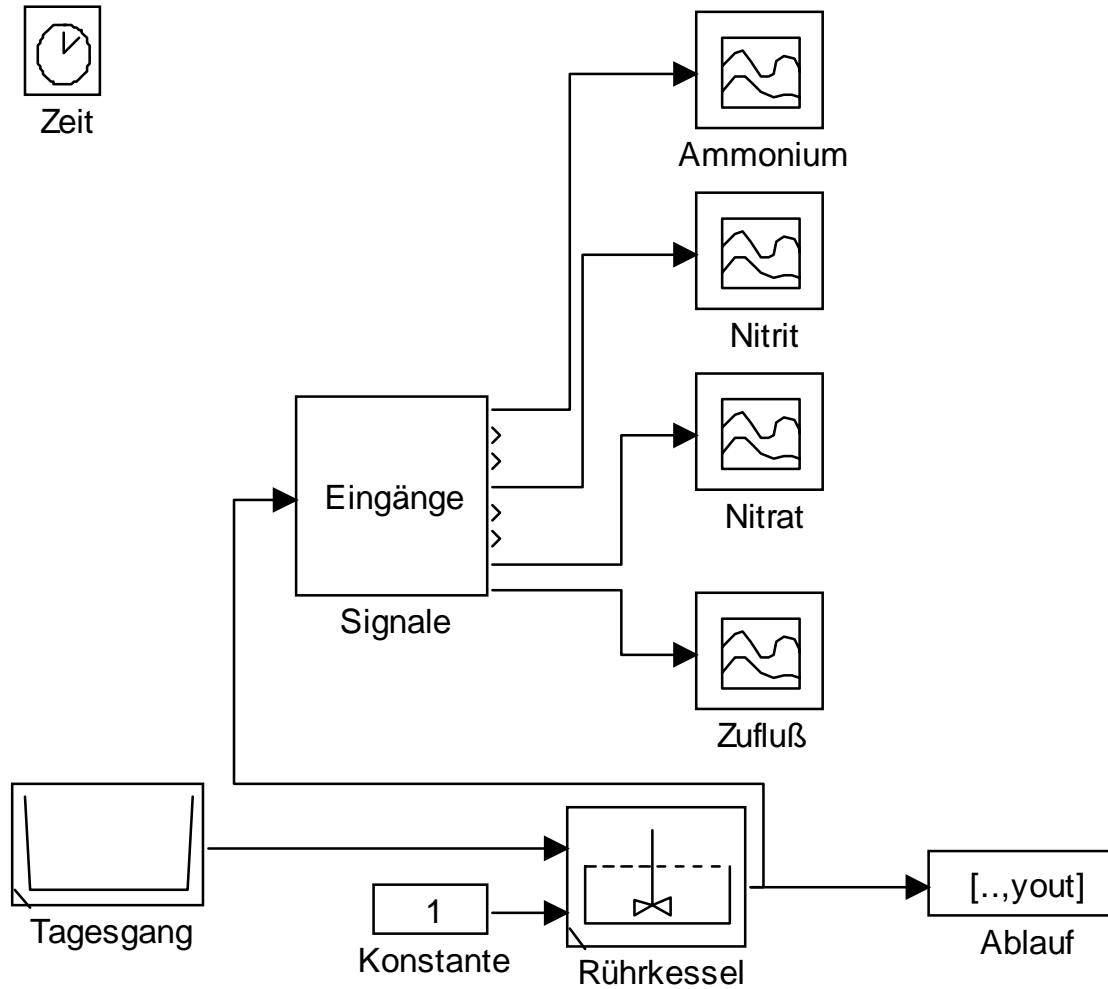


Abbildung 27: Verfahrensfliessbild für die Nachbildung des Experimentes zur Kinetik der Nitrifikation im Simulationsprogramm SIMBA®.

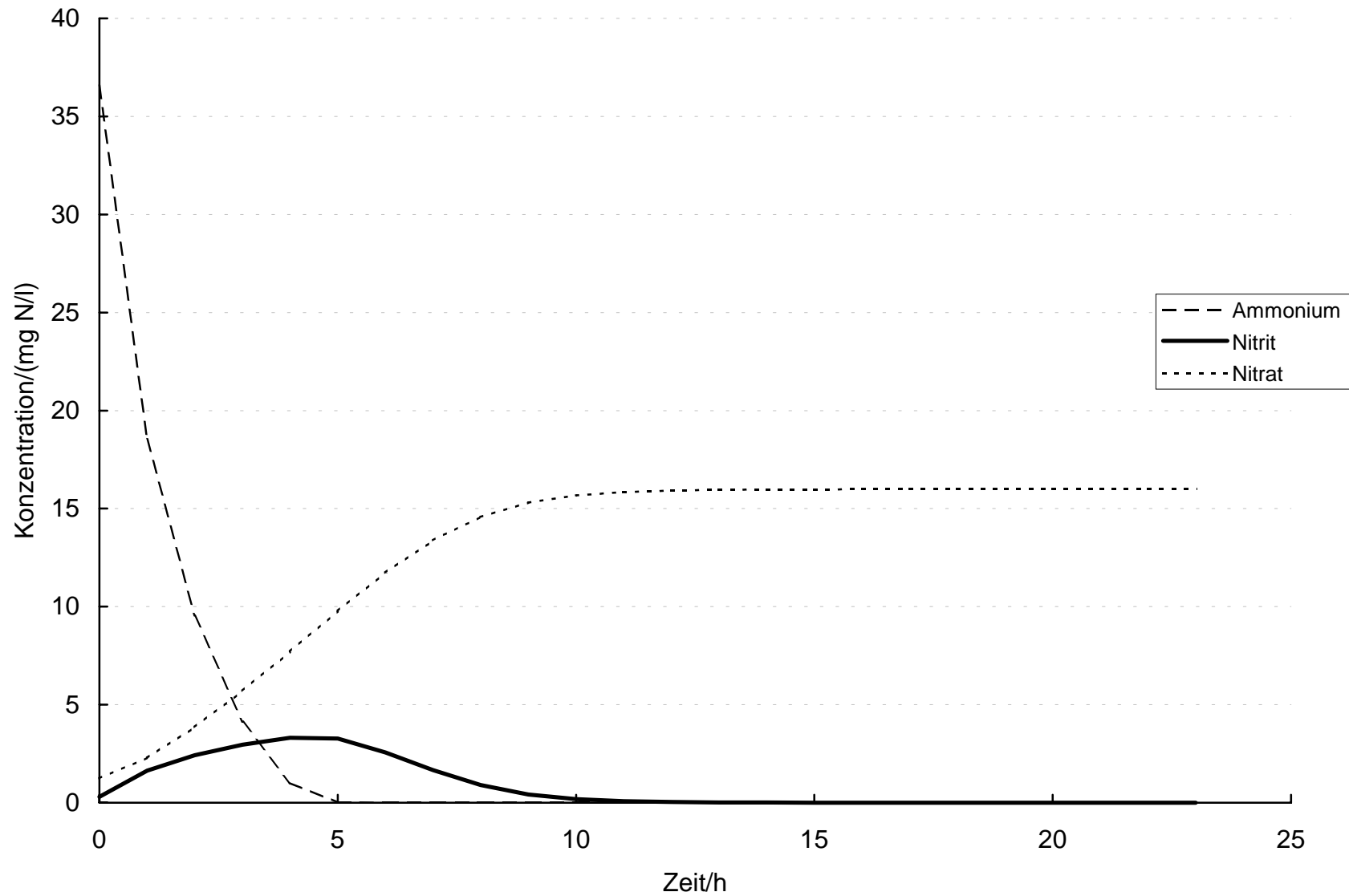


Abbildung 28: Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit dem in das Programm SIMBA[®] eingebundenen Modellansatz für die Parameter Ammonium, Nitrit und Nitrat.
Als Ausgangsdaten dienen die Ergebnisse des Experimentes vom 02.03.1998 (siehe Abb.25).

