

Lehrstuhl für Raumfahrttechnik

Prof. Prof. h.c. Dr. Dr. h.c. Ulrich Walter



Technische Universität München

Masterarbeit

Experimentelle Verifikation eines Enzymkinetik Modells für Biologische Rieselfilter

RT-MA 2019/10

Autor: Philippe Schalz



Betreuer:

M.Sc. Daniel Pütz Lehrstuhl für Raumfahrttechnik Technische Universität München



Philippe Schalz



Philippe Schalz

LRT-Nummer: RT-MA 2019/10

Titel der Arbeit: Experimentelle Verifikation eines Enzymkinetik Modells für Biologische Rieselfilter

Autor: Philippe Schalz

Matrikelnummer: 03652505

Erklärung

Mir als vertraulich genannte Informationen, Unterlagen und Erkenntnisse werde ich nach meiner Tätigkeit am Lehrstuhl nicht an Dritte weitergeben.

Ich erkläre mich außerdem damit einverstanden, dass meine Bachelor-, Semester-, Master-/Diplomarbeit vom Lehrstuhl auf Anfrage fachlich interessierten Personen, auch über eine Bibliothek, zugänglich gemacht wird, und dass darin enthaltene Ergebnisse sowie dabei entstandene Entwicklungen und Programme vom Lehrstuhl für Raumfahrttechnik uneingeschränkt genutzt werden dürfen. (Rechte an evtl. entstehenden Programmen und Erfindungen müssen im Vorfeld geklärt werden.)

Ich erkläre außerdem, dass ich diese Arbeit ohne fremde Hilfe angefertigt und nur die in dem Literaturverzeichnis angeführten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Garching, den _____

Unterschrift





Philippe Schalz

Rieselfilter

Danksagung

Mein Dank gilt vor allem meinem Betreuer Daniel Pütz, der während der letzten sechs Monate stets ein offenes Ohr für meine Fragen und Probleme hatte. Besonders möchte ich mich für seine Anregungen bei der Anpassung der C.R.O.P.-Simulation in V-HAB bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei meinem Kommilitonen Tobias Blank für die gute Zusammenarbeit im Versuchsraum bedanken.

Zu Seiten des DLR gilt mein Dank Dr. Gerhild Bornemann, Birgit Bromeis und Tim Otto, welche mir des Öfteren Fragen zum C.R.O.P.-System per E-Mail beantwortet haben. Des Weiteren möchte ich mich für die Zusendung des Lavagesteins bedanken, welches ein essenzieller Bestandteil des Versuchsaufbaus dieser Arbeit ist.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern im Ausland, meiner Freundin und ihrer Familie bedanken, die mich alle während der letzten sechs Monate unterstützt haben.





Philippe Schalz

Rieselfilter

Zusammenfassung

Das C.R.O.P.-System des DLR soll mithilfe eines bakteriellen Rieselfilters aus einer synthetischen oder natürlichen Urinlösung eine Nitratlösung zur Düngung von Pflanzen gewinnen. Anwendbar wäre dieses System in Lebenserhaltungssystemen in der Raumfahrt, bei der Verringerung von Dünger in der Landwirtschaft und der Behandlung von Abwässern. Am Lehrstuhl für Raumfahrttechnik der Technischen Universität München wurde zur Modellierung des C.R.O.P.-Systems eine MATLAB-Simulation in der V-HAB-Umgebung geschrieben. Ziel dieser Masterarbeit ist die Verifikation der Simulation mithilfe eines eigenen C.R.O.P.-Versuchsaufbaus.

In den ersten Kapiteln dieser Arbeit werden einige Grundlagen zum Funktionsprinzip des C.R.O.P-Systems beschrieben. Hierzu gehören z.B. die bakteriellen Enzymreaktionen, welche im Rieselfilter stattfinden. Die wichtigsten Komponenten des Versuchsaufbaus sind ein Tank, in dem sich 30 Liter einer synthetischen Urinlösung befinden und ein Rieselfilter aus Lavagestein, auf dem sich ein bakterieller Biofilm bilden soll. Die Urinlösung wird durch den Filter gepumpt und die Bakterien wandeln die Inhaltsstoffe der Lösung in Ammonium und Nitrat um. Calcit soll den pH-Wert stabilisieren. Mit Sensoren werden die Konzentrationen dieser Stoffe während 74. Tage gemessen, wobei auch die Kalium-Konzentration gemessen wird, um deren Einfluss bestimmen zu können.

Die bestehende V-HAB-Simulation wird an diesen Versuchsaufbau angepasst. Außerdem werden einige Bestandteile erneuert. Hierzu gehören ein detaillierteres pH-Modell auf Basis eines Linearsystems, die Berücksichtigung der Ausgasung von CO₂ und Ammoniak aufgrund des Henry-Gesetzes und die pH-Stabilisierung der Lösung mithilfe von Calcit. Der Gasaustausch zwischen den Phasen berechnet ein *equalizer solver*, während die Temperaturen mit einem *thermal infinite solver* angepasst werden.

Aufgrund der Messergebnisse für den pH-Wert und Nitrat befindet sich der Rieselfilter noch in der Anlaufphase. Der pH-Wert betrug zwischen 9 und 9,5, während die Nitrat-Konzentration 100 bis 300 mg L⁻¹ betrug. Der Calcit wurde bei diesem pH-Wert nicht aufgelöst. Die Ammonium-Konzentration betrug, bedingt durch die Ausgasung von Ammoniak, 20 bis 60 mg L⁻¹ und die Kalium-Konzentration bei Versuchsende 800 bis 1000 mg L⁻¹. Ob Kalium die Enzymreaktionen beeinflusst konnte nicht identifiziert werden. Die Messungen wurden außerdem durch abgelaufene Kalibrierungslösungen und systematische Sensorfehler verfälscht.

Die Simulation konnte nicht vollständig verifiziert werden, da kein Harnstoff verbraucht wurde. Deswegen konnten auch die anderen Reaktionen nicht ablaufen. Diese Fehlfunktion liegt vermutlich an den Eingabeparametern. Der berechnete pH-Wert lag zu Anfang allerdings bei 8,14, was den Versuchsergebnissen des DLR entspricht. Die anderen Systemkomponenten wie das Ausgasungs-Modell, der Gasaustausch zwischen den Phasen und die Temperaturanpassung funktionierten trotz Fehlfunktion wie vorgesehen.



Philippe Schalz

Rieselfilter

Abstract

DLR's C.R.O.P.-system aims to produce a nutrient solution for plants by running synthetic or natural urine through a microbiological trickling filter. Possible use cases are life support systems for spaceflight missions, waste water treatment and reduction of manure usage in agriculture.

To simulate this system, the Chair of Astronautics of the Technical University of Munich wrote a MATLAB-simulation in the V-HAB environment. The goal of this thesis is to verify the simulation by building and operating a new C.R.O.P.-filter.

The first chapters include basic information about the principle of the C.R.O.P. system. This includes knowledge about the enzymatic reactions caused by the bacteria inside the filter. The key components of the filter system are a tank to store 30 L of the urine solution and the trickling filter. The filter is made up of porous lava rocks. These rocks serve as a habitat for the bacteria which transform the urea inside the solution into ammonium and nitrate. Ammonium, nitrate and potassium concentrations are measured each day with sensors during 74 days.

The previous C.R.O.P.-simulation is updated to match the experimental setup. Additionally, this thesis introduces new components to improve the simulation results. As an example, the pH-value of the solution is calculated by solving a linear system that considers the equilibrium reactions of all relevant substances, as well as the mass and charge balance equations. Other components simulate ammonia and carbon dioxide outgassing and calcite dissolution to stabilize the pH-value.

Judging by the measured pH value and nitrate concentration, the trickling filter has not yet finished its start-up phase. The pH value amounted to 9-9.5, while nitrate concentrations averaged $100-300 \text{ mg L}^{-1}$. Due to ammonia outgassing, the ammonium-concentrations averaged $20-60 \text{ mg L}^{-1}$. Potassium-concentrations reached $800 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$ at the end of the simulation run. The measurements for potassium did not help to identify its influence on the enzyme reactions. All measurements were possibly falsified by expired calibration solutions and systematic measurement errors related to the sensors.

The simulation could not be verified entirely, as no urea was consumed during the enzyme reactions. This unintended behaviour prevented the other reactions from operating normally. The calculated pH value averaged 8.14 though. This matches DLR's measurements. The other system components, e.g. the gas and heat exchange between the phases and the outgassing of ammonia and carbon dioxide, worked as intended despite the simulation error.



Philippe Schalz

Inhaltsangabe

1	EINLEITUNG	1
1.1	Lebenserhaltungssysteme	1
1.2	C.R.O.P.	2
1.3	V-HAB	4
1.4	Ziel der Arbeit	4
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	6
2.1 2.1.7 2.1.2	Nährstoffversorgung von Pflanzen1Essenzielle Elemente2Urin	6 6 7
2.2 2.2.7 2.2.2 2.2.3 2.2.4	Enzyme1Funktion2Kinetik3Einfluss des Bakterienwachstums4Enzymhemmung	9 9 10 12 13
2.3 2.3.2 2.3.2 2.3.2 2.3.4 2.3.4	Stickstoffkreislauf1Stickstofffixierung2Ammonifikation3Nitrifikation4Annamox5Denitrifikation	15 16 17 18 19 20
3	C.R.O.P.	22
3.1	Funktionsprinzip	22
3.2 3.2.7 3.2.2	Studien des DLR zum C.R.O.PSystem1Nitratsynthese2Bakterienpopulation im Rieselfilter	24 27 33
3.3 3.3.7 3.3.2	Simulation des C.R.O.PSystems in V-HAB 1 Simulationsstruktur 2 Simulationsstatus	33 34 41
4	VERSUCHE AM C.R.O.PSYSTEM	44
4.1	Versuchsaufbau	44
4.2	Versuchsvorgang	50



Philippe Schalz

Rieselfilter

4.2.1	I Sensorik	51
4.3 4.3.1 4.3.2 4.3.3 4.3.4 4.3.5 4.3.6 4.3.7	ErgebnisseAuffälligkeitenTemperaturAmmonium-KonzentrationNitrat-KonzentrationKalium-KonzentrationPH-WertBemerkungen	52 54 56 57 58 59 60 61
5	SIMULATIONSANPASSUNG	63
5.1	Parameteranpassung	63
5.2	Strukturanpassung	64
5.3	Enzymkinetik-Modell	65
5.4	Temperatur-Modell	66
5.5 5.5.1 5.5.2 5.5.3	Löslichkeit und AusgasungHenry-GesetzKohlenstoffdioxidAmmoniak	70 71 72 72
5.6	pH-Modell	74
5.7 5.7.1 5.7.2	Calcit-Auflösung Calcit-Auflösung in Wasser Calcit-Auflösung durch Säure	76 76 77
5.8 5.8.1 5.8.2 5.8.3 5.8.4	SimulationsergebnisseEnzymreaktionenpH-Wert und Calcit-AuflösungGasaustausch und AusgasungTemperatur	78 79 81 82 83
6	DISKUSSION	85
6.1	Vergleich der Messergebnisse	85
6.2	Vergleich der Simulationsergebnisse	85
6.3	Schlussfolgerung	86
7	ZUSAMMENFASSUNG	88
7.1	Versuchsaufbau	88
7.2	Simulationsanpassung	89



7.3	Ausblick	91
Α	LITERATURVERZEICHNIS	93
В	ANHANG	97
B.1	Tabellen	97
B.2	Polynomfunktion 10. Grades	101



Philippe Schalz

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2–1:	schematische Darstellung einer Enzymreaktion [14]	10
Abb. 2–2:	Einfluss eines Enzyms auf die Aktivierungsenergie einer Reaktion [15, p. 76]	10
Abb. 2–3:	Beispiel der Interaktion von Biomasse- und Substratkonzentration nach der Monod-Kinetik [14]	13
Abb. 2–4:	Kompetitive Hemmung [14]	13
Abb. 2–5:	Nicht-kompetitive Hemmung [14]	14
Abb. 2–6:	allgemeine unkompetitive Hemmung und Substrathemmung	14
Abb. 2–7:	kompetitive und nicht-kompetitive Endprodukthemmung	15
Abb. 2–8:	vereinfachte Darstellung des natürlichen Stickstoffkreislaufs	16
Abb. 3–1:	Skizze des C.R.O.PPumpkreislaufs	23
Abb. 3–2:	relevante biochemische Reaktionen des Stickstoffkreislaufs innerhalb des C.R.O.PSystems	23
Abb. 3–3:	DLR-Versuchsaufbau A [27]	24
Abb. 3–4:	DLR-Versuchsaufbau B [11]	24
Abb. 3–5:	gemessene Nitrat-Konzentration in mg L ⁻¹ in einer der C.R.O.P Einheiten mit einer 7%-Urinlösung über einen Zeitraum von 40 Tagen [27]	28
Abb. 3–6:	gemessene Nitrat-Konzentration in mg L ⁻¹ in einer der C.R.O.P Einheiten mit einer 20%-Urinlösung über einen Zeitraum von 40 Tagen [27]	28
Abb. 3–7:	Temperatur in °C und pH-Wert der Urinlösung in einer der C.R.O.P Einheiten mit einer 7%-Urinlösung über einen Zeitraum von 40 Tagen [27]	29
Abb. 3–8:	Temperatur in °C und pH-Wert der Urinlösung in einer der C.R.O.PEinheiten mit einer 20%-Urinlösung über einen Zeitraum von 40 Tagen [27]	30
Abb. 3–9:	gemessene Konzentrationen für Ammoniak, Nitrit und Nitrat in mg L ⁻¹ , sowie der pH-Wert der Urinlösung in der C.R.O.PEinheit mit einer 100%-Urinlösung über einen Zeitraum von 646 Tagen [11]	31
Abb. 3–10:	Struktur des simulierten C.R.O.PSystems nach Sun [8]	35
Abb. 3–11:	Enzymreaktionen A, B und C, sowie die umkehrbare Reaktion D [8]	36
Abb. 3–12:	allgemeines Enzymkinetik-Modell [8]	37
Abb. 3–13:	Einflusskurven des pH-Modells für die Enzymreaktionen A, B und	
	C [8]	40



Philippe Schalz

Abb. 3–14:	Messdaten des DLR im Vergleich zu den Simulationskurven für eine 100%-Urinlösung, für eine Zeitspanne von 100 Tagen. Oben links: Ammoniak- und Ammonium-Konzentration in mol L ⁻¹ . Oben rechts: pH-Wert. Unten links: Nitrit-Konzentration in mol L ⁻¹ . Unten rechts: Nitra-Konzentration in mol L ⁻¹ [8]	. 43
Abb. 3–15:	Simulationskurve der berechneten Harnstoff-Konzentration in mol L ⁻¹ für eine 100%-Urinlösung [8]	. 43
Abb. 4–1:	Pumpe im Tank	. 45
Abb. 4–2:	besiedeltes Lavagestein im Filterrohr	. 45
Abb. 4–3:	CAD-Modell des Siebs	. 46
Abb. 4–4:	CAD-Modell des Rohrdeckels	. 46
Abb. 4–5:	CAD-Modell der Wasserdüse	. 46
Abb. 4–6:	Versuchsaufbau	. 47
Abb. 4–7:	Urinlösung im Tank nach Ablauf der Versuchszeit	. 53
Abb. 4–8:	Pegel der Urinlösung nach Ablauf der Versuchszeit	. 53
Abb. 4–9:	Lavagestein im Rieselfilter nach Ablauf der Versuchszeit	. 54
Abb. 4–10:	Calcit im Tank nach Ablauf der Versuchszeit	. 54
Abb. 4–11:	Messverlauf des Nitrat-Sensors am 24. September 2019	. 55
Abb. 4–12:	Messverlauf des Nitrat-Sensors nach Auswechslung der Kalibrierlösungen am 12. September 2019	. 56
Abb. 4–13:	gemessene Temperatur der Urinlösung in °C	. 57
Abb. 4–14:	gemessene Ammonium-Konzentration in mg L ⁻¹	. 58
Abb. 4–15:	gemessene Nitrat-Konzentration in mg L ⁻¹	. 59
Abb. 4–16:	gemessene Kalium-Konzentration in mg L ⁻¹	. 60
Abb. 4–17:	gemessener pH-Wert der Urinlösung	. 61
Abb. 5–1:	angepasste matter structure der C.R.O.PSimulation	. 65
Abb. 5–2:	mittlerer Temperaturverlauf im Versuchsraum während eines repräsentativen Tages im August 2019	. 67
Abb. 5–3:	mittlere gemessene Raumtemperatur und mittlere gemessene Temperatur der Urinlösung im August 2019	. 68
Abb. 5–4:	neue thermal structure der C.R.O.PSimulation	. 69
Abb. 5–5:	Berechnungsvorgang der <i>exec</i> Funktion zur Bestimmung der geschätzten momentanen Temperatur der <i>Environment</i> Phase	. 70
Abb. 5–6:	gelöste Calcium-Konzentration in Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert [41]	. 78
Abb. 5–7:	Massen von Harnstoff, Ammoniak und Ammonium in <i>FlowPhase</i> in kg	. 80
Abb. 5–8:	Massen von Nitrit und Nitrat in der FlowPhase in kg	. 80



Philippe Schalz

Abb. 5–9:	Massen von Harnstoff, Ammoniak und Ammonium in	
	<i>TankSolution</i> in kg	. 80
Abb. 5–10:	Massen von Nitrit und Nitrat in der TankSolution in kg	. 80
Abb. 5–11:	pH-Wert der <i>FlowPhase</i>	. 81
Abb. 5–12:	Massen von Calcit, Carbonat und Calcium in TankSolution in kg	. 82
Abb. 5–13:	Temperatur der einzelnen Phasen in K	. 83
Abb. 5–14:	Ammoniak-Masse in FlowPhase und Atmosphere in kg	. 84
Abb. 5–15:	Kohlenstoffdioxid-Masse in FlowPhase und Atmosphere in kg	. 84
Abb. 5–16:	Ammoniak-Masse in TankSolution und TankAir in kg	. 84
Abb. 5–17:	Kohlenstoffdioxid-Masse in TankSolution und TankAir in kg	. 84



Philippe Schalz

Tabellenverzeichnis

Tab. 2–1:	Mikroelemente [9, pp. 735-738]	7
Tab. 2–2:	Makroelemente [9, pp. 735-738]	7
Tab. 2–3:	organische Bestandteile des menschlichen Urins [10, pp. 324- 325]	8
Tab. 2–4:	anorganische Bestandteile des menschlichen Urins [10, pp. 324- 325]	9
Tab. 2–5:	Zusammenfassung der einzelnen Prozesse des Stickstoffkreislaufs	. 21
Tab. 3–1:	Oxidzusammensetzung des Lavagesteins "Rote Eiffelava", gemessen während der Versuche des DLR [27]	. 26
Tab. 3–2:	Bestandteile der Urinlösung nach Feng und Wu [29]	. 27
Tab. 3–3:	Geschwindigkeitskonstanten der Enzymreaktion Z (Z = A, B, C) und die in der Simulation eingeführten verallgemeinerten Geschwindigkeitskonstanten [8]	. 38
Tab. 4–1:	anfängliche Zusammensetzung der 100%-Urinlösung	. 49
Tab. 4–2:	anfängliche Stoffmenge der einzelnen Salz-Ionen, der Ionen im Leitungswasser und die gesamte Ionenstoffmenge in der 100%-	50
Tab. 4.0.	Uriniosung	. 50
Tab. 4–3:	technische Daten der Sensoren [33–36]	. 51
Tab. 7–1:	Eingabeparameter der C.R.O.PSimulation für eine 100%- Urinlösung [8]	. 97
Tab. 7–2:	Stückliste des Versuchsaufbaus	100
Tab. 7–3:	gelöste anorganische Bestandteile des Münchner Leitungswassers mit einer Massenkonzentration ≥0,05 mg L ⁻¹ [32]	
		101



Philippe Schalz

Symbole und Formelzeichen

Symbol	SI-Einheit	Beschreibung
[E ^z] ₀	[mol L ⁻¹]	anfängliche Enzym-Konzentration in Reaktion Z (Z = A, B, C)
[I ^Z] ₀	[mol L ⁻¹]	anfängliche Inhibitor-Konzentration in Reaktion Z (Z = A, B, C)
[M]	[mol L ⁻¹]	Metallionen-Konzentration
[X _{laq}]	[mol L ⁻¹]	molare Konzentration der Substanz X in der Flüssigphase
[X _{gas}]	[mol L ⁻¹]	molare Konzentration der Substanz X in der Gasphase
А	[S ⁻¹]	Arrhenius-Präexponentialfaktor
a ^z	[-]	Vorwärts-Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion c in Enzymreaktion Z (Z = A, B, C)
b ^z	[-]	Rückwärts-Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion c in Enzymreaktion Z (Z = A, B, C)
Caq	[mol m ⁻³]	molare Konzentration in der Flüssigphase
Cdiff	[mol L ⁻¹]	Ladungsunterschied zwischen positiven und negativen Ionen in der Urinlösung
Cgas	[mol m ⁻³]	molare Konzentration in der Gasphase
Сх	[mol L ⁻¹]	molare Konzentration der Substanz X
C X,init	[mol L ⁻¹]	anfängliche molare Konzentration der Substanz X
Cz	[-]	Vorwärts-Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion d in Enzymreaktion Z (Z = A, B, C)
Сдн	[K]	Enthalpiefaktor des temperaturabhängigen Henry-Gesetzes
d ^z	[-]	Rückwärts-Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion d in Enzymreaktion Z (Z = A, B, C)
E	[mol L ⁻¹]	Enzym-Konzentration



Philippe Schalz

Eo	[mol L ⁻¹]	anfängliche Enzym-Konzentration
Ea	[J mol ⁻¹]	Aktivierungsenergie
EI	[mol L ⁻¹]	Enzym-Inhibitor-Komplex-Konzentration
EP	[mol L ⁻¹]	Enzym-Produkt-Komplex-Konzentration
EPI	[mol L ⁻¹]	Enzym-Produkt-Inhibitor-Komplex-Konzentration
ES	[mol L ⁻¹]	Enzym-Substrat-Komplex-Konzentration
ES ₂	[mol L ⁻¹]	Enzym-Substrat-Substrat-Komplex- Konzentration
ESI	[mol L ⁻¹]	Enzym-Substrat-Inhibitor-Komplex-Konzentration
ESP	[mol L ⁻¹]	Enzym-Substrat-Produkt-Komplex-Konzentration
Hcc	[-]	dimensionslose Henry-Löslichkeit
H ^{cc} x	[-]	dimensionslose Henry-Löslichkeit der Substanz X in einer wässrigen Lösung
Hcp	[mol m ⁻³ Pa ⁻¹]	Henry-Löslichkeit
H ^{cp} (T)	[mol m ⁻³ Pa ⁻¹]	temperaturabhängige Henry-Löslichkeit
H ^{cp} ref	[mol m ⁻³ Pa ⁻¹]	Henry-Löslichkeit bei Referenztemperatur Tref
I	[mol L ⁻¹]	Inhibitor-Konzentration
k	[S ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante
k 1	[S ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante der Michealis- Menten-Gleichung
k 2	[S ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante der Michealis- Menten-Gleichung
k ₃	[S ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante der Michealis- Menten-Gleichung
Ka	[-]	empirische Gleichgewichtskonstante der Löslichkeitsberechnung für Ammoniak in einer wässrigen Lösung
Kc	[mol L ⁻¹]	Gleichgewichtskonstante der Calcit-Auflösung in Wasser
k d	[S ⁻¹]	bakterielle Sterblichkeitsrate der Monod-Kinetik
Км	[-]	Gleichgewichtskonstante aller Metallionen in der Urinlösung
k max	[s⁻¹]	maximale Geschwindigkeitskonstante der Michealis-Menten-Gleichung



Philippe Schalz

ks	[mol L ⁻¹]	halbe Sättigungskonstante
k⊤	[S ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante bei Temperatur T
K T,ref	[S ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante bei Referenztemperatur T _{ref}
Kw	[mol ² L ⁻²]	Ionenprodukt des Wassers
Kx	[mol L ⁻¹]	Gleichgewichtskonstante der Substanz X in einer wässrigen Lösung
k ^z zf	[S ⁻¹]	Vorwärts-Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion z ($z = a, b, c, d, e, f, g, h$) in Enzymreaktion Z ($Z = A, B, C$)
k ^Z zr	[s ⁻¹]	Rückwärts-Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion z ($z = a, b, c, d, e, f, g, h$) in Enzymreaktion Z ($Z = A, B, C$)
M _{1L}	[g]	Salz-Masse in 1 L 100%-Urinlösung
M 30L	[g]	Salz-Masse in 30 L 100%-Urinlösung
m ^z e	[-]	Verallgemeinerte Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen a, b, g in Enzymreaktion Z (Z = A, B, C)
m ^z ı	[-]	Verallgemeinerte Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen e, f, h in Enzymreaktion Z (Z = A, B, C)
M _{mol}	[g mol ⁻¹]	Molarmasse
m _{tot}	[kg]	Gesamtmasse der beteiligten Substanzen im Linearsystem
Mx	[kg mol ⁻¹]	molare Masse der Substanz X
n	[mol]	Stoffmenge
N 30L	[mol]	Salz-Stoffmenge in 30 L 100%-Urinlösung
n ^z e	[-]	Verallgemeinerte Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen a, b, g in Enzymreaktion Z (Z = A, B, C)
n ^z ı	[-]	Verallgemeinerte Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen e, f, h in Enzymreaktion Z (Z = A, B, C)



Philippe Schalz

Rieselfilter

Р	[mol L ⁻¹]	Produkt-Konzentration
pp	[Pa]	Partialdruck
P _{p,CO2}	[Pa]	CO ₂ -Partialdruck
PT	[-]	temperaturabhängiger Parameter der Löslichkeitsberechnung für Ammoniak in einer wässrigen Lösung
QT	[-]	temperaturabhängiger Parameter der Löslichkeitsberechnung für Ammoniak in einer wässrigen Lösung
R	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	universelle Gaskonstante
S	[mol L ⁻¹]	Substrat-Konzentration
т	[K]	Temperatur
T _{denature}	[K]	Denaturierungstemperatur
T _{ref}	[K]	Referenztemperatur
VTankAir	[m³]	Volumen der TankAir-Phase
x	[-]	Mischungsverhältnis
Х	[mol L ⁻¹]	Biomasse-Konzentration
Y	[-]	Ertragsfaktor der Monod-Kinetik
μ _{max}	[S ⁻¹]	maximale spezifische Wachstumsrate der Monod-Kinetik
Σ[NH ₃]	[mol L ⁻¹]	gesamte molare Konzentration an Ammoniak und Ammonium in der Lösung
Σclon	[mol L ⁻¹]	Summe der molaren Konzentrationen aller unbeteiligten Ionen im Linearsystem



Philippe Schalz

Rieselfilter

Abkürzungen

Abbildung	LSS	Lif
Combined Regenerative	P2P	Pł
Organic-Food Production	PET	Po
Comma-Separated Values	PP	Po
Computer-Aided Design	PS	Po
Closed Ecological Life Support System	PVC	Po
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt	Tab. TUM	Ta Te
Extract Merge Processor		M
Flow-To-Flow Processor	V-HAB	Vi
Lehrstuhl für Raumfahrttechnik		
	Abbildung Combined Regenerative Organic-Food Production Comma-Separated Values Computer-Aided Design Closed Ecological Life Support System Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt Extract Merge Processor Flow-To-Flow Processor Lehrstuhl für Raumfahrttechnik	AbbildungLSSCombined RegenerativeP2POrganic-Food ProductionPETComma-Separated ValuesPPComputer-Aided DesignPSClosed Ecological LifePVCSupport SystemTab.Deutsches Zentrum für Luft- und RaumfahrtTUMExtract Merge ProcessorV-HABFlow-To-Flow ProcessorV-HABLehrstuhl für RaumfahrttechnikV

LSS	Life Support System
P2P	Phase-To-Phase Processor
PET	Polyethylenterephtalat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
Tab.	Tabelle
TUM	Technische Universität München
V-HAB	Virtual Habitat



1 Einleitung

1.1 Lebenserhaltungssysteme

Astronauten sind während ihres Aufenthaltes im All zum Überleben auf Lebenserhaltungssysteme (engl.: life support systems, LSS) angewiesen. Atmosphärische Bedingungen wie z.B. Temperatur, Sauerstoffgehalt, Druck oder Luftfeuchtigkeit müssen im Inneren eines Raumschiffs oder einer Raumstation künstlich aufrechterhalten werden, da der Mensch für die Dauer der Mission von seiner heimischen Erdatmosphäre abgeschnitten ist. Daneben muss die Mannschaft mit ausreichend Nahrung und Wasser versorgt werden, während sämtliche anfallende Abfälle entsorgt oder recycelt werden müssen.

