



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 29 686 T2** 2006.09.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 141 702 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 29 686.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/10120**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 920 405.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/034773**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.05.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **15.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.02.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 33/18** (2006.01)
C02F 3/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

206543 07.12.1998 US

(73) Patentinhaber:

Biochem Technology Inc., King of Prussia, Pa., US

(74) Vertreter:

v. Bezold & Sozien, 80799 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**LEE, Fang, Jaw, Berwyn, PA 19312, US;
MANESHIN, K., Sergey, Upper Holland, PA 19053,
US; KOLB, E., Marcus, Phoenixville, PA 19460, US;
YANG, Xin, Holland, PA 18966, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM MESSEN DER NITRIFIKATIONS-RATEN IN BIOCHEMISCHEN PROZESSEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Messung von Nitrifizierungsraten in einer Flüssigkeit und Kontrolle ihrer Behandlung.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Mikroorganismen, die in Klärschlamm in industriellen und städtischen Wasserbehandlungsanlagen verwendet werden, bauen für die gewünschte Wasserbehandlung in diesen Anlagen Schmutzstoffe ab oder schließen diese auf. Eine effiziente Verfahrensdurchführung und Kontrolle erfordert eine schnelle und genaue Ermittlung von Informationen hinsichtlich der Aktivität der Mikroorganismen. In Anbetracht der großen Vielfalt von Materialien und Schmutzstoffen, welche typischerweise in Behandlungssysteme gelangen, hat sich dies als schwierige Aufgabe erwiesen. Auch können Variationen in der Menge des behandelten Abwassers, wie z.B. tägliche, wöchentliche oder saisonale Veränderungen, zahlreiche wichtige Faktoren im Behandlungsverfahren, wie z.B. pH-Wert, Temperatur, gelöster Sauerstoff, Nährstoffe u. dgl., dramatisch ändern, eine Änderung, welche für die richtige Abwasserbehandlung sehr nachteilig sein kann. Nicht richtig behandeltes Abwasser stellt eine ernsthafte Gefahr für die menschliche Gesundheit dar.

[0003] Verschiedene Verfahren zur Entfernung biologischer Nährstoffe ("biological nutrient removal"; BNR) werden oft in biochemischen Systemen/Anlagen/Verfahren eingesetzt. "BNR" wird hier im Folgenden in einem sehr allgemeinen Sinn verwendet, nämlich als jeder biochemischer Prozess, der Mikroorganismen zur Entfernung von Nährstoffen einsetzt. In BNR-Prozessen werden Schmutzstoffe in Flüssigkeiten, wie z.B. Abwasser, insbesondere Kohlenstoffquellen (gemessen als biologischer Sauerstoffbedarf oder BOD), Ammoniak, Nitrate, Phosphate u. dgl., durch aktivierten Klärschlamm in anaeroben, anoxischen und aeroben (oxischen) Stufen verdaut, ebenfalls im Stand der Technik bekannt. In der anaeroben Stufe wird Abwasser, unter zusätzlichem Durchlaufen eines einleitenden Absetzungsprozesses oder ohne einen solchen Prozess, mit rückgeführtem aktivierten Schlamm (RAS) gemischt, manchmal hier im Folgenden als "gemischte Lauge" bezeichnet.

[0004] Es ist natürlich von Bedeutung, die verschiedenen Schmutzstoffe im Abwasser quantitativ zu bestimmen. Einer dieser Schmutzstoffe, dessen quantitative Bestimmung von Bedeutung ist, ist die Menge an NO_x . Der Grund dafür ist, dass die quantitative Bestimmung der Menge an NO_x eine wertvolle Information über Nitrifizierungs- und Denitrifizierungsprozesse liefert. Es ist auch wichtig, die Nitrifizierungs- oder Denitrifizierungsrate zu bestimmen, um die Einstellung verschiedener Systemparameter, wie z.B. Retentionszeit, zu erleichtern, um den Behandlungsprozess zu verbessern und die Effizienz des Behandlungssystems als Antwort auf diese wichtige Information zu erhöhen.

[0005] GB 2139610 offenbart Verfahren zur Verringerung der Konzentration an Ammoniak im industriellen Maßstab in einem wässrigen Medium, das sich in einem Turm, Teich oder Tank befindet, durch einen zyklischen Belüftungs- und Absetzungsprozess ("cyclic aeration and settlement"; CAS), während der pH-Wert des wässrigen Mediums auf einen festen Wert gehalten wird. Messungen der Ammoniakkonzentration als Funktion der Zeit bei einem festgelegten pH-Wert erfolgen in einem experimentellen Maßstab unter Verwendung eines Reaktorgefäßes mit einem Luftverteiler, um einen am Boden positionierten Luftstrom zu erzeugen. Diese Messungen weisen darauf hin, dass das CAS-Verfahren, bei dem Luft wiederholt zugeführt und die Zufuhr wieder gestoppt wird, die Entfernung von Ammoniak in einem gegebenen Belüftungszeitraum signifikant verbessert.

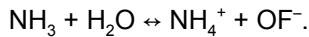
[0006] US 5401412 offenbart die Isolierung von Abwasserproben aus Abwasser in einem Behandlungsverfahren (einem Bioreaktortank) durch Leiten der Proben über ein Ventil durch einen Einlass in eine Nachweiskammer. D6 offenbart ferner die Verwendung von zwei Sätzen einer Überwachungseinrichtung an derselben Position in einem Bioreaktortank als NH_3 -Meßvorrichtung, bei der beide Nachweiskammern zur gleichen Zeit mit Proben der gemischten Lauge gefüllt werden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die Erfindung umfasst Verfahren zur Messung der Nitrifizierungsrate für eine Flüssigkeit gemäß den beigefügten Ansprüchen.

[0008] Die Worte "Ammoniak" ($[\text{NH}_3]$) und "Ammonium" ($[\text{NH}_4^+]$) werden hier im Folgenden oft austauschbar

bezüglich der Ammoniakkonzentration in der wässrigen Phase verwendet. Der Grund dafür ist, dass bei einem gegebenen pH-Wert ein chemisches Gleichgewicht zwischen Ammoniakmolekülen und Ammoniumionen in der wässrigen Phase besteht. Dieses Gleichgewicht wird in der folgenden Form mit der Gleichgewichtskonstante 1 bei pH 9,25 beschrieben.



[0009] Die Messungen von Ammoniak $[\text{NH}_3]$ und Ammonium $[\text{NH}_4^+]$ sind im Wesentlichen äquivalent, solange der pH-Wert der Lösung bekannt ist. Es ist vorteilhaft, die Ammoniumkonzentration, $[\text{NH}_4^+]$, bei einem niedrigeren pH-Wert ($\text{pH} < 6$) zu messen, während die Messung der Ammoniakkonzentration, $[\text{NH}_3]$, bequemer bei einem erhöhtem pH-Wert ($\text{pH} > 8$) ist. Die Erörterung dieser Erfindung bezieht sich oft auf die Ammoniakkonzentration als $[\text{NH}_3]$, gemessen mit einer für Ammoniak selektiven Sonde, mit dem Verständnis, dass sie bei einem niedrigeren pH-Wert durch $[\text{NH}_4^+]$, gemessen mit einer für Ammonium selektiven Sonde, ersetzt werden kann.

Beschreibung der Zeichnungen

[0010] [Fig. 1](#) ist ein Schema eines typischen Abwasserbehandlungsverfahrens unter Verwendung von Ausführungsformen der Erfindung und zeigt die vielen Stellen, an denen Detektoren im System installiert werden können.

[0011] [Fig. 2](#) zeigt eine schematische Aufrissansicht einer Ausführungsform einer Vorrichtung der Erfindung, verwendet zur Überwachung eines Bioreaktortanks.

[0012] [Fig. 3](#) zeigt eine schematische Aufrissansicht einer weiteren Ausführungsform einer Vorrichtung der Erfindung, verwendet zur Überwachung eines Bioreaktortanks.

[0013] [Fig. 4](#) zeigt eine schematische Explosionsansicht, teilweise im Schnitt, einer Abwasserprobenentnahmevorrichtung gemäß Aspekten der Erfindung.

[0014] [Fig. 5](#) zeigt eine schematische Explosionsansicht, teilweise im Schnitt, einer Abwasserprobenentnahmevorrichtung gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung.

[0015] [Fig. 6](#) zeigt eine schematische Ansicht, teilweise im Schnitt, einer Lösungsdispensiervorrichtung.

[0016] [Fig. 7](#) ist ein Blockdiagramm eines Verfahrens zur Messung von NO_x und eines Verfahrens zur Eichung eines NO_x -Analysators.

[0017] [Fig. 8](#) ist ein Blockdiagramm eines Verfahrens zur Bestimmung der Denitrifizierungsrate von Abwasser.

[0018] [Fig. 9](#) ist ein Blockdiagramm eines Verfahrens zur Bestimmung der Nitrifizierungsrate von Abwasser.

[0019] [Fig. 10](#) ist ein Blockdiagramm eines weiteren Verfahrens zur Bestimmung der Nitrifizierungsrate von Abwasser.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0020] Zur effizienten Kontrolle des Ablaufs des BNR-Verfahrens ist es erforderlich, spezifische Prozessparameter, basierend auf der biologischen Aktivität der Mikroorganismen in den anaeroben, anoxischen und/oder oxischen Stufen der Behandlung, zu regulieren. Abwasserbehandlungsanlagen sind oft stark veränderlichen Bedingungen unterworfen, wie z.B. täglichen Variationen der organischen Beschickungen.

[0021] Die richtige Beurteilung und Kontrolle eines BNR-Verfahrens erfordert unter anderem eine genaue und zeitnahe Ermittlung der Menge an NO_x und Ammoniak in der gemischten Lauge, der Nitrifizierungsrate und der Denitrifizierungsrate in einer Vielzahl von Umgebungen und unter einer Anzahl von Bedingungen.

[0022] Die Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak und/oder NO_x und/oder der Nitrifizierungsrate und/oder Denitrifizierungsrate kann in allen Stadien eines Abwasserbehandlungsverfahrens ("waste water treatment process"; WWTP) oder irgendeiner Kombination davon verwendet werden. Die Inkorporation

der Vorrichtung in einem typischen WWTP ist schematisch in [Fig. 1](#) gezeigt. NO_x - und/oder Ammoniakmessungen können zu irgendeinem Zeitpunkt oder an irgendeiner Stelle in dem in [Fig. 1](#) gezeigten System vorgenommen werden. Dies umfasst mehrere Messstellen innerhalb einer ausgewählten Stufe, falls dies gewünscht wird. Die allgemeine Anwendung und Verwendung der Vorrichtung in den anaeroben, anoxischen und/oder aeroben Stufen einer typischen Abwasserbehandlungsanlage werden nun erörtert werden.