6.6.3 Schlußfolgerungen

Als Ursache für den in allen drei Versuchen aufgetretenen Fehlbetrag von bis zu 50 % bezüglich des Stickstoffs wurden in Abschnitt 6.6.1 bereits die Inkorporation von Stickstoff in die Biomasse sowie die Verschiebung des Gleichgewichts Ammonium/Ammoniak in Richtung des Ammoniaks (Ausgasung) genannt. Dieser Prozeß wird im ASM 1 nicht berücksichtigt und könnte die Ursache der zu hohen Nitratgehalte bei der Nachbildung der Kläranlage Emden/Larrelt in der Simulation sein (siehe Abschnitt 6.5). Dort war stets die von der Simulation errechnete Menge an Stickstoff zu groß. Auch in der realen Kläranlage dürfte der Prozeß der Ausgasung von Ammoniak eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen (insb. in den belüfteten Zonen, wo ein starker Lufteintrag erfolgt). Der pH-Wert in der Belebung der Kläranlage Emden/Larrelt liegt in einem Bereich zwischen 7,0 und 8,0 (maximaler Wert: 8,5).

Die im Experiment beobachteten Ergebnisse (Fehlbetrag in der Stickstoffbilanz von bis zu 50 %) lassen sich möglicherweise auch durch die Annahme eines anderen Reaktionsmechanismus für die Nitrifikation erklären.

Wenn tatsächlich der postulierte Weg $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ beschritten würde, müßte der im Ammonium gebundene Stickstoffanteil, abgesehen von dem in die Biomasse eingebauten Anteil (hier findet aber keine Zunahme der Biomasse statt!) und dem in Form von NH_3 ausgegasteten Anteil, vollständig in Nitrat-Stickstoff überführt worden sein. Da dies aber vermutlich nicht der Fall ist, könnten evtl. andere Reaktionsprodukte entstehen, die analytisch nicht erfaßt wurden.

Die getrennte Erfassung von Nitrit als eigenständige Stoffgruppe im Modellansatz erscheint im Hinblick auf neue Verfahrensvarianten des Belebtschlammverfahrens, bei denen durch eine geeignete Prozeßführung eine Weiteroxidation des Nitrits zum Nitrat unterbunden wird [82], als sehr sinnvoll, da sich unter Verzicht auf den Teilschritt der Nitratation erhebliche Einsparungen hinsichtlich der Betriebskosten erzielen lassen. So reduziert sich der Sauerstoffbedarf für die Nitrifikation um ca. 25 % (stöchiometrisch) und der CSB-Bedarf für die Denitrifikation um ca. 40 % (stöchiometrisch) [82]. Zudem verläuft die Nitritdenitrifikation im allgemeinen schneller als die Nitratdenitrifikation. Dies ermöglicht kleinere Reaktorvolumina.

Eine weitere Verfahrensvariante stellt die aerobe Deammonifikation dar. Dabei wird Ammonium autotroph und heterotroph zu elementarem Stickstoff umgesetzt. Drei Prozesse könnten hierbei von Bedeutung sein:

- Bestimmte nitrifizierende Mikroorganismen (z. B. *Paracoccus denitrificans* DSM 2944) können auch im aeroben Milieu denitrifizieren. Dieser Prozeß läßt sich als aerobe Denitrifikation im Rahmen der heterotrophen Nitrifikation bezeichnen.
- Experimentell wurde nachgewiesen, daß Nitrifikanten auch denitrifizieren können. Dieser Prozeß kann als autotrophe, aerobe Denitrifikation innerhalb der autotrophen Nitrifikation angesehen werden.
- Bei der anaeroben Ammoniumoxidation wird vorausgesetzt, daß eine Nitritation des Ammoniums stattfindet. Es besteht die Annahme, daß äquimolare Mengen an Ammonium und Nitrit unter Bildung von elementarem Stickstoff umgesetzt werden [83].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich mit dem neuen kinetischen Ansatz für die Nitrifikation die experimentellen Ergebnisse sowohl in Form eines MATLAB®-Programms (ohne Berücksichtigung der Verfahrenstechnik) als auch in der in das Simulationsprogramm SIMBA® eingebundenen Form (unter Berücksichtigung der Verfahrenstechnik) mit großer Übereinstimmung nachbilden lassen. Damit könnte dieses neue Modell im Hinblick auf die oben beschriebenen Verfahrensvarianten bei einer Erweiterung auf sämtliche im Belebtschlammverfahren relevanten biologischen Prozesse der Kohlenstoff- und Stickstoffelimination eine interessante Alternative zum bisher verwendeten ASM 1 darstellen.

6.7 Evaluierung des kinetischen Ansatzes für die Vorgänge der C- und N-Elimination am Beispiel der Kläranlage Emden/Larrelt

6.7.1 Einbindung des kinetischen Modellansatzes für den C- und N-Abbau in das Simulationsprogramm SIMBA®

Aus den in Abschnitt 4.2.3 formulierten Reaktionsgleichungen zur Beschreibung der Prozesse des C- und N-Abbaus in der biologischen Reinigungsstufe einer Kläranlage ergibt sich nachfolgendes System von Differentialgleichungen für die zeitlichen Änderungen der im Modellansatz enthaltenen Komponenten:

(Anmerkung:

Da die Menge des durch Ausgasung in Form von NH_3 aus dem System entfernten Ammoniums nicht bekannt ist, wurde dieser Prozess im nachfolgenden Ansatz nicht diskutiert. Der in Abschnitt 6.6.2.1 eingeführte Parameter „ agf “ tritt daher in diesem Ansatz nicht auf.)

$$\frac{dS}{dt} = -k_S * S * X_{BH} + k_{RS} * [SX_{BH}] \quad (77)$$

$$\frac{dSI}{dt} = 0 \quad (78)$$

$$\frac{dXI}{dt} = 0 \quad (79)$$

$$\frac{dX_{BH}}{dt} = -k_S * S * X_{BH} + k_{RS} * [SX_{BH}] + F_3 * k_P * [SX_{BH}O] + F_5 * k_N * [XN3] - b_H * X_{BH} \quad (80)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[SX_{BH}]}{dt} = & k_S * X_{BH} * S - k_{RS} * [SX_{BH}] - k_{N3K} * [SX_{BH}] * \text{NO}_3^- + k_{RN3K} * [XN3] \\ & - k_{HK} * [SX_{BH}] * \text{O}_2 + k_{RHK} * [SX_{BH}O] \end{aligned} \quad (81)$$

$$\frac{d[SX_{BH}O]}{dt} = k_{HK} * [SX_{BH}] * \text{O}_2 - k_{RHK} * [SX_{BH}O] - k_P * [SX_{BH}O] \quad (82)$$

$$\frac{d\text{CO}_2}{dt} = F_4 * k_P * [SX_{BH}O] + F_7 * k_N * [XN3] \quad (83)$$

$$\frac{dX_{BA}}{dt} = -k_{AK} * X_A * \text{O}_2 + k_{RAK} * [X_{BA}O] + F_1 * k_{\text{NO}_2} * [X_{BA}K] + F_2 * k_{\text{NO}_3} * [XN2] - b_A * X_{BA} \quad (84)$$

$$\frac{d\text{O}_2}{dt} = -k_{AK} * X_{BA} * \text{O}_2 + k_{RAK} * [X_{BA}O] - k_{HK} * [SX_{BH}] * \text{O}_2 + k_{RHK} * [SX_{BH}O] \quad (85)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[X_{BA}O]}{dt} = & k_{AK} * X_{BA} * \text{O}_2 - k_{RAK} * [X_{BA}O] - k_{N1K} * [X_{BA}O] * \text{NH}_4^+ + k_{RN1K} * [X_{BA}K] \\ & - k_{N2K} * [X_{BA}O] * \text{NO}_2^- + k_{RN2K} * [XN2] \end{aligned} \quad (86)$$

$$\frac{d\text{NH}_4^+}{dt} = -k_{\text{N1K}} * [\text{X}_{\text{BAO}}] * \text{NH}_4^+ + k_{\text{RN1K}} * [\text{X}_{\text{BAK}}] \quad (87)$$

$$\frac{d[\text{X}_{\text{BAK}}]}{dt} = k_{\text{N1K}} * [\text{X}_{\text{BAO}}] * \text{NH}_4^+ - k_{\text{RN1K}} * [\text{X}_{\text{BAK}}] - k_{\text{NO2}} * [\text{X}_{\text{BAK}}] \quad (88)$$

$$\frac{d\text{NO}_2^-}{dt} = k_{\text{NO2}} * [\text{X}_{\text{BAK}}] - k_{\text{N2K}} * [\text{X}_{\text{BAO}}] * \text{NO}_2^- + k_{\text{RN2K}} * [\text{XN2}] \quad (89)$$

$$\frac{d[\text{XN2}]}{dt} = k_{\text{N2K}} * [\text{X}_{\text{BAO}}] * \text{NO}_2^- - k_{\text{RN2K}} * [\text{XN2}] - k_{\text{NO3}} * [\text{XN2}] \quad (90)$$

$$\frac{d\text{NO}_3^-}{dt} = k_{\text{NO3}} * [\text{XN2}] - k_{\text{N3K}} * [\text{SX}_{\text{BH}}] * \text{NO}_3^- + k_{\text{RN3K}} * [\text{XN3}] \quad (91)$$

$$\frac{d[\text{XN3}]}{dt} = k_{\text{N3K}} * [\text{SX}_{\text{BH}}] * \text{NO}_3^- - k_{\text{RN3K}} * [\text{XN3}] - k_{\text{N}} * [\text{XN3}] \quad (92)$$

$$\frac{d\text{N}_2}{dt} = F_6 * k_{\text{N}} * [\text{XN3}] \quad (93)$$

Dieses Differentialgleichungssystem wurde zunächst in die Matrix-Notation der IAWQ [10, 81] übertragen. Die dabei erhaltene Matrix ist in Tabelle 27 dargestellt. Anschließend wurde der Modellansatz unter Verwendung des FOX-Formates [10, 81] als benutzerdefiniertes Modell in die offene Modellbibliothek der Simulationssoftware SIMBA[®] implementiert.