LSS können in zwei Kategorien eigeteilt werden: "open loop"-Systeme, zu Deutsch nicht-regenerative Systeme, verbrauchen Ressourcen, welche sich entweder bei Missionsstart bereits an Bord befunden haben oder zu einem späteren Zeitpunkt zum Raumschiff gebracht wurden. Während dies für Kurzzeitmissionen im All oder auf Stationen im Erdorbit sinnvoll ist, vergrößert sich die nötige Vorratsmenge je weiter das Ziel von der Erde entfernt ist. Damit steigen der Platz- und Treibstoffbedarf der Trägerrakete und somit auch die Missionskosten. "Closed loop"-Systeme oder regenerative Systeme können die bei Missionsstart mitgenommenen Ressourcen nach Verbrauch idealerweise wieder vollständig recyceln. Je mehr Abfälle recycelt werden können, desto weniger Vorräte müssen zu Beginn mitgeführt werden, was zu verringerten Kosten beim Start führt. Systeme mit hoher "loop closure", sprich hoher Recyclingrate, benötigen allerdings mehr Energie als Systeme mit geringerer Recyclingrate und sind mit zunehmender Komplexität anfälliger für Ausfälle. Da ein vollständig-regeneratives System bislang noch nicht startfähig ist, werden in der Gegenwart LSS eingesetzt, die nur einen Teil der Ressourcen regenerieren, während der Rest aus den Vorräten entnommen wird. [1, pp. 79-81]

Regenerative LSS können weiterhin in physikalisch-chemische, bioregenerative und hybride Systeme eingeteilt werden. Hybride LSS sind dabei eine Kombination der beiden erstgenannten Varianten. Physikalisch-chemische LSS z.B. funktionieren aufgrund von chemischen Reaktionen oder physikalischen Prozessen. Ein Beispiel hierfür ist die Umwandlung von CO2 aus der Luft zu Methan und Wasser durch den Sabatier-Prozess. Aus dem Wasser kann anschließend Sauerstoff gewonnen werden. [1, p. 196]. Solche Systeme haben sich in der Raumfahrt bereits bewährt und sind vielseitig einsetzbar. Allerdings verbrauchen sie viel Energie und können keine Nahrung produzieren. Bioregenerative Systeme dagegen setzen lebende Organismen wie z.B. Pflanzen, Pilze oder Bakterien ein. Angebaute Pflanzen und Algen können mittels Photosynthese CO₂ in O₂ umwandeln und sind essbar. [1, pp. 79-81] Viele Nutzpflanzen können außerdem Wasser reinigen, indem sie es mit den Wurzeln aufnehmen und als Wasserdampf an den Blättern wieder evaporieren. Kondensiert man den Wasserdampf, hat es Trinkwassergualität. [1, pp. 327-330] Die Organismen eines bioregenerativen LSS benötigen jedoch bestimmte Bedingungen wie z.B. eine spezielle Lichtzusammensetzung, Temperatur und die richtigen Nährstoffe um optimal



wachsen zu können. Obendrein sind sie anfällig für Krankheiten und reagieren als System nur langsam auf Einflüsse des Menschen. Verglichen mit einem physikalischchemischen System führt dies zu einem komplexeren und unflexibleren LSS. [1, pp. 125-127]

Bei den bioregenerativen LSS besitzt vor allem die Verwertung von Abfällen wie z.B. Essensresten, Urin oder Fäkalien großes Potential, um die "loop closure" und somit die Systemeffizienz zu erhöhen. Diese Abfälle beinhalten immer noch viele nützliche Elemente wie z.B. Stickstoff. Könnte man diese Nährstoffe den Abfällen entziehen und den Pflanzen als Dünger wieder zuführen, würde ein geschlossenes biologisches LSS (engl.: closed ecological life support system, CELSS) entstehen. Die meisten Pflanzen können menschliche oder tierische Ausscheidungen allerdings nicht direkt verwerten. [1, pp. 327-330] Aus diesem Grund entwickeln Forscher am *Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt* (DLR) ein System, welches für Pflanzen nützliche Nährstoffe aus Urin gewinnen soll.

1.2 C.R.O.P.

Das Ziel des "Combined regenerative organic-food production"-Systems (C.R.O.P.) besteht darin, aus Bioabfällen und Urin eine Düngemittellösung für hydroponische Pflanzenzuchtanlagen zu gewinnen. Das System soll sowohl im Weltraum als auch auf der Erde einsetzbar sein. C.R.O.P. soll dabei helfen, organischen Abfall zu reduzieren, verschmutztes Wasser zu entgiften und neue LSS zu entwickeln, welche in Zukunft eine nachhaltigere Gesellschaft unterstützen sollen. [2]

Hauptbestandteil des C.R.O.P.-Systems ist ein mikrobiologischer Rieselfilter. Der Filter besteht aus porösem Lavagestein, welches ein idealer Lebensraum für eine Vielzahl von Mikroorganismen wie z.B. Bakterien und Pilzen ist. Diese Kleinstlebewesen sind sehr anpassungsfähig und können sich individuell auf die Stoffe einstellen, welche dem Filter zugeführt werden. Dadurch vermehren sich genau die Organismen, welche diese Stoffe als Nahrungsquelle nutzen können. Wird z.B. Urin durch diesen Filter geleitet, wachsen also Mikroben, die Harnstoff und andere Bestandteile des Urins verwerten können. Beim Urinabbau durch diese Mikroorganismen entsteht am Ende Nitrat, was eine wertvolle Stickstoffquelle für Pflanzen ist. [2]

Neben der Pflanzenzucht in LSS kann dieses System auch in der Landwirtschaft eingesetzt werden. In der Landwirtschaft werden Felder vor allem mit Gülle aus der Nutztierhaltung und Ammoniak gedüngt. Genau wie Urin enthalten Gülle und Ammoniakdünger eine Menge Stickstoff. Wie bereits im vorherigen Abschnitt angesprochen, können Pflanzen die organischen Stickstoffverbindungen, die in Gülle enthalten sind, nicht direkt nutzen. Die Bodenfauna der Felder muss erst den im Dünger gebundenen Stickstoff in Ammonium und dann in Nitrat umwandeln. Dies führt dazu, dass die Artenvielfalt in den Böden verarmt, da nicht alle Mikroorganismen den Dünger für ihren eigenen Metabolismus nutzen können. Außerdem müssen Landwirte in der Regel bedeutend mehr Dünger auf die Felder geben als nötig, da das im Boden entstehende Nitrat wasserlöslich ist und weggespült werden kann. Je mehr gedüngt wird, desto mehr Nitrat entsteht allerdings und es besteht die Gefahr, dass



Grundwasser und Fließgewässer mit Nitrat übersättigt werden. [2] Dies führt zu so einer sogenannten Eutrophierung. Aufgrund der Nitratüberlastung vermehren sich Algen und andere Organismen rasant, wobei sie den Sauerstoff des Gewässers verbrauchen und die Lichtdurchlässigkeit vermindern. Das Gleichgewicht des Ökosystems wird dadurch gestört. [3]

Nitrat an sich ist für den Menschen in kleinen Mengen unbedenklich. Pro Tag beträgt die Nitratzufuhr durch Lebensmittel in Europa 52 bis 156 mg, wovon 90% von Gemüse stammen. Die tödliche Dosis an Nitrat liegt bei Menschen erst bei etwa 15 g. Im menschlichen Darm besteht allerdings die Gefahr, dass Nitrit gebildet wird. Nitrit wirkt in hohen Dosen akut toxisch. Es bindet sich im Blut an Hämoglobin und verhindert, dass Sauerstoff aufgenommen werden kann. Die tödliche Dosis wird mit 4 g angegeben. Besonders Säuglinge, welche noch jünger als drei Monate sind, sind empfindlich gegenüber einer Nitrit-Vergiftung. Nitrit steht außerdem im Verdacht, zusammen mit sekundären Aminen krebserregende Nitrosamine zu bilden. Dies ist wissenschaftlich allerdings noch nicht bewiesen worden. Auf der anderen Seite werden dem Nitrit sogar einige positive Eigenschaften für den Körper zugeschrieben. Im Magen entsteht aus Nitrit Stickstoffmonoxid, welches u.a. die Blutzirkulation in der Magenschleimhaut anregen und die Dicke der Schleimhaut fördern soll. [4]

Nichtsdestotrotz wurde in der Nitrat-Richtlinie der Europäischen Kommission von 1991 festgelegt, wie die Wasserqualität von Gewässern und Trinkwasser von den europäischen Mitgliedsstaaten am besten zu schützen sei. Da Flüsse und Seen oftmals grenzüberschreitend sind, ist es wichtig, die Nitratbelastung des Wassers auf europäischer Ebene zu berücksichtigen. Gemäß der Richtlinie müssen die Mitgliedsstaaten u.a. einen Grenzwert von 50 mg Nitrat pro Liter in Gewässern einhalten und die Einhaltung dieses Grenzwerts kontrollieren. Die Luft- und Bodenqualität soll ebenfalls geschützt werden. Landwirtschaft und Viehhaltung produzieren große Mengen gasförmiges Ammoniak NH₃, welches für Mensch und Tier schädlich ist und in Verbindung mit z.B. Stickoxiden zur Versauerung von Böden und Eutrophierung von Gewässern beiträgt. Außerdem soll die Emission der Treibhausgase Distickstoffmonoxid N₂O und Methan CH₄ durch Viehhaltung und Düngemittel begrenzt werden. [3]

Aufgrund der oben genannten Gründe gilt es den übermäßigen Einsatz von Dünger und Gülle auf Feldern zu verhindern. Sinnvoller wäre es, Gülle zuerst durch einen Biofilter kostengünstig zu Nitrat zu oxidieren. Dadurch würde die Bodenfauna von Feldern weniger belastet werden. Die Felder könnten dann mit einer Nitratlösung gedüngt werden, welche die Pflanzen einfacher aufnehmen können. Dadurch ginge weniger Nitrat durch Ausspülung im Boden verloren und die benötigte Düngermenge würde sich reduzieren. Außerdem würde die Geruchbelastung durch sich verflüchtigendes Ammoniak verringert werden. [2]

Insgesamt stellt das C.R.O.P.-System eine sinnvolle Methode dar, um die nötige Düngermenge für die Pflanzenzucht zu verringern. Durch die Rückführung von biologischen Abfällen verringern sich die Düngermenge und die Kosten der Entsorgung durch Kompostierung. In der Industrie könnte das System genutzt werden,



um Abwässer zu entgiften. Auch die Abwässer von Kommunen und Städten könnten, bevor sie in Kläranlagen gereinigt werden, mit Biofiltern vorbehandelt werden. [2]

1.3 V-HAB

Virtual Habitat (V-HAB) ist ein MATLAB-Simulationstool für LSS, entwickelt am *Lehrstuhl für Raumfahrttechnik* (LRT) an der *Technischen Universität München* (TUM). V-HAB kann das LSS einer Raumfahrtmission zusammen mit der Besatzung dynamisch modellieren, bevor das eigentliche System gebaut und getestet wird. Eine dynamische Modellierung ist nötig, um verschiedene Missionsszenarien modellieren und auf eventuelle Veränderungen der Umgebung oder des Systems reagieren zu können. Dies betrifft z.B. eine Veränderung der Mannschaftsanzahl, Gaslecks oder Ausfälle von Systemkomponenten. Mithilfe der Modellierung können bei der Entwicklung von LSS Zeit und Ressourcen eingespart werden, da mögliche Schwachstellen oder Probleme vorab erkannt werden können. Vor allem für Langzeitmissionen im Weltraum ist diese Modellierung sinnvoll, um das Risiko eines Ausfalls des LSS zu minimieren und somit das Überleben der Astronauten sicherzustellen. [5]

Das Simulationstool soll während des gesamten Lebenszyklus eines LSS einsetzbar sein, angefangen bei Machbarkeitsstudien, Anforderungserhebung, Entwicklung bis hin zur Inbetriebnahme. Zu diesem Zweck beinhaltet V-HAB erweiterbare Datenbanken zu chemischen und thermischen Eigenschaften von verschiedenen Stoffen und Bibliotheken mit Standardkomponenten wie z.B. Wärmetauschern, die in jedes neue System einfach eingefügt werden können. Außerdem ermöglicht V-HAB die Berechnung von thermischen oder fluidmechanischen Problemen mithilfe von vorprogrammierten Lösungsalgorithmen. [5]

Als Teil eines LSS ist das C.R.O.P.-System ebenfalls mit V-HAB modellierbar. Ausgehend von zwei Studienarbeiten am DLR zur Modellierung des biologischen Rieselfilters mit MATLAB von Tertilt [6] und Engelmann [7], band Sun [8] im Rahmen seiner Masterarbeit am LRT das C.R.O.P.-System in die V-HAB-Umgebung ein. Daraus entstand die Möglichkeit, den mikrobiologischen Abbau von Urin als Subsystem eines größeren LSS zu simulieren, welches die Lebensbedürfnisse eines Menschen erfüllen soll.

1.4 Ziel der Arbeit

Am DLR wurden bereits Versuche mit dem C.R.O.P.-System durchgeführt, wobei unterschiedlich dosierte Urinlösungen durch den biologischen Rieselfilter gepumpt wurden. Dabei wurden einige Monate lang die Konzentrationen von Ammoniak, Nitrit und Nitrat, sowie der pH-Wert der Lösungen gemessen. Die C.R.O.P.-Simulation wurde von Sun deswegen so ausgelegt, dass sie die Ergebnisse der Versuche mit unterschiedlich dosierten Urinlösungen des DLR nachstellen konnte. Bei hochdosierten Urinlösungen konnte die Simulation allerdings keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern. Dies liegt auch daran, dass die Messwerte der Versuche des DLR bei diesen Dosierungen stark von den Werten bei niedrigdosierten Urinlösungen abwichen.

Hauptaufgabe dieser Masterarbeit ist daher die Verifikation der beschriebenen C.R.O.P.-Simulation. Im Rahmen dieser Masterarbeit wird ein C.R.O.P.-System nach den Angaben des DLR nachgebaut und mit einer hochdosierten Urinlösung befüllt. Die Messungen der Konzentrationen der Substanzen in der Urinlösung werden dann mit den Vorhersagen der Simulation verglichen. Zu diesem Zweck wird die bestehende Simulation auch an den neuen Versuchsaufbau angepasst. Ziel ist es herauszufinden, wo es Verhaltensunterschiede zwischen dem realen und dem simulierten System gibt und welche Aspekte der Simulation noch verbessert werden können.

In Kapitel 2 werden zunächst einige theoretischen Grundlagen zum Funktionsprinzip des C.R.O.P.-Systems besprochen. Dies dient dem Verständnis der unterschiedlichen mikrobiologischen Prozesse und Reaktionen im Rieselfilter. Außerdem werden die Kinetik und Hemmung von Enzymreaktionen erklärt, da diese im Enzymkinetik-Modell der Simulation eine wichtige Rolle spielen.

In Kapitel 3 werden Aufbau und Funktionsprinzip des C.R.O.P.-Systems dann näher erläutert. Anhand dieser Informationen wird der Versuchsaufbau konstruiert. Ebenfalls beschrieben werden die Ergebnisse der Versuche des DLR. Diese Ergebnisse werden danach mit den Messwerten des neu gebauten Systems verglichen, um festzustellen, ob die Systeme ein ähnliches Verhalten zeigen oder nicht. Außerdem werden in diesem Kapitel die Struktur und das Prinzip hinter der Simulation von Sun beschrieben, da die Simulation ebenfalls überarbeitet werden muss. An der Stelle wird auch noch einmal genauer erklärt, wo die momentanen Probleme der Simulation liegen.

Der neue Versuchsaufbau ist Gegenstand von Kapitel 4. Zunächst werden der genaue Aufbau des C.R.O.P.-Systems und die Zusammensetzung der Urinlösung dargelegt. Die Anordnung der Komponenten, welche in einer Stückliste dokumentiert werden, wird mit einigen Photographien verdeutlicht. Die Aufnahmen erleichtern dazu den visuellen Vergleich zwischen Anfangszustand des Systems und Endzustand nach Abschluss der Versuche. Die Sensoren, welche für die Messungen der Konzentrationen, der Temperatur und des pH-Wertes der Urinlösung verwendet werden, werden in einem separaten Abschnitt behandelt. Anschließend werden die Ergebnisse der Messungen präsentiert.

In Kapitel 5 wird dann die bestehende V-HAB-Simulation an den neuen Versuchsaufbau angepasst. Dies ist nötig, da sich der neue Aufbau in einigen Punkten von den Systemen des DLR unterscheidet. Außerdem werden einige Komponenten der Simulation erneuert, um genauere Ergebnisse berechnen zu können. Der pH-Wert der Urinlösung z.B. soll mithilfe eines neuen Linearsystems berechnet werden, welches alle Substanzen in der Lösung berücksichtigen soll. Die Löslichkeit der Gase Ammoniak und Kohlenstoffdioxid in der Lösung sollen ebenfalls genauer bestimmbar sein. Am Ende des Kapitels befinden sich die Ergebnisse der angepassten Simulation.

Zum Abschluss werden in Kapitel 6 die Ergebnisse des Versuchsaufbaus und der Simulation miteinander verglichen und diskutiert. Der Vergleich dient der Identifikation von eventuellen Fehlern im Versuchsaufbau und der Simulation.

2 Theoretische Grundlagen

Die Umwandlung von urinhaltigem Abwasser zu einer für Pflanzen verwertbaren Nährlösung findet im Rieselfilter des C.R.O.P.-Systems statt. Das folgende Kapitel befasst sich nach und nach mit den biochemischen Prozessen innerhalb des Systems und wieso sie für die Produktion einer Nährlösung wichtig sind. Abschnitt 2.1 handelt von der Versorgung der Pflanzen mit Nährstoffen. Hierbei werden die Elemente besprochen, die eine Nährlösung enthalten sollte, um das Wachstum der Pflanzen sicherzustellen. Hierzu gehören auch Nitrat und Kalium, welche während der Versuche in Kapitel 4 eine wichtige Rolle spielen. Außerdem wird besprochen, wieso Urin als Stickstoffquelle für die Pflanzenzucht in Frage kommt. In Abschnitt 2.2 werden einige Grundlagen der Enzyme behandelt. In dieser Arbeit werden kurz ihre Funktion und die Rolle von Inhibitoren auf die katalysierten Reaktionen beschrieben. Enzyme sind ein wesentlicher Bestandteil des Stickstoffkreislaufs, der in Abschnitt 2.3 vorgestellt wird. Ein grundlegendes Verständnis dieses Kreislaufs ist wichtig, um die bakteriellen Reaktionen innerhalb des Rieselfilters zu verstehen, welche u.a. von Temperatur und Außerdem pH-Wert beeinflusst werden. sind die Enzymreaktionen des Stickstoffkreislaufs der wichtigste Bestandteil der C.R.O.P.-Simulation.

2.1 Nährstoffversorgung von Pflanzen

Betrachtet man die Erde als ein geschlossenes System, sind die natürlich vorkommenden Nährstoffe nur begrenzt verfügbar. Eine Pflanze nutzt die im Boden enthaltenen Ressourcen. Werden diese von der Pflanze verbraucht oder gehen sie durch äußere Einflüsse wie z.B. Bodenerosion verloren, müssen sie irgendwie erneuert werden, damit die Pflanze überleben kann. Dies geschieht in natürlichen Kreisläufen überall auf der Erde. Einige Kreisläufe von gasförmigen Elementen wie z.B. Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff umspannen den ganzen Planeten, während andere Elemente wie Phosphor oder Calcium sich in lokalen Kreisläufen bewegen. [9, p. 743]

Innerhalb einer Pflanzenzuchtanlage befindet sich eine Pflanze außerhalb der meisten Nährstoffkreisläufe der Erde. Damit die Pflanze optimal wachsen kann, muss man ihr deshalb die Nährstoffe manuell zuführen. Abschnitt 2.1.1 stellt die wichtigsten Nährstoffe für Pflanzen vor. Außerdem wird in Abschnitt 2.1.2 diskutiert, wieso gerade Urin für das C.R.O.P.-System als Ausgangsstoff für die Herstellung einer Nährlösung geeignet ist.

2.1.1 Essenzielle Elemente

Nach dem heutigen Stand der Wissenschaft geht man von insgesamt siebzehn chemischen Elementen aus, welche essenziell für das Wachstum von Pflanzen sind. [9, pp. 735-738] Diese Elemente lassen sich in Mikro- und Makroelemente unterteilen. Mikroelemente sind Spurenelemente, wovon Pflanzen ungefähr nur 100 mg pro kg ihrer Trockenmasse benötigen. Makroelemente hingegen werden von Pflanzen in größerer Menge benötigt. Hier beträgt der Bedarf pro kg Trockenmasse 1000 mg oder mehr. Die Konzentration an Makroelementen in Pflanzen ist oftmals größer als nötig



und übersteigt das eigentliche Vorkommen im Boden. Dies bedeutet, dass Pflanzen eigens Energie aufwenden, um Makroelemente gegen einen elektrochemischen Gradienten aufzunehmen. Tab. 2–1 und Tab. 2–2 zeigen, welcher Masseanteil an Mikro- und Makroelementen üblicherweise in 1 kg Trockenmasse einer Gefäßpflanze vertreten ist. Daneben werden die Verbindungen aufgelistet, aus denen die Pflanzen die jeweiligen Elemente gewinnen können. [9, pp. 735-738]

Element	Pflanzen- verfügbare Form	Anteil [mg/kg]
Мо	[MoO ₄] ²⁻	0,1
Cu	[Cu] ⁺ , [Cu] ²⁺	6
Zn	[Zn] ²⁺	20
В	H ₃ BO ₃	20
Mn	[Mn] ²⁺	50
Fe	[Fe] ^{3+,} [Fe] ²⁺	100
CI	[CI] ⁻	100

Tab. 2–1: Mikroelemente [9, pp. 735-738]

Tab. 2-2: Makroelemente [9, pp. 735-738]

Element	Pflanzen- verfügbare Form	Anteil [g/kg]
S	[SO ₄] ²⁻	1
Р	[H ₂ PO ₄] ²⁻ , [HPO ₄] ⁻	2
Mg	[Mg] ²⁺	2
Ca	[Ca] ²⁺	5
К	[K]⁺	10
Ν	[NO ₃] ⁻ , [NH ₄]+	15
H	H ₂ O	60
0	O ₂ , H ₂ O, CO ₂	450
С	CO ₂	450

Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sind Hauptbestandteile der organischen Verbindungen der Pflanzen und werden primär aus Kohlenstoffdioxid aus der Luft und Wasser bei der Photosynthese gewonnen. Die anderen Elemente besitzen dennoch wichtige Funktionen. Stickstoff z.B. ist u.a. Bestandteil von Aminosäuren, Proteinen, Chlorophyllen und Nucleinsäuren. Pflanzen nehmen ihn in Form von Nitrat [NO₃]⁻ und Ammonium [NH₄]⁺ auf. Bei Stickstoffmangel kommt es zu einer allgemeinen Chlorose, d.h. die Blätter verfärben sich und sterben dann ab. Ein anderes Beispiel ist Kalium, welches als Ion [K]⁺ aufgenommen wird. Dieses Element ist essenziell für das osmotische- und das Ionengleichgewicht der Pflanzen. Kalium ist außerdem ein wichtiger Enzymaktivator und nimmt eine entscheidende Rolle beim Öffnen und Schließen der Stomata, sprich der Blattporen, ein. Erhält eine Pflanze zu wenig Kalium, bilden sich nekrotische Flecken an den Blättern und die Stängel der Pflanze verengen sich, sodass weniger Wasser durchfließen kann. [9, pp. 735-738]

2.1.2 Urin

Ein erwachsener Mensch scheidet zwischen 0,5 L und 2,0 L Urin pro Tag aus. Mit dem Urin werden vor allem Wasser und wasserlösliche Verbindungen ausgeschieden. Der

Wasseranteil beträgt knapp 95%. Die Menge und Zusammensetzung des Urins hängt von unterschiedlichen Faktoren ab, wie z.B. der eingenommenen Nahrung, dem Alter, Gewicht und Geschlecht eines Menschen, sowie seiner körperlichen Aktivität. Ein Hauptbestandteil des Urins ist der Harnstoff (CH₄N₂O). Er stammt aus dem Abbau von Aminosäuren und Pyrimidin-Basen und wird in der Leber gebildet. [10, pp. 324-325] Insgesamt setzt sich der Harnstoff aus etwa 47% Stickstoff zusammen, weshalb er als ideales Düngemittel in der Pflanzenzucht eingesetzt werden könnte. [2] Weitere organische Bestandteile des Urins sind in Tab. 2–3 abgebildet, während einige anorganische Bestandteile in Tab. 2–4 aufgelistet sind.

Der Gesamtanteil von [CI]⁻ und [Na]⁺ machen etwa zwei Drittel des Elektrolytanteils im Urin aus. Calcium und Magnesium kommen im Kot in erhöhter Menge vor. Auch die Menge der ausgeschiedenen anorganischen Bestandteile hängt von der Zusammensetzung der Nahrung ab. [10, pp. 324-325]

In der Pflanzenzucht würde Urin allein nicht als Dünger ausreichen. Trotz seines hohen Stickstoffgehalts fehlen ihm andere wichtige Pflanzennährstoffe wie z.B. Phosphat oder Kalium. Diese könnten allerdings durch andere Quellen wie Kot oder nichtessbare Pflanzenbestandteile bereitgestellt werden. [11]

Bestandteil	Summenformel	Ausgeschiedene Masse pro Tag [g d ⁻¹]
Harnstoff	CH ₄ N ₂ O	20,00 – 35,00
Harnsäure	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃	0,30 – 2,00
Kreatinin	C ₄ H ₇ N ₃ O	1,00 – 1,50
Kreatin	$C_4H_9N_3O_2$	0,05 – 0,10
Hippurat	C ₉ H ₉ NO ₃	0,15
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	< 0,16
Ketonkörper	-	< 3,00
Proteine	-	< 0,15
Aminosäuren	-	1,00 – 3,00

Tab. 2–3: organische Bestandteile des menschlichen Urins [10, pp. 324-325]

Bestandteil	Summenformel	Ausgeschiedene Stoffmenge pro Tag [mmol d ⁻¹]
Chlorid-Anion	[CI] ⁻	120 – 240
Natrium-Kation	[Na] ⁺	100 – 150
Hydrogenphosphat-Anion	[HPO ₄] ²⁻	10 – 40
Sulfat-Anion	[SO ₄] ²⁻	30 – 60
Ammonium-Kation	[NH ₄] ⁺	20 – 40
Kalium-Kation	[K]+	60 – 80
Magnesium-Kation	[Mg] ²⁺	3 – 6
Calcium-Kation	[Ca] ²⁺	4 - 11

Tab. 2-4: anorganische Bestandteile des menschlichen Urins [10, pp. 324-325]

2.2 Enzyme

Ein Enzym ist ein biologischer Katalysator, sprich eine biologische Substanz, die die Geschwindigkeit einer biochemischen Reaktion erhöhen kann, indem sie die Aktivierungsenergie dieser Reaktion verringert. Dadurch kann eine Reaktion z.B. auch bei niedrigeren Temperaturen ablaufen. Enzyme sind meistens Proteine, einige wenige sind Ribozyme, also katalytisch aktive Ribonucleinsäuren. Enzyme werden bei der katalysierten Reaktion nicht verbraucht, ihre Wirkung besteht nur in der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit. [10, p. 88, 12, pp. 88-89]

Innerhalb der verschiedenen Nährstoffkreisläufe spielen die Enzyme eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund werden in den folgenden Abschnitten kurz wichtige Aspekte von Enzymreaktionen erläutert. Besonders das Prinzip der Hemmung von Enzymreaktionen ist ein wesentlicher Bestandteil der C.R.O.P.-Simulation, da dies die Berechnungen innerhalb des Filters beeinflussen.

2.2.1 Funktion

Während einer Reaktion verbindet sich das katalysierende Enzym mit einer der Ausganssubstanzen, auch Substrat genannt. Dadurch entsteht ein sogenannter Enzym-Substrat-Komplex. Das Substrat bindet sich dabei an das aktive Zentrum des Enzyms. Dies ist eine Mulde in der Enzymstruktur, an die sich das Substrat aufgrund der Komplementarität zwischen Substrat und Zentrum binden kann. Das Substrat gelangt durch Diffusion oder elektrostatische Wechselwirkung zum aktiven Zentrum. Abb. 2–1 zeigt diesen Vorgang. Nach der Reaktion löst sich das Enzym vom Produkt und kann sich erneut an ein Substrat binden. Die gesamte Reaktion dauert nur wenige



Millisekunden. Beide Reaktionen zusammen benötigen eine kleinere Aktivierungsenergie als die eigentliche Umwandlung des Substrats zum Produkt ohne Enzymeinfluss. Abb. 2–2 visualisiert dies in Form eines Energiediagramms. Die freie Reaktionsenthalpie einer Reaktion können Enzyme allerdings nicht beeinflussen. [12, pp. 88-89, 13, pp. 64-65]



Abb. 2–1: schematische Darstellung einer Enzymreaktion [14]



Abb. 2–2: Einfluss eines Enzyms auf die Aktivierungsenergie einer Reaktion [15, p. 76]

2.2.2 Kinetik

Wie die meisten anderen chemischen Reaktionen werden Enzymreaktionen von einer Reihe Faktoren beeinflusst. Hierzu gehören z.B. die Anfangskonzentrationen von Enzym (E) und Substrat (S), die Temperatur und der pH-Wert der



Reaktionsumgebung. Die meistgenutzte Gleichung zur Formulierung der Enzymkinetik ist die Michaelis-Menten-Gleichung (2–2). Für diese Gleichung gelten zwei Annahmen: erstens befindet sich die Reaktion zur Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes (ES) im Gleichgewicht und ist reversibel. Zweitens ist die Reaktion, nach der das Produkt (P) entsteht, irreversibel. Dies ist noch einmal in Formel (2–1) dargestellt. [14]

$$\begin{array}{ccc} k_1 & k_3 \\ E+S \rightleftharpoons ES \to E+P \\ k_2 \end{array}$$
 (2-1)

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bestimmen jeweils die Bildung des ES-Komplexes aus Enzym und Substrat, respektive die erneute Aufspaltung des Komplexes zu den anfänglichen Reaktionspartnern. Die Geschwindigkeitskonstante k_3 bestimmt die Bildung des Produkts anhand des ES-Komplexes.