[0023] Eine Ausführungsform einer Vorrichtung zur Abwasserprobenentnahme ist in [Fig. 2](#) gezeigt. Ein Bioreaktortank **1** (oder alternativ ein Abwasserkanal) enthält Abwasser **2** und/oder Klärschlamm. Die Nachweissvorrichtung ist oben auf dem Bioreaktortank **1** montiert und reicht in das Abwasser **2**. Die Vorrichtung umfasst eine zentrale Kontroll- und Analyseeinheit **20**, verbunden mit einem optionalen Computer/Monitor **13** durch eine Drahtverbindung oder drahtlose Verbindung **22**. Gleichmaßen ist die zentrale Kontroll- und Analyseeinheit **20** mit der Nachweisssonde **10** mittels der Drahtverbindung **24** verbunden. Der Motorbehälter **26** ist ebenfalls mit der zentralen Kontroll- und Analyseeinheit **20** mittels der Verbindungsleitung **28** verbunden. Energie wird dem Motorbehälter **26** ebenfalls über die Drahtverbindung **28** zugeführt. Die Nachweisssonde **10** befindet sich in der Nachweiskammer **8** und ist elektrisch mit der zentralen Kontroll- und Analyseeinheit **20** verbunden, um Veränderungen in der Menge an Ammoniak oder Ammonium oder der NO_x -Konzentration in Abwasserproben in Abhängigkeit von der Konfiguration nachzuweisen. Bei niedrigem pH-Wert ist eine bevorzugte für Ammoniumionen selektive Sonde **10** eine Ammoniumsonde, die von HACH oder NICO hergestellt wird. Bei mittlerem-hohem pH-Wert ist eine bevorzugte Ammoniaknachweisssonde **10** eine Ammoniakgassonde, ebenfalls hergestellt von NICO oder HACH. Eine bevorzugte Sonde oder bevorzugte Sonden, die für NO_3^- - und/oder NO_2^- -Ionen selektiv ist/sind, werden von NICO hergestellt. Natürlich können auch andere Vorrichtungen als Sonden eingesetzt werden, solange dieselben oder ähnliche Nachweiskapazitäten zur Verfügung stehen.

[0024] Der optionale Computer/Monitor **13** kann von irgendeinem geeigneten Typ sein, wie z.B. ein PC oder dgl. Die Vorrichtung **52** besteht aus zwei Behältern (einer speichert die Ammoniak- oder NO_x -Eichlösung und der andere speichert Lösung zur Einstellung des pH-Wertes und/oder Lösung zur Einstellung der Ionenstärke) und einer Abgabevorrichtung für jeden, beispielsweise eine Pumpe. Die Vorrichtung **52** ist mit der zentralen Kontroll- und Analyseeinheit **20** durch eine Drahtleitung **54** verbunden. Die Vorrichtung **52** stellt für die Flüssigkeit (z.B. Abwasser) in der Nachweiskammer **8** über das Verbindungsrohr **53** durch Zufuhröffnungen **55** Ammoniak- oder NO_x -Eichlösung und pH-Einstellungslösung und/oder Ionenstärke-Einstellungslösung bereit. Die pH-Einstellungslösung, typischerweise eine Base für mittleren bis hohen pH-Wert und eine Säure für niedrigen pH-Wert, kann aus einer breiten Vielfalt von pH ändernden Lösungen ausgewählt sein. Basen umfassen Na-OH, KOH und dgl. Säuren umfassen HCl, Essigsäure und dgl. Die Ionenstärke-Einstellungslösung, typischerweise eine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung oder eine Lösung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Ag_2SO_4 , H_3BO_3 und Sulfaminsäure, kann aus einer großen Vielfalt von Lösungen für die Einstellung der Ionenstärke der Abwasserprobe ausgewählt werden. Die Vorrichtung **52** wird detailliert in Verbindung mit [Fig. 6](#) im Folgenden beschrieben.

[0025] Die Probenentnahmeeinheit **11** ist auf einem beweglichen Schlitten **30** montiert, welcher in der Lage ist, sich im Wesentlichen vertikal nach oben und nach unten zu bewegen, um die Probenentnahmeeinheit **11** in das Abwasser **2** und aus dem Abwasser zu bewegen. Der genaue Aufbau des beweglichen Schlittens **30** ist nicht kritisch, solange die bevorzugte Kapazität oder Beweglichkeit der Probenentnahmeeinheit **11** erreicht wird.

[0026] Die Nachweisssonde **10** hat ihr Nachweisende in der Nachweiskammer **8** positioniert. Die Nachweiskammer **8** hat eine Öffnung **66** und eine daran angrenzend bewegliche Abdeckung **32**, welche sich vertikal nach oben und nach unten entlang von Führungskanälen **34** bewegt und die Öffnung **66** verschließt oder versiegelt.

[0027] [Fig. 3](#) zeigt eine weitere Ausführungsform der Vorrichtung zur Abwasserprobenentnahme. Die in [Fig. 3](#) gezeigte Ausführungsform ist ähnlich der in [Fig. 2](#) gezeigten, mit Ausnahme dessen, dass eine Vorrichtung bereitgestellt wird, die eine zusätzliche Probenentnahmemöglichkeit bietet. Speziell ist eine weitere Nachweiskammer **8** mit einer Sonde **10** neben der in [Fig. 2](#) gezeigten Nachweiskammer/Sonden-Konfiguration montiert. Natürlich sind zusätzliche Verbindungen mit der Kontroll- und Analyseeinheit **20** und der durch die Vorrichtung **52** zugeführten Lösung vorgesehen.

[0028] [Fig. 4](#) zeigt die Nachweiskammer **8** mit einer Nachweisssonde **10A** mit einem Nachweisende **50A**. Die Nachweisssonde **10A** kann eine Ammoniak-, Ammonium- oder NO_x -Nachweisssonde sein. Die Nachweiskammer **8** hat auch eine optionale Nachweisssonde **10B** mit einem Nachweisende **50B**. Die optionale Nachweisssonde **10B** ist eine pH-Sonde. Die Nachweiskammer **8** hat ferner Zufuhröffnungen **55A** und **55B**. Die Zufuhrvorrichtung **52** führt die pH-Einstellungslösung und/oder Ionenstärke-Einstellungslösung durch die Zufuhröff-

nung **55B** in die Nachweiskammer **8** ein. Die Zufuhrvorrichtung **52** führt Ammoniak oder NO_x durch die Zufuhröffnung **55A** in die Nachweiskammer **8** ein. Der Propeller **48** befindet sich im Inneren der Nachweiskammer **8** und rührt oder bewegt Proben, wenn die Sonden **10A** und **10B** in Betrieb sind. Die Abdeckung **32** befindet sich in einer offenen Position, welche im geschlossenen Zustand die Öffnung **66** bedeckt.

[0029] Der Propeller **48** ist mit dem Motorbehälter **26** über eine Reihe von Koaxialrohren **102**, **104** und **106** verbunden. Ein Adapter **108** und eine druckaufnehmende Buchse **112** sind im mittleren Rohr **104** enthalten und damit verbunden. Das äußere Rohr **102** ist auf der Basis **101** montiert. Der Adapter **108** ist mit der Gewindestange **110** verbunden, um die Abdeckung **32** in Abhängigkeit von der Motorrichtung eines Schubantriebsmotors **116** entweder zu öffnen oder zu schließen. Das mittlere Rohr **104** bewegt sich nur axial, wenn der induzierte Zug auf das mittlere Rohr **104** ein Drehmoment übersteigt, welches für den Schubantriebsmotor **116** erforderlich ist, um sich auf der Gewindestange **110** zu drehen. Dieser Zug kann durch den Propeller **48** induziert werden, der mit dem mittleren Rohr **104** verbunden ist, und/oder irgendwelche Buchsen oder andere Hardware in Kontakt mit dem mittleren Rohr **104**. Die druckaufnehmende Buchse **112** hält das Lager **114**, welches die axiale Spannung des Zentralrohrs **106** trägt, wenn die Abdeckung **32** geschlossen ist. Das Lager **114** erlaubt dem mittleren Rohr **104**, unabhängig von dem Zentralrohr **106** zu rotieren, und überträgt die axiale Bewegung des Rohres **104** auf das Zentralrohr **106**. Das Außenrohr **102** stützt sowohl die Basis **101** als auch die Kammer **8**, während es die inneren Teile schützt. Die Kammer **8** ist im Wesentlichen gegenüber dem Außenrohr **102** versiegelt und wenn die Abdeckung **32** gegen die Kammer **8** gezogen ist, ist der Raum innerhalb der Kammer **8** abgeschlossen.

[0030] Wenn der Schubantriebsmotor **116** in einer Richtung rotiert, bewegt sich die Gewindestange **110** nach unten und stößt die Abdeckung **32** auf. Wenn die Nut **118** das druckaufnehmende Lager **119** erreicht, bewegt sich die Gewindestange **110** nicht länger axial und dies veranlasst das mittlere Rohr **114** dazu, sich im Wesentlichen an die Motorgeschwindigkeit anzugleichen. Die Kammer **8** befindet sich dann im offenen Zustand und der Propeller **48** induziert einen Flüssigkeitsaustausch zwischen dem Inneren und dem Äußeren der Kammer **8**.

[0031] Wenn der Schubantriebsmotor **116** in der Gegenrichtung rotiert, bewegt sich die Gewindestange **110** nach oben und zieht die Umhüllung **32** zu. Wenn die Kammer **8** geschlossen ist, wird eine axiale Bewegung der Gewindestange **110** durch Zug auf das Mittelrohr **104** verhindert. Dies veranlasst das Mittelrohr **104**, mit derselben Geschwindigkeit wie der Motor **116** zu rotieren. Die Kammer **8** befindet sich dann in einer geschlossenen Position, so dass die Flüssigkeit innerhalb der Kammer **8** gehalten wird, während sie konstant von dem Propeller **48** gemischt wird.

[0032] [Fig. 5](#) zeigt eine weitere Ausführungsform einer Konfiguration der Kammer **8**, welche eine optionale zusätzliche Nachweissonde enthält. Alle anderen Komponenten sind die gleichen wie in [Fig. 4](#) gezeigt. Die optionale Nachweissonde **10C** hat ein Nachweisende **50**. Die optionale Nachweissonde **10C** ist eine Sonde für gelösten Sauerstoff. Sie ist mit der zentralen Kontroll- und Analyseeinheit **20** durch die Verbindung **24C** verbunden.