6.7.2 Evaluierung und Sensitivitätsanalyse des Modellansatzes am Beispiel der Kläranlage Emden/Larrelt

Um für den neuen kinetischen Modellansatz eine Sensitivitätsanalyse sowie eine Anpassung der Modellparameter durchführen zu können, wurde die Kläranlage Emden/Larrelt im Simulationsprogramm SIMBA[®] unter Verwendung der entsprechenden Blöcke der offenen Modellbibliothek abgebildet. Die Darstellung der belüfteten und

Tabelle 27: Darstellung des kinetischen Modellansatzes zur Beschreibung der Prozesse des C- und N-Abbaus in der biologischen Reinigungsstufe einer Kläranlage in der Matrix-Notation der IAWQ.

| S | SI | XI | X _{BH} | [SX _{BH}] | [SX _{BH} O] | CO ₂ | X _{BA} | O ₂ | [X _{BA} O] | NH ₄ ⁺ | [X _{BA} K] | NO ₂ ⁻ | [XN2] | NO ₃ ⁻ | [XN3] | N ₂ | Prozeß | Nr. |
|----|----|----|-----------------|---------------------|----------------------|-----------------|-----------------|----------------|---------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|-------|------------------------------|-------|----------------|---|-----|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | k _{AK} * X _{BA} * O ₂ | 1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | k _{RAK} * [X _{BA} O] | 2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | k _{HK} * [SX _{BH}] * O ₂ | 3 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | k _{RHK} * [SX _{BH} O] | 4 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | k _{N1K} * [X _{BA} O] * NH ₄ ⁺ | 5 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | k _{RN1K} * [X _{BA} K] | 6 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | F ₁ | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | k _{NO2} * [X _{BA} K] | 7 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | k _{N2K} * [X _{BA} O] * NO ₂ ⁻ | 8 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | k _{RN2K} * [XN2] | 9 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | F ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | k _{NO3} * [XN2] | 10 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | k _{N3K} * [SX _{BH}] * NO ₃ ⁻ | 11 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | k _{RN3K} * [XN3] | 12 |
| 0 | 0 | 0 | F ₅ | 0 | 0 | F ₇ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | F ₆ | k _N * [XN3] | 13 |
| -1 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | k _S * S * X _{BH} | 14 |
| 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | k _{RS} * [SX _{BH}] | 15 |
| 0 | 0 | 0 | F ₃ | 0 | -1 | F ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | k _P * [SX _{BH} O] | 16 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | b _A * X _{BA} | 17 |
| 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | b _H * X _{BH} | 18 |

unbelüfteten Zonen des Kaskadensystems erfolgte unter Verwendung des Blockes „Reaktor_oh“ (Rührkesselreaktor ohne Hydraulik) [10]. Die verfahrenstechnischen Parameter (Abmessungen der Becken, Ströme, etc.) wurden im Rahmen dieser Sensitivitätsanalyse nicht variiert. Es wurden die in Tabelle 6 sowie Abschnitt 6.5.1 gemachten Vorgaben verwendet. Für den Tagesgang wurde der Block „Tagesgang“ der offenen Modellbibliothek verwendet und ein m-file mit den 24 h-Werten für alle im Modellansatz definierten Komponenten erstellt. Dabei konnte im Fall der Komponenten NH_4^+ (Ammonium), NO_2^- (Nitrit), NO_3^- (Nitrat) und S (CSB) auf die experimentell bestimmten Tagesganglinien für den Zulauf der Kläranlage Emden/Larrelt zurückgegriffen werden. Da es sich bei den übrigen Komponenten um Stoffe handelt, deren Konzentration sich experimentell nicht bestimmen läßt, mußten die Vorgaben auf der Grundlage von Plausibilitätsüberlegungen getroffen werden. Für die Simulationsrechnungen wurden die in Tabelle 28 zusammengestellten Werte der im Modellansatz enthaltenen stofflichen Parameter zugrundegelegt. Einige dieser Größen wurden aus Korrelationen zwischen den Parametern des Monod-Ansatzes und des kinetischen Ansatzes erhalten. Gemäß Abschnitt 3.1.1 gelten folgende Zusammenhänge:

$$K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \quad \text{Gl.(2)}$$

$\mu_{\max} = k_2$, wenn $\frac{d[\text{XS}]}{dt}$ vernachlässigbar ist (zeitlich langsame Änderung der Biomasse)

$$Y = n - 1 \quad \text{bzw.} \quad F - 1, \quad \text{damit:} \quad F = Y + 1$$

Zudem wird angenommen, daß die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion wesentlich kleiner als die Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Hinreaktion ist:

$$k_{-1} \ll k_1, \quad \text{hier:} \quad k_{-1} = \frac{k_1}{10} \quad \text{oder} \quad \frac{k_1}{100}$$

Unter Verwendung dieser Beziehungen ließen sich ausgehend von Defaultwerten des ASM 1 [3, 30] bzw. SIMBA® [10] Ausgangswerte für einige Parameter des kineti-

Tabelle 28: Vorgaben für die stofflichen Parameter des kinetischen Modellansatzes (Abbau der C- und N-Verbindungen).

(Anmerkung: Die Einheiten der Parameter sind im Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen enthalten und werden daher an dieser Stelle nicht angegeben).

| Parameter (Bedeutung) | Defaultwert | Quelle |
|--|-------------|--|
| k_{AK} (Komplexbildung $X_{BA}O$) | 4 | Annahme (Vorgabe: $K_{OA} = 0.4$ [g O ₂ /m ³]) |
| k_{RAK} (Komplexezerfall $X_{BA}O$) | 0.04 | Annahme (Vorgabe: $K_{OA} = 0.4$ [g O ₂ /m ³]) |
| k_{HK} (Komplexbildung $SX_{BH}O$) | 4 | Annahme (Vorgabe) |
| k_{RHK} (Komplexezerfall $SX_{BH}O$) | 0.04 | Annahme (Vorgabe) |
| k_{N1K} (Komplexbildung XAK) | 6.706 | Experiment zur Nitrifikation |
| k_{RN1K} (Komplexezerfall XAK) | 0.00002914 | Experiment zur Nitrifikation |
| k_{NO2} (Nitritbildung) | 0.706 | Experiment zur Nitrifikation |
| k_{N2K} (Komplexbildung XN2) | 3.08 | Experiment zur Nitrifikation |
| k_{RN2K} (Komplexezerfall XN2) | 0.3696 | Experiment zur Nitrifikation |
| k_{NO3} (Nitratbildung) | 8.9155 | Experiment zur Nitrifikation |
| k_{N3K} (Komplexbildung XN3) | 15 | Annahme (Vorgabe: $K_{NO} = 0.5$ [g NO ₃ -N/m ³]) |
| k_{RN3K} (Komplexezerfall XN3) | 1.5 | Annahme (Vorgabe: $K_{NO} = 0.5$ [g NO ₃ -N/m ³]) |
| k_N (Stickstoffbildung) | 6 | Annahme (Vorgabe: $K_{NO} = 0.5$ [g NO ₃ -N/m ³]) |
| k_S (Komplexbildung SX_{BH}) | 4.3 | Annahme (Vorgabe) |
| k_{RS} (Komplexezerfall SX_{BH}) | 0.003 | Annahme (Vorgabe) |
| k_P (CO ₂ -Bildung) | 1.97 | Annahme (Vorgabe) |
| b_A (Absterben von X_{BA}) | 0.15 | Literatur (IAWQ, SIMBA) |
| b_H (Absterben von X_{BH}) | 0.62 | Literatur (IAWQ, SIMBA) |
| F_1 (Ertrag: X_{BA} für Reaktion (2)) | 1.24 | Vorgabe: $Y_A = 0.24$ [gCSB/gN], $\mu_A = 0.8$ [1/d] |
| F_2 (Ertrag: X_{BA} für Reaktion (3)) | 1.24 | Vorgabe: $Y_A = 0.24$ [gCSB/gN], $\mu_A = 0.8$ [1/d] |
| F_3 (Ertrag: X_{BH} für Reaktion (5)) | 1.67 | Vorgabe: $Y_H = 0.67$ [gCSB/gCSB], $\mu_H = 6.0$ [1/d] |
| F_4 (Ertrag: CO ₂ für Reaktion (5)) | 1.67 | Vorgabe: $Y_H = 0.67$ [gCSB/gCSB], $\mu_H = 6.0$ [1/d] |
| F_5 (Ertrag: X_{BH} für Reaktion (6)) | 3.5 | Annahme |
| F_6 (Ertrag: N ₂ für Reaktion (6)) | 1.67 | Vorgabe: $Y_H = 0.67$ [gCSB/gCSB], $\mu_H = 6.0$ [1/d] |
| F_7 (Ertrag: CO ₂ für Reaktion (6)) | 1.67 | Vorgabe: $Y_H = 0.67$ [gCSB/gCSB], $\mu_H = 6.0$ [1/d] |