Die Michaelis-Menten-Gleichung beschreibt die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit anhand folgender Größen: die Substratkonzentration S und die maximale Geschwindigkeitskonstante k_{max} , welche wiederrum aus der anfänglichen Enzymkonzentration E_0 und k_3 gebildet wird. Der letzte Faktor ist die halbe Sättigungskonstante k_s , welche von k_1 bis k_3 abhängt. Falls die Substratkonzentration den gleichen Wert wie k_s annimmt, beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion die Hälfte der maximalen Geschwindigkeitskonstante k_{max} . [14]

$$\frac{dP}{dt} = k_{max} \cdot \frac{S}{k_s + S}$$
 (2-2)

$$k_{max} = k_3 \cdot E_0 \tag{2-3}$$

$$k_s = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$
 (2-4)

Die Temperatur und der pH-Wert der Reaktionsumgebung beeinflussen ebenfalls die Enzymreaktionen. Laut der van-'t-Hoff'schen Regel verdoppelt sich die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion bei einem Temperaturanstieg von 10°C. Dies gilt auch für Enzymreaktionen. [14, 16, pp. 49-53] Dies lässt sich ferner mit dem empirischen Arrhenius-Gesetz ausdrücken:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$
 (2–5)

Hier steht k für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, R ist die universelle Gaskonstante mit dem Wert 8,314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, T die Temperatur in K, Ea die Aktivierungsenergie der Reaktion in $J \cdot mol^{-1}$ und A der sogenannte Arrhenius-Präexponentialfaktor, welcher ebenfalls von der Temperatur abhängt. [17, p. 1082]

Eine hohe Temperatur heißt aber nicht zwangsläufig, dass die Reaktion beschleunigt wird. Bei Temperaturen von 45 – 50°C fängt die Proteinstruktur der Enzyme an sich zu denaturieren. Dadurch verändert sich das aktive Zentrum und die Enzyme verlieren ihre Fähigkeit, das Substrat an sich zu binden. Dadurch verringert sich die

Reaktionsgeschwindigkeit. Die Temperatur, bei der die Proteinstruktur denaturiert, hängt allerdings vom jeweiligen Enzym ab. [14]

Die Enzymstruktur kann auch vom pH-Wert beeinflusst werden. Enzyme besitzen positive und negative Ladungen, welche sich über ihre Struktur verteilen und diese stabilisieren. Wie diese Ladungen verteilt sind, hängt vom jeweiligen Enzym ab. Diese Ladungen verschieben sich allerdings, wenn sich der pH-Wert ändert. Damit verändert sich auch die Struktur und somit die Bindungsfähigkeit der Enzyme. Dies bedeutet, dass für jedes Enzym ein pH-Optimum existiert, bei dem eine optimale Bindung zum Substrat hergestellt werden kann. Für die meisten Enzyme liegt dieses Optimum in Bereich von 6,5 - 8,5. In einer stark säuerlichen oder stark basischen Umgebung nimmt die Bindungsfähigkeit wiederrum ab. [16, pp. 42-44]

2.2.3 Einfluss des Bakterienwachstums

Eine Vielzahl an Bakterien bilden für ihren Metabolismus eigene Enzyme, um neue Biomasse zu produzieren. In diesem Fall ist die Biomasse das Produkt der Enzymreaktion. Da eine bakterielle Vermehrung bedeutet, dass mehr Enzyme gebildet werden, beeinflusst die Produktkonzentration die Enzymkonzentration. In diesem Fall reicht die Kinetik nach Michaelis-Menten nicht mehr aus, um die Enzymreaktion zu beschreiben. An diesem Punkt kann die Kinetik nach Monod eingesetzt werden: sie beschreibt einerseits die exponentielle Zunahme von Biomasse, wenn ausreichend Substrat vorhanden ist und andererseits das exponentielle Absterben von Biomasse, wenn die Substratkonzentration für die Bakterien zu niedrig ist. Ein Beispiel für diese Interaktion findet sich in Abb. 2–3. Äußere Bedingungen, wie z.B. das Angebot an anderen Nährstoffen, limitieren oftmals das maximale bakterielle Wachstumspotenzial. In diesem Fall kann die Biomasse ein stationäres Maximum erreichen, falls über einen längeren Zeitraum genügend Substrat vorhanden ist.

Die Veränderung der Substrat- oder der Biomassekonzentration kann mit folgenden Formel beschrieben werden:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \cdot \mu_{max} \cdot X \cdot \frac{S}{k_S + S}$$
(2-6)

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} \cdot X \cdot \frac{S}{k_S + S} - k_d \cdot X$$
 (2-7)

Hier steht X für das Produkt der Reaktion, also für die Biomasse. Y ist der Ertragsfaktor und ist gleichzusetzen mit der gebildeten Biomasse pro konsumierten Einheit Substrat. k_d ist die bakterielle Sterblichkeitsrate und μ_{max} ist die maximale spezifische Wachstumsrate. Letztere hängt von äußeren Faktoren wie z.B. der Temperatur oder dem pH-Wert ab. [14]



Abb. 2–3: Beispiel der Interaktion von Biomasse- und Substratkonzentration nach der Monod-Kinetik [14]

2.2.4 Enzymhemmung

Neben der Temperatur und dem pH-Wert können Enzyme auch von anderen Substanzen in ihrer katalytischen Funktion entweder gestört oder verstärkt werden. Substanzen, welche die Enzymaktivität hemmen werden auch Inhibitoren (I) genannt. Inhibitoren können Enzyme auf unterschiedliche Art beeinflussen.

2.2.4.1 Kompetitive Hemmung

Bei der kompetitiven Hemmung bindet sich ein Substratanalogon, sprich eine Substanz, welche dem Substrat in seiner Struktur ähnelt aber nicht an der Enzymreaktion teilnimmt, an das aktive Zentrum des Enzyms. Damit wird ein Enzym-Inhibitor-Komplex (EI) gebildet, womit das Analogon die Bindungsstelle für das eigentliche Substrat blockiert. Bei einer hohen Konzentration dieses Inhibitors kann praktisch kein Substrat mehr an ein Enzym binden. Die Wirkung des Inhibitors kann allerdings reduziert werden, indem man die Substratkonzentration erhöht. [13, pp. 73-74]

```
E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P
+
I
I
EI
```

Abb. 2-4: Kompetitive Hemmung [14]

In einigen Fällen bindet sich der Inhibitor permanent an das Enzym und schließt es von weiteren Reaktionen aus. Einige Inhibitoren können das Enzym sogar zerstören. Dies wird irreversible Hemmung genannt. [13, pp. 73-74]

2.2.4.2 Nicht-kompetitive Hemmung

Neben dem aktiven Zentrum besitzen viele Enzyme ein sogenanntes regulatorisches oder allosterisches Zentrum. An dieses Zentrum können sich Effektoren anlagern, welche die Proteinstruktur des Enzyms dahingehend verändern, dass die Wechselwirkung zwischen Enzym und Substrat verändert oder sogar verhindert wird. Ein positiver Effektor kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, indem er das Enzym aktiviert. Ein negativer Effektor kann die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes behindern. Nicht-kompetitive Hemmung lässt sich nicht mit einer Erhöhung der Substratkonzentration aufheben. [13, pp. 73-74, 15, pp. 75-78]

$$E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$$

$$+ \qquad +$$

$$I \qquad I$$

$$\downarrow \uparrow \qquad \downarrow \uparrow$$

$$EI + S \rightleftharpoons ESI$$

Abb. 2–5: Nicht-kompetitive Hemmung [14]

2.2.4.3 Unkompetitive Hemmung

Die unkompetitive Hemmung tritt relativ selten auf. In diesem Fall bindet sich der Inhibitor ausschließlich an den Enzym-Substrat-Komplex. Damit wird die Freisetzung des Produkts blockiert. [13, pp. 73-74]

Ein Sonderfall der unkompetitiven Hemmung ist die Substrathemmung. Ein Beispiel hierfür ist eine Enzymreaktion, bei der sich zuerst ein Substrat an das aktive Zentrum des Enzyms bindet und danach ein zweites Substrat an die Stelle des nun entstandenen Komplexes, an der eigentlich das Produkt entsteht. Damit kann das erste Substrat nicht mehr in das Produkt umgewandelt werden. Eine hohe Substratkonzentration wirkt sich demnach hemmend auf die Reaktion aus. [16, pp. 33-39]

$E + S \rightleftharpoons ES \to E + P$	$E + S \rightleftharpoons ES \to E + P$
+	+
Ι	S
11	11
ESI	ES ₂

Abb. 2-6: allgemeine unkompetitive Hemmung und Substrathemmung

2.2.4.4 Endprodukthemmung

In einigen Fällen kann das Produkt einer Enzymreaktion auch ein Inhibitor sein. Bei einer kompetitiven Endprodukthemmung kann es sich erneut an das Enzym binden, wodurch das Substrat blockiert wird. Bei einer nicht-kompetitiven Endprodukthemmung bindet sich das Produkt als negativer Effektor an das regulatorische Zentrum eines Enzyms, welches einen vorherigen Schritt der Enzymreaktion katalysiert. Dies ist z.B. bei einigen biologischen Prozessen von Vorteil. Durch die Endprodukthemmung wird verhindert, dass der Organismus unnötig Energie



oder Ressourcen verschwendet, um ein Produkt herzustellen, welches bereits in einer ausreichend großen Konzentration vorliegt. [13, pp. 73-74, 15, pp. 75-78, 16, pp. 33-39]

 $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$ + P $\downarrow P$ $\downarrow P$ EP $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$ + + P $\downarrow P$ $\downarrow P$ $\downarrow P$ $\downarrow P$ $\downarrow P$ $EP + S \rightleftharpoons ESP$

Abb. 2–7: kompetitive und nicht-kompetitive Endprodukthemmung

2.3 Stickstoffkreislauf

Der größte Anteil an Stickstoff auf der Erde befindet sich in der Atmosphäre, wo er als molekularer Stickstoff N₂ etwa 78% der Luft ausmacht. N₂ lässt sich aufgrund seiner stabilen dreifachen kovalenten Bindung (N≡N) von höheren Organismen wie z.B. Pflanzen nicht verwerten. Stattdessen sind sie auf Stickstoffverbindungen mit Nitrat oder Ammonium angewiesen, um Aminosäuren zu bilden. Diese Verbindungen werden in der Natur durch verschiedene biochemische Reaktionen in der Erde oder in Gewässern gebildet. Der Stickstoff, welcher zu Nitrat oder Ammonium umgesetzt werden soll, muss zu diesem Zweck allerdings erst einmal aus der Luft oder einer anderen Quelle in den Boden gelangen. Dieser Schritt ist Teil des sogenannten Stickstoffkreislaufs, in dem der Stickstoff verschiedene Formen durchläuft, bevor er von Lebewesen aufgenommen oder wieder an die Umwelt abgegeben wird. Dies reicht von der am meisten reduzierten Form des Stickstoffs, dem Ammoniak NH₃, bis hin zu der am meisten oxidierten Form, dem Nitrat [NO₃]⁻. In Abb. 2–8 ist dieser Kreislauf, wie er in natürlichen Böden vorkommt, vereinfacht dargestellt. [9, p. 743, 18]

In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Enzymreaktionen und die daran beteiligten Mikroorganismen des Stickstoffkreislaufs in natürlichen Böden beschrieben. Der Stickstoffkreislauf existiert auch in aquatischen Lebensräumen und involviert Algen und spezielle Bakterien. Da im C.R.O.P.-System allerdings aus Böden stammende Bakterien eingesetzt werden, konzentrieren sich die folgenden Abschnitte auf diese Mikroorganismen. Eine Zusammenfassung der einzelnen Prozessschritte des Stickstoffkreislaufs mit den dazugehörigen Enzymen und Inhibitoren befindet sich am Ende des Kapitels in Tab. 2–5.



Abb. 2–8: vereinfachte Darstellung des natürlichen Stickstoffkreislaufs

2.3.1 Stickstofffixierung

Einige Mikroorganismen sind in der Lage, gasförmigen Stickstoff aus der Luft aufzunehmen und diesen für ihr Wachstum einzusetzen. Diese Organismen nennt man auch Diazotrophe. Die Fixierung bewirkt die Umwandlung des inerten Gas N2 zu Ammoniak, welches dann für biochemische Reaktionen im Boden zur Verfügung steht. Katalysiert wird diese Reaktion durch das Enzym Nitrogenase. Das am häufigsten vorkommende Nitrogenase-Enzym besteht aus zwei Proteinen, Dinitrogenase und Dinitrogenase-Reduktase. Letzteres wird von O₂ schnell und irreversibel deaktiviert. Aus diesem Grund entfernen einige Bakterien O₂ durch ihre Atmung, andere bilden wiederum Schleimschichten, um das Enzym vor O2 zu schützen. Die Bildung von Ammoniak während der Stickstofffixierung setzt zwar Energie frei. die Mikroorganismen müssen allerdings zum Aufspalten von N2 trotzdem Energie investieren. Theoretisch brauchen die Mikroben 16 Adenosintriphosphat-Moleküle um ein Molekül Ammoniak zu bilden. Formel (2-8) stellt die Stickstofffixierung vereinfacht dar. [12, pp. 132-133, 18, 19]


$$N_2 + 8e^- + 8[H]^+ \xrightarrow{Nitrogenase} 2NH_3 + H_2$$
 (2-8)

Die Aktivität von Nitrogenase wird von einigen Faktoren negativ beeinflusst. Sind andere Stickstoffquellen wie z.B. Nitrat oder Nitrit vorhanden, wird das Enzym gehemmt. Auch ein Überschuss der Endprodukte aus der oberen Formel kann das Enzym hemmen. [18]

Die größte Gruppe der fixierenden Bakterien sind symbiontische Bakterien, wie vor allem Rhizobien. Diese Mikroorganismen besiedeln als die sogenannte "Knöllchenbakterien" die Wurzeln von Leguminosen, wie z.B. Erbsen- oder Sojapflanzen. Die Symbiose äußert sich wie folgt: die Bakterien nehmen Stickstoff auf und geben ihn als Ammonium direkt an die Pflanzen weiter, die diesen zum Wachstum benötigen. Die Bakterien erhalten wiederrum von den Pflanzen Energie, die sie für die Stickstofffixierung brauchen. Die symbiontischen Bakterien können Schätzungen zufolge jährlich etwa 100 – 200 kg Stickstoff pro Hektar Anbaufläche fixieren. Daneben existieren eine Reihe freilebender Bakterien, die ebenfalls Stickstoff aus der Luft aufnehmen können. Beispiele hierfür sind Azotobacter und Azotococcus. Diese Bakterien besitzen das Enzym Nitrogenase in ihrem Cytoplasma. Die freilebenden Arten schaffen jährlich allerdings nur etwa 7 kg Stickstoff pro Hektar Anbaufläche. [9, pp. 746-750]

Es gibt noch weitere Wege, wie N₂ in den Boden gelangen kann, welche allerdings nicht in Abb. 2–8 dargestellt sind. Blitze und Vulkane verursachen hohe Temperaturen, bei denen in der Luft Stickstoff mit Sauerstoff reagiert und so Stickoxide bildet. Diese gelangen dann z.B. mit dem Regen in den Boden. Industriell wird Stickstoff mit dem Haber-Bosch-Verfahren in Ammoniak umgewandelt. Dieser kann dann wiederrum als Stickstoffdünger auf die Felder gelangen. [9, pp. 746-750]

2.3.2 Ammonifikation

Im Boden stammt der Großteil des vorhandenen Stickstoffs aus der aeroben Zersetzung von organischem Material, wie z.B. abgestorbenen Pflanzen. In organischer Materie ist Stickstoff vor allem in der Form von Amino-Gruppen (-NH₂) gebunden. Der durch den Abbau frei gewordene Stickstoff wird von sogenannten Saprovoren, sprich von Bakterien oder Pilzen, die sich von totem organischem Material ernähren, aufgenommen, um eigene Aminosäuren zu bilden. Zu diesen Saprovoren gehört z.B. das Bakterium *Clostridium*. [19]

Ammonifikation beschreibt jede Reaktion, in der Amino-Gruppen zu Ammoniak oder Ammonium umgewandelt werden. Ammonifizierende Bakterien gewinnen bei der Umwandlung Energie, die sie für andere biochemische Prozesse nutzen können. Das entstandene Ammoniak und Ammonium können sie außerdem in Aminosäuren einbauen. Überschüssiges NH₃/[NH₄]⁺ wird von den Bakterien wieder ausgeschieden, welches anschließend von anderen Organismen zur Bildung von Aminosäuren aufgenommen werden kann. Bei hohen Ammoniumkonzentrationen im Boden kann es aber auch vorkommen, dass dieses als gasförmiges Ammoniak in die Luft entweicht. [9, p. 743, 19]



Die Umwandlung von tierischem oder menschlichem Harnstoff $(CO(NH)_2)$ zu NH₃/[NH₄]⁺ zählt ebenfalls zur Ammonifikation und erfolgt in zwei Schritten. Zuerst katalysiert das Enzym Urease die Bildung von Ammoniumcarbonat ((NH₄)₂CO₃). Das Ammoniumcarbonat reagiert anschließend mit Wasser und bildet neben Ammonium auch CO₂ und [OH]⁻. Gibt das Ammonium ein Proton an [OH]⁻ ab, entstehen Ammoniak und Wasser. Formeln (2–9) und (2–10) zeigen die beiden Reaktionen in verallgemeinerter Form. [19]

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{Urease} (NH_4)_2CO_3$$
 (2-9)

$$(NH_4)_2 CO_3 + H_2 O \rightarrow 2[NH_4]^+ + 2[OH]^- + CO_2$$
 (2–10)

Urease ist ein bei Bakterien und Pflanzen weitverbreitetes Enzym. Auch im Erdboden ist es fast allgegenwärtig vorzufinden. Innerhalb eines Organismus besteht seine Hauptaufgabe darin, den für Zellen giftigen Harnstoff zu verarbeiten. Urease befindet sich vor allem im Cytoplasma der Zelle. Ammonifizierende Bakterien können Harnstoff in ihr Cytoplasma aufnehmen, wo es dank dieses Enzyms dann in Ammonium umgewandelt wird. Falls notwendig, können die Bakterien auf diese Weise ihren Stickstoffbedarf allein durch Harnstoff abdecken. Am besten entwickeln sich diese Bakterien in einem schwach alkalischen Medium. [20]

Der Abbau von Harnstoff im wässrigen Milieu läuft am besten in einem pH-Bereich von 7 bis 8 ab. Die Aktivität von Urease wird allerdings von einigen Stoffen gehemmt. Dazu gehören z.B. Cyanidionen $[CN]^-$, Quecksilberchlorid (HgCl₂), Catechol (C₆H₄(OH)₂) und Phenol (C₆H₅OH). [21, 22]

2.3.3 Nitrifikation

Durch Ammonifikation entstandenes Ammoniak oder Ammonium dient als Energielieferant für verschiedene aerobe Bakteriengattungen. Besonders in stark gedüngten Böden und Gewässern, in die ammoniakhaltige Abwässer geleitet werden, fühlen sich diese Gattungen wohl. Durch die Oxidation von NH₃/[NH₄]⁺ wird Energie freigesetzt, die die Bakterien für die Reduktion von CO₂ zur Deckung ihres Kohlenstoffbedarfs einsetzen können. Bakterien der Gattung *Nitrosomonas* können Ammoniak zu Nitrit ([NO₂]⁻) oxidieren, während die Gattungen *Nitrobacter* und *Nitrospira* das gebildete Nitrit zu Nitrat ([NO₃]⁻) oxidieren. Aufgrund dieser Reaktionsreihenfolge ist in natürlichen Böden mehr Nitrat als Nitrit enthalten. Dies ist auch vorteilhaft für höhere Pflanzen, da Nitrit für diese giftig ist. Viele der nitrifizierenden Bakterien besitzen innere Membranstapel, in denen die nötigen Enzyme geschützt vor Umwelteinflüssen aufbewahrt werden. Bakterien, welche Ammoniak sofort zu Nitrat umwandeln können, wurden bisher noch nicht entdeckt. [9, pp. 743-744, 12, pp. 421-422]

Die Oxidation von Ammoniak zu Nitrit erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird Ammoniak durch das Enzym Ammoniummonooxygenase zu Hydroxylamin (NH₂OH) oxidiert. Als Nebenprodukt entsteht Wasser. Anschließend wird NH₂OH durch Hydroxylamin-Oxidoreduktase zu Nitrit oxidert. Die zusammengefasste Bildung von Nitrit ist in Formel (2–11) dargestellt. Nitritoxidierende Bakterien setzen dann das Enzym



Nitritoxidoreduktase ein, um aus dem Nitrit Nitrat zu bilden, wie in Formel (2–12) gezeigt. Die Oxidation von Ammoniak und Nitrit werden jeweils von hohen Substratkonzentrationen gehemmt. [12, pp. 421-422, 23, 24, p. 233]

$$2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2[NO_2]^- + 2H_2O + 2[H]^+$$
 (2-11)

$$2[NO_2]^- + O_2 \to 2[NO_3]^-$$
 (2-12)

Das Wachstum von nitrifizierenden Bakterien wird unter anderem vom pH-Wert beeinflusst. Bei Laborbedingungen wurde ein optimales Wachstum von ammoniakund nitritoxidierenden Bakterien bei einem pH-Wert zwischen 7,5 und 8 festgestellt. Unterhalb eines Wertes von 7 nimmt das Wachstumspotential rasch ab. Innerhalb eines Biofilms können die Bakterien allerdings etwas niedrigere pH-Werte aushalten. So reduziert sich der minimale pH-Wert, bei denen die Mikroben noch optimal wachsen können, auf einen Wert von etwa 6 bis 6,5. Bakterien, die sich auf Basis von Harnstoff ernähren, scheinen sogar noch bis zu einem pH-Wert von 3 ohne Probleme wachsen zu können. [24, p. 239]

2.3.4 Annamox

Neben der Nitrifikation existiert ein weiterer Prozess, der Ammonium umwandeln kann. Der Annamox-Prozess wurde erst im Jahr 1985 in einer experimentellen Abwasserbehandlungsanlage in Delft entdeckt. Der Begriff Annamox ist eine Abkürzung und steht für "Anaerobe Ammonium-Oxidation". Bei den verantwortlichen Mikroorganismen handelt es sich um spezielle anaerobe Bakterien der Abteilung *Planctomycetes*, die Ammonium mithilfe von Nitrit anstelle von Sauerstoff zu N₂ oxidieren können. Der Annamox-Prozess nutzt dabei die Teil-Nitrifikation von Ammonium durch andere Bakterien. Dieser Prozess ist besonders für die Reinigung von Abwässern interessant, da Ammonium direkt zu N₂ umgewandelt wird, welches einfach in die Atmosphäre entweichen kann. Auf diese Weise wird Energie gespart, da keine Zwischenprodukte wie bei der Denitrifikation anfallen, welche mit zusätzlichen Prozessschritten weiterverarbeitet werden müssten. [23, 24, pp. 245-249] Die Denitrifikation wird in Abschnitt 2.3.5 weiter behandelt.

Die Reaktion findet in einigen Zwischenschritten statt. Durch das Enzym Nitritreduktase wird Nitrit zu Nitritoxid (NO) oxidiert. Danach regiert NO mit $[NH_4]^+$ mithilfe des Enzyms Hydrazinhydrolase zu Hydrazin (N₂H₄). Als letzter Schritt oxidiert das Enzym Hydrazindehydrogenase N₂H₄ zu gasförmigem N₂, wobei außerdem zwei Elektronen freigesetzt werden. [12, pp. 126-128] Fasst man diese Zwischenschritte in einer Reaktion zusammen, ergibt sich die allgemeine Annamox-Reaktion:

$$[NH_4]^+ + [NO_2]^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$$
 (2–13)

Der Annamox-Prozess bewirkt damit, dass Stickstoff aus dem Boden verloren geht. Zu den Bakterien, die hierzu in der Lage sind, zählen z.B. *Brocadia*, *Annamoxglobus* und die marine Gattung *Scalindua*. Diese Bakterien können am besten in einem pH-Bereich von 6,7 bis 8,3 überleben. Bei einem pH-Wert von ungefähr 8 wachsen diese Bakterien allerdings am besten. Die Annamox-Reaktion wird reversibel von Sauerstoff



und irreversibel von Methanol gehemmt. Hohe Nitritkonzentrationen können die Reaktion ebenfalls hemmen. [12, pp. 126-128, 23, 24, p. 257, 24, p. 249]

2.3.5 Denitrifikation

Bei der Denitrifikation scheiden heterotrophe Mikroorganismen Stickstoff aus anorganischen Verbindungen als Gas wieder in die Atmosphäre aus. Heterotroph bedeutet, dass sie sich die Bakterien aufgrund bestehender organischer Verbindungen ernähren. Vor allem Nitrat wird von Bakterien durch anaerobe Atmung zu Distickstoffmonoxid/Lachgas (N₂O), Stickstoffmonoxid (NO) und N₂ reduziert. Dies passiert allerdings nur dann, wenn nicht mehr genügend Sauerstoff für eine aerobe Atmung vorhanden ist. Unterhalb einer Konzentration von etwa 17% Sauerstoff im Erdboden stellen die Bakterien auf die anaerobe Atmung mit Nitrat um. Damit sind die Bakterien in der Lage, auf Sauerstoffschwankungen in ihrer Umgebung zu reagieren. Der Großteil des N₂ in der Atmosphäre der Erde entstand im Laufe der Erdgeschichte durch Denitrifikation. Zu den Bakterien, die hierzu in der Lage sind, zählen z.B. *Paracoccus denitrificans* und *Pseudomonas stutzeri*. Denitrifizierende Bakterien können aufgrund ihrer schnellen Anpassungsfähigkeit in fast allen terrestrischen und aquatischen Lebensräumen überleben. [12, pp. 148-150, 25]

Die Nitratreduktion erfolgt ebenfalls in einigen Zwischenschritten. Zuerst wird durch das Enzym Nitratreduktase Nitrat zu Nitrit reduziert. Anschließend reduziert das Enzym Nitritreduktase wiederrum das gebildete Nitrit zu NO. Der optimale pH-bereich hierfür liegt bei 5,8 bis 7. Nitratreduktase wird u.a. von Ammonium und [CN]⁻ gehemmt, während Nitritreduktase ebenfalls von [CN]⁻ gehemmt wird. [24, p. 39, 26, p. 1395] Danach entstehen je nach Bakterienart und Umgebungsbedingungen N₂O oder direkt N₂. Formel (2–14) zeigt die zusammengefasste Denitrifikation von Nitrat zu N₂. [12, p. 148-150, 25]

$$2[NO_3]^- + 10e^- + 12[H]^+ \to N_2 + 6H_2O$$
 (2-14)

Ein negativer Effekt der Denitrifikation ist die Entstehung von N₂O, welches ein etwa 300-mal potenteres Treibhausgas als CO₂ ist. N₂O kann außerdem durch Sonnenstrahlung zu Stickstoffmonoxid NO umgewandelt werden, welches in der Atmosphäre mit Ozon (O₃) reagiert und Salpetersäure bildet, die dann in Verbindung mit Wasser sauren Regen bildet. [12, pp. 148-150, 24, pp. 332-335] Nützlich sind die denitrifizierenden Bakterien hingegen bei der Reinigung von nitratbelasteten Gewässern. Sie können dabei helfen, Algenwachstum in Seen und Flüssen und die Nitratbelastung vom Grundwasser zu begrenzen. [24, pp. 332-335]

Auf landwirtschaftlich genutzten Feldern wird die Denitrifikation durch folgende Faktoren beeinflusst: erstens brauchen die Mikroben anaerobe Bedingungen, damit sich ihre Atmung auf Nitrat umstellen kann. In den oberen Erdschichten ist dies nicht möglich, da noch zu viel Sauerstoff eindringen kann. Zweitens benötigen die Bakterien eine Kohlenstoffquelle um ihren Energiebedarf zu decken. Außerdem muss genügend Nitrat im Feldboden vorhanden sein. In tieferen Erdschichten ist der Vorrat an Kohlenstoff und Nitrat limitiert, weshalb das Denitrifikationspotential mit zunehmender Tiefe abnimmt. [24, pp. 332-335]

Prozess	Optimaler pH- Bereich [-]	Enzyme	Inhibitoren
Stickstofffixierung	-	Nitrogenase	Stickstoff- verbindungen, z.B. [NH₄] ⁺
Ammonifikation von Urin	7,0 - 8,0	Urease	Hohe Harnstoff- konzentration, [CN] ⁻ , HgCl ₂ , Catechol, Phenol
Nitrifikation	7,5 – 8,0	Ammonium- monooxygenase, Hydroxylamin- Oxidoreduktase, Nitritoxidoreduktase	Hohe Ammoniak- bzw. Nitrit- konzentration
Annamox	6,7 – 8,3	Nitritreduktase, Hydrazinhydrolase, Hydrazindehydrogenase	Hohe Nitrit- konzentration, Sauerstoff, Methanol
Denitrifikation	5,8 – 7,0	Nitritreduktase, Nitratreduktase	[CN] ⁻ bzw. [CN] ⁻ und [NH4]⁺

Tab. 2–5: Zusammenfassung der einzelnen Prozesse des Stickstoffkreislaufs



3 C.R.O.P.

In Kapitel 1.2 wurde der Grundgedanke und die Motivation des C.R.O.P.-Systems bereits vorgestellt. In diesem Kapitel wird zunächst das Funktionsprinzip näher beschrieben. Anschließend wird ein kurzer Einblick in die Forschung des DLR bezüglich des C.R.O.P.-Systems gegeben. Hierzu werden die Erkenntnisse aus unterschiedlichen Versuchsreihen präsentiert. Zum Schluss wird die von Sun [8] erstellte V-HAB Simulation für das C.R.O.P.-System vorgestellt. Dieses Kapitel dient als Basis für die Konstruktion und Bedienung des Versuchsaufbaus in Kapitel 4, sowie der Anpassung der C.R.O.P.-Simulation in Kapitel 5.