[0033] Bezüglich [Fig. 6](#) ist die Vorrichtung **52** so konstruiert, dass verschiedene Lösungen zu anderen Komponenten des Gesamtsystems präzise abgegeben werden. Die Vorrichtung **52** umfasst ein Gehäuse **198** und enthält vorzugsweise zwei Lösungsbehälter **200** und **202**, obwohl sie so konfiguriert sein kann, dass sie nur einen oder mehr als zwei Lösungsbehälter enthält. Die Behälter **200** und **202** weisen entsprechende Lösungspumpen **204** und **206** auf, die mit ihren jeweiligen Lösungsbehältern mittels Pumpenzufuhrleitungen **208** und **210** verbunden sind. Die Pumpenzufuhrleitungen sind vorzugsweise mit einer scharfen oder nadelähnlichen Vorrichtung **212** oder **214** ausgerüstet, welche durch das Gehäuse **198** reicht.

[0034] Jeder Lösungsbehälter ist vorzugsweise aus einem Kunststoffmaterial hergestellt, welches durch die Nadel oder scharfe Vorrichtung durchstoßbar ist, wodurch, wenn der Lösungsbehälter auf die Nadel abgesenkt wird, diese den Behälter punktiert, um Zugang zur Lösung zu gestatten. Besonders bevorzugt ist der Behälter so geformt, dass Flüssigkeit in dem Lösungsbehälter veranlasst wird, zu der Nadelvorrichtung zu fließen.

[0035] Nachdem es für Messzwecke wichtig ist, dass die Lösungen unkontaminiert bleiben und ihre genaue Konzentration behalten, ist es wichtig, dass sie versiegelt sind. Jedoch ist es, wenn der Behälter geleert wird, stark bevorzugt, ein Mittel für Luft zum Füllen des im Behälter erzeugten Leerraums, wenn Lösung entfernt wird, vorzusehen. Dies kann auf eine Reihe von Arten erreicht werden, obwohl es stark bevorzugt ist, nadelartige Vorrichtungen **216** und **218** zu verwenden, um die Lösungsbehälter **200** und **202** zu punktieren und Luft den Zugang zum Inneren der Lösungsbehälter zu gestatten. Die Vorrichtungen **216** und **218** vom Nadeltyp sind

mit den Luftleitungen **230** und **232** verbunden.

[0036] Jede mit den jeweiligen Lösungsbehältern verbundene Pumpe **204** und **206** ist mit der Kontroll- und Analyseeinheit **20** (in [Fig. 6](#) nicht gezeigt) durch die Leitung **222** und **224** verbunden. Die Pumpen **204** und **206** sind auch mit der Nachweiskammer oder den Nachweiskammern **8** (nicht gezeigt in [Fig. 6](#)) mittels Lösungszuführleitungen **226** und **228** verbunden, um die dosierte oder genaue Menge an Lösung der Nachweiskammer oder den Nachweiskammern **8** zu der bestimmten Zeit zuzuführen.

[0037] Natürlich kann die Lösung innerhalb der Behälter variieren. Jedoch ist/sind die bevorzugte(n) Lösung(en) Ammoniumchlorid oder Natriumnitrat. Die pH-Wert- und/oder Ionenstärke-Einstellungslösung(en) können ebenfalls in den Behältern gehalten werden. Andere Lösungen können je nach besonderem Bedarf eingesetzt werden. Die Lösungen können natürlich je nach Bedarf in verschiedenen Konzentrationen vorliegen.

[0038] NO_x ist oft ein Hauptanteil der Schmutzstoffe in Abwasser. Deshalb ist ein schnelles und leichtes Verfahren zur Echtzeit-Messung von NO_x in Abwasser sehr vorteilhaft. Dies wird erreicht durch ein Verfahren zur Messung von NO_x in Flüssigkeit, einschließlich Isolieren einer Flüssigkeitsprobe; Einstellen des pH-Werts und/oder der Ionenstärke der Probe zu einem Zeitpunkt t_0 ; Aufzeichnung eines Wertes von NO_x , der in der Probe vorliegt, mit (einer) für NO_x selektiven Sonde(n) zu einem vorgegebenen Zeitpunkt t_1 ; Aufzeichnung eines weiteren Wertes von NO_x , der in der Probe vorliegt, nach einer weiteren vorbestimmten Zeit t_2 ; Bestimmung von NO_x -Konzentrationen in der Probe zu jedem vorgegebenen Zeitpunkt t_1 und t_2 nach der folgenden Formel

$$[\text{NO}_x] = 10^{a \cdot mv + b}$$

worin a und b lineare Koeffizienten der NO_x -Sonde(n) sind; Feststellung der Änderung von NO_x in der Probe nach der folgenden Formel:

$$\Delta [\text{NO}_x] = [\text{NO}_x]_2 - [\text{NO}_x]_1; \text{ und}$$

[0039] Bestimmung der NO_x -Konzentration der Probe nach der folgenden Formel:

$$[\text{NO}_x]_0 = [\text{NO}_x]_1 - \frac{\Delta[\text{NO}_x]}{\Delta t} \cdot (t_1 - t_0) .$$

[0040] Dieses Verfahren ist im oberen Abschnitt des in [Fig. 7](#) dargestellten Flussdiagramms gezeigt.

[0041] Der NO_x -Analysator kann nach gemäß dem unteren Abschnitt des in [Fig. 7](#) gezeigten Blockdiagramms und nach dem folgenden Verfahren geeicht werden:

- Gewinnung einer Probe gemischter Lauge aus dem Abwasserbehandlungstank und Durchführung einer NO_x -Analyse wie oben beschrieben, mit Ausnahme dessen, dass die Probe nach der Messung der NO_x -Konzentration nicht in den Behandlungstank abgegeben wird. Die Parameter und Zwischenergebnisse wie z.B. $[\text{NO}_x]_1$, $[\text{NO}_x]_2$, mV_1 , mV_2 , $\Delta[\text{NO}_x]/\Delta t$ werden für die Verwendung im Eichschritt gespeichert.
- Nachdem die NO_x -Konzentration gemessen ist, wird ein vorbestimmtes Volumen an Nitrat- oder Nitritlösung in den Probenbehälter eingespritzt, so dass die Konzentration an NO_x in dem Behälter um $\Delta[\text{NO}_x]^{c1}$ zunimmt (z. B. 0,5 ml an 1000 ppm NaNO_3 - oder NaNO_2 -Lösung für $\Delta[\text{NO}_x]^{c1} = 1$ ppm, unter der Annahme, dass die Probenentnahmekammer ein Volumen von 500 ml hat).
- Abwarten bis t_3 Sekunden, um die dritte mV-Ablesung von der Sonde $[mV_3]$ abzulesen.
- Einspritzen einer zweiten Dosis an Eichlösung, so dass die Konzentration von NO_x um $\Delta[\text{NO}_x]^{c2}$ zunimmt (z.B. 2,0 ml an 1000 ppm NaNO_3 - oder NaNO_2 -Lösung für $\Delta[\text{NO}_x]^{c2} = 5$ ppm, unter Berücksichtigung der ersten Dosis an Eichlösung).
- Abwarten bis t_4 Sekunden, um die vierte mV-Ablösung von der Sonde $[mV_4]$ abzulesen.
- Verwendung der folgenden Gleichungen, um die linearen Koeffizienten von NO_x , a und b , zu berechnen.

$$\log [\text{NO}_x]_0 - \frac{\Delta[\text{NO}_x]}{\Delta t} \cdot (t_3 - t_0) + \Delta[\text{NO}_x]^{c1} = a \cdot mV_3 + b$$

$$\log [\text{NO}_x]_0 - \frac{\Delta[\text{NO}_x]}{\Delta t} \cdot (t_4 - t_0) + \Delta[\text{NO}_x]^{c2} = a \cdot mV_4 + b$$

g) Verwendung der neu erhaltenen a und b, um $[\text{NO}_x]_0$ aus mV_0 zu berechnen. Falls die neu berechnete $[\text{NO}_x]_0$ im Wesentlichen mit der ursprünglichen $[\text{NO}_x]_0$ übereinstimmt, wird die Eichung als erfolgreich betrachtet, ansonsten wird die neu berechnete $[\text{NO}_x]_0$ dazu verwendet, den Eichprozess zu wiederholen. Die Eichung wird als abgeschlossen betrachtet, wenn der Unterschied zwischen $[\text{NO}_x]_0^j$ und $[\text{NO}_x]_0^{j+1}$ innerhalb eines annehmbaren vorgegebenen Bereichs liegt.

h) Abgabe der Probe in den Behandlungstank und Beginn eines neuen Messzyklus.

i) Die Eichung des NO_x -Analysators kann so häufig wie in jedem Messzyklus oder an jedem Tag durchgeführt werden. Die Standard-Eichfrequenz ist vorzugsweise einmal pro Tag.

[0042] Es ist ferner noch von Vorteil, die Nitrifizierungsrate zu bestimmen. Es gibt zwei bevorzugte Verfahren, um solch eine Bestimmung in Einklang mit der Erfindung durchzuführen. In einer ersten Ausführungsform umfasst das Verfahren:

- Isolieren einer ersten Flüssigkeitsprobe bei t_0 ;
- Messen der Konzentration von Ammoniak $[\text{NH}_3]_1$ oder Ammonium $[\text{NH}_4^+]_1$, welche zu einer vorgegebenen Zeit t_1 in der Probe vorliegt, dann Freisetzen der ersten Probe im Behandlungstank;
- Isolieren einer zweiten Flüssigkeitsprobe und Einführen von Luft in die zweite Flüssigkeitsprobe nach einer weiteren vorgegebenen Zeit t_2 ;
- Beenden der Einführung von Luft in die zweite Flüssigkeitsprobe und Einstellen des pH-Werts der zweiten Probe bei t_3 ;
- Messen eines weiteren Werts von Ammoniak $[\text{NH}_3]_2$ oder Ammonium $[\text{NH}_4^+]_2$ in der zweiten Probe zu einer vorgegebenen Zeit t_4 ; und
- Bestimmen der Nitrifizierungsrate der Flüssigkeit gemäß der folgenden Formel:

$$NR = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \text{ oder } NR = \frac{\Delta[\text{NH}_4^+]}{\Delta t}$$

wobei NR die Nitrifizierungsrate ist, Δt $t_3 - t_2$ ist und $\Delta[\text{NH}_3]$ $[\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ ist oder $\Delta[\text{NH}_4^+]$ $[\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ ist.