schen Modellansatzes berechnen. Dies soll nachfolgend anhand einiger Beispiele demonstriert werden:

1) Berechnung von k_{N3K} , k_{RN3K} und k_N :

$$K_{NO} = \frac{k_N + k_{RN3K}}{k_{N3K}} = 0,5 \quad \text{und} \quad \mu_H = 6,0 = k_N$$

$$0,5 = \frac{6,0 + (x/10)}{x} \quad 0,5x = 6 + 0,1x$$

$$0,4x = 6; \text{ d. h. } x = 15$$

Damit: $k_{N3K} = 15$ und $k_{RN3K} = 1,5$

2) Berechnung von k_S , k_{RS} und k_P :

$$K_S = \frac{k_P + k_{RS}}{k_S} = 20 \quad \text{und} \quad \mu_H = 6,0 = k_P$$

$$20 = \frac{6,0 + (x/10)}{x} \quad 20x = 6 + 0,1x$$

$$19,9x = 6; \text{ d. h. } x = 0,301$$

Damit: $k_S = 0,301$ und $k_{RS} = 0,0301$

Die Anfangskonzentrationen der im Modell definierten Stoffgruppen wurden gemäß Tabelle 29 gewählt. Dabei konnte wiederum bei einigen der Stoffgruppen auf die Werte der experimentell ermittelten Tagesganglinien zurückgegriffen werden (z. T. direkt: NO_2^- , NO_3^- ; z. T. über Korrelationen: NH_4^+ , S, SI, XI und X_{BH}).

Da bei dem neu formulierten Modellansatz die meisten Parameterwerte zunächst nur auf Grund von Plausibilitätsüberlegungen gewählt wurden, mußte der im Rahmen der Sensitivitätsanalyse zu variierende Bereich ausreichend groß gewählt werden. Im Rahmen der durchgeführten eindimensionalen Sensitivitätsanalyse (vgl. Abschnitt 6.5) wurden daher alle in Tabelle 28 aufgelisteten Parameter jeweils um den Faktor 100 erhöht bzw. 0,01 erniedrigt. Dabei wurden die experimentell bestimmten Parameter für die Nitrifikation (k_{RN1K} , k_{NO2} , k_{N2K} , k_{RN2K} und k_{NO3}) sowie die aus der Literatur entnommenen Absterberaten b_A und b_H zunächst nicht variiert. Die Auswirkungen einer Variation der stofflichen Parameter auf die zuvor genannten Größen nach einer Simulationsdauer von 90 Tagen (nach dem Erreichen des stationären Zustan-

Tabelle 29: Vorgaben für die Anfangskonzentrationen der im neuen Modellansatz definierten Stoffgruppen.

| Stoffgruppe | Anfangskonzentration (mg/l) bzw. (g/m ³) | Quelle |
|------------------------------|---|---|
| S | 249 | Berechnet aus Tagesgang (Zulauf) |
| SI | 66 | Berechnet aus Tagesgang (Zulauf) |
| XI | 99 | Berechnet aus Tagesgang (Zulauf) |
| X _{BH} | 64 | Berechnet aus Tagesgang (Zulauf) |
| SX _{BH} | 3,6 | Annahme (Anteil der Gesamtmenge X _{BH}) |
| SX _{BH} O | 3,6 | Annahme (Anteil der Gesamtmenge X _{BH}) |
| CO ₂ | 0,254 | Annahme (Löslichkeit in Wasser) |
| X _{BA} | 0,1 | Annahme |
| O ₂ | 0,01 | Übernommen aus SIMBA (gloparam) |
| X _{BA} O | 0,001 | Annahme |
| NH ₄ ⁺ | 48 | Berechnet aus Tagesgang (Zulauf) |
| XAK | 0,0005 | Annahme |
| NO ₂ ⁻ | 0,012 | Mittelwert des Tagesgangs (Zulauf) |
| XN2 | 0,0005 | Annahme |
| NO ₃ ⁻ | 0,60 | Mittelwert des Tagesgangs (Zulauf) |
| XN3 | 0,0005 | Annahme |
| N ₂ | 0,0041 | Annahme (Löslichkeit in Wasser) |

des) sind in Tabelle 30 dargestellt. Aus den in Tabelle 30 zusammengefaßten Ergebnissen lassen sich folgende Erkenntnisse gewinnen:

- Die inerten Stoffgruppen SI und XI des CSB werden durch eine Variation der Parameter nicht beeinflusst (siehe Definition des Modellansatzes).
- Folgende Parameter können insgesamt als unbedeutend bezeichnet werden: k_{N1K} , k_{N3K} , k_{RN3K} und k_{RS} . Die genannten Größen haben lediglich einen erkennbaren Einfluß auf 1 bis 4 Stoffgruppen.
- Die Parameter k_{RAK} , k_S , F_4 und F_5 können als wenig bedeutend eingestuft werden, da sie maximal einen deutlichen Einfluß auf 1 bzw. 2 Stoffgruppen haben.
- Die Parameter k_{HK} , k_{RHK} , k_N , k_P , F_6 und F_7 sind als bedeutend einzuordnen, da sie jeweils der bestimmende Parameter für eine Stoffgruppe sind. Allerdings beschränkt sich der Einfluß der aufgezählten Größen auf maximal 5 Stoffgruppen.
- Als die bedeutendsten Parameter haben sich die Größen k_{AK} , F_1 , F_2 und F_3 erwiesen. Diese stellen entweder für mehrere Fraktionen den bestimmenden Parameter dar (F_1 , F_3) oder beeinflussen 8 bzw. 9 Stoffgruppen (k_{AK} , F_2). Von den genannten Größen nimmt wiederum der Parameter F_1 eine hervorgehobene Stellung ein, da er sowohl für 3 Stoffgruppen die bestimmende Größe darstellt als auch insgesamt 11 (von 17) Stoffgruppen beeinflusst.
- Bezüglich der einzelnen Stoffgruppen läßt sich feststellen, daß für S, X_{BH} , X_{BA} , X_{BAO} , NH_4^+ und NO_3^- eine klar erkennbare Abhängigkeit von wenigen (maximal 3) bestimmten Parametern gegeben ist.
- Die Stoffgruppen SX_{BH} , X_{BAK} , XN_2 , XN_3 und N_2 werden von 4 bis 7 Parametern beeinflusst.
- Die Stoffgruppen SX_{BHO} , CO_2 , O_2 und NO_2^- werden von einer Vielzahl von Parametern (> 10) beeinflusst. Klare Abhängigkeiten von einzelnen Parametern lassen sich nur schwer ausmachen. Dies gilt insbesondere für die Stoffgruppe O_2 , da in diesem Fall durch 10 Parameter ein deutlicher bzw. bestimmender Einfluß erfolgt.