3.1 Funktionsprinzip

Die Urinlösung, auf Basis derer eine Nährlösung für Pflanzen gewonnen werden soll, befindet sich in einem Tank. Eine Pumpe befördert die Urinlösung kontinuierlich in einen rohrförmigen Rieselfilter. Abb. 3–1 stellt den Pumpkreislauf des Systems schematisch dar. Im Rieselfilter befindet sich ein poröses Substrat, auf dem innerhalb eines Biofilms eine Vielzahl an Mikroorganismen leben. Bei den Mikroorganismen handelt es sich um die gleichen Bakteriengattungen, welche auch innerhalb des Stickstoffkreislaufs anzutreffen sind. Abb. 3–2 zeigt die Zwischenreaktionen des Stickstoffkreislaufs, welche innerhalb des Rieselfilters des C.R.O.P.-Systems stattfinden. Die Bakterien zersetzen den im Urin enthaltenen Harnstoff metabolisch und scheiden Ammonium aus. Anschließend wird das Ammonium von nitrifizierenden Bakterien zuerst zu Nitrit und dann zu Nitrat umgewandelt. Die Urinlösung fließt durch den Rieselfilter und gelangt erneut in den Tank. [2]

Die Urinlösung im Tank wird erst ausgewechselt, wenn entweder eine gewünschte Nitratkonzentration erreicht wurde oder wenn keine Nitrifikation mehr im Rieselfilter stattfindet. Es wäre ebenfalls möglich, das System kontinuierlich mit neuer Urinlösung zu versorgen, allerdings würde dies einen höheren Wartungsaufwand bedeuten und es bestünde das Risiko, dass ein Teil der Bakterienkulturen aus dem Filter ausgespült werden könnten. [11]

Theoretisch kann ein Teil der gewonnenen Nitratlösung aus dem C.R.O.P.-System abgezweigt werden, um sie als Nährlösung in einem Pflanzenzuchtsystem zu verwenden. Hierzu müsste die Nitratlösung zuerst nachbehandelt werden, um z.B. Fremdkörper oder andere Stoffe, die für Pflanzen giftig sind, zu entfernen. In dieser Arbeit und in den im nachfolgenden Abschnitt präsentierten Studien des DLR ist C.R.O.P. allerdings ein isoliertes System.





Abb. 3–2: relevante biochemische Reaktionen des Stickstoffkreislaufs innerhalb des C.R.O.P.-Systems



3.2 Studien des DLR zum C.R.O.P.-System

Das C.R.O.P.-System ist gegenwärtig ein Forschungsthema des DLR. Es wurden allerdings bereits einige Studien veröffentlicht, welche in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden. Zwei dieser Studien sind für diese Arbeit von besonderem Interesse, da in ihnen die Ergebnisse einiger Versuchsreihen mit synthetischen Urinlösungen beschrieben werden. Hierbei handelt es sich um die Veröffentlichungen [11] und [27]. In [11] wurde untersucht, wieviel Nitrat mit dem C.R.O.P.-System aus unterschiedlich konzentrierten Urinlösungen gewonnen werden kann. Außerdem wurden die Bakterien des Lavagesteins im Rieselfilter klassifiziert. In [27] wurden weitere Versuche mit Urinlösungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Studien dienen als Vergleichsbasis für die Versuche in Kapitel 4. Der Übersichtlichkeit halber wird [27] als Studie A und [11] als Studie B bezeichnet.

Die Versuchsaufbauten der beiden Studien unterscheiden sich nur in wenigen Aspekten. Die Aufbauten und deren Maße sind in Abb. 3–3 und Abb. 3–4 dargestellt.



Abb. 3–3: DLR-Versuchsaufbau A [27]

Abb. 3-4: DLR-Versuchsaufbau B [11]

Beide Aufbauten bestehen aus einem PVC-Tank mit einem Volumen von 30 L und einem rohrförmigem Rieselfilter, welcher ebenfalls aus PVC besteht. Eine Pumpe befördert die Urinlösung über einen Schlauch in den Rieselfilter. Der Volumenstrom beträgt 1000 L h⁻¹.Mithilfe einer Regendüse wird die Lösung gleichmäßig über das Lavagestein im Filter verteilt. Am Boden des Filters befindet sich ein Sieb, damit das Gestein nicht in den Tank fallen kann und von der Pumpe angesaugt wird.



Nach Angaben des DLR kann die Urinlösung des C.R.O.P.-Systems im Verlauf der Nitratsynthese im Filter einen pH-Wert von 3 erreichen. Aus diesem Grund wird dem Tank 500 g Calcit (CaCO₃) hinzugefügt, welches den pH-Wert stabilisieren soll. Dadurch wird auch der Versuchsaufbau vor Schäden durch Säure geschützt. Calcit wurde aus folgendem Grund ausgewählt: auf einer Raumfahrtmission muss die Substanz, welche den pH-Wert stabilisieren soll, nach deren Zersetzung ersetzt werden. Um Masse einzusparen ist deshalb eine regenerative Substanz von Vorteil. Dies trifft z.B. auf die Schalen von Miesmuscheln zu, die aus Calcit bestehen. Muscheln lassen sich während der Mission züchten und dienen daneben auch noch als Nahrungsquelle. Im den Versuchen wird Muschelkalk verwendet, welches aus zerkleinerten Muschelschalen besteht.

Der Calcit neutralisiert [H]⁺-Ionen in der Lösung, indem die Protonen an Carbonat ([CO₃]²⁻) gebunden werden. Dadurch entstehen zuerst [HCO₃]⁻ und dann Kohlensäure (H₂CO₃). Im Wasser zerfällt Kohlensäure allerdings zu H₂O und gasförmigem CO₂, welches die Lösung verlassen kann. Dies wird in Kapitel 5.5.2 noch einmal aufgegriffen. [28] Die Reaktionen sind in Formel (3–1) und (3–2) zusammengefasst.

$$CaCO_3 + [H]^+ \rightarrow Ca^{2+} + [HCO_3]^-$$
 (3-1)

$$[HCO_3]^- + [H]^+ \to H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_{2(g)}$$
 (3-2)

Bei Studie A befindet sich der Calcit am Boden des Tanks, bei Studie B hingegen in einem Korb in der Mitte des Rieselfilters, weswegen der Rieselfilter der Studie B etwas höher ist. Der Hintergedanke hierfür war, dass sich der Calcit in der Mitte des Filters leichter auflösen kann, da er von der Urinlösung umströmt wird.

Das verwendete Lavagestein im Rieselfilter ist vom Typ "Rote Eiffellava". Dieses Gestein besitzt eine Dichte von 800 – 1400 g L⁻¹. eine Porosität von 0,2 – 0,5 und eine Gesamtoberfläche von ungefähr 90 m² pro Kubikmeter. [27] Das Gestein wurde vor den Versuchen mit 1 g getrockneter Gartenerde versehen, um die Mikroorganismen eines natürlichen Bodens im Filter anzusiedeln. Die Zusammensetzung des Lavagesteins wurde in den Versuchen des DLR mit einer Fluoreszenzspektroskopie ermittelt. In Tab. 3–1 sind die Massenanteile der einzelnen Oxide und ihre Standardabweichung aufgelistet. Die enthaltenen Spurenelemente sind in dieser Tabelle nicht berücksichtigt.



Oxid	Massenanteil [%] mit Standardabweichung
SiO ₂	$42,9 \pm 0,1$
Al ₂ O ₃	$13,9 \pm 0,3$
Fe ₂ O ₃	$11,4 \pm 0,1$
TiO ₂	$2,9 \pm 0,1$
P ₂ O ₅	0,6 ± 0,1
SO ₃	$0,2 \pm 0,1$
CaO	$12,2 \pm 0,5$
MgO	$9,0 \pm 0,2$
K ₂ O	$3,3 \pm 0,1$
Na ₂ O	$3,0 \pm 0,2$
Total	99,3 ± 1,6

Tab. 3–1: Oxidzusammensetzung des Lavagesteins "Rote Eiffelava", gemessen während der Versuche des DLR [27]

Die verwendete Urinlösung wurde nach Feng und Wu [29] gemischt. Tab. 3–2 befindet sich eine Liste der verwendeten Chemikalien, welche mit Leitungswasser vermischt wurden. Die Massengaben beziehen sich auf ein Wasservolumen von 1 L. Die Molare Masse der Chemikalien wurde mit der Periodentafel aus [30, p. 55] berechnet. Die Harnstoffmasse wurde vom DLR auf 15 g L⁻¹ aufgerundet.



Bezeichnung	Summenformel	Molare Masse M _{mol} [g mol ⁻¹]	Masse pro Liter Wasser m₁∟ [g L⁻¹]
Sinjarit/Calciumchlorid Dihydrat	CaCl ₂ • 2H ₂ O	147,01	0,50
Dikaliumhydrogenphosphat	K ₂ HPO ₄	174,18	4,12
Magnesiumchlorid Hexahydrat	MgCl ₂ • 6H ₂ O	203,30	0,47
Kaliumchlorid	KCI	74,55	0,29
Natriumchlorid	NaCl	58,44	4,83
Ammoniumchlorid	NH4CI	53,49	1,55
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	142,04	2,37
Harnstoff	CH ₄ N ₂ O	60,06	15,00
Kreatinin	C ₄ H ₇ N ₃ O	113,12	1,00
Tri-Natriumcitrat Dihydrat	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ • 2H ₂ O	294,10	0,65

Tab. 3–2: Bestandteile der Urinlösung nach Feng und Wu [29]

3.2.1 Nitratsynthese

Als erstes werden die Ergebnisse der Versuche beschrieben, welche herausfinden sollten, wieviel Nitrat das C.R.O.P.-System auf Basis einer Urinlösung herstellen kann. Die Versuche liefen daher solange, bis das Maximum der Nitratsynthese erreicht wurde. Gemessen wurden außerdem Temperatur und pH-Wert der Urinlösung.

3.2.1.1 Studie A

Bei Studie A betrug die Versuchslaufzeit 194 Tage. Insgesamt waren sechs C.R.O.P.-Einheiten in Betrieb. In den ersten drei Einheiten befand sich eine 7%-Urinlösung. Dies bedeutet, dass 2 L Urinlösung mit 28 L Wasser verdünnt wurden. In den anderen drei Einheiten befand sich eine 20%-Urinlösung. Hier wurden 6 L Urinlösung mit 24 L Wasser verdünnt. Die C.R.O.P.-Einheiten waren vorher bereits für zwei Jahre in Betrieb, heißt die Bakterien hatten vorher ausreichend Zeit sich im Rieselfilter zu vermehren. Abb. 3–5 und Abb. 3–6 zeigen die gemessene Nitrat-Konzentration in mg L⁻¹ während 40 Tagen in jeweils einer der C.R.O.P.-Einheiten mit einer 7%-Urinlösung und einer Einheit mit einer 20%-Urinlösung. Die Linie in den Diagrammen repräsentiert eine exponentielle Annäherungskurve.





Abb. 3–5: gemessene Nitrat-Konzentration in mg L⁻¹ in einer der C.R.O.P.- Einheiten mit einer 7%-Urinlösung über einen Zeitraum von 40 Tagen [27]



Abb. 3–6: gemessene Nitrat-Konzentration in mg L⁻¹ in einer der C.R.O.P.- Einheiten mit einer 20%-Urinlösung über einen Zeitraum von 40 Tagen [27]

In den Systemen mit der 7%-Lösung wurden durchschnittlich 84% des ursprünglich enthaltenen Stickstoffs in Nitrat umgewandelt. Die mittlere maximale Konzentration an Nitrat betrug damit 1927 mg L⁻¹ und die mittlere Produktionsrate an Nitrat betrug 2286 mg d⁻¹, was einer Umsetzung von 996 mg Harnstoff pro Tag entspricht.



In den Systemen mit der 20%-Lösung wurden durchschnittlich 76% des ursprünglich enthaltenen Stickstoffs in Nitrat umgewandelt. Die mittlere maximale Konzentration an Nitrat betrug damit 5190 mg L⁻¹ und die mittlere Produktionsrate an Nitrat betrug 4763 mg d⁻¹, was einer Umsetzung von 2382 mg Harnstoff pro Tag entspricht. Allerdings benötigten die 20%-Einheiten länger, um die Hälfte der jeweiligen maximalen Produktionsrate zu erreichen als die 7%-Einheiten, was sich an der geringeren Steigung der Annäherungskurve in Abb. 3–6 ablesen lässt.

Die Temperatur blieb weitgehend konstant während der Versuche. Der pH-Wert fiel von anfänglich 7 – 9 auf 3 – 5 am zehnten Tag. Danach stieg er bei einigen Einheiten wieder auf 4 – 6 an. Abb. 3–7 und Abb. 3–8 zeigen den Temperatur- und pH-Verlauf von jeweils einer Einheit mit einer 7%-Urinlösung und einer Einheit mit einer 20%-Urinlösung während eines Zeitraums von 40 Tagen.



Abb. 3–7: Temperatur in °C und pH-Wert der Urinlösung in einer der C.R.O.P.- Einheiten mit einer 7%-Urinlösung über einen Zeitraum von 40 Tagen [27]





Abb. 3–8: Temperatur in °C und pH-Wert der Urinlösung in einer der C.R.O.P.-Einheiten mit einer 20%-Urinlösung über einen Zeitraum von 40 Tagen [27]

Die 20%-Einheiten konnten prozentual gesehen weniger Stickstoff umsetzen als die 7%-Einheiten, auch wenn die durchschnittlichen Umsetzungsraten höher ausfielen. Außerdem wurde bei den 20%-Einheiten eine größere Varianz der maximalen Nitratkonzentrationen gemessen und es dauerte länger, bis sie hohe Produktionsraten erreichten. Es wurde geschlussfolgert, dass eine höhere Urin-Konzentration zu einer instabileren. auch höheren, Nitratproduktion führt. wenn Folgende erste Erklärungsversuche wurden formuliert: die Mikroorganismen im Rieselfilter könnten von einer höheren Urin-Konzentration in ihrem Wachstum gestört werden, wodurch die Nitratsynthese gebremst wird. Der relativ hohe Volumenstrom der Pumpe könnte ebenfalls die Produktion verlangsamen. Die Bestandteile der Urinlösung werden schnell aus dem Rieselfilter gespült, wodurch die Bakterien weniger Zeit zur Umsetzung haben. Allerdings wird so sichergestellt, dass der Filter genügend Sauerstoff erhält, womit sich denitrifizierende Bakterien schlechter vermehren können. Damit wird der Stickstoffverlust durch Denitrifikation minimiert. Eine Zersetzung des Lavagesteins durch die Urinlösung wurde unterdessen nicht festgestellt. [27]

3.2.1.2 Studie B

Die Versuchsdauer der zweiten Studie betrug insgesamt 646 Tage. Im Gegensatz zur Studie A wurde dieses Mal eine höhere Urin-Konzentration in den Systemen verwendet. Jeweils 3 Filtereinheiten enthielten eine 40%-Urinlösung, was 12 L Urin auf 18 L Wasser entspricht, eine 60%-Urinlösung (18 L Urin auf 12 L Wasser), eine 80%-Urinlösung (24 L Urin auf 6 L Wasser) und eine unverdünnte 100%-Urinlösung. Die Urinlösungen wurden im Verlauf des Versuchs mehrmals gewechselt, um den Bakterien frische Nährstoffe bereitzustellen. Die hier verwendeten 12 Filtereinheiten waren vorher nicht in Betrieb. Abb. 3–9 zeigt die Messergebnisse für die C.R.O.P.-Einheit, in der sich die 100%-Urinlösung befand.





Abb. 3–9: gemessene Konzentrationen für Ammoniak, Nitrit und Nitrat in mg L⁻¹, sowie der pH-Wert der Urinlösung in der C.R.O.P.-Einheit mit einer 100%-Urinlösung über einen Zeitraum von 646 Tagen [11]

Da die Filtereinheiten vor den Versuchen noch nicht in Betrieb waren, mussten sich die Bakterien auf dem Lavagestein erst vermehren, bevor bis sie in der Lage waren, Nitrat zu produzieren. Während der Anlaufphase eines neu bestückten Rieselfilters wurde eine Menge Ammonium freigesetzt, bevor sich Bakterien entwickeln konnten, die Ammonium oxidieren. In dieser Zeit stieg der pH-Wert an. Danach erreichte die Nitrit-Konzentration im Filter ein Maximum, da noch nicht genug Bakterien vorhanden waren, die Nitrit zu Nitrat umwandeln konnten. Sobald Ammonium im Filter oxidiert wurde, sank der pH-Wert erneut. In Abb. 3–9 ist diese Anlaufphase gut während der ersten 100 Tage zu beobachten.



Die Nitratsynthese setzte in den 100%-Einheiten erst nach 160 Tagen ein. Bei den 80%-Einheiten dauerte es 120 Tage, bis Nitrat entstand. Allerdings erreichte die Ammonium-Konzentration erst später ein Maximum, weshalb der pH-Wert bei den 80%-Einheiten bereits früher abfiel als bei den 100%-Einheiten, da parallel bereits ein Teil des Ammoniums von nitrifizierenden Bakterien oxidiert wurde. Bei den 60%-Einheiten setzte die Nitratproduktion ebenfalls nach 120 Tagen ein, während in den 40%-Einheiten bereits nach 75 Tagen Nitrat entstand. Die Ammonium-Konzentration erreichte bei den 40%-Einheiten ein Maximum nach 100 Tagen, was zwischen den Zeiten der 80%- und der 100%-Filtereinheiten lag.

Die Nitratsynthese verlief bei den 100%-Einheiten nur langsam. Der pH-Wert betrug im Durchschnitt 6,5. Die Nitrit-Konzentration stieg stellenweise immer wieder an. Dies lag vermutlich an Populationen von nitrifizierenden Bakterien, die sich noch nicht vollständig entwickelt hatten. Der pH-Wert bei den 80%-Einheiten betrug durchschnittlich etwa 5,9, während er bei den 60%-Einheiten bei etwa 6,0 lag. Die Nitratproduktion verlief bei beiden Urin-Konzentrationen relativ stabil. Die 40%-Einheiten lieferten keine hilfreichen Daten, da bei zwei der Filtereinheiten während des Versuchs die Nitrifikation aussetzte und sie somit neu befüllt werden mussten. Außerdem befand sich aufgrund eines Fehlers bei der Mischung der Lösung weniger Harnstoff in der Urinlösung als geplant. Der pH-Wert dieser Filtereinheiten betrug durchschnittlich zwischen 5,1 und 6,2.

Es konnte beobachtete werden, dass mit sinkender Urin-Konzentration die einzelnen Befüllungen in den Filtereinheiten schneller verarbeitet wurden. Damit mussten diese C.R.O.P.-Einheiten öfter neu befüllt werden. Eine niedrigere Nitratsyntheserate konnte allerdings bei den Filtern mit höherer Urin-Konzentration nicht festgestellt werden. Damit wurde die Hypothese aus Studie A. dass eine höhere Urin-Konzentration zu einer langsameren Produktionsrate führe, widerlegt. Allerdings dauerte bei einer höheren Konzentration die Anlaufphase länger. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass Bakterien, die diese hohen Konzentrationen verarbeiten können, langsamere Wachstumsraten besitzen als Bakterien, die an geringere Konzentrationen gewöhnt sind. Möglich wäre es auch, dass diese Bakterien seltener in natürlichen Böden anzutreffen sind und deshalb mehr Zeit benötigen, auf eine ausreichend große Zahl heranzuwachsen. Bei ähnlich großen Populationen unterschied sich die Produktionsrate von Nitrat bei den verschiedenen Bakteriengruppen nicht mehr. [11]

Bei den Filtereinheiten mit hoher Urin-Konzentration wurde außerdem beobachtet, dass der pH-Wert besser stabilisiert wurde als bei den anderen Einheiten, obwohl mehr Säure entstehen sollte. Dies lag am Phosphat, welches in der Urinlösung enthalten war. Das Phosphat verband sich mit dem gelösten Carbonat und setzte sich aus der Lösung ab. Der Calcit wurde dadurch schneller wieder angeregt, sich wieder aufzulösen und neues Carbonat zu produzieren.

Schlussfolgernd wurde festgestellt, dass die Nitratsynthese auch von der Auflösungsrate des Calcits abhängt, welcher den pH-Werts stabilisiert und sich so auf die nitrifizierenden Bakterien auswirkt, deren Aktivität vom pH-Wert abhängt. [11]



3.2.2 Bakterienpopulation im Rieselfilter

Nach Ablauf der ersten Versuchsreihe in Studie A untersuchten Bornemann et. al. das Lavagestein des Rieselfilters auf die Zusammensetzung der Bakterienpopulation. Auf dem Gestein hatte sich ein Biofilm gebildet, der in den Poren am dichtesten war. Eine mikrobiologische Untersuchung konnte insgesamt 26 verschiedene Bakterienspezies auf dem Lavagestein und 12 verschiedene Spezies in der entstandenen Nitratlösung identifizieren.

Die Zusammensetzung der Urinlösung ergab ein Medium mit niedrigem Kohlenstoffund hohem Stickstoffgehalt. Durch dieses spezielle Nährstoffangebot und die Anwesenheit von genügend Sauerstoff wurde das Wachstum von aeroben, autotrophen Bakterien gefördert. Hierzu zählen 6 nitrifizierende Bakterienspezies, die sich auf dem Lavagestein angesiedelt hatten. Zwei davon wurden auch in der Nitratlösung festgestellt. Neben den autotrophen Bakterien hatten sich insgesamt 20 heterotrophe Bakterienspezies im Filter angesiedelt. Es wurde angenommen. dass diese Bakterien sich u.a. von abgestorbenen Zellen des Biofilms ernährt haben. Dies würde auch erklären, wieso keine überschüssige Biomasse entstanden ist. [27]

Die mikrobiologische Untersuchung ergab auch die Anwesenheit von anaeroben denitrifizierenden Bakterien. Dies bedeutet, dass es innerhalb des Lavagesteins Bereiche geben musste, in die kein Sauerstoff eindrang. Der Einfluss der denitrifizierenden Bakterien auf den Stickstoffgehalt des Systems fiel allerdings gering aus, da die Messungen ergaben, dass rund 70 - 80% des ursprünglich vorhandenen Stickstoffs zu Nitrat umgewandelt wurde. Es wurde vermutet, dass einige heterotrophe stickstofffixierende Bakterien, die ebenfalls im Gestein gefunden wurden, durch Denitrifikation gebildetes N₂ aufnehmen und dem Rieselfilter zurückführen konnten. [27]

Für die vollständige Liste der festgestellten Bakterienspezies sei an dieser Stelle auf die Literatur des DLR verwiesen. [27]

3.3 Simulation des C.R.O.P.-Systems in V-HAB

Das gegenwärtige Simulationsmodell des C.R.O.P.-Systems in V-HAB wurde von Sun im Rahmen seiner Masterarbeit am LRT erstellt. [8] Das Modell basiert auf der Vorarbeit von Tertilt [6], welcher die grundlegende Struktur des C.R.O.P.-Systems und die Enzymreaktionen im Rieselfilter in MATLAB programmiert hat. Engelmann [7] erweiterte anschließend die Simulation, indem er genauer festlegte, wie der pH-Wert das System beeinflusst. Die Aufgabe von Sun war es nun, das bestehende Modell in V-HAB einzuführen und zu verbessern. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Aspekte des V-HAB Modells von Sun beschrieben. Auf die detaillierte Erklärung der V-HAB Terminologie wird in dieser Arbeit verzichtet. Für eine genauere Beschreibung sei an dieser Stelle auf [5] verwiesen.

Im ersten Abschnitt wird die Simulationsstruktur des C.R.O.P.-Modells vorgestellt. Dies beinhaltet die einzelnen Subsysteme des Modells und deren Schnittstellen miteinander. Anschließend wird das Enzymkinetik-Modell der Simulation kurz präsentiert. In diesem Subsystem der Simulation sind u.a. die Ammonifikation von



Harnstoff und die Nitrifikation des Ammoniums im Rieselfilter implementiert. Danach werden die mathematischen Modelle beschrieben, mit denen der Einfluss von Temperatur und pH-Wert auf die Enzymreaktionen berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu den beiden Vorgängerversionen des C.R.O.P.-Modells wirkt sich der pH-Wert auf jede der drei unterschiedlichen Enzymreaktionen unterschiedlich aus. Außerdem werden die einzelnen Annahmen aufgelistet, die im Rahmen der Simulation von Sun getroffen wurden. Zum Schluss werden die bestehenden Probleme der Simulation diskutiert. Das Verständnis der Struktur der Simulation ist wichtig, um sie in Kapitel 5 an den Versuchsaufbau dieser Arbeit anzupassen.

3.3.1 Simulationsstruktur

Abb. 3–10 zeigt die Simulationsstruktur des C.R.O.P.-Modells in V-HAB. Das Modell besteht aus zwei Stores, dem *Tank* und dem *BioFilter*. Die beiden Stores sind durch zwei *matter branches* verbunden, die den Masseaustausch zwischen den beiden Stores repräsentieren. Zu diesem Zweck werden die *branches* an sogenannte *Extract Merge Processors* (ExMes) angeschlossen, welche Ein- und Austritt aus den Stores darstellen. Die *matter branches* beinhalten außerdem die *Flow-To-Flow*-Prozessoren (F2F) *Pipe_1* und *Pipe_2*, welche Rohre darstellen. Ein F2F erlaubt es, die Eigenschaften einer Materie, wie z.B. den Druck, zu verändern, wenn die Materie durch die *matter branch* fließt.

Innerhalb des Store *Tank* befindet sich die Phase *TankSolution*. Diese Phase repräsentiert die Urinlösung. Im *BioFilter* befinden sich die drei Phasen *FlowPhase*, *BioPhase* und *Atmosphere*. *FlowPhase* ist der Anteil der Urinlösung, der gerade durch den *BioFilter* fließt. Die *BioPhase* repräsentiert die Mikroorganismen auf dem Lavagestein, welche durch Enzymreaktionen die Inhaltsstoffe der Urinlösung umwandeln. Die eigentlichen Mikroorganismen wurden aufgrund ihrer Komplexität nicht modelliert. Die Phase Atmosphere steht für die Gase, welche im *BioFilter* vorkommen. Die drei Phasen sind durch *Phase-To-Phase*-Prozessoren (P2P) verbunden, die die verschiedenen Stoffe infolge der Enzymreaktionen in der *BioPhase* zwischen den Phasen verschieben.





Abb. 3–10: Struktur des simulierten C.R.O.P.-Systems nach Sun [8]

Folgende Stoffe wurden in der Simulationstruktur berücksichtigt: H₂O und CO(NH₂)₂ sind in der anfänglichen *TankSolution* enthalten. Die Ionen [NH₄]⁺, [NO₂]⁻ und [NO₃]⁻, welche von den Mikroorganismen in der *BioPhase* gebildet werden, wurden nicht direkt in die Simulation übernommen. Stattdessen wurden im Falle von Nitrit und Nitrat die salpetrige Säure HNO₂ und die Salpetersäure HNO₃ implementiert. Anstelle von Ammonium wird die Base NH₄OH verwendet. Der Grund hierfür ist, dass zu dem Zeitpunkt, an dem Sun die Simulation erstellt hat, die einzelnen Ionen der V-HAB-Stoffdatenbank noch nicht hinzugefügt worden waren. Die restlichen Inhaltsstoffe der Urinlösung des DLR wurden von Sun nicht modelliert, da sie theoretisch nicht an den Enzymreaktionen teilnehmen.