[0043] Dieses Verfahren ist in dem in [Fig. 10](#) gezeigten Flussdiagramm ausgeführt.

[0044] In der zweiten Ausführungsform, bei der zwei Probenentnahmeeinheiten verwendet werden (wie in [Fig. 3](#) gezeigt), umfasst das Verfahren:

- Gleichzeitiges Isolieren von ersten und zweiten Flüssigkeitsproben und Einführen von Luft in die zweite Flüssigkeitsprobe bei t_0 ;
- Messen der Konzentration von Ammoniak $[\text{NH}_3]_1$ oder Ammonium $[\text{NH}_4^+]_1$, die in der ersten Probe vorliegt;
- Beenden der Einführung von Luft in die zweite Probe bei t_1 ;
- Messen der Konzentration von Ammoniak $[\text{NH}_3]_2$, die in der zweiten Probe vorliegt; und
- Bestimmen der Nitrifizierungsrate der Flüssigkeit gemäß der folgenden Formel:

$$NR = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \text{ oder } NR = \frac{\Delta[\text{NH}_4^+]}{\Delta t}$$

wobei NR die Nitrifizierungsrate ist, Δt $t_1 - t_0$ ist und $\Delta[\text{NH}_3]$ $[\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ ist oder $\Delta[\text{NH}_4^+]$ $[\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ ist.

[0045] Dieses Verfahren ist in dem in [Fig. 9](#) gezeigten Flussdiagramm ausgeführt.

[0046] Der bevorzugte Betrieb des Ammoniak-Analysators in dem Messverfahren ist wie folgt:

- Gewinnung einer Probe gemischter Lauge aus dem Abwasserbehandlungstank.
- Einspritzen einer pH-Einstellungslösung, um den pH-Wert der Wasserphase auf etwa 12,0 zu bringen. Dies kann erfolgen durch entweder eine vorgegebene Menge oder eine Feedback-Kontrolle mittels einer pH-Sonde. Dies wird als Zeitpunkt Null, t_0 , aufgezeichnet.
- Abwarten bis t_1 Sekunden, um die erste mV_1 -Ablesung von der Ammoniaksonde abzulesen.
- Abwarten bis t_2 Sekunden, um die zweite mV_2 -Ablesung von der Ammoniaksonde abzulesen.
- Verwendung der folgenden Gleichung, um Ammoniakkonzentrationen aus mV_1 und mV_2 zu berechnen, wobei a und b lineare Koeffizienten der Ammoniaksonde sind.

$$[\text{NH}_3] = 10^{a \cdot mV + b}$$

f) Die Menge des freigesetzten NH_3 aus der Probe wird berechnet als:

$$\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{[\text{NH}_3]_2 - [\text{NH}_3]_1}{t_2 - t_1}$$

g) Die Ammoniakkonzentration der Probe wird berechnet als:

$$[\text{NH}_3]_0 = [\text{NH}_3]_1 - \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \cdot (t_1 - t_0)$$

h) Nach der Messung der Ammoniakkonzentration wird die Probe in den Behandlungstank abgegeben und eine frische Probe für die nächste Analyse genommen.

[0047] Der Ammoniak-Analysator wird vorzugsweise nach dem folgenden Verfahren geeicht:

a) Gewinnung einer Probe gemischter Lauge aus dem Abwasserbehandlungstank und Durchführung einer Ammoniak-Analyse wie oben beschrieben, mit Ausnahme dessen, dass die Probe nach der Messung der Ammoniakkonzentration nicht zum Behandlungstank abgegeben wird. Die Parameter und Zwischenergebnisse, wie z. B. $[\text{NH}_3]_1$, $[\text{NH}_3]_2$, mV_1 , mV_2 , $\Delta[\text{NH}_3]/\Delta t$, werden zur Verwendung im Eichschritt gespeichert.

b) Nachdem die Ammoniakkonzentration gemessen ist, wird ein vorgegebenes Volumen an Ammoniaklösung in den Probenbehälter eingespritzt, so dass die Konzentration an Ammoniak im Behälter um ein $\Delta[\text{NH}_3]^{c1}$ zunimmt, (z.B. 0,5 ml an 1000 ppm NH_4Cl -N-Lösung für $\Delta[\text{NH}_3]^{c1} = 1$ ppm, unter der Annahme, dass die Probenentnahmekammer ein Volumen von 500 ml hat.)

c) Abwarten bis t_3 Sekunden, um die dritte mV-Ablesung von der Sonde (mV_3) abzulesen.

d) Einspritzen einer zweiten Dosis Eichlösung, so dass die Konzentration an Ammoniak um $\Delta[\text{NH}_3]^{c2}$ zunimmt (z. B. 2,0 ml an 1000 ppm NH_4Cl -N-Lösung für $\Delta[\text{NH}_3]^{c2} = 5$ ppm, unter Berücksichtigung der ersten Dosis an Eichlösung).

e) Abwarten bis t_4 Sekunden, um die vierte mV-Ablesung von der Sonde (mV_4) abzulesen.

f) Verwendung der folgenden Gleichungen, um die linearen Koeffizienten von Ammoniak, a und b, zu berechnen:

$$\log [\text{NH}_3]_0 + \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \cdot (t_3 - t_0) + \Delta[\text{NH}_3]^{c1} = a \cdot mV_3 + b$$

$$\log [\text{NH}_3]_0 + \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \cdot (t_4 - t_0) + \Delta[\text{NH}_3]^{c2} = a \cdot mV_4 + b$$

g) Verwendung der neu erhaltenen Werte a und b, um $[\text{NH}_3]_0$ aus mV_0 zu berechnen. Falls die neu berechnete $[\text{NH}_3]_0$ im Wesentlichen mit der ursprünglichen $[\text{NH}_3]_0$ übereinstimmt, dann wird die Eichung als erfolgreich betrachtet, ansonsten wird die neu berechnete $[\text{NH}_3]_0$ zur Wiederholung des Eichprozesses verwendet. Die Eichung wird als abgeschlossen betrachtet, wenn der Unterschied zwischen $[\text{NH}_3]_0^j$ und $[\text{NH}_3]_0^{j+1}$ sich innerhalb eines annehmbaren vorbestimmten Bereichs befindet.

h) Abgabe der Probe an den Behandlungstank und Beginn eines neuen Messzyklus.

[0048] Die Kalibrierung des Ammoniak-Analysators kann so häufig wie in jedem Messzyklus oder an jedem Tag durchgeführt werden. Die Standard-Eichfrequenz ist vorzugsweise einmal pro Tag.

[0049] Es ist auch vorteilhaft, die Denitrifizierungsrate (DR) zu bestimmen. Die Bestimmung von DR hängt von den Konzentrationen an NO_x ab. Sie wird nach dem im Flussdiagramm von [Fig. 8](#) gezeigten Verfahren berechnet. Das Verfahren umfasst:

a) Isolieren einer Flüssigkeitsprobe bei t_0 ;

b) Messen der Konzentration an NO_x ($[\text{NO}_x]_1$), die in der Probe zu einem vorbestimmten Zeitpunkt t_1 vorliegt;

c) Messen der Konzentration an NO_x ($[\text{NO}_x]_2$), die in der Probe zu einem vorbestimmten Zeitpunkt t_2 vorliegt; und

d) Bestimmung der Denitrifizierungsrate der Flüssigkeit nach der folgenden Formel

$$\text{DR} = \frac{\Delta[\text{NO}_x]}{\Delta t},$$

wobei $\Delta[\text{NO}_x] = [\text{NO}_x]_1 - [\text{NO}_x]_2$ ist und $\Delta t = t_2 - t_1$.

[0050] Eine praktische Anwendung der Bestimmung der Nitrifizierungsrate NR bei der Überwachung und Kontrolle des Abwasserbehandlungsprozesses ist die Beurteilung und Optimierung des Betriebs des Bioreaktors. Wenn NR auf Echtzeitbasis gemessen wird, wird die Information folgendes beantworten:

- 1) Ob der aktivierte Klärschlamm ein Nitrifizierungsvermögen aufweist, d.h. die Anwesenheit von Nitrifizierungsbakterien in der Biomasse. Ein NR-Wert, der niedrig oder nahe bei null ist, zeigt an, dass die Nitrifizierungspopulation in der Biomasse gering ist oder nicht existiert, wohingegen ein hoher Wert von NR einen korrekten Nitrifizierungsprozess anzeigt.
- 2) Bis zu welchem Grad wurde unter der derzeitigen Abwasserbelastung der Anlage eine Nitrifizierung erzielt? Wenn NR bestimmt ist, kann die erforderliche Zeit für die angemessene Ammoniakentfernung auf Basis der Nährstoffbeladung berechnet werden. Diese erforderliche Nitrifizierungszeit kann mit der gegenwärtigen hydraulischen Retentionszeit im Bioreaktor verglichen werden, um festzustellen, ob eine angemessene Nitrifizierung erreicht werden kann.
- 3) Welches ist die beste Belüftungsrate, um den gewünschten Grad an Nitrifizierung zu erreichen? Die optimale Luftzufuhr rate kann erreicht werden, wenn die anhand des NR-Werts berechnete Luftzufuhr dem tatsächlichen Luftbedarf in dem Nitrifizierungsprozess entspricht. Eine übermäßige Belüftung wird zur Verschlechterung der Biomasse und verschwendeter Energie führen, während eine zu geringe Belüftung eine ungenügende Behandlung des Abwassers veranlassen kann. Beide Fälle können mit der angemessenen Belüftungskontrolle mit NR als einem der Hauptkontrollparameter vermieden werden.
- 4) Welche ist die beste mittlere Zellverweilzeit ("mean cell residence time"; MCRT) der Biomasse im Bioreaktor für den gewünschten Nitrifizierungsgrad? Die Population an Nitrifizierungsbakterien kann anhand des NR-Werts abgeschätzt werden. Diese Abschätzung erlaubt dem Operator, die richtige mittlere Zellverweilzeit (MCRT) für das gewünschte Wachstum an Nitrifizierungsbakterien in der Biomasse zu bestimmen. Die MCRT kann zur Kontrolle des Verbrauchs des aktivierten Schlamms verwendet werden.
- 5) Welches Niveau an Biomassenkonzentration muss im Bioreaktor aufrechterhalten werden, um eine Nitrifizierung zu erreichen? Wenn der NR-Wert hoch ist, welches eine höhere Population an Nitrifizierungsbakterien bedeutet, kann man es sich in der Anlage erlauben, eine niedrigere Biomassenkonzentration im Bioreaktor verwenden, um eine Nitrifizierung zu erreichen, wohingegen ein niedriger NR-Wert die Aufrechterhaltung einer höheren Biomassenkonzentration im Bioreaktor verlangt.
- 6) Die NR-Messung erlaubt dem Operator der Abwasserbehandlungsanlage auch abzuschätzen, wie viel Abwasserzufluss die Anlage mit der vorhandenen Kapazität behandeln kann, um dadurch hinsichtlich einer Erweiterung oder Modifizierung der Anlage zu planen.