Ziel dieser Untersuchung war es, zum einen die besonders sensiblen Parameter zu erkennen, und zum anderen die Abhängigkeiten zwischen den Parametern und den im Modellansatz enthaltenen Komponenten aufzuzeigen. Ausgehend von den dabei gewonnenen Erkenntnissen konnte anschließend eine gezielte Anpassung einzelner Parameter unter Verwendung geeigneter experimenteller Daten erfolgen.

Tabelle 30: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für den kinetischen Modellansatz (Variation der stofflichen Parameter). Simulationsdauer: 90 Tage.

| Variierter Parameter | Betrachtete Stoffgruppe | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------------|----|----|-----------------|------------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------|------------------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------|-----|----------------|
| | S | SI | XI | X _{BH} | SX _{BH} | SX _{BH} O | CO ₂ | X _{BA} | O ₂ | X _{BA} O | NH ₄ ⁺ | XAK | NO ₂ ⁻ | XN2 | NO ₃ ⁻ | XN3 | N ₂ |
| k _{AK} | - | - | - | - | - | * | - | - | ●○ | - | ● | ● | * | - | ● | * | |
| k _{RAK} | - | - | - | - | - | * | - | - | ○ | - | - | - | * | - | - | - | - |
| k _{HK} | - | - | - | - | ● | ○ | ● | - | ●○ | - | - | - | * | - | - | - | - |
| k _{RHK} | - | - | - | - | * | * | - | - | ○ | - | - | - | - | - | - | - | - |
| k _{N1K} | - | - | - | - | - | * | - | - | - | - | - | - | * | - | - | - | - |
| k _{RN1K} | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| k _{NO2} | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| k _{N2K} | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| k _{RN2K} | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| k _{NO3} | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| k _{N3K} | - | - | - | - | - | * | - | - | * | - | - | - | - | - | * | * | - |
| k _{RN3K} | - | - | - | - | - | * | - | - | * | - | - | - | - | - | - | - | - |
| k _N | - | - | - | - | - | * | * | - | * | - | - | - | - | - | - | ● | * |
| k _S | ● | - | - | - | * | * | * | - | ● | - | - | - | * | - | - | - | - |
| k _{RS} | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | * | - | - | - | - |
| k _P | ● | - | - | - | - | ● | ● | - | ● | - | - | * | - | - | - | - | - |
| b _A | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| b _H | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F ₁ | - | - | - | - | ○ | * | - | ○ | ●○ | ○ | ● | ● | * | * | - | * | * |
| F ₂ | - | - | - | - | * | - | - | ○ | ●○ | ○ | ● | ● | ● | * | - | ● | * |
| F ₃ | ● | - | - | ○ | * | * | * | - | ● | - | - | - | * | - | - | - | - |
| F ₄ | - | - | - | - | - | - | ●○ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| F ₅ | - | - | - | ○ | - | * | * | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| F ₆ | - | - | - | - | - | * | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | ○ |
| F ₇ | - | - | - | - | - | - | ○ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

(Änderung des Defaultwerts um den Faktor 0,01:

- ohne Einfluß * erkennbarer Einfluß ● deutlicher Einfluß ● bestimmender Parameter

Änderung des Defaultwerts um den Faktor 100:

- ohne Einfluß * erkennbarer Einfluß ○ deutlicher Einfluß ○ bestimmender Parameter)

Aus den experimentell ermittelten Tagesganglinien von CSB, Ammonium, Nitrit und Nitrat können die für die entsprechenden Stoffgruppen des Modellansatzes bestimmenden Parameter durch Variation und Anpassung der simulierten Ablaufganglinien an die experimentell bestimmten Werte erhalten werden. Mit diesem Verfahren sind im Idealfall folgende Parameter zugänglich:

- k_{AK} aus der Ammonium-Ganglinie (Stoffgruppe NH_4^+)
- F_3 aus der CSB-Ganglinie (Stoffgruppe S)
- F_2 aus der Nitrit-Ganglinie (Stoffgruppe NO_2^-)

Aus der CSB-Ganglinie (Stoffgruppe S) lassen sich zusätzlich Informationen über die Parameter k_S und k_P gewinnen. In den Abbildungen 29 bis 33 werden die Ergebnisse der gezielten Anpassung einzelner Parameter an die verfügbaren realen Tagesganglinien aufgezeigt. Daraus ergaben sich für die betroffenen Parameterwerte folgende Änderungen:

| | |
|--|-----------------------------|
| | Aus der Tagesganglinie für: |
| $k_{N3K} = 0,18 \text{ m}^3/(\text{g d})$ (statt 15)/ $k_{RN3K} = 0,0018 \text{ d}^{-1}$ | Nitrat |
| $k_{AK} = 0,85 \text{ m}^3/(\text{g d})$ (statt 4,0)/ $k_{RAK} = 0,0085 \text{ d}^{-1}$ | Ammonium |
| $F_2 = 0,60$ (statt 1,24) | Nitrit |
| $k_S = 0,10 \text{ m}^3/(\text{g d})$ (statt 4,3)/ $k_{RS} = 0,0010 \text{ d}^{-1}$ | CSB |

Bei Vorgabe dieser Parameterwerte treten weiterhin Unstimmigkeiten in den Simulationsergebnissen auf. Es ergeben sich unrealistische Restsauerstoffgehalte in den Denitrifikationszonen der Belebung. Die Sensitivitätsanalyse zeigte, daß dieser Wert insbesondere über die Parameter k_{AK} und k_{HK} beeinflusst werden kann.

Daher wurden im folgenden diese beiden Parameter variiert. Zum anderen ergibt die Simulationsrechnung über einen Zeitraum von 30 d eine kontinuierliche Abnahme der autotrophen Biomasse X_{BA} . Dies ist ebenfalls unrealistisch und sollte durch die Änderung der entsprechenden Einflußgröße unterbunden werden.

Zunächst erfolgte die Variation der Parameter k_{AK} und k_{HK} . Dabei wurde es erforderlich, weitere Einflußgrößen anzupassen. Durch eine Änderung der Parameter k_{AK} und k_{HK} werden auch noch andere Stoffgruppen beeinflusst und die dadurch hervorgerufenen Effekte mußten durch die Anpassung weiterer Einflußgrößen kompensiert werden.

Mit folgenden Parameterwerten konnte die größte Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentell bestimmten Werten im Auslauf erreicht werden:

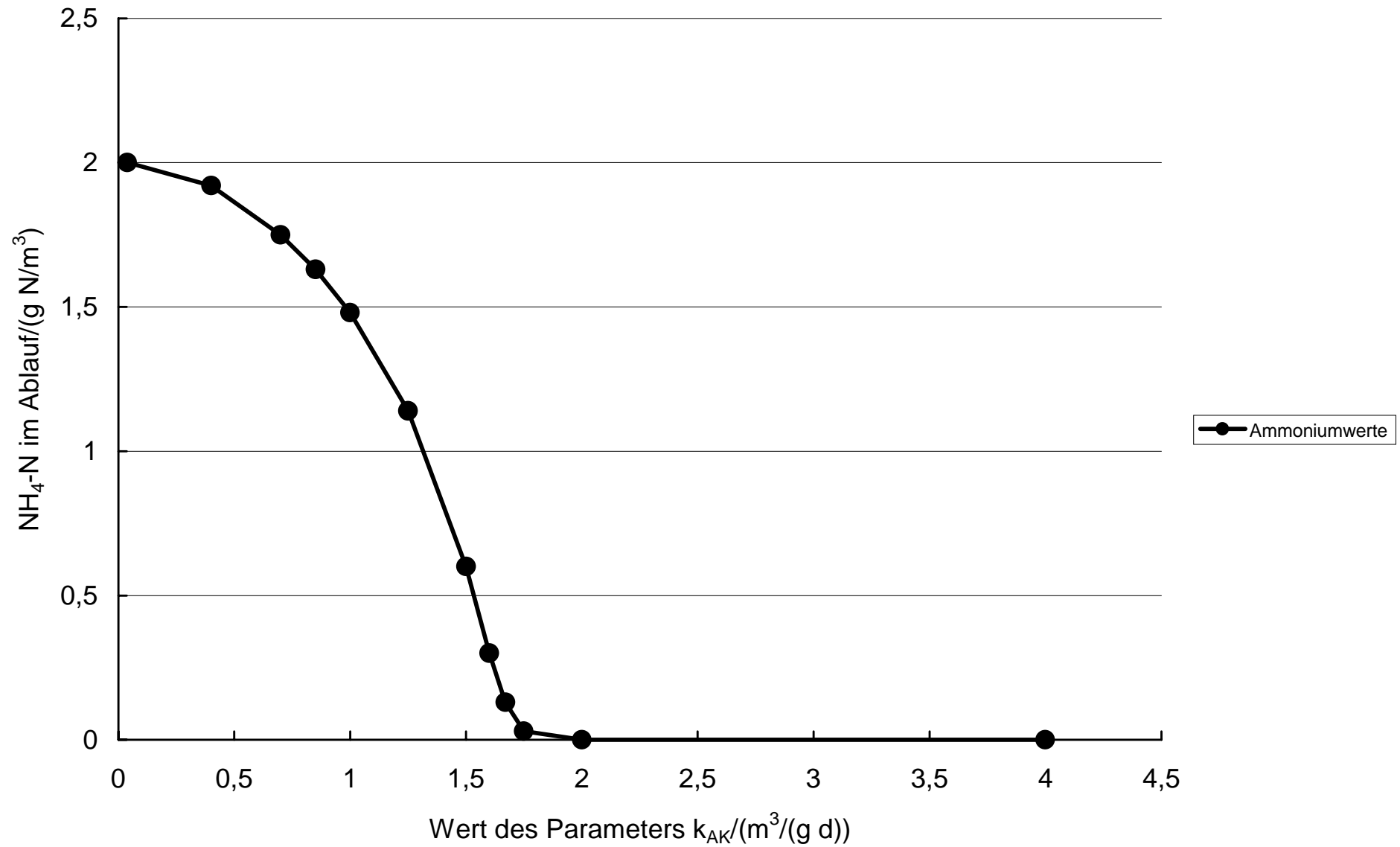


Abbildung 29: Einfluß der Variation des Parameters k_{AK} auf die simulierte Ammonium-Ablaufkonzentration.

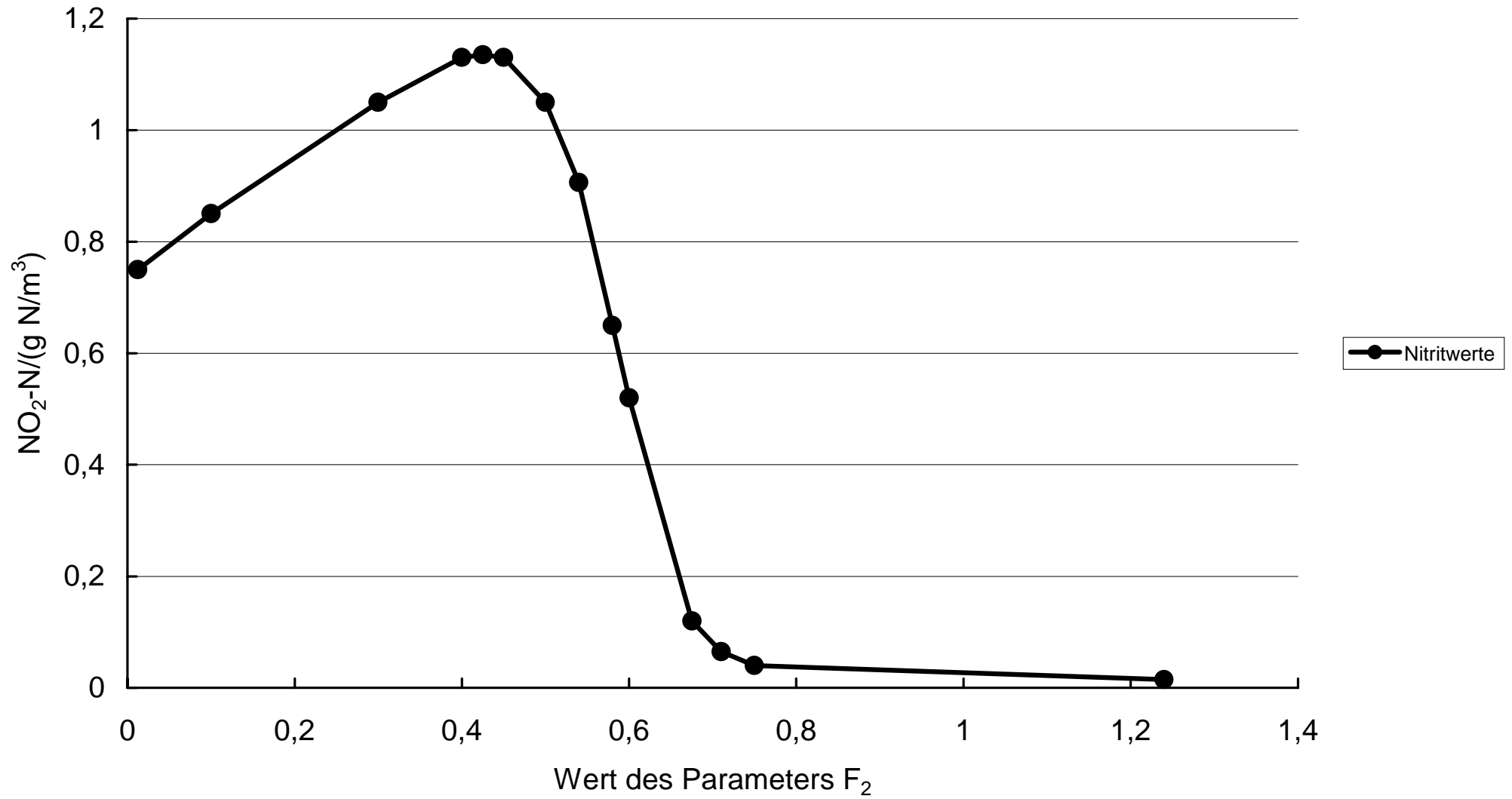


Abbildung 30: Einfluß der Variation des Parameters F_2 auf die simulierte Nitrit-Konzentration im Ablauf.