NH₃, welches ebenfalls in der *BioPhase* gebildet wird, kann aus der *FlowPhase* in *Atmosphere* entweichen. Dies wurde mit einem P2P wie folgt berücksichtigt: sobald die Ammoniak-Konzentration in der *FlowPhase* einen bestimmten Wert überschreitet, entfernt der P2P die überschüssige Ammoniak-Masse aus der *FlowPhase* und speist sie in *Atmosphere* ein. Die kritische Ammoniak-Konzentration wurde experimentell anhand der Versuchsdaten des DLR bestimmt. Zwischen *Atmosphere* und *BioPhase* werden außerdem O₂ und CO₂ mithilfe von zwei weiteren P2Ps ausgetauscht.

3.3.1.1 Enzymkinetik-Modell

Der wichtigste Bestandteil der Simulation ist der Manipulator *Enzyme_Reactions*. In ihm läuft die Reaktionskette ab, welche aus Harnstoff Nitrat bildet. Die Konzentrations-



Veränderungen der Stoffe werden anhand der Geschwindigkeitskonstanten der Enzymreaktionen berechnet. Diese beinhalten ebenfalls die Veränderungen der Konzentrationen der Enzyme und deren Inhibitoren. Die simulierten Enzymreaktionen sind in Abb. 3–11 dargestellt. Enzymreaktion A stellt die Ammonifikation von Harnstoff dar, bei der CO₂ und NH₃ gebildet werden. Die beiden Formeln (2–9) und (2–10) aus Kapitel 2.3.2 werden im Enzymkinetik-Modell zu Formel (3–3) zusammengefasst:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2 \cdot NH_3 + CO_2$$
 | Reaktion A (3-3)

Bei der ersten Stufe der Nitrifikation werden in der Simulation zwei mögliche Reaktionen betrachtet. Bei Reaktion B₁ wird Ammonium nitrifiziert und bei Reaktion B₂ Ammoniak. Sun traf die Annahme, dass der Sauerstoff keine Auswirkungen auf die Geschwindigkeitskonstanten hat, da zu jeder Zeit genügend O₂ in der Lösung vorhanden sein sollte. Die Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen werden außerdem von den Protonen beeinflusst, welche bei den Reaktionen entstehen. Die Simulation berechnet allerdings nicht die entstehende [H]⁺-Masse.

$$[NH_4]^+ + 1,5 \cdot O_2 \rightarrow [NO_2]^- + H_2O + 2 \cdot [H]^+ | \text{Reaktion B}_1$$
 (3-4)

$$NH_3 + 1,5 \cdot O_2 \rightarrow [NO_2]^- + H_2O + [H]^+ | \text{Reaktion B}_2$$
 (3-5)

Enzymreaktion C simuliert die Umwandlung von Nitrit mithilfe von Sauerstoff zu Nitrat:

$$[NO_2]^- + 0.5 \cdot O_2 \rightarrow [NO_3]^-$$
 | Reaktion C (3-6)

In wässriger Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen NH₃ und [NH₄]⁺, was durch die umkehrbare Reaktion D simuliert wird. Diese Reaktion benötigt keine Enzyme.

$$NH_3 + H_20 \rightleftharpoons [NH_4]^+ + [OH]^- | \text{Reaktion D}$$
 (3-7)



Abb. 3–11: Enzymreaktionen A, B und C, sowie die umkehrbare Reaktion D [8]

Die Kinetik der drei unterschiedlichen Enzymreaktionen wird anhand eines allgemeinen Enzymkinetik-Modells beschrieben, dargestellt in Abb. 3–12. Das Modell ist in acht Zwischenreaktionen, a bis h, eingeteilt, welche die verschiedenen Formen der Enzymhemmung aus Kapitel 2.2.4 berücksichtigt. Zwischenreaktion a z.B. steht



für die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes (ES) durch Interaktion des Enzyms (E) mit dem Substrat (S). Jeder Zwischenschritt der Enzymreaktionen besitzt eine eigene Geschwindigkeitskonstante k, die die Geschwindigkeit der Zwischenreaktion bestimmt. Der erste Index der Geschwindigkeitskonstante bezeichnet die jeweilige Zwischenreaktion, während der zweite Index entweder für die Vorwärts- (f: forward) oder die Rückwärtsreaktion (r: reverse) steht. Zur Berechnung der Konstanten wird eine erweiterte Form der Michaelis-Menten Gleichung verwendet, welche den Einfluss der Inhibitoren berücksichtiat. Für eine detaillierte Beschreibung des Berechnungsvorgangs sei auf Sun [8] verwiesen.



Abb. 3–12: allgemeines Enzymkinetik-Modell [8]

In Tab. 3–3 sind die 16 Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Zwischenreaktionen aufgelistet. Die Werte mussten anhand der Versuchsdaten des DLR geschätzt werden. In Suns Arbeit wurden die Geschwindigkeitskonstanten deshalb zu 8 verallgemeinerten Geschwindigkeitskonstanten zusammengefasst, womit der Rechenaufwand zur Ermittlung der Werte reduziert wurde. Der hochgestellte Index Z der Geschwindigkeitskonstanten steht für die jeweilige Enzymreaktion A, B, oder C. Bei den verallgemeinerten Geschwindigkeitskonstanten deutet der tiefgestellte Index E an, dass eine Zwischenreaktion ohne Inhibitor verläuft, während der Index I für das Gegenteil steht. Die Reaktionen zwischen Enzym und Inhibitor werden ohne tiefgestellten Index geschrieben.



Zwischen- reaktion	Reaktions- richtung	Geschwindigkeits- konstanten	Verallgemeinerte Geschwindigkeits- konstanten
Reaktionen ohne	vorwärts	$k_{af}^Z, k_{bf}^Z, k_{gf}^Z$	$m_E^Z \cdot n_E^Z$
a, b, g	rückwärts	$k_{ar}^{Z}, k_{br}^{Z}, k_{gr}^{Z}$	n_E^Z
Reaktionen mit	vorwärts	$k_{ef}^Z, k_{ff}^Z, k_{hf}^Z$	$m_I^Z \cdot n_I^Z$
e, f, h	rückwärts	$k_{er}^Z, k_{fr}^Z, k_{hr}^Z$	n_i^Z
Reaktionen	vorwärts	k_{cf}^Z	a^{Z}
und Inhibitor	rückwärts	k_{cr}^Z	b^Z
c, d	vorwärts	k_{df}^Z	c ^z
	rückwärts	k_{dr}^Z	d^Z

Tab. 3–3: Geschwindigkeitskonstanten der Enzymreaktion Z (Z = A, B, C) und die in der Simulation eingeführten verallgemeinerten Geschwindigkeitskonstanten [8]

3.3.1.2 Monod-Kinetik

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 erläutert, benutzen die Bakterien im Rieselfilter Enzyme um Biomasse zu bilden. Dadurch wird die Enzymkonzentration beeinflusst. Sun überprüfte mithilfe seiner Simulation, ob die Einbindung der bakteriellen Wachstumsphase einen feststellbaren Effekt auf die simulierten Substrat- und Produktkonzentrationen hat. Er kam jedoch zu dem Schluss, dass die Wachstumsphase der Bakterien sehr schnell abläuft und nach wenigen Tagen in die stationäre Phase übergeht. Aus diesem Grund wurden die verschiedenen Wachstumsphasen der Bakterien nicht simuliert. Es wird stattdessen angenommen, dass die Enzym- und Inhibitor-Konzentrationen konstant bleiben.

3.3.1.3 Temperatur und pH-Wert

Die Enzymreaktionen werden von der Temperatur der Urinlösung beeinflusst. Der Effekt der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstanten wird mit dem Arrhenius-Gesetz berechnet, siehe Kapitel 2.2.2. Hierfür werden zwei Fälle unterschieden: solange die Temperatur unterhalb der Denaturierungstemperatur T_{denature} von 40°C liegt, verdoppelt oder halbiert sich die Geschwindigkeitskonstante bei einem Temperaturanstieg oder Temperaturabfall von 10°C. Bei einer Temperatur, die 40°C übesteigt, sinkt die Geschwindigkeitskonstante rasch gegen null. In Formel (3–8) steht T_{ref} für die Referenztemperatur und beträgt 25°C.



$$k_{T} = \begin{cases} k_{T_{ref}} \cdot 2 \frac{T - T_{ref}}{10}, & T \leq T_{denature} \\ k_{T_{ref}} \cdot 2 \frac{-(T - T_{ref})}{10}, & T > T_{denature} \end{cases}$$
(3-8)

Die Enzyme der drei Enzymreaktion A bis C werden außerdem vom pH-Wert beeinflusst. Jedes der Enzyme besitzt einen optimalen pH-Bereich, in dem sie ihr jeweiliges Substrat am effizientesten umsetzen können. In der Simulation äußert sich dies mithilfe eines Einflussfaktors mit einem Wert zwischen 0 und 1, welcher die Geschwindigkeitskonstante beeinflusst. Für jede der drei Reaktionen erhält man dann eine Einflusskurve, dargestellt in Abb. 3–13. Die in der Simulation implementierten Einflusskurven wurden ebenfalls anhand der experimentellen Daten des DLR bestimmt. Bei der Kurve für die Reaktion C kann man z.B. erkennen, dass unterhalb eines pH-Wertes von 5 die experimentelle Nitratsynthese kaum stattfindet. Zwischen 5 und 7 besitzt die Reaktion ein Optimum, während die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb von 7 langsam abnimmt.

Der eigentliche pH-Wert wurde mit Formel (3–9) anhand der [H]⁺-Konzentration in der Urinlösung berechnet, welche wiederrum mit Formel (3–10) bestimmt wurde.

$$pH = -\log_{10}([H]^+)$$
 (3-9)

$$[H]^{+} = \frac{C_{Diff} \pm \sqrt{C_{Diff}^{2} + 4 \cdot K_{W} \cdot (1 + K_{M})}}{2 \cdot (1 + K_{M})}$$
(3-10)

Hier stehen $K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ für das Ionenprodukt des Wassers bei 25°C, K_M ist die zusammengefasste Gleichgewichtskonstante aller Metallionen [M]⁺ in der Urinlösung und C_{Diff} ist der zusammengefasste Ladungsunterschied zwischen positiven und negativen Ionen in der Urinlösung, mit Ausnahme von [H]⁺, [OH]⁻ und [M]⁺. In der Simulation wurde die Annahme getroffen, dass einige Metalloxide des Lavagesteins, wie z.B. CaO, bei Kontakt mit Wasser Metallhydroxide, wie z.B. Ca(OH)₂, bilden. Diese spalten sich im Wasser wiederum in ihre jeweiligen Kationen und [OH]⁻ auf, welche den pH-Wert beeinflussen. Der Wert für K_M wurde für unterschiedliche Urin-Konzentrationen anhand der Versuchsdaten des DLR geschätzt.

Beträgt also beispielsweise der pH-Wert der Urinlösung 8, werden die Geschwindigkeitskonstanten der Enzymreaktionen A und B mit einem Faktor 1 multipliziert. Die Enzymreaktionen können ungehindert ablaufen. Die Geschwindigkeitskonstante der Enzymreaktion C hingegen würde mit einem Faktor 0,4 multipliziert werden, wodurch die Enzymreaktion verlangsamt wird.





Abb. 3–13: Einflusskurven des pH-Modells für die Enzymreaktionen A, B und C [8]

3.3.1.4 getroffene Annahmen

Im Folgenden sind die Annahmen aufgelistet, welche Sun bei der Erstellung der Simulation getroffen hat:

- die beiden Phasen *FlowPhase* und *Atmosphere* haben ein jeweils ein Volumen von 1 L.
- Das Volumen der *BioPhase* erhält man aus der Differenz der Volumen des Store *BioFilter* und den anderen beiden Phasen *FlowPhase* und *Atmosphere.*
- In der Phase Atmosphere befinden sich am Anfang der Simulation 0,5 kg O₂ und 0,02 kg CO₂. NH₃ wurde zu diesem Zeitpunkt noch nicht gebildet, die entsprechende Masse beträgt deshalb 0 kg. Es wird zusätzlich angenommen, dass keine weiteren Gase im *BioFilter* entstehen.
- Die Masse des Lavagesteins wurde nicht modelliert, da angenommen wird, dass die Masse des Gesteins aufgrund der Reaktionen im *BioFilter* nicht abnimmt. Dies steht im Widerspruch zu der Annahme, dass sich die Metalloxide des Lavagesteins im Wasser zu Metallhydroxiden umwandeln und den pH-Wert der Lösung beeinflussen.
- Die einzelnen Substanzen, welche von der *FlowPhase* in die *BioPhase* fließen, verlassen die *BioPhase* sofort nach der Interaktion mit den Mikroorganismen und fließen wieder in die *FlowPhase* zurück.



- Die Massen von NH₃, NH₄OH, HNO₂, HNO₃, H₂O, CO₂ und O₂ werden in der BioPhase konstant auf 10⁻⁴ kg gehalten.
- Der Einfluss von O₂ wird nicht in der Enzymkinetik der Ammonifikation und Nitrifikation im *Enzyme_Reactions* Manipulator berücksichtigt.
- Die jeweiligen molaren Massen der verschiedenen Enzyme sind nicht genau bekannt und werden deshalb vernachlässigt. Die molaren Massen der Enzym-Substrat-Komplexe und der Enzym-Produkt-Komplexe werden mit den molaren Massen der jeweiligen Substrate bzw. der jeweiligen Produkte gleichgesetzt.
- Die Konzentrationen von Enzymen, Inhibitoren und den dazugehörigen Komplexen wird als konstant angenommen:

$$\frac{d}{dt} \left([E] + [ES] + [EI] + [EP] + [ESI] + [EPI] \right) = 0$$
 (3-11)

3.3.2 Simulationsstatus

Die gegenwärtige C.R.O.P.-Simulation ist in der Lage, anhand einer variablen Urin-Konzentration im Tank die Massen-Änderungen von Harnstoff, Ammonium, Nitrit und Nitrat infolge der Enzymreaktionen im Rieselfilter zu berechnen. Alle Daten können anschließend in Form eines Diagramms dargestellt werden. Folgende Urin-Konzentrationen können in die Simulation eingegeben werden: 3,5%, 7%, 20%, 40%, 60%, 80% und 100%. Neben der Urin-Konzentration müssen einige weiteren Parameter zu Beginn der Simulation vorgegeben werden. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit den vorhandenen Problemen der Simulation.

3.3.2.1 Eingabeparameter

Ein Großteil der Simulation verwendet Parameter, welche anhand der Versuche des DLR bestimmt wurden. Hierzu gehören z.B. die in Tab. 3–3 beschriebenen Geschwindigkeitskonstanten der Enzymreaktionen im Rieselfilter. Eine vollständige Liste der für jede Urin-Konzentration optimierten Parameter befindet sich in Suns Masterarbeit. [8]

Je nach Urin-Konzentration müssen unterschiedliche Parameter am Anfang der Simulation eingegeben werden. Sun erstellte zu diesem Zweck die MATLAB-Datei *manual*, mit dem er die Anfangsparameter anpassen konnte. Einige dieser Parameter werden abhängig von der Urin-Konzentration automatisch von der Simulation angepasst. Hierzu gehören die anfänglichen Massen der gelösten Bestandteile und der Gase in der Urin-Konzentration, die anfänglichen Enzym- und Inhibitor-Konzentrationen und die Gleichgewichtskonstante der Metallionen K_M, welche für die pH-Berechnung benötigt wird. Die anfänglichen Geschwindigkeitskonstanten bleiben bei allen Urin-Konzentrationen gleich. In der *manual* Datei werden außerdem die pH-Einflusskurven definiert, welche nachträglich angepasst werden können, sowie zwei weitere Parameter. Bei letzteren handelt es sich einerseits um die geschätzte Konzentration, bei der Ammoniak aus der Urinlösung ausgast und andererseits um die geschätzte Vorwärts-Geschwindigkeitskonstante der Reaktion D. Diese beiden



Parameter werden ebenfalls nicht von der anfänglichen Urin-Konzentration beeinflusst.

3.3.2.2 Bestehende Probleme

Abb. 3–14 und Abb. 3–15 zeigen die Simulationsergebnisse für eine Urin-Konzentration von 100% bei einer Dauer von 100 Tagen. Dargestellt sind die Konzentrationsverläufe für Harnstoff, Ammoniak, Ammonium, Nitrit, Nitrat und den pH-Wert. Die simulierten Verläufe werden durch Linien dargestellt, während die Punkte für die Messdaten des DLR stehen. Diese Daten stellen die Anlaufphase der Versuche aus [11] dar und wurden sowohl von Engelmann als auch von Sun zur Erstellung der C.R.O.P.-Simulation verwendet.

Im Gegensatz zu den niedrigeren Urin-Konzentrationen, konnte die Simulation die Daten der 100%-Urinlösung nicht richtig nachstellen. In den Versuchen des DLR erreichten die Ammoniak- und Ammoniumkonzentrationen zwischen dem 30. und dem 40. Tag ein Maximum. Die Simulationsverläufe konnten dies nicht wiederspiegeln. Die Summe der beiden Konzentrationen nimmt während der 100 Tage stetig zu. Der Verlauf des pH-Werts konnte erst ab dem 40. Tag gut nachgestellt werden, auch wenn die simulierten Werte etwas höher liegen als die Messdaten. Eine große Diskrepanz gibt es in den ersten Tagen. In der Simulation beginnt der pH-Wert bei ungefähr 11, während er in den Versuchen bei rund 7,5 beginnt. Zu beachten ist, dass der pH-Wert zwischen dem 20. und dem 80. Tag konstant zwischen 8 und 9 bleibt. Die größten Unregelmäßigkeiten zeigen sich in der Simulation der Werte für Nitrit. Die gemessenen Konzentrationen bleiben bis zum 80. Tag konstant auf einem niedrigen Niveau. Erst nach dem 80. Tag steigen die Werte sprunghaft an. In der Simulation steigt die Nitrit-Konzentration hingegen stetig vom ersten Tag an. Bei den Nitratwerten zeigt sich ein anderes Bild. Hier bleiben sowohl die Messwerte als auch der Simulationsverlauf konstant. Die Harnstoff-Konzentration nahm während der Simulation stetig ab. Dies lag daran, dass der Harnstoff in der Enzymreaktion A verbraucht und nicht wieder erneuert wurde. Da allerdings keine Messwerte des DLR für Harnstoff vorliegen, kann die Simulationskurve nicht mit den Messergebnissen verglichen werden.

Ziel dieser Arbeit ist es festzustellen, wo die Diskrepanzen zwischen Messwerten und Simulationsverläufen liegen. Mithilfe eines neuen Versuchsaufbaus soll festgestellt werden, ob die Messdaten des DLR reproduziert werden können oder ob ein anderes Verhalten beobachtet werden kann. Der Versuchsaufbau und die Durchführung der Messungen sind Inhalt von Kapitel 4. In Kapitel 5 wird die C.R.O.P.-Simulation an den neuen Versuchsaufbau angepasst. Außerdem werden einige weitere Aspekte der Simulation überarbeitet. Der Vergleich der neuen Messdaten und der Ergebnisse der angepassten Simulation soll zeigen, ob die Simulation verbessert werden konnte oder ob es immer noch Modelfehler gibt.

Nachdem Sun seine Arbeit abgeschlossen hatte, wurde die Stoffdatenbank von V-HAB aktualisiert. Sämtliche Substanzen, welche in der Simulation repräsentiert werden, müssen deswegen an die Datenbank angepasst werden. In der Zwischenzeit wurde auch eine detailliertere pH-Berechnung in V-HAB erstellt. [5] Diese Berechnung soll in die C.R.O.P.-Simulation eingebunden werden. Daneben soll die Simulation den Calcit,



welcher in den Versuchen des DLR zur Stabilisierung des pH eingesetzt wurde, in der pH-Berechnung berücksichtigen können. Außerdem ist die Berechnung, anhand der die Ammoniakmasse berechnet wird, welche aus der Urinlösung entweichen soll, zu sehr vereinfacht. Die Berechnung berücksichtigt z.B. keine Umwelteinflüsse wie die Temperatur. In Zukunft soll auch bestimmbar sein, wieviel CO₂ aus der Lösung entweicht. CO₂ ist ein Produkt der Enzymreaktion A, weswegen die CO₂-Konzentration im System ansteigen sollte.



Abb. 3–14: Messdaten des DLR im Vergleich zu den Simulationskurven für eine 100%-Urinlösung, für eine Zeitspanne von 100 Tagen. Oben links: Ammoniak- und Ammonium-Konzentration in mol L⁻¹. Oben rechts: pH-Wert. Unten links: Nitrit-Konzentration in mol L⁻¹. Unten rechts: Nitra-Konzentration in mol L⁻¹ [8]



Abb. 3–15: Simulationskurve der berechneten Harnstoff-Konzentration in mol L⁻¹ für eine 100%-Urinlösung [8]

4 Versuche am C.R.O.P.-System

Der Versuchsaufbau dieser Arbeit soll so gut wie möglich den Aufbauten des DLR entsprechen. Die Gründe hierfür lauten wie folgt: Erstens können so die Ergebnisse dieses Versuchs mit den Messreihen der 100%-Urinlösung besser verglichen werden. Zweitens erleichtert dies die Anpassung der Simulation, da sie von den C.R.O.P.-Systemen des DLR inspiriert wurde. Anhand der Versuchsergebnisse soll das C.R.O.P.-Modell in V-HAB verifiziert werden.

Im ersten Abschnitt wird der Versuchsaufbau beschrieben. Eine vollständige Stückliste befindet sich im Anhang in Tab. 7–2. Daneben wird erklärt, wie die Urinlösung hergestellt wird. Anhand der Massen der Inhaltstoffe werden die anfänglichen Stoffmengen berechnet. Danach wird der Versuchsvorgang in Abschnitt 4.2 beschrieben. Dazu gehört eine Erläuterung der verwendeten Sensoren und Software zur Dokumentation der Messungen. Am Ende des Kapitels werden die Messergebnisse in Abschnitt 4.3 präsentiert.

4.1 Versuchsaufbau

Hauptbestandteil des Versuchsaufbaus sind der Tank und das Filterrohr, in dem sich das Lavagestein befindet. Der Tank besitzt ein Volumen von 30 L und einen verschließbaren Deckel. Der Deckel wurde zweigeteilt, damit man besser an die Urinlösung im Tank gelangen kann. Dies hilft bei der Inspektion und Einstellung der Pumpe, welche am Boden des Tanks mit Saugnäpfen angebracht ist, wie in Abb. 4-1 gezeigt. Auf dem Foto befindet sich bislang nur Wasser im Tank. Außerdem vereinfacht der geteilte Deckel die Entnahme einer Probe zur Messung der Ammonium-, Nitrat-, und Kaliumkonzentrationen. Dies wird näher in Abschnitt 4.2 diskutiert. Im hinteren Bereich des Tankdeckels wurde außerdem ein Loch mit einem Durchmesser von Ø22 mm gebohrt, durch das der Wasserschlauch, welcher an die Pumpe angeschlossen ist, aus dem Tank geführt werden kann. Das Kabel der Pumpe ist dünn genug, dass es zwischen den beiden Tankdeckelhälften nach draußen geführt werden kann. Daneben wurde ein Loch mit einem Durchmesser von Ø70 mm gebohrt, durch das das Filterrohr, welches direkt über dem Tank angebracht wurde, in den Tank rein ragt. Die Pumpe verfügt außerdem über einen Ansaugkorb, der verhindert, dass Partikel in die Pumpe gelangen.

Der Tank steht in einem eigens konstruierten Profilrahmen aus Aluminium, wodurch er nicht verrutschen kann. Dank eines angeschraubten Blechs am Boden des Rahmens, kann dieser zusammen mit dem Tank bewegt werden. Das Filterrohr wurde ebenfalls mit zwei Rohrschellen an den senkrechten Teil des Profils befestigt. Hierzu wurden zwei Löcher mit einem Durchmesser von Ø10,2 mm in die Querstreben des Rahmens gebohrt, durch die die beiden Rohrschellen mit zwei M10x50 Schrauben verschraubt werden können.





Abb. 4–1: Pumpe im Tank



Abb. 4-2: besiedeltes Lavagestein im Filterrohr

Das Filterrohr wurde mithilfe der Rohrschellen senkrecht über dem Tank positioniert. Am unteren Ende des Rohres wird eine Rohrverengung aufgesteckt, die den Innendurchmesser des Rohrs von Ø99,4 mm auf Ø58 mm verringert. Das Reduzierstück dient außerdem als Auflagefläche für ein rundes Sieb mit einem Durchmesser von Ø107 mm. Im Sieb befinden sich Löcher mit einem Durchmesser von Ø12 mm. Die Löcher ermöglichen der Urinlösung, vom Filterrohr in den Tank zu fließen, ohne dass das Lavagestein mit einer Körnung von 16 – 32 mm hindurchfallen kann. Beim Lavagestein handelt es sich einerseits um etwa 4 L frische "Rote Eiffellava" und andererseits um etwa 2,2 L besiedeltes Lavagestein, welches aus den Versuchen des DLR stammt. Das besiedelte Gestein befindet sich vorwiegend im oberen Bereich des Filterrohrs. Durch den Durchfluss der Urinlösung werden die Mikroorganismen auf die unteren Schichten des Gesteins verteilt. Abb. 4-2 zeigt den Blick von oben in den Rieselfilter hinein.

Der Wasserschlauch führt von der Pumpe im Tank zur oberen Öffnung des Filterrohrs. Damit er nicht verrutschen kann, wurde er mit Kabelbindern am Profilrahmen befestigt. Der Schlauch mündet in eine Regendüse, die die geförderte Urinlösung gleichmäßig über das Lavagestein im Filterrohr verteilt. Die obere Öffnung des Rohrs wird mit einem runden Deckel verschlossen, in dem sich ein Ø22 mm Loch befindet, durch das der Wasserschlauch geführt werden kann. Der Deckel liegt nur lose auf dem Rohr auf, damit man bei Bedarf in das Rohr hineinblicken kann.

Der Tank, das Filterrohr und die Rohrreduzierung bestehen aus Polypropylen (PP). PP ist laut Beständigkeitstabelle gut gegen die meisten Stoffe der Urinlösung beständig. Allerdings kann es von einigen Säuren angegriffen werden. [31, pp. 893-913]

Das Sieb, der Rohrdeckel und die Wasserdüse wurden aus Polyethylenterephthalat (PET) in einem 3D-Drucker hergestellt. PET ist ebenfalls gegen die meisten Stoffe der Urinlösung gut beständig. PET wird allerdings von KCI angegriffen, welches aber nur in einer kleinen Konzentration in die Lösung gegeben wird. PET ist ebenfalls anfällig für Säuren. [31, pp. 985-995] Die CAD-Modelle der drei gedruckten Bauteile sind in Abb. 4–3, Abb. 4–4 und Abb. 4–5 zu sehen.



Der komplette Versuchsaufbau ist in Abb. 4–6 zu sehen. Alle verwendeten Komponenten sind in der Stückliste in Tab. 7–2 im Anhang aufgelistet. Bei der Pumpe und dem Wasserschlauch handelt es sich um genau die gleichen Modelle, wie sie das DLR verwendet hat. Tank und Filterrohr sind andere Modelle, besitzen aber die gleichen Maße.



Abb. 4-3: CAD-Modell des Siebs



Abb. 4-4: CAD-Modell des Rohrdeckels



Abb. 4-5: CAD-Modell der Wasserdüse





Abb. 4-6: Versuchsaufbau

Die Urinlösung wird nach den Angaben von Feng und Wu [29] gemischt. Die Harnstoffmasse pro Liter Wasser wurde auf 15 g aufgerundet. In dieser Arbeit wird eine unverdünnte Urinlösung verwendet. Dies bedeutet, dass die Massenanteile m_{1L} aus Tab. 3–2 allesamt mit einem Faktor 30 multipliziert werden. Die erhaltenen Massen werden dann mit 30 L Wasser vermischt. Tab. 4–1 zeigt die anfängliche Zusammensetzung der erhaltenen 100%-Urinlösung. Neben der Gesamtmasse jedes Salzes m_{30L} wird auch die jeweilige Stoffmenge n_{30L} der Salze angegeben, welche mithilfe der molaren Masse M_{mol} aus Tab. 3–2 nach Formel (4–1) berechnet wurde.

$$n_{30L} = 30 \frac{m_{1L}}{M_{mol}}$$
 (4-1)

Im Wasser lösen sich die Salze wie folgt auf:



$$CaCl_2 \to [Ca]^{2+} + 2 \cdot [Cl]^{-}$$
 (4-2)

$$K_2 HPO_4 \rightarrow 2 \cdot [K]^+ + [HPO_4]^{2-}$$
 (4-3)

$$MgCl_2 \to [Mg]^{2+} + 2 \cdot [Cl]^{-}$$
 (4-4)

$$KCl \to [K]^+ + [Cl]^-$$
 (4–5)

$$NaCl \to [Na]^+ + [Cl]^-$$
 (4–6)

$$NH_4Cl \to [NH_4]^+ + [Cl]^-$$
 (4-7)

$$Na_2SO_4 \to 2 \cdot [Na]^+ + [SO_4]^{2-}$$
 (4-8)

$$Na_3C_6H_5O_7 \to 3 \cdot [Na]^+ + [C_6H_5O_7]^{3-}$$
 (4-9)

Damit entstehen die Ionen $[Ca]^{2+}$, $[CI]^{-}$, $[K]^{+}$, $[HPO_4]^{2-}$, $[Mg]^{2+}$, $[Na]^{+}$, $[NH_4]^{+}$, $[SO_4]^{2-}$ und $[C_6H_5O_7]^{3-}$. Harnstoff und Kreatinin sind im menschlichen Urin enthalten, welcher aus etwa 95% Wasser besteht. Folglich dissoziieren die beiden Stoffe nicht im Wasser. [10, pp. 324-325]

Da die Salze mit Leitungswasser vermischt werden, sind die Inhaltstoffe des Wassers zu berücksichtigen. Alle gelösten Bestandteile, welche eine Konzentration höher als 0,05 mg L⁻¹ aufweisen, sind in Tab. 7–3 im Anhang aufgelistet. Die Werte stammen aus der Trinkwasseranalyse der *Stadtwerke München*, Stand Januar 2019. [32] Die jeweiligen Stoffmengen wurden mit der Periodentafel aus [30, p. 55] berechnet.