[0051] Die Denitrifizierungsrate, DR, kann bei der Überwachung und Kontrolle einer biologischen Denitrifizierung innerhalb des Abwasserbehandlungsprozesses verwendet werden. Wenn DR auf Echtzeitbasis gemessen wird, kann die Information folgendes beantworten:

- 1) Welches ist die Denitrifizierungskapazität im Bioreaktor? Auf Grundlage des gemessenen DR-Werts, der Information über die Nitratbelastung in der anoxischen Zone, hydraulischen Retentionszeit in der anoxischen Zone und dem gewünschten Denitrifizierungsgrad kann man abschätzen, wie viel Abwasserzufluss die Anlage behandeln kann.
- 2) Was ist die optimale interne Recyclingrate zur anoxischen Zone? Die Nitratbeschickung zur anoxischen Zone ergibt sich prinzipiell aus der internen Rückführung der nitrifizierten gemischten Lauge am Ende der aeroben Zone eines Bioreaktors, unter Bezug auf [Fig. 1](#) für die Position der internen Denitrifizierungsrückführung. Die Kenntnis der DR-Rate erlaubt eine genaue Kontrolle der internen Rückführung und erreicht somit eine vollständige Nutzung der anoxischen Zone und vermeidet, Pumpenenergie aufgrund einer zu großen Rückführung zu verschwenden.
- 3) Gibt es irgendeinen Faktor, welcher die Erzielung einer optimalen Denitrifizierung begrenzt? Die DR-Messung erlaubt die Beurteilung der Denitrifizierungsaktivität, ausgedrückt als Belastung mit kohlenstoffhaltigem Nährstoff und Nitrat. Ein niedrigerer DR-Wert zeigt eine endogene Denitrifizierung an, wenn der kohlenstoffhaltige Nährstoff begrenzt ist. Eine erhöhte Belastung mit kohlenstoffhaltigem Nährstoff erhöht den Denitrifizierungsprozess. Andererseits sagt eine höhere DR einen aktiven Denitrifizierungsprozess voraus. Die Erhöhung der internen Rückführung verbessert die gesamte Stickstoffentfernung aus dem Abwasserstrom.

[0052] Die Erfindung kann auf jegliche Art microbieller Verfahren angewandt werden, einschließlich, aber nicht beschränkt, auf Abwasserreinigung (städtisch, industriell und dgl.), pharmazeutische/biotechnische Produktion, Brauerei, Fermentation oder irgendein anderes Verfahren, welches reine oder gemischte Populationen von Mikroorganismen beinhaltet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Messung einer Nitrifizierungsrate für eine Flüssigkeit, umfassend:

- Isolieren einer Flüssigkeitsprobe bei t_0 ;
- Messen der Konzentration von Ammoniak $[\text{NH}_3]_1$ oder Ammonium $[\text{NH}_4^+]_1$, welche zu einer vorgegebenen Zeit t_1 in der Probe vorliegt;
- Isolieren einer weiteren Flüssigkeitsprobe und Einführen von Luft in die weitere Flüssigkeitsprobe nach einer weiteren vorgegebenen Zeit t_2 ;
- Beenden der Einführung von Luft in die weitere Flüssigkeitsprobe und Einstellen des pH-Werts der weiteren Probe bei t_3 ;
- Messen der Konzentration von Ammoniak $[\text{NH}_3]_2$ oder Ammonium $[\text{NH}_4^+]_2$ in der weiteren Probe zu einer vorgegebenen Zeit t_4 ; und
- Bestimmen der Nitrifizierungsrate der Flüssigkeit gemäß der folgenden Formel:

$$NR = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \quad \text{oder} \quad NR = \frac{\Delta[\text{NH}_4^+]}{\Delta t}$$

wobei NR die Nitrifizierungsrate ist, $\Delta t = t_3 - t_2$ ist und $\Delta[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ ist oder $\Delta[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, welches ferner das Wiederholen der Schritte a)–f) in ausgewählten Intervallen zur Bestimmung von Änderungen in der Nitrifizierungsrate umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Werte von Ammoniak $[\text{NH}_3]$ mit einer für Ammoniak selektiven Sonde bestimmt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Werte von Ammonium $[\text{NH}_4^+]$ mit einer für Ammoniumionen selektiven Sonde bestimmt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3, welches ferner das periodische Eichen der für Ammoniak selektiven Sonde umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 4, welches ferner das periodische Eichen der für Ammoniumionen selektiven Sonde umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Flüssigkeit organisches Material enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei mindestens ein Teil des organischen Materials zur Freisetzung von Ammoniak in der Lage ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Flüssigkeit unfiltriert ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Flüssigkeit Abwasser ist.

11. Verfahren zur Messung einer Nitrifizierungsrate für Flüssigkeiten, umfassend:

- Isolieren von ersten und zweiten Flüssigkeitsproben gleichzeitig und Einführung von Luft in die zweite Flüssigkeitsprobe bei t_0 ;
- Messen der Konzentration von Ammoniak $[\text{NH}_3]_1$ oder Ammonium $[\text{NH}_4^+]_1$, die in der ersten Probe vorliegt;
- Beenden der Einführung von Luft in die zweite Probe bei t_1 ;
- Messen der Konzentration von Ammoniak $[\text{NH}_3]_2$ oder Ammonium $[\text{NH}_4^+]_2$, die in der zweiten Probe vorliegt; und
- Bestimmen der Nitrifizierungsrate der Flüssigkeit gemäß der folgenden Formel:

$$NR = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \quad \text{oder} \quad NR = \frac{\Delta[\text{NH}_4^+]}{\Delta t}$$

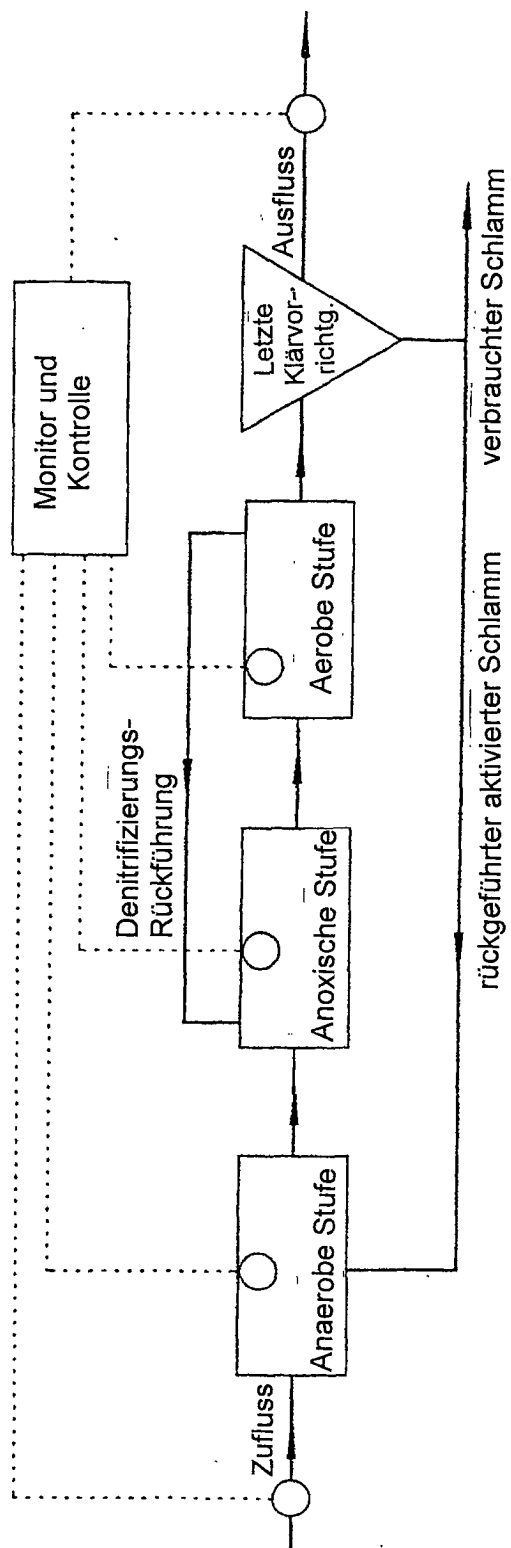
wobei NR die Nitrifizierungsrate ist, $\Delta t = t_1 - t_0$ ist und $\Delta[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_1 - [\text{NH}_3]_2$ ist oder $\Delta[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_1 - [\text{NH}_4^+]_2$ ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, welches ferner das Wiederholen der Schritte a)–d) in ausgewählten Intervallen zur Bestimmung von Änderungen in der Nitrifizierungsrate umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Werte von Ammoniak mit einer für Ammoniak selektiven Sonde bestimmt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Werte von Ammonium mit einer für Ammoniumionen selektiven Sonde bestimmt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 13, welches ferner das periodische Eichen der für Ammoniak selektiven Sonde umfasst.
16. Verfahren nach Anspruch 13, welches ferner das periodische Eichen der für Ammoniumionen selektiven Sonde umfasst.
17. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Flüssigkeit organisches Material enthält.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei mindestens ein Teil des organischen Materials zur Freisetzung von Ammoniak in der Lage ist.
19. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Flüssigkeit unfiltriert ist.
20. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Flüssigkeit Abwasser ist.