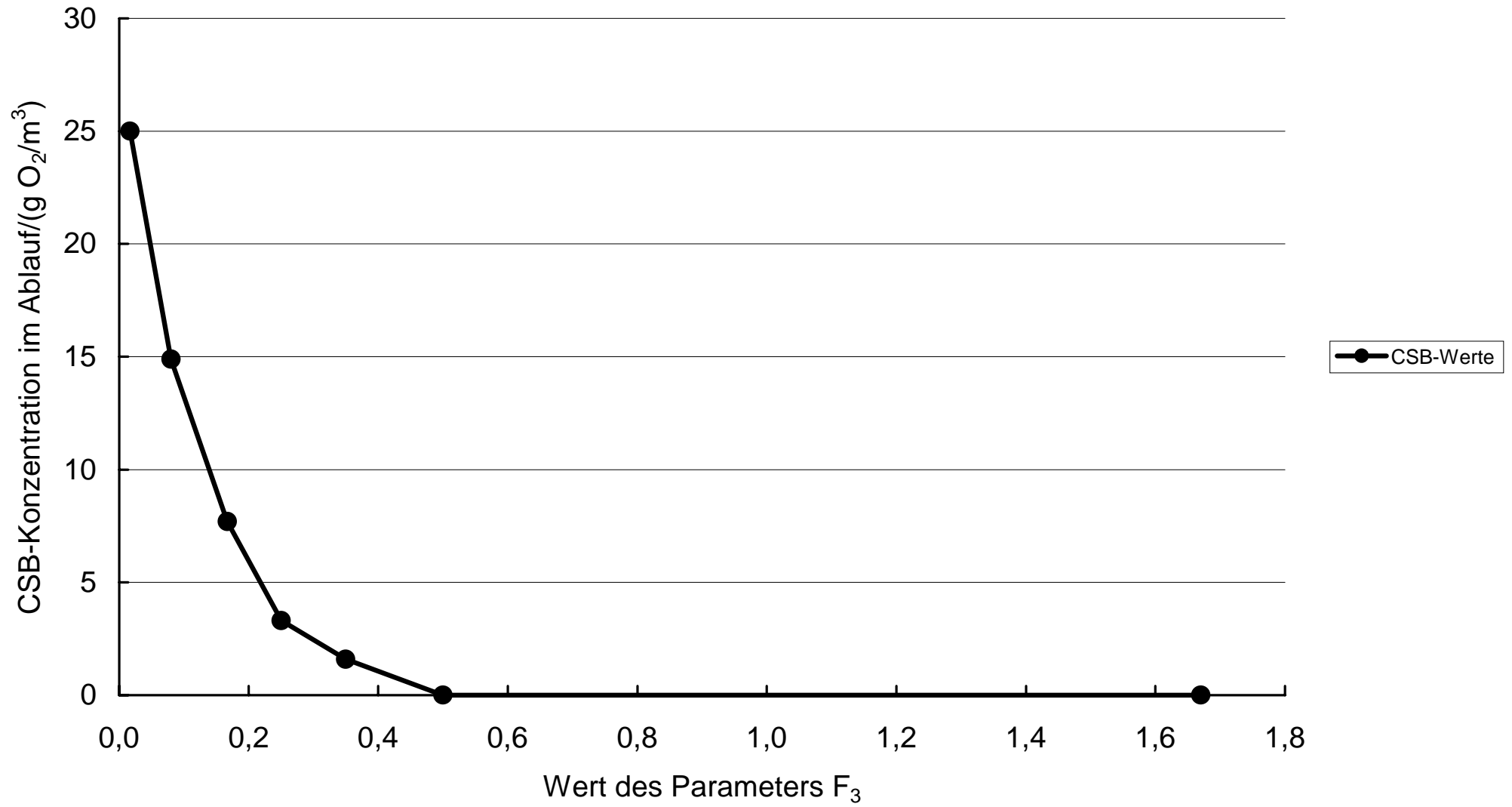


Abbildung 31: Einfluß der Variation des Parameters F₃ auf die simulierte CSB-Konzentration im Ablauf.

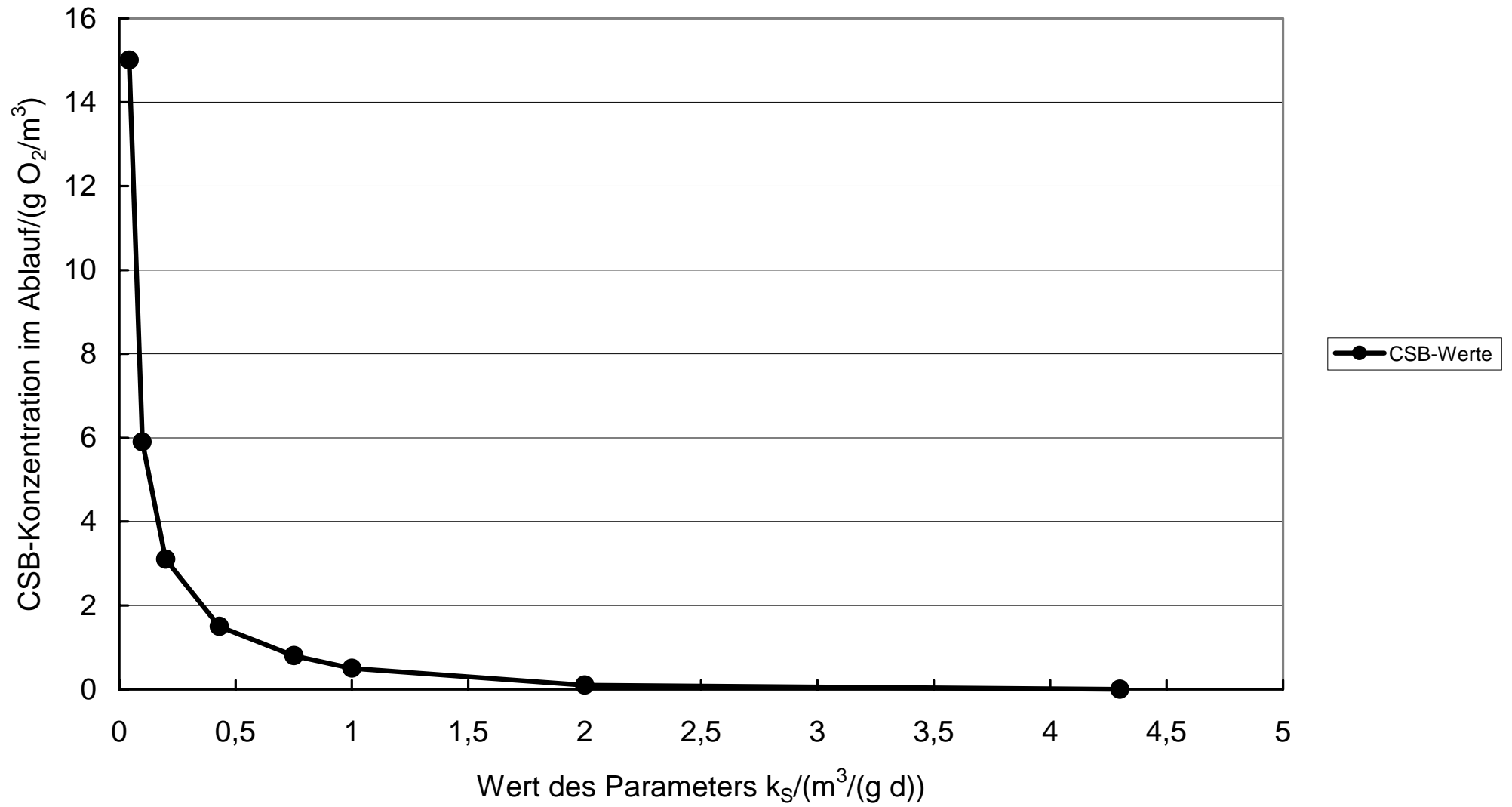


Abbildung 32: Einfluß der Variation des Parameters k_S auf die simulierte CSB-Konzentration im Ablauf.

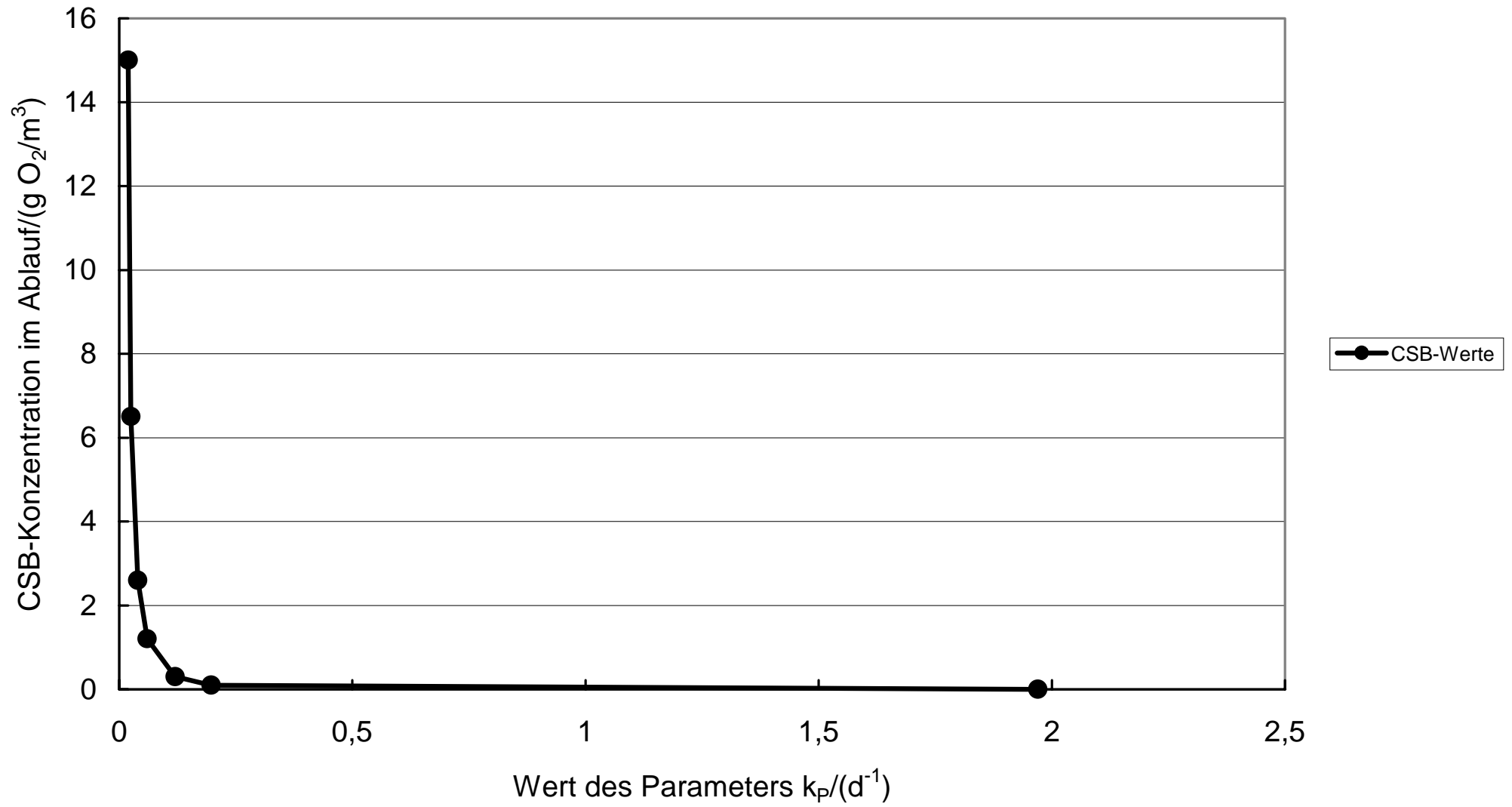


Abbildung 33: Einfluß der Variation des Parameters k_p auf die simulierte CSB-Konzentration im Ablauf.