In Tab. 4–2 sind die Ionen aufgelistet, die sowohl im Leitungswasser als auch in den Salzen vorkommen. Die Stoffmengen der Ionen aus den Salzen wurden ebenfalls mit [30, p. 55] berechnet. Aus der Addition beider Stoffmengen für jedes Ion geht hervor, dass der Anteil der Ionen, welche im Leitungswasser vorhanden sind, vernachlässigbar ist. Außerdem wird aufgrund der Versuchsergebnisse des DLR angenommen, dass sich das Lavagestein im Rieselfilter nicht durch die Urinlösung auflöst und so deren Zusammensetzung beeinflusst.

Der Urinlösung werden außerdem 0,5 kg Calcit in Form von zerkleinerten Muschelschalen hinzugefügt, welches sich in Calcium und Carbonat auflösen kann. Dies dient, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, der Stabilisierung des pH-Wertes und dem Schutz des PP und PET des Versuchsaufbaus vor Zersetzung durch Säure. Im Leitungswasser befindet sich übrigens bereits eine kleine Menge Carbonat. Pro Liter beträgt die Masse 0,5 mg. [32] Die Carbonat-Stoffmenge ist in Tab. 4–2 allerdings nicht dargestellt.

Bezeichnung	Summenformel	Gesamt- gewicht m₃₀∟ [g]	Stoffmengen- konzentration [mol L ⁻¹]
Sinjarit/Calciumchlorid Dihydrat	CaCl ₂ • 2H ₂ O	15,00	3,40E-03
Dikaliumhydrogenphosphat	K ₂ HPO ₄	123,60	2,37E-02
Magnesiumchlorid Hexahydrat	MgCl ₂ • 6H ₂ O	14,10	2,31E-03
Kaliumchlorid	KCI	8,70	3,89E-03
Natriumchlorid	NaCl	144,90	8,26E-02
Ammoniumchlorid	NH4CI	46,50	2,90E-02
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	71,10	1,67E-02
Harnstoff	CH ₄ N ₂ O	450,00	2,50E-01
Kreatinin	C ₄ H ₇ N ₃ O	30,00	8,84E-03
Tri-Natriumcitrat Dihydrat	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ • 2H ₂ O	19,50	2,21E-03

Tab. 4–1: anfängliche Zusammensetzung der 100%-Urinlösung

lon	Stoffmenge der Salz- Ionen [mol]	Stoffmenge der Ionen im Leitungswasser [mol]	Gesamte Stoffmenge [mol]	Gesamte molare Konzentration [mol L ⁻¹]
[CI] ⁻	3,81	2,54E-04	3,81	1,27E-01
[Na]⁺	3,68	2,09E-04	3,68	1,23E-01
[HPO4] ²⁻	0,71	0,00E+00	0,71	2,37E-02
[SO ₄] ²⁻	0,50	1,70E-04	0,50	1,67E-02
[NH4] ⁺	0,87	2,77E-06	0,87	2,90E-02
[K] ⁺	1,54	2,56E-05	1,54	5,12E-02
[Mg] ²⁺	0,07	8,35E-04	0,07	2,34E-03
[Ca] ²⁺	0,10	1,97E-03	0,10	3,47E-03

Tab. 4–2: anfängliche Stoffmenge der einzelnen Salz-Ionen, der Ionen im Leitungswasser und die gesamte Ionenstoffmenge in der 100%-Urinlösung

4.2 Versuchsvorgang

Ziel des Versuchs ist es festzustellen, wie sich die Konzentrationen der einzelnen Substanzen in der Urinlösung mit der Zeit verändern. Zu diesem Zweck werden insgesamt fünf verschiedene Messungen durchgeführt: die Temperatur und der pH-Wert der Urinlösung, sowie die Massen-Konzentrationen von Nitrat, Ammonium und Kalium in der Urinlösung.

Die Bakterien des Rieselfilters sollten theoretisch kurz nach Versuchsbeginn anfangen, den Harnstoff in der Lösung zu Ammonium umzuwandeln. Dieser sollte dann nach und nach von nitrifizierenden Bakterien zuerst in Nitrit und dann in Nitrat umgewandelt werden. Die Nitrat-Konzentration sollte daher bis zum Ende des Versuchs steigen, während das Ammonium größtenteils umgewandelt werden sollte. Kalium ist, auf den ersten Blick, kein Teil der Enzymreaktionen im Rieselfilter. Sollte sich die Kaliumkonzentration jedoch im Laufe des Versuchs stark verändern, könnte dies auf weitere biochemische Reaktionen im Filter hindeuten, welche noch nicht im C.R.O.P.-Modell berücksichtigt wurden.

Gemessen wird ein- bis zweimal am Tag, außer an Wochenenden und Feiertagen. Dem Tank wird jedes Mal eine Probe von ungefähr 150 mL entnommen, in die die Sensoren getaucht werden.

Da bei der Zersetzung des Harnstoffs Ammoniak entsteht, welches aus der Lösung entweichen kann, ist das Tragen einer Atemschutzmaske vonnöten. Daneben sollten bei jeder Messung chemikalienresistente Handschuhe zum Schutz der Haut getragen werden.

4.2.1 Sensorik

Bis auf den Temperatursensor handelt es sich bei allen verwendeten Geräten um Produkte der Firma *Vernier Software & Technology*. In Tab. 4–3 sind einige technischen Daten der Sensoren zusammengefasst.

Zu beachten ist der im Vergleich zu den anderen Sensoren relativ schmale pH-bereich des Ammonium-Sensors. Ebenfalls problematisch könnte die Tatsache sein, dass einerseits der Ammonium-Sensor von Kalium-Ionen und andererseits der Kaliumsensor von Ammonium-Ionen gestört werden. Wie sich dies auf die Messungen auswirkt, muss im Laufe des Versuchs beobachtet werden.

Um die Messungen aufzuzeichnen, wird das Programm *Logger Lite* von Vernier Software & Technology verwendet. Die Sensoren werden mithilfe eines LabQuest Mini mit dem Computer verbunden.

Vor jeder Messung müssen, bis auf den pH-Sensor, alle Sensoren kalibriert werden. Hierfür wird der Nitrat-Sensor jeweils in eine 100 mg L⁻¹ und eine 1 mg L⁻¹ Natriumnitrat-Lösung getaucht. Der Ammonium-Sensor wird mithilfe einer 100 mg L⁻¹ und einer 1 mg L⁻¹ Ammoniumchlorid-Lösung kalibriert. Für die Kalibrierung des Kaliumsensors wird eine 1000 mg L⁻¹ und eine 10 mg L⁻¹ Kaliumchlorid-Lösung benutzt.

Technische Daten	[NH4] ⁺	[NO ₃] ⁻	[K] ⁺	рН
Messbereich [mg L ⁻¹]	1 – 18000	1 – 14000	1 – 39000	-
Genauigkeit	±10%	±10%	±16%	± 0,2
Präzision	±10%	±10%	±11%	-
pH-Bereich	4,0 – 7,5	2,5 – 11	2,0 - 12,0	0,0 - 14,0
Temperaturbereich [°C]	0 – 50	0 – 50	0 – 40	5 – 80
Interferierende Ionen	[K]+	[CIO4] ⁻ , [I] ⁻ , [CIO3] ⁻ , [CN] ⁻ , [BF4] ⁻	[Rb] ²⁺ , [Cs] ²⁺ , [NH4] ⁺ , [Ca] ²⁺ , [Mg] ²⁺ , [Li] ⁺	-

Tab. 4-3: technische	Daten der	Sensoren	[33–36]
----------------------	-----------	----------	---------

Die Sensoren müssen mindestens bis zu einer punktförmigen Markierung in die Urinlösung getaucht werden. Es empfiehlt sich, immer nur einen Sensor nach dem anderen zu verwenden, da sie eine elektrische Spannung in der Urinlösung aufbauen und sich deshalb gegenseitig beeinflussen können. Vor Messbeginn werden die Sensoren etwa 60 s lang in die Urinlösung getaucht, damit sich die Sensoren einpendeln können. Bei hohen Konzentrationen kann es allerdings länger dauern, bis die Sensorwerte ein stabiles Niveau erreicht haben. Nach Ablauf dieser Zeit wird dem Programm befohlen, die Messung zu starten. Die Sensorwerte werden nun 120 s lang aufgezeichnet. Am Ende errechnet Logger Lite den Mittelwert der Messwerte, welcher anschließend in einer Excel-Datei notiert wird. Sind die Messungen nach Ablauf der 120 s immer noch nicht stabil, muss die Messung gegebenenfalls verlängert oder neu gestartet werden.

Nach der Messung müssen die Sensoren mit destilliertem Wasser abgespült und wieder in die Kalibrierlösung mit der höheren Konzentration zur Aufbewahrung getaucht werden. Bleiben die Sensoren länger als 24 h unbenutzt, müssen sie in die Aufbewahrungsbehälter gesteckt werden, in denen sich ein mit destilliertem Wasser angefeuchteter Schwamm befindet. Der pH-Sensor wird in einer Kaliumchlorid-Lösung aufbewahrt.

Um die Temperatur der Urinlösung im Tank zu messen, wird eine elektronische Tauchsonde benutzt. Diese benötigt einen 12 V Gleichstromanschluss. Die Tauchsonde wird solange in die Urinlösung getaucht, bis sich der gemessene Temperaturwert stabilisiert hat. Im Versuchsraum zeichnet außerdem ein Temperatursensor, welcher in der Pflanzenwachstumskammer eingebaut ist, im 15-Minutentakt die Raumtemperatur auf. Diese Temperaturwerte werden automatisch in einer Excel-CSV-Datei gespeichert.

4.3 Ergebnisse

Die Versuchslaufzeit betrug insgesamt 74. Tage. Abb. 4–7 zeigt die Urinlösung nach Ablauf der Versuchszeit. Die Farbe der Urinlösung hat sich ins Gelbliche entwickelt. Beim Öffnen des Tankdeckels bemerkt man den Geruch von Ammoniak. Abb. 4–10 zeigt den verbliebenen Calcit am Boden des Tanks nach dem Umfüllen der Urinlösung.

Der Calcit wurde aus dem Tank genommen und eine Woche lang getrocknet. Der trockene Calcit wurde anschließend mit einer Waage gewogen, welche die Masse auf 0,1 g genau bestimmen konnte. Die Restmasse betrug immer noch 500,0 g. Folglich hat sich der Calcit so gut wie gar nicht in der Urinlösung aufgelöst.

Abb. 4–9 zeigt einen Blick auf eine kleine Menge des Lavagesteins aus dem oberen Teil des Filters. Das Lavagestein, welche sich direkt unter der Regendüse befand, wurde für die Aufnahme entfernt, da der Volumenstrom der Pumpe das Wachstum eines Biofilms auf den oberen Brocken erschwert hat. An einigen Stellen des Lavagesteins ist der weißliche Biofilm, in dem sich Bakterien festgesetzt haben, gut zu erkennen. Der Großteil der Poren des Gesteins ist durch den Biofilm verschlossen

Abb. 4–8 zeigt den Pegel der Urinlösung nach Ablauf der Versuchszeit. Man erkennt deutlich an den gelblichen Ablagerungen im Tank, wo der ursprüngliche Pegel bei Beginn der Messungen lag. Der Pegel ist wahrscheinlich durch Verdunstung des Wassers in der Urinlösung gesunken.
In den folgenden Abschnitten werden die Messergebnisse des Versuchs vorgestellt und diskutiert. Die Messdaten sind in Abb. 4–13 bis Abb. 4–17 zu sehen. Zuerst werden allerdings einige Auffälligkeiten bei den Messungen behandelt.



Abb. 4-7: Urinlösung im Tank nach Ablauf der Versuchszeit



Abb. 4–8: Pegel der Urinlösung nach Ablauf der Versuchszeit





Abb. 4–9: Lavagestein im Rieselfilter nach Ablauf der Versuchszeit



Abb. 4–10: Calcit im Tank nach Ablauf der Versuchszeit

4.3.1 Auffälligkeiten

Während des Versuchs ist aufgefallen, dass die bei den Sensoren mitgelieferten Kalibrierlösungen bereits seit 1 bis 2 Jahren abgelaufen waren. Die Messungen wurden allerdings mit diesen Lösungen fortgesetzt, da die Messverläufe zu Anfang des Versuchs noch relativ stabil waren. Erst als die Messwerte zusehends instabiler wurden, wurden neue Lösungen gemischt, um festzustellen, ob das instabile Verhalten an den Kalibrierlösungen lag. Die Auswechslung ist in den Diagrammen in Abb. 4–14 bis Abb. 4–16 mit einer schwarzen Linie markiert. Die neu gemischten Kalibrierlösungen mussten allerdings im Fall von Nitrat und Kalium später erneut ausgewechselt werden, da die Sensoren keine vernünftigen Messungen mehr durchführten. Abb. 4–11 zeigt das Messverhalten des Nitrat-Sensors am 67. Tag, bevor die Nitrat-Lösung erneut ausgewechselt wurde.

Versuche am C.R.O.P.-System Philippe Schalz





Abb. 4–11: Messverlauf des Nitrat-Sensors am 24. September 2019

Der Nitrat-Sensor zeigte außerdem während der gesamten Versuchslaufzeit ein instabiles Verhalten. Auch nach 5 Minuten in der Urinlösung erreichten die Messwerte kein stabiles Niveau. Dies war auch nach der Auswechslung der Kalibrierlösungen der Fall, wie man in Abb. 4–12 sehen kann. Bei dem Ausschnitt handelt es sich um eine neugestartete Messung. Davor befand dich der Sensor bereits 5 Minuten in der Probe. Wie man erkennen kann, sinken die Werte stetig. Die Nitrat-Konzentration musste deshalb abgelesen werden, sobald die Werte nicht mehr allzu stark sanken.

Während des ersten Wochenendes entwickelte sich in der Urinlösung eine große Menge Schaum, welche teilweise überlief. Der Versuch musste deswegen einige Tage unterbrochen werden, indem die Pumpe ausgeschaltet wurde, um eine erneute Schaumbildung zu vermeiden. Am 7. Tag wurden erneut Messungen durchgeführt. Die Unterbrechungsphase ist in den nachfolgenden Diagrammen durch eine grau schraffierte Fläche markiert.





Abb. 4–12: Messverlauf des Nitrat-Sensors nach Auswechslung der Kalibrierlösungen am 12. September 2019

4.3.2 Temperatur

Abb. 4–13 zeigt den Temperaturverlauf der Urinlösung im Tank während der Versuchslaufzeit von 74 Tagen. Gemessen wurde erst ab dem 8. Tag, da vorher noch keine 12V-Gleichstromquelle verfügbar war. Die Temperatur betrug zwischen 25°C und 32°C.

Die Messwerte des Temperatursensors, welcher die Raumtemperatur aufgezeichnet hat, werden in Kapitel 5.4 präsentiert, da sie bei der Anpassung des Temperatur-Modells der Simulation eine größere Rolle spielen.



Abb. 4–13: gemessene Temperatur der Urinlösung in °C

4.3.3 Ammonium-Konzentration

Die anfängliche molare Ammonium-Konzentration der Urinlösung sollte laut Tab. 4–2 ungefähr 0,029 mol L⁻¹ betragen. Dies entspricht einer Massen-Konzentration von ungefähr 522,7 mg L⁻¹. Zu Beginn der Versuchsreihe zeigte der Sensor allerdings nur eine Konzentration von etwa 48 mg L⁻¹ an. Dies könnte daran liegen, dass das Ammonium im Wasser sehr schnell sein viertes Proton abgibt und so zu Ammoniak wird. Wie bereits angesprochen entstand während des ersten Wochenendes eine große Menge Schaum. Dies könnte an der hohen Ammoniak-Konzentration in der Urinlösung liegen, welches zu Beginn verstärkt aus der Lösung entwich.

Die Ammonium-Konzentration betrug während der gesamten Versuchslaufzeit zwischen 20 und 60 mg L⁻¹. Auch nach Auswechslung der Kalibrierlösungen am 47. Tag veränderte sich die Konzentration nach einem geringen Anstieg nicht nennenswert im Vergleich zu vorher.



Abb. 4–14: gemessene Ammonium-Konzentration in mg L⁻¹

4.3.4 Nitrat-Konzentration

Die anfänglich gemessene molare Nitrat-Konzentration betrug 26,99 mg L⁻¹. Laut Analysewerte der Stadtwerke München beträgt die durchschnittliche Nitrat-Konzentration im Leitungswasser 6,2 mg L⁻¹. [32] Die Abweichung lässt sich somit durch eine zufällige Abweichung vom Durchschnitt im Leitungswasser oder durch einen systematischen Messfehler des Sensors erklären. Nach der Unterbrechung des Versuchs stiegen die Werte an. Bis zum 14. Tag schwankten die Werte zwischen 100 – 400 mg L⁻¹. Anschließend pendelten sie sich bis zum 43. Tag zwischen 100 – 300 mg L⁻¹ ein. Zwischen dem 43. und dem 47. Tag wurden die Sensoren mit der falschen Lösung kalibriert, weshalb die Werte nicht im Diagramm angezeigt werden. Nach Auswechslung der Kalibrierlösungen betrugen die Werte bis zum 55. Tag zwischen 150 und 300 mg L⁻¹. Danach stiegen die Werte wieder stark an. Am 63. Tag wurde ein Wert von ungefähr 760 mg L⁻¹ gemessen. Anschließend sprangen die Messwerte von einem Tag auf den anderen auf über 5000 mg L⁻¹. Da ein so rascher Anstiea der Nitrat-Konzentration sehr unwahrscheinlich ist. wurden die Kalibrierlösungen am 67. Tag erneut ausgetauscht. Dies ist mit der orangen Linie in Abb. 4–15 markiert. Nach dem Tausch zeigte der Sensor erneut Werte zwischen 150 und 250 mg L⁻¹ an. Aufgrund der Tatsache, dass zum Ende der Versuchszeit die gemessene Konzentration auf einem ähnlich niedrigen Niveau wie in der Anfangsphase beträgt, kann keine konkrete Aussage getroffen werden, ob bereits Nitrat im Rieselfilter gebildet wurde oder nicht. Dazu kommt, wie bereits in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, dass vor allem der Nitrat-Sensor kein stabiles Messverhalten besaß. Somit ist es möglich, dass die Messwerte nicht das reale Verhalten des Rieselfilters beschreiben können.



Abb. 4–15: gemessene Nitrat-Konzentration in mg L⁻¹

4.3.5 Kalium-Konzentration

Nach Mischen der Urinlösung sollte die theoretische molare Kalium-Konzentration laut Tab. 4–2 etwa 0,052 mol L⁻¹ betragen, was ungefähr 2001,8 mg L⁻¹ entspricht. Gemessen wurden zu Beginn des Versuchs allerdings nur 339,8 mg L-1. Auch nach der Unterbrechung des Versuchs verblieben die Werte bis zum 30. Tag ungefähr zwischen 200 und 400 mg L⁻¹. Danach sanken bis zum 47. Tag auf 100 – 300 mg L⁻¹. Nach Auswechslung der Kalibrierlösungen am 47. Tag wurden bedeutend höhere Werte gemessen. Allerdings wurden die Messungen auch instabiler. Die Messwerte schwankten zwischen dem 47. und dem 54. Tag zwischen 650 und 1410 mg L⁻¹. Die meisten Werte betrugen in diesem Zeitraum zwischen 800 und 1100 mg L⁻¹. Am 55. Tag wurde erneut die hochkonzentrierte Kalibrierungslösung ausgetauscht. Dies ist mit der grünen Linie in Abb. 4–16 markiert. Anstelle von 1000 mg L⁻¹ wurde nun eine Konzentration von 2000 mg L⁻¹ verwendet. Die niedrigkonzentrierte Lösung blieb bei 10 mg L⁻¹. Mit dieser Kalibrierungslösung sollten genauere Messungen möglich sein, da die Konzentration näher am theoretischen Kalium-Wert in der Urinlösung von 2000 mg L⁻¹ liegt. Allerdings konnte im Anschluss keine große Anderung der gemessenen Konzentrationen festgestellt werden. Direkt nach der Auswechslung schwankten die Werte zwischen 640 und 1600 mg L⁻¹. An den folgenden Tagen schwankten die Werte zwischen 800 und 1200 mg L⁻¹. Anhand der Messungen lässt sich leider keine konkrete Aussage treffen, ob Kalium im Rieselfilter verbraucht wird oder nicht. Die gemessenen Konzentrationen liegen zwar unterhalb des theoretischen Wertes von 2000 mg L⁻¹, jedoch lässt sich nicht ausschließen, dass diese Diskrepanz nicht durch einen systematischen Messfehler des Sensors verursacht wird.





gemessene Kalium-Konzentration in mg L⁻¹ Abb. 4–16:

4.3.6 pH-Wert

Zu Beginn der Messungen, sprich nach dem Mischen der Urinlösung, betrug der pH-Wert 7,66. Nach der Unterbrechung stieg der pH-Wert auf rund 9 bis 9,5 an und verblieb auf diesem Niveau bis zum Ende der Versuchslaufzeit. Aufgrund des hohen pH-Wertes wurde der Calcit im Tank kaum aufgelöst.

Der konstante pH-Verlauf kann verschiedene Gründe haben: zum einen ist es möglich, dass sich die Bakterien des Rieselfilters auch am 74. Tag noch in der Anlaufphase befanden. In Abb. 3–9 erkennt man. dass bei den Versuchen des DLR mit der 100%-Urinlösung die Nitrifikation erst nach knapp 100 Tagen einsetzte. Während dieser Anlaufphase betrug der pH-Wert ebenfalls ungefähr 9. Die Ammoniak-Konzentration stieg während dieser Zeit an. Dies konnte auch beim Versuchsaufbau indirekt festgestellt werden, da es beim Öffnen des Tankdeckels während der gesamten Versuchslaufzeit stark nach Ammoniak roch. Falls der Rieselfilter sich immer noch in der Anlaufphase befände, würde dies ebenfalls die relativ niedrige Nitrat-Konzentration der Urinlösung erklären.

Der konstante pH-Wert lässt sich allerdings auch mit einem teilweisen oder vollständigen Absterben der Mikroorganismen im Filter erklären. Die Bakterien des besiedelten Lavagesteins des DLR, welches im Versuchsaufbau mit neuem Lavagestein kombiniert wurde, sollten bereits die Anlaufphase absolviert haben, da sie bereits in Versuchen des DLR zum Einsatz kamen. Sie sollten sich also theoretisch rasch auf die neue Urinlösung einstellen können und sich dann vermehren. Falls die Konzentration der Inhaltsstoffe der Urinlösung für die Bakterien allerdings zu hoch war, kann es sein dass sie abgestorben sind. Ein anderer Grund wäre, dass sie den Transport vom DLR zur TUM nicht überstanden haben. Vergleicht man das obere

Lavagestein aus Abb. 4–2 mit Abb. 4–9, lässt sich kein großer Unterschied feststellen. Es kann also sein, dass sich kein richtiger Biofilm bilden konnte, weil die Bakterien abgestorben sind. Allerdings befindet sich das obere Gestein auch direkt unter der Regendüse, weshalb das Wachstum eines Biofilms an dieser Stelle erschwert werden könnte.

Eine mikrobiologische Untersuchung des Gesteins könnte über die Gesundheit der Bakterien Auskunft geben. Zu diesem Zweck wurden Anfragen an den Lehrstuhl für Mikrobielle Ökologie und den Lehrstuhl für Mikrobiologie der TUM geschickt. Leider musste der erstgenannte Lehrstuhl aufgrund mangelnder Kapazitäten absagen. Beim zweiten Lehrstuhl wäre eine Untersuchung zwar möglich gewesen, allerdings kam die Antwort erst spät gegen Ende der Abgabefrist dieser Masterarbeit.



Abb. 4–17: gemessener pH-Wert der Urinlösung

4.3.7 Bemerkungen

Im Folgenden wird versucht, einige mögliche Ursachen für das instabile Messverhalten der Sensoren aufzuzählen.

Wie bereits Tab. 4–3 zu sehen, werden die Messergebnisse der Ammonium- und Kalium-Sensoren jeweils von Kalium respektive Ammonium beeinflusst. Wie stark die Messungen dadurch beeinflusst werden, wurde vom Hersteller der Sensoren leider nicht vermerkt.

Da die Kalibrierlösungen, welche zusammen mit den Sensoren gelieferten wurden, bereits seit mehr als einem Jahr abgelaufen waren, liegt die Vermutung nahe, dass auch die Sensoren bereits älter sind. An der Spitze der Sensoren befindet sich eine Membran, welche durch die lange Lagerung womöglich nicht mehr einwandfrei funktioniert. Ein weiterer Grund für die ungenauen Messungen könnte die Wahl der Konzentrationen der Kalibrierungslösungen sein. Am besten funktionieren die Sensoren bei Konzentrationen, welche innerhalb der Kalibrierungsspanne liegen. Falls die Konzentrationen der Substanzen in der Urinlösung außerhalb dieser Spanne liegen, zeigen die Sensoren womöglich falsche Werte an. Dies sollte vor allem bei der weiteren Verwendung des Rieselfilters in Betracht gezogen werden, da die Konzentration von z.B. Nitrat deutlich über die gegenwärtige obere Kalibrierungs-Konzentration von 500 mg L⁻¹ steigen sollte. Da die Messwerte in dieser Arbeit sich größtenteils innerhalb der Kalibrierungsspanne befanden, wurde auf das Mischen von noch höheren Konzentrationen zur Sensor-Kalibrierung verzichtet.

Eine Messung der Konzentrationen in der Urinlösung mit anderen Sensoren könnte darüber Aufschluss geben, ob die Messwerte tatsächlich Sinn ergeben oder ob die Sensoren falsche Werte angezeigt haben. Zu diesem Zweck wurde eine Anfrage an die Chemie-Fakultät der TUM geschickt, um dort mit genaueren Sensoren die tatsächlichen Konzentrationen von Nitrat, Ammonium und Kalium feststellen zu können. Zu diesem Zeitpunkt steht eine Antwort der Fakultät noch aus.

5 Simulationsanpassung

Um die Ergebnisse der Versuche und der C.R.O.P.-Simulation miteinander vergleichen zu können, muss zunächst das bestehende Simulationsmodell an den neuen Versuchsaufbau angepasst werden. Dis gilt auch für die Eingabeparameter der Simulation. Die vollständige Parameteranpassung wird in Abschnitt 5.1 behandelt.

Ein Teil der Simulationsstruktur aus Suns Arbeit kann direkt übernommen werden. Dies gilt z.B. für die Stores *Tank* und *BioFilter* mit den dazugehörigen Phasen. Die bestehende Struktur wird allerdings um einige Komponenten erweitert, um das System genauer abbilden zu können. Hierzu gehört z.B. das Calcit im Tank, welches den pH-Wert der Urinlösung stabilisieren soll. Die Strukturanpassung wird in Abschnitt 5.2 besprochen.

Einige Berechnungsfunktionen der alten Simulation müssen entweder erneuert oder ausgetaucht werden, da sie entweder veraltet sind oder zu vereinfacht implementiert wurden. Hierzu gehört ein neues Temperatur-Modell, das die Temperaturen der einzelnen Phasen an die Umgebungstemperatur anpassen soll. Außerdem wird die Berechnung des pH-Wertes der Urinlösung komplett ausgetauscht. Das neue pH-Modell besteht aus einem Linearsystem, welches alle Substanzen berücksichtigen soll, die einen Einfluss auf den pH-Wert haben. Mit dem berechneten pH-Wert kann dann auch die Zersetzung des Calcits im Tank ermittelt werden. Ebenfalls erweitert wird das Ausgasungsmodell, welches die Löslichkeit von Ammoniak in der Urinlösung berechnet. Das Ausgasungsmodell wird zudem auf Kohlenstoffdioxid ausgeweitet.

Am Ende dieses Kapitels werden die Ergebnisse der angepassten Simulation vorgestellt.