Es folgen 10 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Legende

○ Analysator

Fig. 1

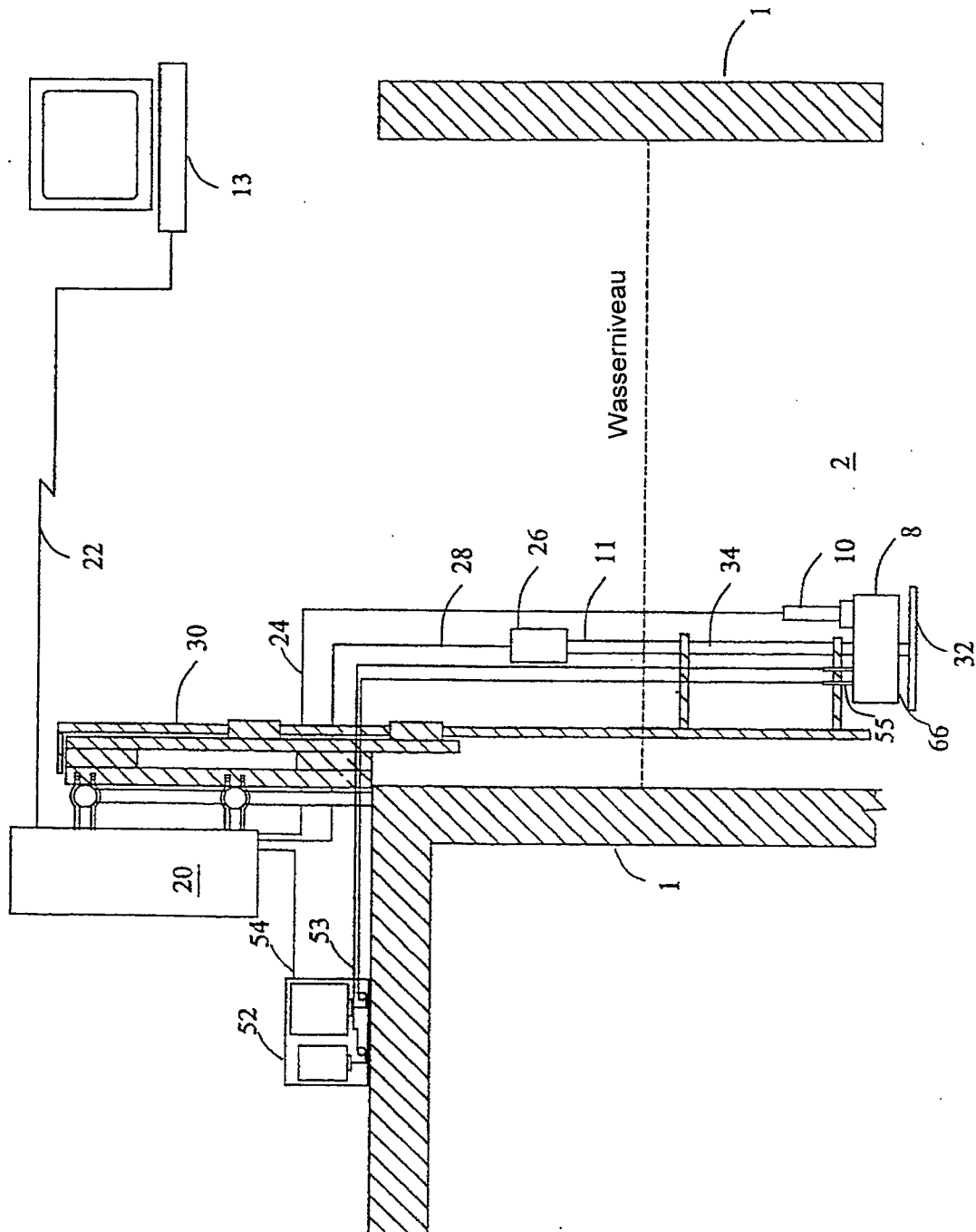


Fig. 2

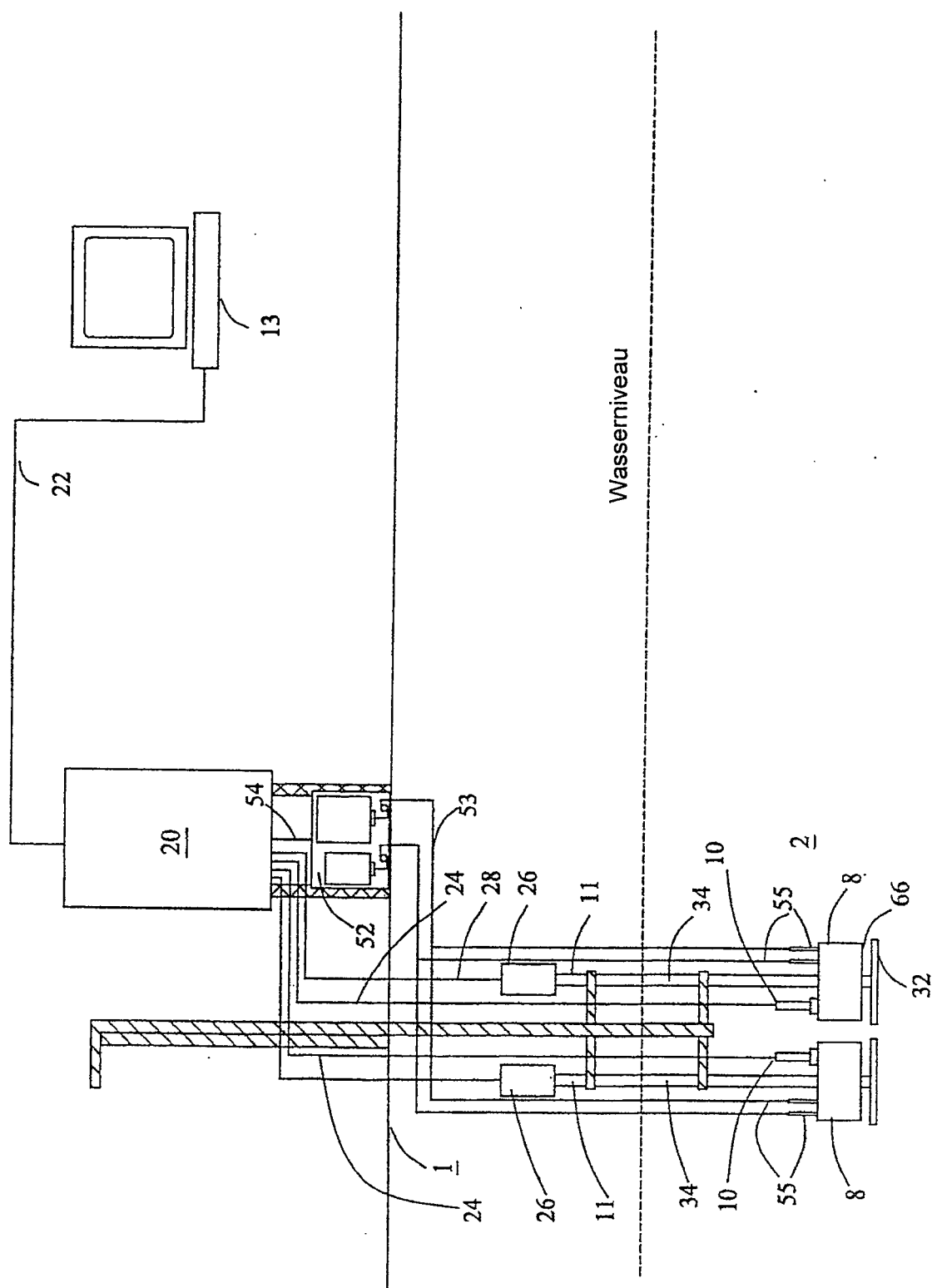