$$k_{AK} = 1 \text{ m}^3/(\text{g d})$$

$$k_{RAK} = 0,0085 \text{ d}^{-1}$$

$$k_{HK} = 4000 \text{ m}^3/(\text{g d})$$

$$k_{RHK} = 0,04 \text{ d}^{-1}$$

$$k_{N3K} = 0,18 \text{ m}^3/(\text{g d})$$

$$k_{RN3K} = 0,0018 \text{ d}^{-1}$$

$$k_S = 0,10 \text{ m}^3/(\text{g d})$$

$$F_2 = 0,875$$

Wenn zudem die Sollwerte für die Sauerstoffgehalte in den belüfteten Zonen 2 und 4 der Belebung auf 2,0 bzw. 1,0 mg/l herabgesetzt werden, ergeben sich auch bezüglich der Restgehalte an Sauerstoff in den unbelüfteten Zonen bzw. im Ablauf durchaus realistische Werte. Bei Vorgabe der o. g. Parameter und O₂-Sollwerte werden die in Tabelle 31 genannten Resultate erhalten (nach 10 d Simulationsdauer).

Tabelle 31: Endwerte der Simulationsrechnung unter Vorgabe der angepassten Parameterwerte für ausgewählte Stoffgruppen des Modellansatzes. (Simulationsdauer: 10 d).

| Parameter | Verlauf | Endwert (g/m ³) |
|------------------------------|--|-----------------------------|
| S | Gleichbleibender Verlauf nach 2 d; (5 bis 15); Peaks | 7,4 |
| NO ₃ ⁻ | Zunahme, Maximum nach 5 d (4,2 g/m ³) | 2,9 |
| O ₂ (Deni) | Peaks bei 2,2 d/3,2 d usw. (1,0 g/m ³); ansonsten 0,05 bis 0,15 g/m ³ | 0,25 |
| O ₂ (Ablauf) | Peaks bei 2,2 d/3,2 d usw. (0,15 g/m ³); ansonsten 0,005 bis 0,01 g/m ³ | 0,01 |
| X _{BH} | Maximum bei 4 d (4,5 g/m ³); Abnahme | 2,7 |
| X _{BA} | Kontinuierliche Abnahme | 0,13 |
| NH ₄ ⁺ | Gleichbleibender Verlauf nach 2 d; (0,7 bis 2,0) | 1,8 |
| NO ₂ ⁻ | Gleichbleibender Verlauf nach 2 d; (0,8 bis 1,1) | 1,05 |
| N ₂ | Nach 6 d konstant (16) | 16 |

Für die mit dem Modell ASM 1 nachgebildete Kläranlage Emden/Larrelt ergeben sich nach einer Simulationsdauer von 30 d zum Vergleich folgende Endwerte:

$$X_{BH} \rightarrow 10 \text{ g/m}^3 (9,5 - 10,5)$$

$$X_{BA} \rightarrow 0,65 - 0,75 \text{ g/m}^3$$

$$\text{TS (in Zone 4 der Belebung)} \rightarrow 41 - 42 \text{ g/m}^3$$

$$S_O \rightarrow 0,005 - 0,025 \text{ g/m}^3$$

Mit dem neuen kinetischen Modellansatz wird mit den o. g. Parametern in Zone 2 des Belebungsbeckens für die autotrophe Biomasse X_{BA} ein Wert von 9,5 bis 10 g/m^3 erhalten. Der gesamte Feststoffgehalt X_{ges} liegt bei ca. 800 g/m^3 . Unter Berücksichtigung des experimentell bestimmten Umrechnungsfaktors von $1,455 \text{ (g TS)/(g CSB)}$ resultiert daraus ein TS-Gehalt von $1,164 \text{ (g TS)/l}$.

Da diese Werte weit unterhalb der realen TS-Gehalte in der Kläranlage liegen, ist eine weitere Parameteranpassung erforderlich. Dabei kommen zunächst die entsprechenden Koeffizienten (F_1, F_2 und b_A für X_{BA} / F_3, F_5 und b_H für X_{BH}) in Betracht.

Mit den Parameterwerten $F_1 = 1,6$; $F_3 = 6$; $F_5 = 2,5$ und $b_H = 0,42 \text{ d}^{-1}$ ergab sich für die Trockensubstanzgehalte unter der Vorgabe, daß die simulierten Ablaufwerte der analytisch zugänglichen Stoffgruppen (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , S) möglichst gut mit den gemessenen Tagesganglinien übereinstimmen sollen, die beste Anpassung an die realen Trockensubstanzgehalte in der Belebung der Kläranlage Emden/Larrelt. In Tabelle 32 sind die mit den genannten Parameterwerten berechneten Werte in der belüfteten Zone 4 der Belebung angegeben.

Tabelle 32: Endwerte der Simulationsrechnung unter Vorgabe der angepaßten Parameterwerte für ausgewählte Stoffgruppen des Modellansatzes. (Simulationsdauer: 10 d).

| Parameter | Verlauf | Endwert |
|-----------------|---|---|
| S | Gleichbleibender Verlauf nach 2 d | $0,20 \text{ g/m}^3$ |
| X_{BH} | Maximum bei 2 d (2850); Abnahme | 1700 g/m^3 |
| X_{BA} | Kontinuierlicher Anstieg | 31 g/m^3 |
| NH_4^+ | Gleichbleibender Verlauf nach 2 d (0 bis 1,5) | $0,6 \text{ g/m}^3$ |
| NO_2^- | Zwischen 0,1 und 1,1 | $0,75 \text{ g/m}^3$ |
| NO_3^- | Kontinuierliche Zunahme | $7,4 \text{ g/m}^3$ |
| X_{ges} | Maximum nach 2 d (3400); Abnahme | 2250 g/m^3 $= 3274 \text{ (g TS)/m}^3$ |

Bei einem Vergleich der simulierten Ergebnisse in Tab. 32 mit den experimentell ermittelten Tagesganglinien wird deutlich, daß der berechnete Wert für die Nitritkonzentration um etwa einen Faktor 2 über den realen Konzentrationen an Nitrit im Ablauf der Kläranlage liegt. Daher wurde der Versuch unternommen, durch Variation der Parameter k_{AK} und F_2 eine bessere Anpassung bezüglich der Ablaufwerte für Nitrit zu erreichen. Durch eine geringfügige Änderung der genannten Parameter ($k_{AK} = 1,1 \text{ m}^3/(\text{g d})$ statt 1,0 und $F_2 = 1,0$ statt 0,875) konnte zwar eine bessere Anpassung bezüglich der Ablaufwerte für Nitrit erzielt werden (Endwert $0,4 \text{ g/m}^3$), aber dafür weichen dann die Ablaufwerte für Nitrat von den realen Werten ab (Endwert $11,0 \text{ g/m}^3$). Insgesamt ließ sich keine weitere Verbesserung durch eine Variation einzelner Parameter erreichen. Da der Modellansatz für die Vorgänge der C- und N-Elimination in der bestehenden Form aber ohnehin noch Schwachpunkte aufweist, die im Vorfeld einer praktischen Anwendung zur Simulation bzw. Optimierung von Kläranlagen bearbeitet werden müßten, wurde von einer weitergehenden Parameteranpassung abgesehen. Im anschließenden Kapitel werden die noch notwendigen Abänderungen des Modellansatzes aufgezeigt und Hinweise zur Vorgehensweise gegeben.