5.1 Parameteranpassung

Die Eingabeparameter werden in *Launch_Sim* angepasst, welches die alte *manual*-Datei ersetzt. Hierzu gehören erstens die anfänglichen molaren Konzentrationen der einzelnen Substanzen in der Urinlösung aus Tab. 4–1. Zweitens werden die anfänglichen Geschwindigkeitskonstanten der Enzymreaktionen festgelegt. Drittens müssen die Konzentrationen der Enzyme und Inhibitoren in der *BioPhase* eingeben werden. Sun ermittelte für jede Urin-Konzentration in seiner Arbeit die Enzym- und Inhibitor-Konzentrationen, welche die Ergebnisse der DLR-Versuche am besten nachstellen konnten. Die geschätzten Konzentrationen für die 100%-Urinlösung werden ebenfalls in dieser Arbeit verwendet. Sie befinden sich zusammen mit den anfänglichen Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 7–1 im Anhang. Die Parameter des in Abschnitt 3.3.1.3 beschriebenen pH-Modells werden nicht verändert.

Da im Vergleich zu der Vorgängerversion neue Substanzen in die Berechnungen einfließen, müssen diese der Stoffdatenbank von V-HAB hinzugefügt werden. Außerdem werden einige Bezeichnungen angepasst. Sun verwendete z.B. für die Ionen Nitrat und Nitrit die jeweiligen Säuren, also HNO₃ und HNO₂. In der Datenbank sind die einzelnen Ionen nun direkt implementiert. Die Säuren bleiben aber weiterhin

in der Datenbank, da sie in die pH-Berechnung einfließen. Der *TankSolution*-Phase werden außerdem, wie im Versuchsaufbau, 0,5 kg Calciumcarbonat hinzugefügt.

5.2 Strukturanpassung

Abb. 5–1 zeigt die Struktur des erweiterten C.R.O.P.-Systems. In blau dargestellt ist die neue *matter structure*. Diese beinhaltet alle neuen Stores, Phasen und *matter branches* zwischen den Stores. Hierzu gehören auch die *ExMes*, an die die *matter branches* angeschlossen sind. Die Struktur, die weitgehend unverändert von der Vorgängerversion der Simulation übernommen wurde, ist grün gekennzeichnet.

Im Vergleich zum alten Simulationsmodell sind folgende Komponenten nicht mehr implementiert: der P2P *Substance_Constant* wurde durch einen *ManualP2P* ersetzt. Dieser bekommt vom Manipulator *Enzyme_Reactions* mitgeteilt, bei welchen Substanzen durch die Enzymreaktionen Masse entsteht oder verloren geht. Dadurch kann der *ManualP2P* die Masse aller Substanzen in der *BioPhase* konstant halten, indem er überschüssige Masse in die *FlowPhase* leitet und verloren gegangene Masse aus der *FlowPhase* in die *BioPhase* überführt. Die beiden Rohre *Pipe_1* und *Pipe_2* wurden ebenfalls entfernt, da sie in der Simulation keinen richtigen Nutzen haben. Der P2P *Substance_Out*, welche die Ausgasung von Ammoniak regeln sollte, wurde durch den P2P *P2P_Outgassing* ersetzt, welcher in Abb. 5–1 schwarz gekennzeichnet ist. Der neue P2P wird in Abschnitt 5.5 behandelt.

Die Stores *CROP_Tank* und *CROP_BioFilter* werden weiterhin verwendet. Das Volumen des *CROP_BioFilter* Stores wird allerdings an das Volumen des Filterrohrs des Versuchsaufbaus angepasst. Dem System wird außerdem der neue Store *Boundary* hinzugefügt, in dem sich die *Environment*-Phase befindet, welche die Umgebung des simulierten C.R.O.P.-Systems darstellen soll. Bei dieser Phase handelt es sich um eine *boundary*-Phase. Dies bedeutet, dass Druck und Zusammensetzung der Phase auch bei Masseaustausch mit anderen Phasen konstant bleiben, wobei das Volumen der *boundary*-Phase ins Unendliche geht. Da das Volumen des Versuchsraums im Vergleich zum Volumen des C.R.O.P.-Systems sehr groß ist, wird der Raum als *boundary*-Phase implementiert.

Im *CROP_BioFilter* Store befindet sich bereits die Gasphase *Atmosphere*. Als Pendant wird im *CROP_Tank* Store die Gasphase *TankAir* eingebaut, welches das Luftvolumen im Tank repräsentiert. *Atmosphere* und *TankAir* sind mithilfe von *matter branches* mit *Environment* verbunden. Durch diese *branches* können die Phasen untereinander Masse austauschen. Die *branches* werden mit *ExMes* an die einzelnen Phasen angeschlossen. Der Gasaustausch über die *branches* wird mit *equalizer solver* berechnet. Diese stellen den Druckausgleich zwischen der boundary-Phase und den anderen Gasphasen sicher.

In Rot dargestellt sind die Manipulatoren *Enzyme_Reactions* in der *BioPhase*, *AcidOnCalcite* in der *TankSolution*-Phase und *pHCalculator* in der *FlowPhase*. Der Manipulator *Enzyme_Reactions* wurde zum größten Teil unverändert übernommen. Die vorgenommenen Änderungen werden in Abschnitt 5.3 behandelt. *AcidOnCalcite*





und *pHManipulator* sind zwei neue Manipulatoren. Sie werden in Abschnitt 5.7 respektive 5.6 vorgestellt.

Abb. 5–1: angepasste matter structure der C.R.O.P.-Simulation

5.3 Enzymkinetik-Modell

Aus den Formeln (3–4) und (3–5) geht hervor, dass bei der Ammonifikation von Ammoniak und Ammonium zusätzlich zu dem Hauptprodukt Nitrit auch noch Wasserstoff-Ionen entstehen. Zu beachten ist, dass bei der Reaktion B₁ zwei [H]⁺-Ionen produziert werden, anstatt nur einem Ion bei Reaktion B₂. Die [H]⁺-Ionen sind zwar in der Enzymkinetik der Reaktionen B₁ und B₂ berücksichtigt, allerdings wird die entstandene Wasserstoffmasse nicht vom Manipulator *Enzyme_Reactions* berechnet und aktualisiert. Diese Ionen fehlen infolgedessen bei der Berechnung des pH-Wertes, weshalb sie in dieser Arbeit dem Manipulator hinzugefügt werden.

Für die Enzymreaktion A bis C muss die Ladungserhaltung gelten. Auf diese Weise kann die bei Reaktion B entstandene [H]⁺-Konzentration anhand aller beteiligten Ionen



berechnet werden. An Reaktion A nehmen keine Ionen teil, weswegen sie bei der Ladungserhaltung keine Rolle spielt. Bei Reaktion B₁ sind das Substrat [NH₄]⁺ und die korrespondierenden Enzym-Substrat-Komplexe ES_{B1} und ESI_{B1} positiv geladen. Das Produkt [NO₂]⁻ und die korrespondierenden Enzym-Produkt-Komplexe EP_B und EPI_B sind wiederrum negativ geladen. An Reaktion B₂ nehmen keine positiv geladenen Teilchen teil, da das Substrat NH₃ ungeladen ist. Die negativen Ionen sind die gleichen wie bei Reaktion B₁. Bei Reaktion C müssen folgende negativen Teilchen berücksichtigt werden: das Substrat [NO₂]⁻, die Enzym-Substrat-Komplexe ES_C und ESI_C, das Produkt [NO₃]⁻ und die Enzym-Produkt-Komplexe EP_C und EPI_C. Daraus folgt die Ladungserhaltungsgleichung:

$$[H]^{+} = -([NH_{4}]^{+} + ES_{B1} + ESI_{B1} - [NO_{2}]^{-} - EP_{B} - EPI_{B} - ES_{C} - ESI_{C} - EPI_{C} - EPI_{C} - [NO_{3}]^{-})$$
(5-1)

Der Manipulator *Enzyme-Reactions* berechnet anschließend anhand der [H]⁺-Konzentration die entsprechende [H]⁺-Masse, woraus sich der nötige Massestrom für den *ManualP2P* ergibt.

Eine weitere Änderung im *Enzyme_Reactions* Manipulator betrifft die Reaktion D. Die Gleichgewichtsreaktion zwischen Ammoniak und Ammonium wird in der neuen Version der Simulation vom pH-Modell bereits berücksichtigt. Dadurch wird sie im Manipulator überflüssig. In *Launch_Sim* wird deshalb der Eingabeparameter von Reaktion D auf null gesetzt, wodurch sie nicht mehr im Manipulator stattfindet.

5.4 Temperatur-Modell

Einige Komponenten der Simulation benötigen die Temperatur des C.R.O.P.-Systems, um ihre Berechnungen durchführen zu können. Hierzu gehört z.B. der Manipulator *Enzyme_reactions*, der mithilfe der Funktion *Reaction_Factor_T* den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Enzymreaktionen berechnet. Die Vorgängerversion der Simulation verwendet Temperaturdaten, welche aus den Versuchen des DLR stammen. In dieser Arbeit werden allerdings die Temperaturdaten des neuen Versuchsaufbaus benötigt.

Als Ansatz für das neue Temperatur-Modell soll gelten: die Umgebungstemperatur des simulierten C.R.O.P.-Systems soll zu einer bestimmten Uhrzeit die gleiche Temperatur betragen, wie die in einem festgelegten Zeitraum bei dieser Uhrzeit gemessene durchschnittliche Temperatur des Versuchsraums. Als Zeitraum wird in diesem Fall der Monat August 2019 gewählt. Das simulierte C.R.O.P.-System soll anschließend die gleiche Temperatur wie die Umgebung annehmen.

In Kapitel 5.2 wurde bereits die neue Phase *Environment* erwähnt. Da es sich hierbei um eine *boundary* Phase handelt, kann die Temperatur der Phase beliebig verändert werden, indem man die *property setBoundaryTemperature* anpasst. Die Temperatur aller anderen Phasen können nicht so einfach verändert werden. Stattdessen muss eine Wärmequelle (*heatsource*), welcher an die Wärmekapazität jeder Phase (*oCapacity*) angeschlossen ist, die Temperatur über einen bestimmten Zeitraum anpassen. In dieser Simulation soll dieser Zeitraum nur die Zeit zwischen zwei



Simulationsschritten betragen. Zu diesem Zweck werden die Temperaturveränderungen über thermal branches zwischen den Phasen mithilfe eines thermal infinite solver berechnet. Das infinite deutet an, dass der Wärmestrom zwischen den Phasen in das Unendliche geht, womit die Temperaturveränderung quasi sofort stattfindet. Die thermal branches ermöglichen den Wärmeaustausch zwischen den Phasen. So wie matter branches müssen auch sie an eigene thermal *ExMes* angeschlossen werden. Die neue *thermal structure* der Simulation ist in Abb. 5-4 dargestellt. Alle Phasen des Systems sind direkt mit der Environment-Phase verbunden. Die Wärmekapazität jeder Phase wird durch den mit einem "C" gekennzeichneten orangen Block repräsentiert. An diesen Block sind die einzelnen thermal ExMes angeschlossen.

Der Temperatursensor der Pflanzenwachstumskammer im Versuchsraum hat während der Versuchslaufzeit von 74 Tagen alle 15 Minuten/900 Sekunden automatisch die Raumtemperatur in einer Excel CSV-Datei abspeichert. Beim Sensor handelt es sich um den SHT35-D von ClosedCube. Die typische Genauigkeit dieses Sensors liegt bei ±0,1°C. Anhand dieser Daten kann für den Monat August ein mittlerer Temperaturverlauf eines repräsentativen Tages bestimmt werden, abgebildet inAbb. 5–2. Die Datenpunkte stellen die durchschnittliche Temperatur aller 31 Augusttage bei einer bestimmten Uhrzeit dar. Gegen 6 Uhr morgens erreicht die Raumtemperatur ihr Maximum. Dies lieat daran. dass die Wachstumslampen der Pflanzenwachstumskammer im Versuchsraum eingeschaltet werden, bevor die Klimaanlage zur Kühlung der Kammer anspringt. Das gleiche gilt für 20 Uhr abends. Zu dieser Uhrzeit schaltet sich die Klimaanlage aus, wobei die Lampen noch bis ca. 21 Uhr weiterlaufen. In der Nacht kühlt der Raum wieder ab.



Abb. 5–2: mittlerer Temperaturverlauf im Versuchsraum während eines repräsentativen Tages im August 2019



Berechnet man die durchschnittliche Temperatur jedes Augusttages, ergibt sich der in blau dargestellte Temperaturverlauf in Abb. 5–3. Vergleicht man diesen Verlauf mit den, in orange dargestellten, durchschnittlich gemessenen Temperaturen der Urinlösung im Versuchstank für den gleichen Zeitraum, erkennt man, dass die Urinlösung ungefähr 3°C wärmer als die Raumluft der Pflanzenwachstumskammer ist. Dies liegt daran, dass die Kammer gekühlt wird, was sich auf die Messungen des Sensors auswirkt. Das C.R.O.P.-System ist von dieser Kühlung allerdings nicht betroffen, weswegen in der Simulation die Umgebungstemperatur um 3°C höher als die Temperaturwerte aus Abb. 5–2 betragen sollte.



Abb. 5–3: mittlere gemessene Raumtemperatur und mittlere gemessene Temperatur der Urinlösung im August 2019

Die Temperaturdaten aus Abb. 5–2 werden anschließend in MATLAB als 96x2 Matrix gespeichert. Die Matrix besitzt 96 Zeilen, da innerhalb eines Tages 96-mal die Temperatur aufgezeichnet wird. In der zweiten Spalte der Matrix befinden sich die Temperaturwerte, während in der ersten Spalte jeweils eine Zahl zwischen 0 und 1 steht. 0 steht für den Tagesbeginn um 0 Uhr, während 1 für das Tagesende um 24 Uhr steht. 0,5 steht folglich für 12 Uhr mittags. Diese Zahl ist deswegen nötig, damit die Simulation weiß, welcher Temperaturwert zu welcher Uhrzeit gehört.



Abb. 5–4: neue *thermal structure* der C.R.O.P.-Simulation

Die Simulation muss anschließend feststellen, welche Uhrzeit erreicht wurde. Hierfür wird die bereits abgelaufene Zeit in Tagen mit der *floor* Funktion auf die nächstkleinste ganze Anzahl an Tagen gerundet. Die Differenz aus der abgelaufenen Zeit und der gerundeten Tagesanzahl ergibt den Dezimalanteil der abgelaufenen Zeit. Wie die Werte aus der ersten Matrixspalte, entspricht diese Zahl der momentanen Uhrzeit. Dieser Wert wird dann für die Interpolation des momentanen Temperaturwertes anhand der Matrixdaten benutzt. Hierfür wird die bereits aus der Vorgängerversion vorhandene Funktion *Interpolation_Temperature_Data* verwendet. Der Vorgang zur Bestimmung der momentanen Temperatur ist noch einmal in Abb. 5–5 dargestellt.

Die momentane Temperatur einer Phase kann danach einfach mit der entsprechenden *fTemperature property* aufgerufen werden.



Abb. 5–5: Berechnungsvorgang der *exec* Funktion zur Bestimmung der geschätzten momentanen Temperatur der *Environment* Phase

5.5 Löslichkeit und Ausgasung

Das Ausgasungs-Modell der Vorgängerversion der Simulation wurde bereits in Kapitel 3.3.1 kurz angeschnitten: ein P2P vergleicht die gegenwärtige Ammoniak-Konzentration in der FlowPhase mit einem geschätzten Grenzwert und überträgt die überschüssige Masse anschließend in die Atmosphere Phase mithilfe des P2P Substance_Out. Dieser Ansatz ist jedoch zu sehr vereinfacht. Erstens werden Einflussfaktoren wie Temperatur der Phase und Partialdruck des Gases nicht berücksichtigt. Zweitens wird nur die Ausgasung aus der FlowPhase betrachtet, obwohl dies auch für die TankSolution Phase gelten sollte. Drittens wird nur die Ausgasung von Ammoniak berechnet. Durch die Enzymreaktion A, sowie die Auflösung von Calcit in Wasser und Säure entsteht CO₂, welches ebenfalls aus der Lösung austreten kann. In der alten Version der Simulation wurde durch den P2P Substance_Constant die CO2-Masse in der BioPhase auf 10⁻⁴ kg gehalten, indem entstehendes CO₂ direkt in die Atmosphere-Phase geschoben wird. Dieser Wert ist jedoch willkürlich festgelegt und berücksichtigt nicht die Löslichkeit des Gases in der FlowPhase oder der TankSolution. Mithilfe des neuen P2P P2P Outgassing sollen diese Punkte nun berücksichtigt werden.

Der P2P wird so programmiert, dass er anhand eines Strings erkennen kann, für welche Substanz die Ausgasung berechnet werden soll. Im Moment erkennt der P2P



nur die Strings 'NH3' und 'CO2', in Zukunft können dem P2P allerdings mehr Substanzen hinzugefügt werden. Anhand der betrachteten Substanz ruft der P2P die entsprechende Berechnungsfunktion auf, die die Löslichkeit des Gases in der Lösung und die sich einstellende theoretische Gaskonzentration in der Gasphase ermittelt. Der P2P rechnet die Gaskonzentration anschließend in die entsprechende Masse um und vergleicht sie mit der tatsächlichen Masse in der Gasphase. Anhand der Massendifferenz kann er dann den Massenstrom einstellen, der das Gas aus der Lösung in die Gasphase transportiert.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Berechnungsfunktionen für die Löslichkeit von NH₃ und CO₂ in Wasser beschrieben. Zunächst wird jedoch das Henry-Gesetz für die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten vorgestellt, welches bei der Berechnung der CO₂-Löslichkeit zum Einsatz kommt.

5.5.1 Henry-Gesetz

Das Henry-Gesetz stammt vom englischen Chemiker William Henry, der die Löslichkeit von Gasen im 19. Jahrhundert untersucht hat. Kurzgesagt besagt das Gesetz, dass die Menge eines gelösten Gases in einer Lösung proportional zum Partialdruck des Gases in der Gasphase über der Lösung ist. Der Proportionalitätsfaktor wird auch Henry-Konstante genannt. [37]

Es existieren eine Reihe unterschiedlicher Henry-Konstanten, welche in zwei Hauptkategorien unterteilt werden können: entweder beschreibt die Henry-Konstante das Verhältnis zwischen Flüssig- und Gasphase oder zwischen Gas- und Flüssigphase. Die Flüssigphase kann mithilfe der molaren Konzentration c_{aq} oder des Mischverhältnisses x beschrieben werden. Für die Gasphase werden üblicherweise die molare Konzentration c_{gas} oder der Partialdruck p_p verwendet. In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Henry-Konstanten verwendet: die Henry-Löslichkeit H^{cp} und die dimensionslose Henry-Löslichkeit H^{cc}. Der hochgestellt Index cp deutet an, dass es sich um ein Verhältnis zwischen molarer Konzentration und Partialdruck handelt, während der hochgestellte Index cc das Verhältnis zweier molarer Konzentrationen andeutet. Formeln (5–2) und (5–3) beschreiben die beiden Henry-Konstanten. H^{cp} berechnet sich aus dem Quotienten der molaren Gaskonzentration in der Lösung c_{aq} und des Partialdrucks des Gases über der Lösung p_p . Die Einheit für H^{cp} ist mol m⁻³ Pa⁻¹. [37]

$$H^{cp} = \frac{c_{aq}}{p_p} \tag{5-2}$$

 H^{cc} wird aus dem Quotienten aus der molaren Konzentration des Gases in der Lösung c_{aq} und der molaren Konzentration des Gases in der Gasphase über der Lösung c_{gas} gebildet.

$$H^{cc} = \frac{c_{aq}}{c_{gas}} \tag{5-3}$$

Zu beachtet ist, dass die Henry-Konstante auch von der Temperatur abhängt. Für H^{cp} gilt:

$$H^{cp}(T) = H^{cp}_{ref} \cdot \exp\left(C_{\Delta H} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$
(5-4)

Hier stehen H^{cp}_{ref} für die Henry-Konstante bei einer Referenztemperatur T_{ref} von 298,15 K. C_{ΔH} steht für den Quotienten aus der negativen Lösungsenthalpie und der universellen Gaskonstante R. In der Literatur sind die Werte von C_{ΔH} für viele Substanzen tabelliert. [37]

Zwischen H^{cc} und H^{cp} besteht außerdem folgender Zusammenhang:

$$H^{cc} = H^{cp} \cdot R \cdot T \tag{5-5}$$

Hier steht R für die universelle Gaskonstante und beträgt 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹.

5.5.2 Kohlenstoffdioxid

In wässriger Lösung kann CO₂ nach Formel (5–6) eine Verbindung mit Wasser eingehen, wobei Kohlensäure (H₂CO₃) entsteht. Es handelt sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion. Kohlensäure ist im Wasser allerdings sehr instabil und zerfällt wieder zu CO₂ und H₂O. Bei 300 K beträgt die Halbwertszeit von Kohlensäure in Wasser nur einige Sekunden. In Wässriger Lösung führt dies zu einem Gleichgewicht von ungefähr 1% H₂CO₃ und 99% schwach hydratisiertem CO₂. Die Lösung zeigt wegen des H₂CO₃/CO₂ Säure-Base-Paars obendrein ein leicht saures Verhalten. [28]

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O \tag{5-6}$$

Aufgrund dieser nur schwachen Interaktion von CO_2 mit Wasser wird an dieser Stelle angenommen, dass der Großteil an CO_2 im Wasser gelöst ist. Zur Berechnung der CO_2 -Löslichkeit in Wasser ist das klassische Henry-Gesetz also anwendbar.

In der Simulation wird die Löslichkeit von CO2 und die daraus bedingte Ausgasung aus der Lösung mit der Funktion *CO2_Outgassing* berechnet. Die Eingabeparameter sind die gegenwärtige Temperatur der Lösung und der Partialdruck von CO₂ über der Lösung. Mithilfe von Formel (5–4) wird zunächst die Henry-Konstante H^{cp} für eine Referenztemperatur T_{ref} von 298,15 K in mol m⁻³ Pa⁻¹ berechnet. Der Enthalpie-Faktor C_{ΔH} beträgt für CO₂ bei dieser Temperatur 2400, H^{cp}_{ref} beträgt 3,3*10⁻⁴ mol m⁻³ Pa⁻¹. [37, p. 4488]

Anschließend wird die theoretische Löslichkeitskonzentration in mol L⁻¹ anhand Formel (5–2) bestimmt. Da die Funktion *NH3_Outgassing*, siehe den nächsten Abschnitt, zur Bestimmung der Löslichkeit und Ausgasung von Ammoniak die dimensionslose Henry Löslichkeit H^{cc} benötigt, wird H^{cp} mit Formel (5–5) umgerechnet. Zum Schluss kann mit Formel (5–3) die theoretische CO₂-Konzentration in der Gasphase berechnet werden, die sich nach der Ausgasung aus der Lösung einstellt.

5.5.3 Ammoniak

Ammoniak und Ammonium bilden in wässriger Lösung ein Gleichgewicht, gemäß Formel (5–7):

Simulationsanpassung Philippe Schalz

$$NH_{3|aq} + H_2O \rightleftharpoons^{K_{NH3}} [NH_4]^+ + [OH]^-$$
 (5-7)

 K_{NH3} steht dabei für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion, bei der die Konzentrationen der Edukte und Produkte in mol L⁻¹ ausgedrückt werden:

$$K_{NH3} = \frac{[[NH_4]^+] \cdot [[OH]^-]}{[NH_{3|aq}]}$$
(5-8)

Aufgrund dieser Interaktion ist das Henry-Gesetz zur Bestimmung der Löslichkeit von Ammoniak in Wasser nicht mehr direkt anwendbar, da das Ammonium im Wasser nicht gelöst ist. J. M. Hales und D. R. Drewes [38] haben aus diesem Grund eine empirische Formel zur Bestimmung der dimensionslosen Henry-Löslichkeit für Ammoniak mithilfe von Löslichkeitsmessungen aufgestellt:

$$\log_{10} H_{NH3}^{cc} = -1,69 + \frac{1477,7}{T}$$
 (5–9)

Der einzige Einflussfaktor in dieser Formel ist die Temperatur T in Kelvin. Bei ihren Messungen stellten sie allerdings fest, dass die Löslichkeit von Ammoniak in der wässrigen Lösung in Gegenwart von Kohlenstoffdioxid abnimmt. Sie erklärten sich dieses Verhalten mit der Hypothese, dass ein Teil des NH₃ und des CO₂ in der Lösung das Addukt NH₃–CO₂ bildet, welches sich aus der Lösung verflüchtigen kann. Mit dieser Annahme stellten sie anschließend die empirische Formel (5–10) auf, welche die Messungen besser beschreiben konnte.

$$\Sigma[NH_3] = \frac{\left[NH_{3|gas}\right] \cdot H_{NH3}^{cc} \cdot \left(H_{CO2}^{cc} \cdot \left[CO_{2|gas}\right] \cdot P_T + \left\{\frac{K_{NH3}}{\left[\left[OH\right]^{-}\right]} + 1\right\}\right)}{H_{NH3}^{cc} \cdot H_{CO2}^{cc} \cdot \left[CO_{2|gas}\right] \cdot Q_T + 1}$$
(5–10)

Hier stehen Σ [NH₃] für die gesamte molare Konzentration an NH₃ und [NH₄]⁺ in der Lösung, [NH_{3|gas}] ist die Gaskonzentration von Ammoniak über der Lösung, [CO_{2|gas}] ist die Gaskonzentration von Kohlenstoffdioxid über der Lösung, [[OH]⁻] ist die Konzentration der Hydroxidionen in der Lösung und H^{cc}_{CO2} ist die dimensionslose Henry-Löslichkeit für CO₂ in Wasser. P_T und Q_T sind zwei temperaturabhängige Parameter, welche mit Formeln (5–11) und (5–12) berechnet werden.

$$\log_{10} P_T = \frac{-5937,7}{T} + 28,068$$
 (5–11)

$$\log_{10} Q_T = \frac{-6417,8}{T} + 25,266$$
 (5-12)

Die letzte Variable in der Gleichung ist K_{NH3}, welche mit Formel (5–13) ermittelt wird:

$$K_{NH3} = \frac{K_W}{K_a}$$
 (5–13)

Hier steht K_W für das lonenprodukt von Wasser bei 25°C und beträgt 10^{-14} mol² L⁻². Dieser Wert wird vereinfachend als konstant angenommen. [38] K_a wird mit der empirischen Formel (5–14) bestimmt:

$$\log_{10} K_a = -0,09018 + \frac{2729,92}{T}$$
 (5–14)

 $[CO_{2|g}]$ und H_{CO2} können mithilfe der MATLAB-Funktion *CO2_Outgassing* berechnet werden, die im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. $[[OH]^-]$ kann anhand des pH-Modells berechnet werden, welches im nächsten Abschnitt näher erklärt wird. Die Funktion *NH3_Outgassing* stellt Formel (5–10) nun nach $[NH_{3|g}]$ um, womit die theoretische Ammoniakkonzentration in der Gasphase über der Lösung ermittelt wird. Zu erwähnen ist noch, dass die Formel eigentlich nur für einen Druck von 1 bar gilt. An dieser Stelle wird allerdings angenommen, dass die Formel für den Raumdruck von 0,9 bar ausreichend gute Ergebnisse bereitstellt.

5.6 pH-Modell

Das bisherige Vorgehen zur Berechnung des pH-Wertes, siehe Kapitel 3.3.1.3, wird aus folgenden Gründen durch ein neues pH-Modell ersetzt: erstens verwendete die alte Berechnung die Gleichgewichtskonstante K_M. Dies führt zu einem ungenauen Ergebnis, da die Konstante nur geschätzt wurde. Zweitens ist diese Gleichgewichtskonstante nicht länger relevant, da aufgrund der Versuche des DLR die Zersetzung des Lavagesteins vernachlässigt wird. Drittens wurde inzwischen für V-HAB ein ausführlicheres pH-Modell geschrieben, welches in diesem Abschnitt an die C.R.O.P.-Simulation angepasst werden soll.

Das neue pH-Modell basiert auf der Masterarbeit von Ruck [39], in der die einzelnen Säurekonstanten aller beteiligten Substanzen und die Ladungserhaltung in der Berechnung berücksichtigt wurden. Dieses Modell bestand allerdings aus einer aufwendigen Polynomialgleichung. Pütz et al. [5] erweiterten aus diesem Grund das Modell, in dem sie die Polynomialberechnung durch ein Linearsystem ersetzten.

Das Linearsystem berücksichtigt alle Ionen, welche einen Einfluss auf den pH-Wert haben können. Es handelt sich hierbei also um Säuren oder Basen, und demzufolge alle Ionen, welche mit den beteiligten Säuren und Basen sogenannte konjugierte Säure-Basen-Paare bilden. Ein Beispiel hierfür ist das Hydrogencarbonat-Carbonat-Paar. Hydrogencarbonat [HCO₃]⁻ ist in diesem Fall die Säure, da es ein Proton an das Carbonat [CO₃]²⁻ abgeben kann. [HCO₃]⁻ kann in einem anderen Fall allerdings als Base dienen. Dies ist der Fall beim Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Paar.