Fig. 3

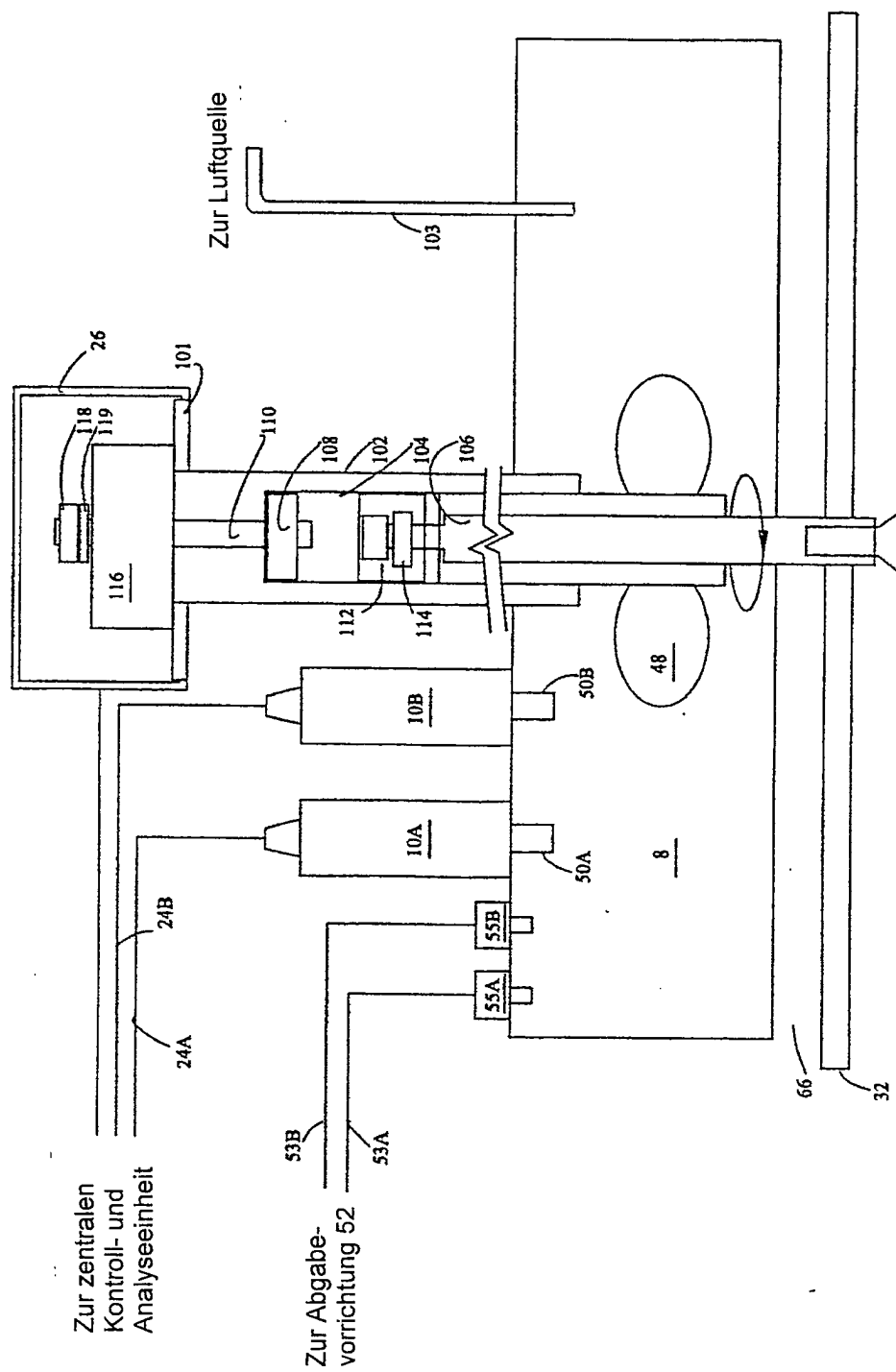


Fig. 4

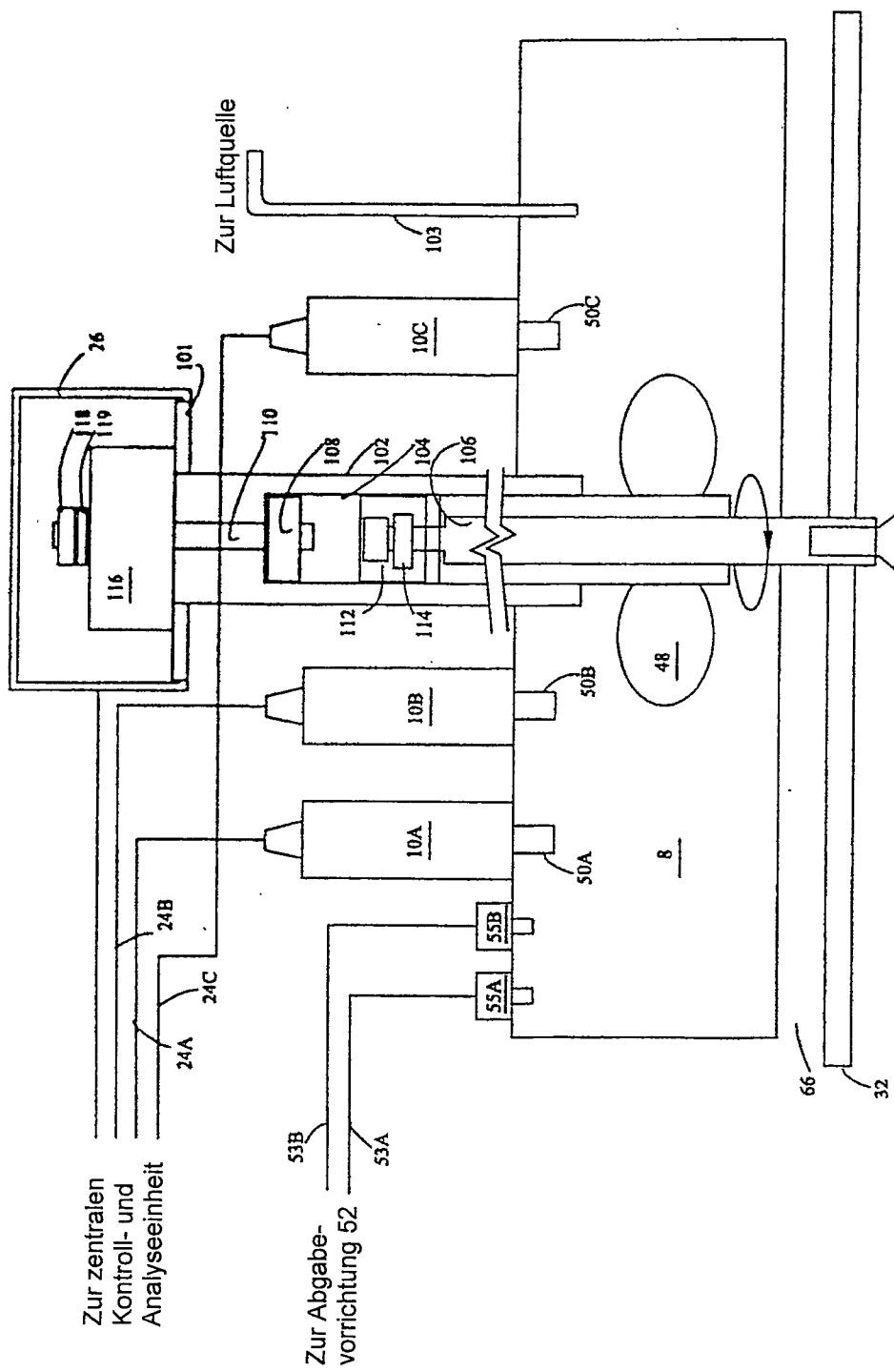


Fig. 5

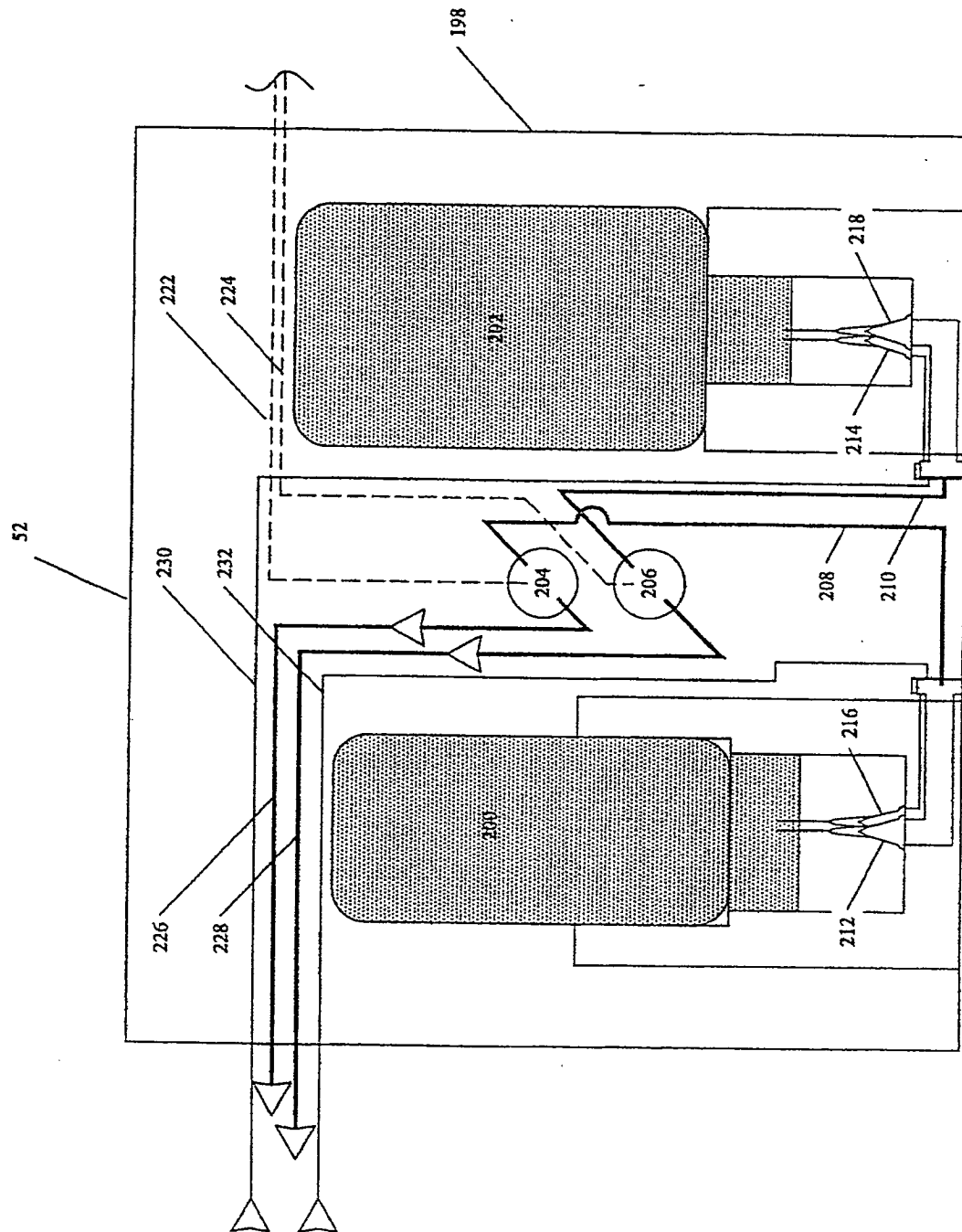


Fig. 6

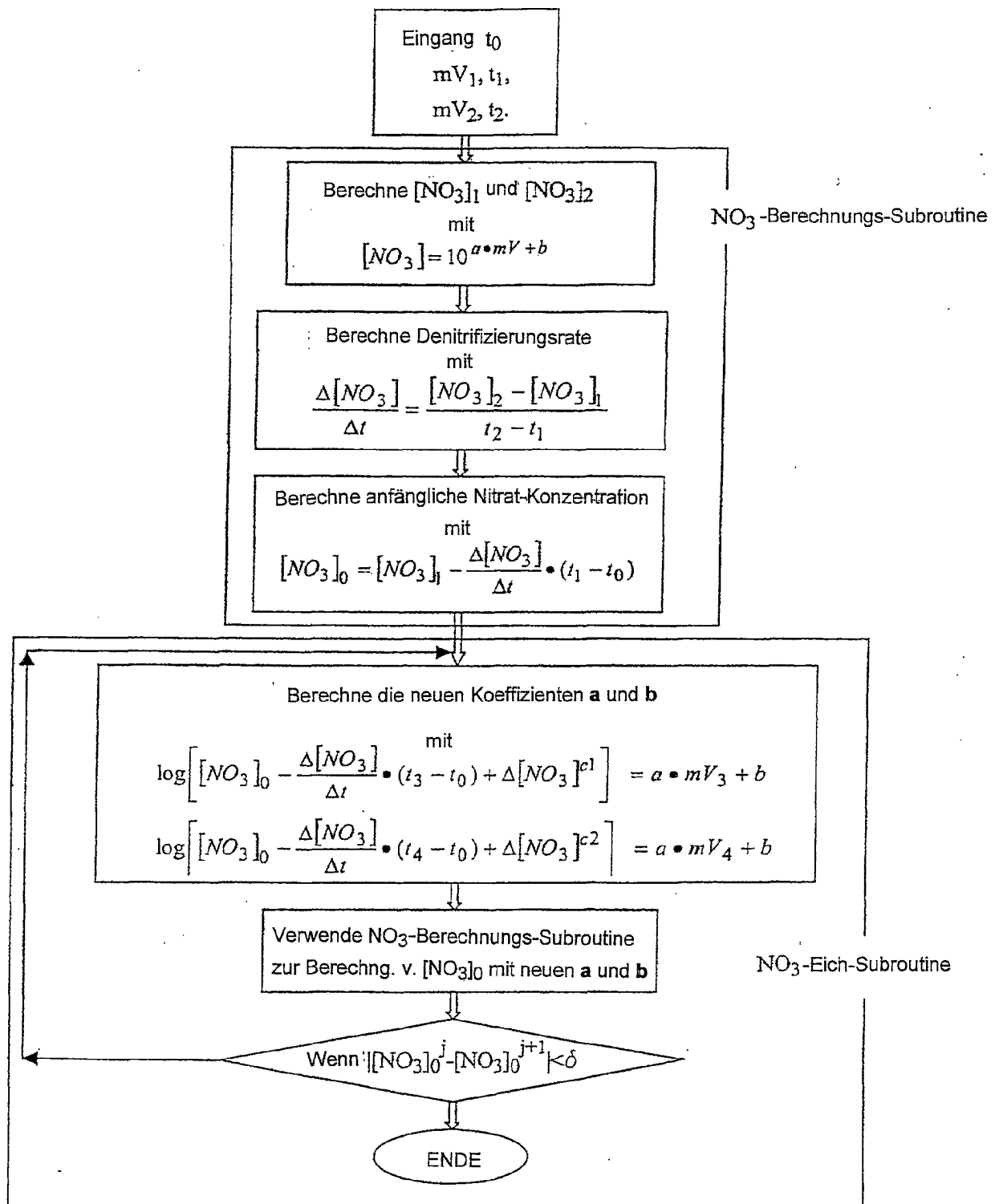


Fig. 7

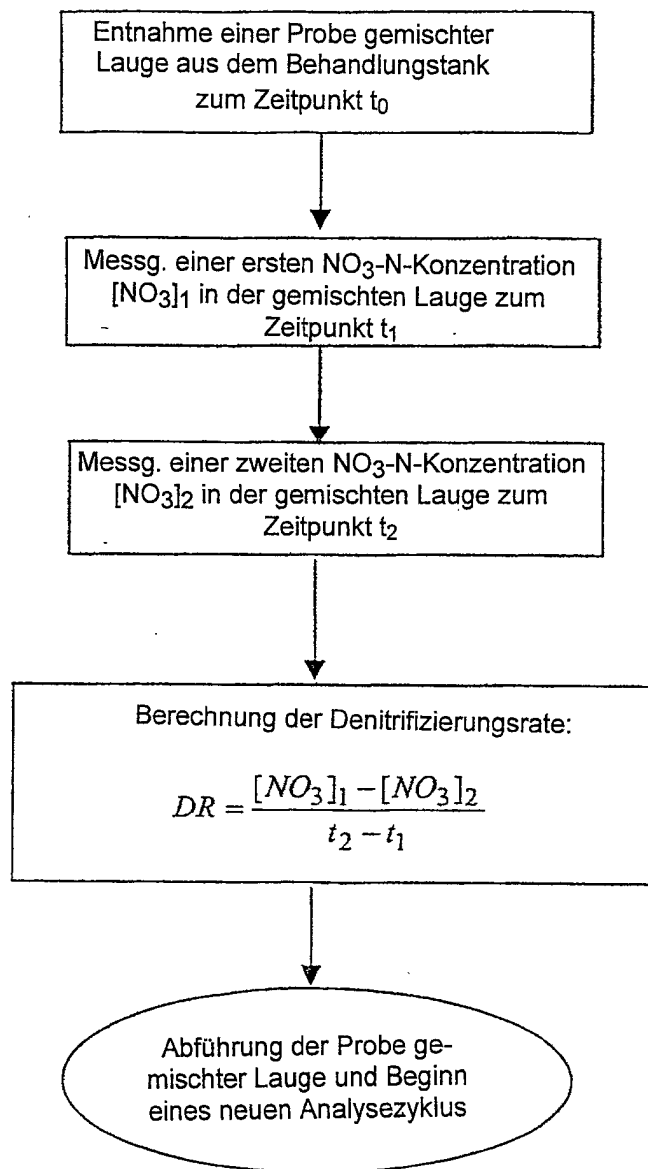


Fig. 8

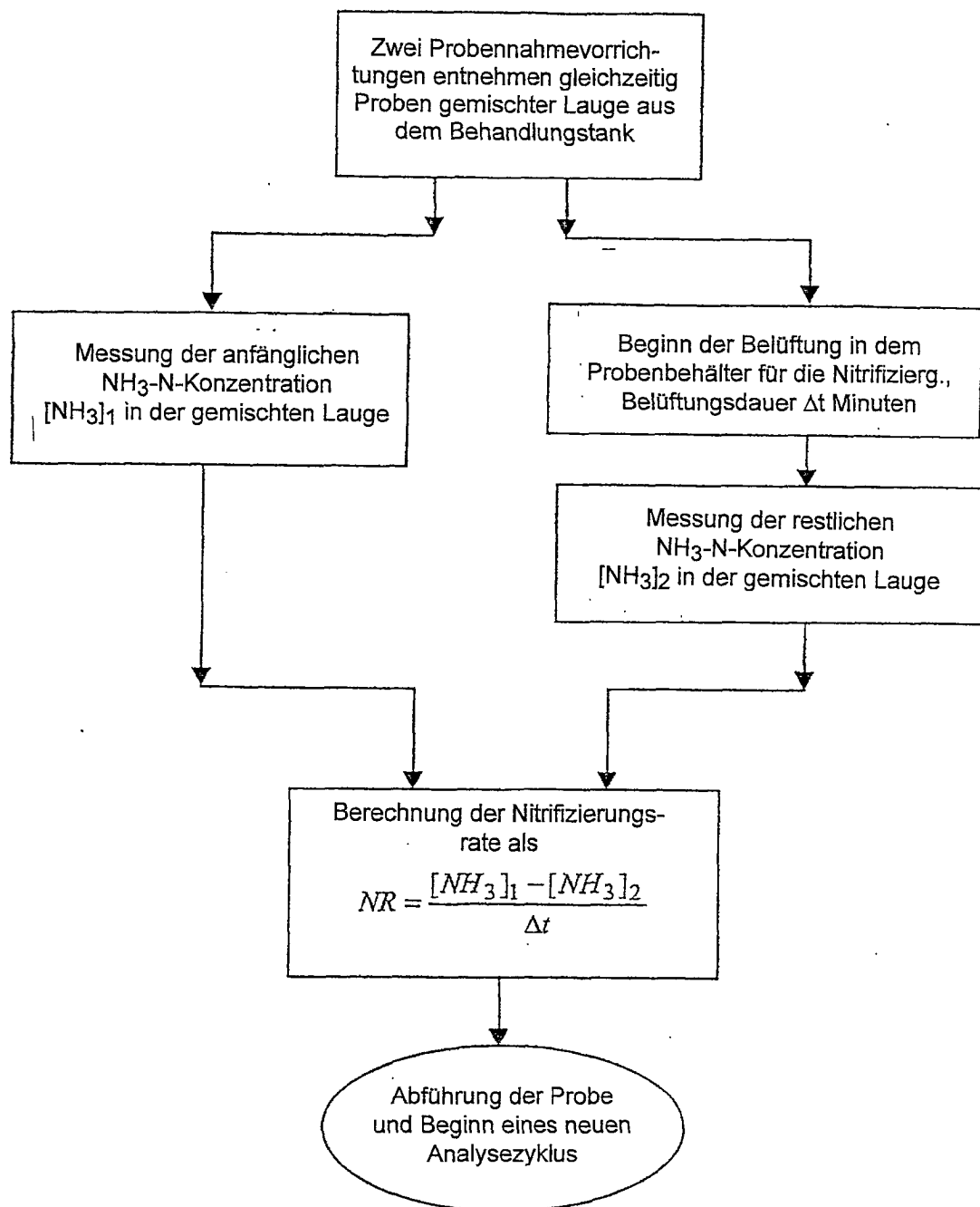


Fig. 9

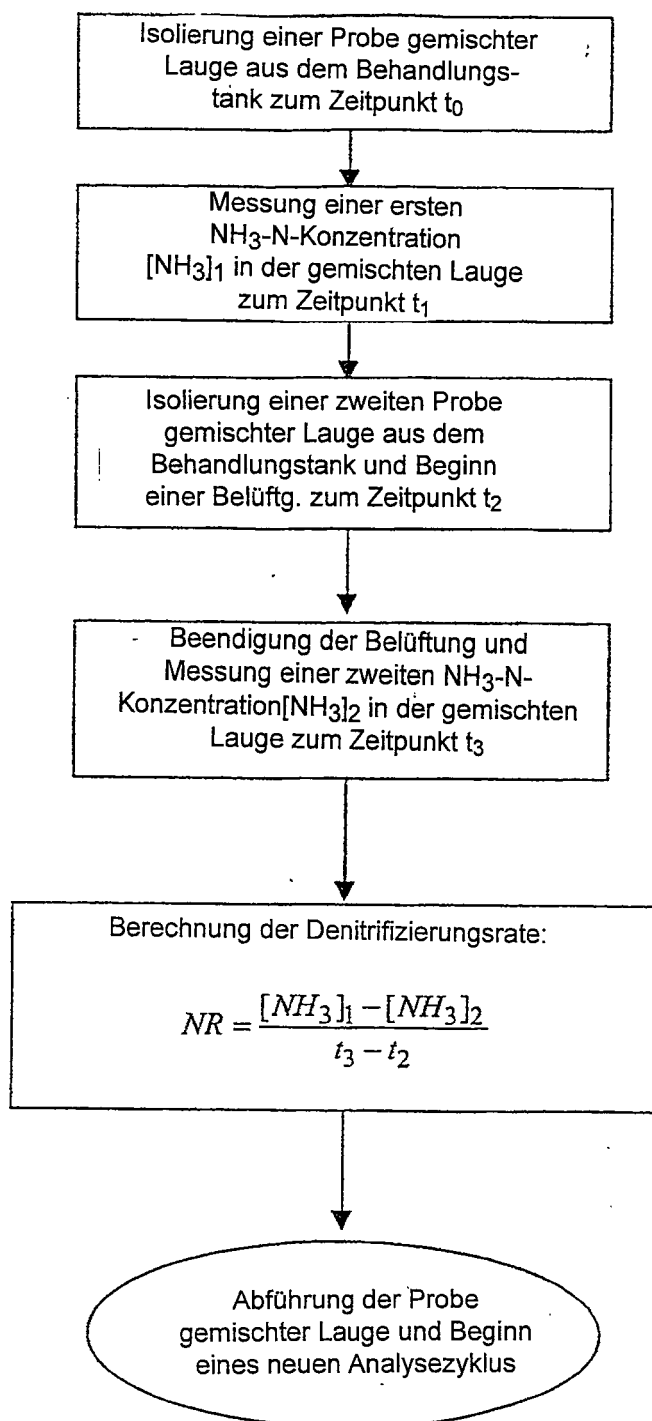


Fig. 10