In der Lösung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Ionenpaaren ein. Das Gleichgewicht eines Paares wird entweder mit seiner Säure- oder Basenkonstante ausgedrückt. Das Linearsystem verwendet die Säurekonstanten der verschiedenen Paare. Die Säurekonstante für das Hydrogencarbonat-Carbonat-Paar berechnet sich beispielsweise anhand der molaren Konzentrationen der Reaktionspartner wie folgt:

$$K_{HCO_3^-} = \frac{c_{CO_3^{2-}} \cdot c_{H^+}}{c_{HCO_3^-}}$$
(5–15)

Im Linearsystem sind bereits einige Paare implementiert, die auch in der C.R.O.P.-Simulation vorkommen. Hierzu gehören die Paare, die aus der Protolyse der Phosphorsäure H₃PO₄ entstehen und die Ionen [H₂PO₄]⁻, [HPO₄]²⁻ und [PO₄]³⁻ mit einbeziehen. Die bereits besprochenen Carbonat-Paare und die Autoprotolyse von Wasser sind ebenfalls bereits eingebaut.

Folgende Paare werden dem Linearsystem hinzugefügt: HNO_3 und $[NO_3]^-$, HNO_2 und $[NO_2]^-$ sowie $[NH_4]^+$ und NH_3 . Nach dem gleichen Prinzip wie für die Phosphorsäure werden die entsprechenden Paare für die Schwefel- und Citronensäure ebenfalls eingebunden, da sowohl das Sulfat-Ion $[SO_4]^{2-}$ als auch das Citrat-Ion $[C_6H_5O_7]^{3-}$ in der Urinlösung enthalten sind. Die Säurekonstanten der Paare stammen von Sander [37] und gelten für eine Temperatur von 298 K und eine Ionenstärke von 0 mol L⁻¹.

Mithilfe des Linearsystems werden insgesamt 23 Gleichungen gelöst. Berechnet werden die molaren Konzentrationen der 23 beteiligten Substanzen. Mithilfe der errechneten [H]⁺-Konzentration kann anschließend der pH-Wert mit Formel (3–9) berechnet werden. Die ersten 21 Gleichungen sind die Gleichgewichtsreaktionen der beteiligten Substanzen. Die 22. Gleichung beruht auf der Massenerhaltung in der Urinlösung. Die Gesamtmasse der beteiligten Substanzen muss nach der Berechnung der neuen Konzentrationen genauso viel betragen wie am Anfang. Die 23. Gleichung berücksichtigt die Ladungserhaltung in der Urinlösung. In diese Gleichung, in diesem Fall Formel (5–16), fließen die einzelnen Ionen zusammen mit ihrer Ladung ein. Die Exponenten der Ionen werden als Multiplikationsfaktor vor die jeweiligen Konzentrationen eingefügt.

$$[H]^{+} + [NH_{4}]^{+} - [OH]^{-} - [NO_{3}]^{-} - [NO_{2}]^{-} - 2 \cdot [CO_{3}]^{-} - [HCO_{3}]^{-} - [H_{2}PO_{4}]^{-} - 2 \cdot [HPO_{4}]^{2-} - 3 \cdot [PO_{4}]^{3-} - [HSO_{4}]^{-} - 2 \cdot [SO_{4}]^{-} - [C_{6}H_{7}O_{7}]^{-} - 2 \cdot [C_{6}H_{6}O_{7}]^{2-} - 3 \cdot [C_{6}H_{5}O_{7}]^{3-} = [K]^{+} + [Na]^{+} + 2 \cdot [Mg]^{2+} + 2 \cdot [Ca]^{2+} - [Cl]^{-}$$
(5-16)

Formel (5–17) zeigt einen Teil des Linearsystems. In den drei ersten Zeilen werden die Carbonat-, Hydrogen-Carbonat- und Kohlesäure-Konzentrationen berechnet. Die vierte Zeile besteht aus der Autoprotolyse von Wasser. Zeile 5 ist die Massenerhaltungsgleichung, während Zeile 6 die Ladungserhaltungsgleichung beinhaltet.

$$\begin{pmatrix} K_{H_2CO_3} & -c_{H^+} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{HCO_3^-} & -c_{H^+} & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{H^+} & 0 \\ M_{CO_2} & M_{HCO_3^-} & M_{CO_3^{-2}} & M_{H_2O} & M_{OH^-} & M_{H^+} \\ 0 & -1 & -2 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{H_2CO_3} \\ C_{HO_3^-} \\ C_{CO_3^-} \\ C_{H_2O} \\ C_{OH^-} \\ C_{H^+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c_{C,init} \\ K_{H_2O} \\ m_{tot} \\ -\Sigma c_{Ion} \end{pmatrix}$$
(5-17)

cc,init steht für die Summe aus Carbonat-, Hydrogen-Carbonat- und Kohlesäure-Konzentration, bevor die neuen Konzentrationen berechnet werden. m_{tot} ist die Gesamtmasse aller beteiligten Substanzen und Σ clon ist die Summe der Konzentrationen aller Ionen, welche keinen Einfluss auf den pH-Wert haben und deswegen im Linearsystem nicht berücksichtigt werden. In diesem Fall gilt dies für [K]⁺, [Na]⁺, [Ca]²⁺, [Mg]²⁺ und [Cl]⁻.

Das Linearsystem wird vom neuen Manipulator *pHManipulator* aufgerufen, welcher mit der *FlowPhase* im *BioFilter* verbunden ist. Anhand der neu berechneten Konzentrationen werden die daraus resultierenden Masseströme der einzelnen Substanzen berechnet.

5.7 Calcit-Auflösung

Calciumcarbonat (CaCO₃), auch Calcit oder Muschelkalk genannt, ist bei Standardatmosphärenbedingungen ein Feststoff. Zur Bestimmung der Löslichkeit in Wasser kann das Henry-Gesetz aus Abschnitt 5.5.1 folglich nicht verwendet werden. Im nächsten Abschnitt wird deshalb die Löslichkeit mithilfe einer experimentell bestimmten Gleichung berechnet. Abschnitt 5.7.2 untersucht unterdessen den Einfluss des pH-Wertes auf die Zersetzung von Calcit.

5.7.1 Calcit-Auflösung in Wasser

Calcit kann sich in einer wässrigen Lösung nach Formel (5–18) zu einem kleinen Teil auflösen. Wie im Versuchsaufbau beträgt die anfängliche Calcit-Masse 0,5 kg. Dies entspricht bei einer molaren Masse von 0,1 kg mol⁻¹ einer Stoffmenge von 5 mol, was bei einem Tankvolumen von 30 L wiederrum einer molaren Konzentration von ungefähr 0,167 mol L⁻¹ entspricht.

$$CaCO_{3|(s)} \stackrel{K_C}{\Rightarrow} [Ca]^{2+} + [CO_3]^{2-}$$
 (5–18)

Kc steht hierbei für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$K_{C} = \frac{[[Ca]^{2+}] \cdot [[CO_{3}]^{2-}]}{[CaCO_{3}]}$$
(5-19)

Plummer und Busenberg [40] haben anhand von Löslichkeitsmessungen eine empirische Formel zur Berechnung der Löslichkeit von Calcit in Wasser aufgestellt.

Die Gleichgewichtskonstante Kc berechnet sich abhängig von der Temperatur in Kelvin wie folgt:

$$\log K_c = -171,9065 - 0,077993 \cdot T + 2839,319 \cdot T^{-1} + 71,595 \cdot \log T$$
 (5-20)

Da 1 mol CaCO₃ sich in jeweils 1 mol $[Ca]^{2+}$ und 1 mol $[CO_3]^{2-}$ aufspaltet, lassen sich die gelöste Carbonat- und Calcium-Konzentration mit Formel (5–21) berechnen:

$$c_{aq}([CO_3]^{2-}) = c_{aq}([Ca]^{2+}) = \sqrt{K_C \cdot [CaCO_3]}$$
(5-21)

Aus der molaren Konzentration lassen sich dann Stoffmenge und Masse ableiten. Die gelöste Carbonat-Masse wird danach zu der bereits im Leitungswasser enthaltenen Masse addiert.

In dieser Arbeit wird angenommen, dass sich die im Wasser gelösten Calcium- und Carbonat-Massen nicht weiter verändern, da die Änderung des Wasservolumens vernachlässigt wird. Aus diesem Grund berechnet die Simulation die Löslichkeit mithilfe der Funktion *Calcite_Solubility* nur einmal am Anfang. Die Calcit-Masse kann jedoch durch Säure weiter aufgelöst werden. Dies wird im folgenden Abschnitt behandelt.

5.7.2 Calcit-Auflösung durch Säure

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, wird Calcit durch Säure angegriffen, wobei nach Formel (3-1) und (3-2) am Ende der Reaktion Wasser und CO₂ entstehen. Diese Reaktion muss von der Simulation berücksichtigt werden, da durch die Enzymreaktionen, wie z.B. Formel (3-5), [H]⁺-Ionen entstehen.

Zu diesem Zweck wird der Simulation der Manipulator *AcidOnCalcite* hinzugefügt, der die Calcit-Masse berechnet, welche durch [H]⁺ aufgelöst wird. Die Berechnung basiert auf den Ergebnissen von Sebastian Teir et al. [41], die die Löslichkeit von Calciumund Magnesiumcarbonat in salpetersäurehaltigen Lösungen untersucht haben. Abb. 5–6 zeigt die gemessene gelöste Calcium-Konzentration in Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert. Anhand der Calcium-Konzentration lässt sich die entsprechende Carbonat-Konzentration berechnen, welche Einfluss auf die pH-Berechnung in Abschnitt 5.6 hat.



Abb. 5-6: gelöste Calcium-Konzentration in Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert [41]

Das Diagramm aus Abb. 5–6 muss nun zuerst in MATLAB als Funktion übertragen werden. Hierzu wird der *WebPlotDigitizer* [42] verwendet, welcher anhand der Abbildung eine Polynomialfunktion erstellt. In diesem Fall wurde das Diagramm mithilfe eines Polynoms 10. Grades approximiert, welches die Calcium-Konzentration anhand des pH-Wertes berechnet. Die Koeffizienten der Polynomialfunktion werden in MATLAB als *array* gespeichert. Die ermittelte Polynomialfunktion (7–1) befindet sich im Anhang.

Nachdem der Manipulator aus der theoretischen Calcium-Konzentration die entsprechende Carbonat-Konzentration bestimmt hat, wird die Carbonat-Konzentration in Masse umgewandelt. Danach vergleicht der Manipulator diesen theoretischen Wert mit der momentanen Carbonat-Masse in der *TankSolution* Phase. Falls die Masse in der Phase gleich oder größer als der berechnete Wert ist, passiert nichts. Andernfalls berechnet der Manipulator die nötigen Masseströme, um die Massen der Substanzen Calcium, Carbonat und Calciumcarbonat an die theoretischen Massenwerte anzupassen.

5.8 Simulationsergebnisse

Die berechnete Laufzeit der angepassten C.R.O.P.-Simulation betrug 74. Tage. Dies entspricht der Laufzeit der Messungen am Versuchsaufbau. Die Berechnung in



MATLAB dauerte ungefähr 40 Stunden. Die folgenden Diagramme, bis auf das Diagramm für die Temperatur, zeigen den Zustand des C.R.O.P.-Modells nach Ablauf der 74. Tage, respektive 1776 Stunden. Die X-Achse der Diagramme zeigt die abgelaufene Zeit in Stunden.

5.8.1 Enzymreaktionen

Abb. 5–7 und Abb. 5–9 zeigen die Massen von Harnstoff, Ammoniak und Ammonium in den Phasen FlowPhase und TankSolution. Abb. 5-8 und Abb. 5-10 zeigen für die gleichen Phasen die Massen von Nitrit und Nitrat. Anhand dieser Diagramme erkennt man leider, dass die Simulation nicht wie gewünscht funktioniert. Der Harnstoff scheint sich nicht aufgelöst zu haben. In der TankSolution-Phase erkennt man mithilfe der markierten Datenpunkte, dass die Harnstoff-Masse konstant bei etwa 0,438 kg blieb. In der FlowPhase scheint die Masse sogar leicht gestiegen zu sein. Dies könnte daran liegen, dass ein Teil der anfänglichen Masse des Enzym-Substrat-Komplexes der Enzymreaktion A während der Zwischenreaktion a in Enzym und Substrat aufgespalten wurde. Die Reaktion wäre damit rückwärts gelaufen. Da bei Enzymreaktion A kein Harnstoff verbraucht wurde, konnten die anderen Enzymreaktionen nicht richtig ablaufen. In Abb. 5–7 und Abb. 5–9 sieht man, dass die Ammonium-Masse den gleichen Wert wie bei Beginn der Simulation beibehält. Ein Teil des Ammoniums wurde gleich nach Simulationsbeginn allerdings zu Ammoniak umgewandelt. Dies wird später noch einmal aufgegriffen. Die Ammoniak-Masse in beiden Phasen läuft gegen null. Aus diesem Grund konnten weder Nitrit noch Nitrat gebildet werden, wie man in Abb. 5-8 und Abb. 5-10 sehen kann. Die Nitrit-Masse scheint in den beiden Diagrammen zwar anzusteigen, allerdings kann man an der Skala ablesen, dass dies in verschwindend geringen Dimensionen stattfindet. Würde man die maximal erreichte Nitrit-Masse in seine Stoffmenge umrechnen und dann mit der Avogadro-Konstante multiplizieren, würde eine Teilchenanzahl kleiner als eins herauskommen. Der minimale Anstieg lässt sich, wie beim Anstieg von Harnstoff in Abb. 5–7, mit der bereits vorhandenen anfänglichen Massen der Enzym-Komplexe der Reaktionen B₁ und B₂ erklären. Anhand der Datenpunkte der Abb. 5–8 und Abb. 5–10 erkennt man, dass auch Reaktion C abgelaufen ist, da die Nitrat-Masse um jeweils drei Zehnerpotenzen gestiegen ist.



Abb. 5–7: Massen von Harnstoff, Ammoniak und Ammonium in *FlowPhase* in kg



Abb. 5–9: Massen von Harnstoff, Ammoniak und Ammonium in *TankSolution* in kg



Abb. 5–8: Massen von Nitrit und Nitrat in der *FlowPhase* in kg



Abb. 5–10:

Massen von Nitrit und Nitrat in der *TankSolution* in kg

5.8.2 pH-Wert und Calcit-Auflösung

Da die Enzymreaktionen nicht abgelaufen sind, veränderte sich auch der pH-Wert nicht. Dieser blieb während der gesamten Laufzeit bei ungefähr 8,14, wie man an dem ausgewählten Datenpunkt in Abb. 5–11 erkennen kann. Der berechnete pH-Wert scheint allerdings leicht um etwa 0,1 zu schwanken. Dies könnte an der Berechnung mithilfe des Linearsystems liegen.

Bei einem pH-Wert von 8,14 wurde der Calcit in der *TankSolution* fast nicht aufgelöst, wie man in Abb. 5–12 erkennen kann. Dadurch wurde auch nur sehr wenig Carbonat produziert. Die Calcit-Masse in der *TankSolution*-Phase beträgt anstelle von 0,50 kg nur ungefähr 0,48 kg, da der Calcit als Inhaltstoff der Phase definiert wurde und damit auch zum Teil in die *FlowPhase* transportiert wird. Dort interagiert er aber mit keiner anderen Substanz und fließt wieder in die *TankSolution*-Phase zurück.



Abb. 5–11: pH-Wert der FlowPhase



Abb. 5–12: Massen von Calcit, Carbonat und Calcium in TankSolution in kg

5.8.3 Gasaustausch und Ausgasung

Abb. 5–14 und Abb. 5–15 zeigen jeweils die Ammoniak- und Kohlenstoffdioxid-Massen in der *FlowPhase* und der *Atmosphere*-Phase. Abb. 5–16 und Abb. 5–17 zeigen die entsprechenden Massen für die *TankSolution*- und die *TankAir*-Phase.

Wie bereits angesprochen, wurde ein Teil des anfänglichen Ammoniums durch die Gleichgewichtsreaktion des pH-Modells in Ammoniak umgewandelt. Dies zeigt der Sprung der Ammoniak-Massen von null auf etwa 4,0·10⁻⁵ kg in Abb. 5–14 und von null auf etwa 1,13.10⁻³ kg in Abb. 5–16 Die Massen in den Flüssigphasen sinken anschließend langsam. Dies liegt am Gasaustausch zwischen den Gasphasen mit der Environment-Phase und der Ammoniak-Löslichkeit in den Flüssigphasen. Wenn die Löslichkeit von Ammoniak überschritten wird, fließt die überschüssige Masse in die entsprechende Gasphase. Von dort aus fließt das Ammoniak guasi sofort in die Environment-Phase. Der equalizer solver, der den Gasaustausch zwischen den Gasund der Environment-Phase berechnet, versucht den Ammoniak-Partialdruck der Gasphasen an den Partialdruck der Environment-Phase anzupassen. Da der Ammoniak-Partialdruck in der Environment-Phase bei null liegt, ist die resultierende Ammoniak-Masse in den Gasphasen sehr gering. Dem System wird somit kontinuierlich Ammoniak entzogen, weshalb die Masse in den Flüssigphasen sinkt. Die Masse in der FlowPhase schwankt etwas mehr als in der TankSolution, da das pH-Modell, welches ebenfalls die Ammoniak-Masse beeinflusst, an die TankSolution angeschlossen ist.

Die Kohlenstoffdioxid-Massen von null in den Flüssigphasen wurden ebenfalls durch die Enzymreaktionen bedingt. Da kein Harnstoff verbraucht wurde, konnte auch kein CO₂ als Nebenprodukt der Reaktion A entstehen. Die Gasphasen nahmen durch den



*equalizer solve*r allerdings den CO₂-Partialdruck p_{p,CO2} der *Environment*-Phase an, welcher 450 Pa beträgt. Die CO₂-Masse der *TankAir*-Phase beträgt z.B. ungefähr 7,89·10⁻⁶ kg. Dies entspricht einer Stoffmenge von etwa 1,79 mol. Überprüfen lässt sich dieser Wert mithilfe der idealen Gasgleichung. Mit der idealen Gaskonstante R = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹, dem Volumen der *TankAir*-Phase V_{TankAir} von 1 L und einer Referenztemperatur T_{ref} von 25°C schreibt sich die Gleichung wie folgt:

$$n = \frac{p_{p,CO2} \cdot V_{TankAir}}{R \cdot T_{ref}}$$
(5-22)

Dadurch erhält man eine Stoffmenge von 1,82·10⁻⁴ mol, was ungefähr einer Masse von 7,99·10⁻⁶ kg entspricht, was dem Wert aus Abb. 5–17 sehr nahe kommt.

5.8.4 Temperatur

Abb. 5–13 zeigt den Temperaturverlauf aller Phasen während eines simulierten Tages. Die Linie in blau entspricht der Temperatur der Environment-Phase, welche alle 900 Sekunden abgepasst wurde. Bis auf die FlowPhase sind die Temperaturen aller Phasen der Temperatur der *Environment*-Phase identisch. Die mit Temperaturschwankung der FlowPhase lässt sich damit erklären, dass diese Phase in einem konstanten Austausch mit den Phasen BioPhase, Atmosphere und TankSolution steht. Die Flussraten zwischen den Phasen wechseln ständig ihr Vorzeichen. was zu Schwankungen in der Temperatur führt. Die Temperaturschwankungen betragen allerdings nur etwa 1 bis 2°C.



Abb. 5–13: Temperatur der einzelnen Phasen in K



Abb. 5–14: Ammoniak-Masse in *FlowPhase* und *Atmosphere* in kg



Abb. 5–15: Kohlenstoffdioxid-Masse in FlowPhase und Atmosphere in kg



TankSolution und TankAir in kg





6 Diskussion

In diesem Kapitel sollten eigentlich die Messergebnisse aus Kapitel 4.3 mit den Simulationsergebnissen aus 5.8 verglichen werden. Da die Simulation aber nicht wie erwartet funktioniert, werden die Ergebnisse der beiden Kapitel stattdessen mit den Daten des DLR und den Simulationsergebnissen aus Suns Masterarbeit verglichen.

6.1 Vergleich der Messergebnisse

In Kapitel 4.3 wurden die präsentierten Messergebnisse bereits zum Teil mit den Messungen aus [11] verglichen. Hier wurde hervorgehoben, dass bei diesen Versuchen, wie beim Versuchsaufbau, eine Anlaufphase der Filtersysteme stattfand. Die Datenpunkte aus Abb. 3–14 und Abb. 3–15 stammen ebenfalls aus der Anlaufphase dieser Versuche. Da in den Versuchen des DLR allerdings keine Werte für Kalium gemessen wurden, können die Ergebnisse dieser Arbeit in dem Fall leider nicht verglichen werden. Entsprechend können die Werte für Nitrit nicht verglichen werden, da diese Messungen in dieser Masterarbeit nicht vorgenommen wurden.

Vergleicht man den gemessenen pH-Wert aus Abb. 4–17 mit dem rechten oberen Diagramm aus Abb. 3–14, fällt einem die Ähnlichkeit der beiden Diagramme auf. In beiden Fällen betrug der pH-Wert etwa 8 bis 9. Auch bei den Nitrat-Konzentrationen beider Versuchsreihen lassen sich Gemeinsamkeiten feststellen. Im rechten unteren Diagramm aus Abb. 3–14 beträgt die Konzentration konstant etwa 0,0025 mol L⁻¹, was umgerechnet etwa 155 mg L⁻¹ beträgt. Die gemessenen Nitrat-Konzentrationen aus Abb. 4–15 lagen, abgesehen von den Anstiegen durch die abgelaufenen Kalibrierungslösungen, ungefähr in einem Bereich zwischen 100 und 300 mg L⁻¹. Dieser Messbereich würde also auch den Wert aus den Versuchen des DLR beeinhalten.

Im Fall von Ammonium gibt es allerdings einen Unterschied zwischen den Daten des DLR und den Messungen dieser Arbeit. Wie man in Abb. 4–14 erkennen kann, lagen die Ammonium-Konzentrationen ungefähr in einem Bereich von 20 bis 60 mg L⁻¹. Im linken oberen Diagramm aus Abb. 3–14 variieren die Konzentrationen allerdings viel stärker. Am 35. Tag erreichte die [NH₄]⁺-Konzentration ein Maximum bei etwa 0,1 mol L⁻¹. Danach sank sie bis zum 80. Tag wieder auf einen Wert von ungefähr 0,5 mol L⁻¹. Dies entspricht ungefähr einem Bereich von umgerechnet 900 mg L⁻¹ bis 1800 mg L⁻¹, was deutlich über den gemessenen Werten dieser Arbeit liegt.

6.2 Vergleich der Simulationsergebnisse

Vergleicht man die simulierten Verläufe der Harnstoff-Konzentrationen aus Abb. 3–15 mit Abb. 5–7 und Abb. 5–9, erkennt man, dass in der Arbeit von Sun der Harnstoff aufgelöst wurde, während dies in dieser Arbeit nicht der Fall war. Am 74. Tag beträgt die Konzentration in Abb. 3–15 beinahe null. Die Harnstoff-Konzentration der angepassten Simulation blieb hingegen konstant auf dem Anfangswert. Der Grund hierfür ist nicht bekannt, da die Enzymreaktion A, welche Harnstoff verbraucht, in dieser Arbeit nicht verändert wurde. Außerdem dürften weder die berechnete

Temperatur, noch der pH-Wert, die Ursache für dieses Verhalten sein. Der pH-Wert z.B. liegt in der Simulation bei ungefähr 8. Bei diesem pH-Wert sollte Enzymreaktion A nach Abb. 3–13 ungehindert ablaufen können. Möglich wäre es allerdings, dass diese Fehlfunktion an den optimierten Reaktionsraten liegt, die aus der Arbeit von Sun übernommen wurden. Wie bereits in Kapitel 3.3.2.2 beschrieben, konnte die Simulation von Sun die Daten der Versuche des DLR mit der 100%-Urinlösung nicht gut reproduzieren. Dazu kommt, dass die Simulation ohne die Versuchsdaten für Harnstoff erstellt werden musste, da diese nicht vorlagen. Die geschätzten Reaktionsraten und Konzentrationen der Enzyme und Inhibitoren für die 100%-Urinlösung könnten also der Grund für die konstante Harnstoff-Konzentration der Simulationsergebnisse sein.

Da die Konzentrationen von Ammonium, Nitrit und Nitrat von der aufgelösten Harnstoff-Masse beeinflusst werden, können die simulierten Verläufe dieser Substanzen leider nicht mit den Ergebnissen von Sun verglichen werden. Beim pH-Wert lässt sich allerdings feststellen, dass bei Simulationsbeginn der berechnete Wert von etwa 8,14 infolge der Zusammensetzung der simulierten Urinlösung ungefähr dem gemessenen pH-Wert bei den Versuchen des DLR und dieser Arbeit entspricht.

6.3 Schlussfolgerung

Insgesamt konnte das Hauptziel dieser Arbeit, die Verifikation der C.R.O.P.-Simulation mit Messungen am nachgebauten C.R.O.P.-System, leider nicht erfüllt werden. Erstens befindet sich der Versuchsaufbau vermutlich noch in der Anlaufphase, wodurch keine aussagekräftigen Messungen möglich waren. Zweitens funktioniert die Simulation leider noch nicht wie vorgesehen, was eine Verifikation nicht ermöglicht.

Seitens des Versuchsaufbaus lassen sich allerdings folgende Punkte feststellen: die gemessene Nitrat-Konzentration in der Urinlösung beträgt trotz Probleme mit der Sensorik ungefähr den gleichen Wert wie bei den Versuchen des DLR aus [11]. Auch der pH-Wert verhält sich so wie in den vorherigen Studien. Aus diesem Grund würde es Sinn machen, den Versuchsaufbau weiterhin zu beobachten, da die Enzymreaktionen im Filter noch einsetzen können.

Die Rolle von Kalium bei den Enzymreaktionen im Filter konnte leider nicht präzise festgestellt werden. Die Konzentration von Kalium in der Urinlösung sollte deshalb weiterhin regelmäßig gemessen werden. Sobald die Nitrifikation im Filter einsetzt, könnte sich auch die Kalium-Konzentration verändern.

Verglichen mit den Versuchen des DLR fiel die Ammonium-Konzentration in der Urinlösung des Versuchsaufbaus viel geringer aus. Es lässt sich leider nicht feststellen, ob im Versuchsaufbau eine größere Menge Ammoniak ausgegast ist als bei den Versuchen des DLR. Eine mögliche Fehlerquelle ist der Ammonium-Sensor. Wie bei den anderen Sensoren mussten die Kalibrierlösungen ausgetauscht werden. Außerdem wird der Sensor von Kalium-Ionen beeinflusst. Es wäre möglich, dass dies die Messungen verfälscht haben könnte.



Da der pH-Wert der Urinlösung zu jedem Zeitpunkt über 8 betrug, wurde der Calcit im Tank nicht aufgelöst. Er muss folglich für weitere Experimente am Versuchsaufbau nicht ausgewechselt werden. Auch die Urinlösung kann weiterhin verwendet werden.

Die Simulation müsste noch einmal überarbeitet werden, um die Ursache für die ausbleibenden Enzymreaktionen zu beheben. Eine mögliche Fehlerquelle könnten, wie bereits angesprochen, die von Sun übernommenen Reaktionsraten und Konzentrationen der Enzyme und Inhibitoren sein. Anschließend muss beobachtet werden, wie sich die restlichen Komponenten der Simulation verhalten. Anhand der Simulationsergebnisse dieser Arbeit lassen sich allerdings bereits einige Schlüsse ziehen. Der Manipulator *AcidOnCalcite* scheint schient bislang wie vorgesehen zu funktionieren. Es wurde aufgrund der hohen pH-Wertes kein Calcit aufgelöst. Es bleibt allerdings zu beobachten, wie sich der Manipulator bei niedrigen pH-Werten verhält. Ebenso sollte überprüft werden, ob der Manipulator *pHManipulator* den korrekten pH-Wert berechnen kann, sobald die Enzymreaktionen wie geplant ablaufen.

Auch das Ausgasungsmodell und der Gasaustausch zwischen den Phasen *TankAir*, *Atmosphere* und *Environment* scheinen soweit zu funktionieren. In den Phasen *TankAir* und *Atmosphere* hat z.B. das Gas CO₂ den Partialdruck der Umgebungsphase wie vorgesehen angenommen. Die sinkenden Ammoniak-Massen in den Phasen *TankSolution* und *FlowPhase* deuten darauf hin, dass der P2P *P2P_Outgassing* NH₃ aus den Phasen in die Gasphasen übertragen kann. Die Konzentrationen der Gase im C.R.O.P.-System werden allerdings ebenfalls von den Enzymreaktionen beeinflusst, weshalb das Ausgasungsmodell später noch einmal überprüft werden sollte.

Die Anpassung der Temperatur der Phasen scheint auch wie geplant zu funktionieren. Bis auf die *FlowPhase* nehmen alle Phasen die identische Temperatur der *Environment*-Phase an. Die Schwankungen der Temperatur der *FlowPhase* sind allerdings vernachlässigbar, da sie nur 1 bis 2°C betragen.

7 Zusammenfassung

Dieses Kapitel fasst noch einmal die wesentlichen Ergebnisse aus den Messungen am Versuchsaufbau und der Anpassung der C.R.O.P.-Simulation zusammen. Abschnitt 7.3 gibt noch einen kurzen Ausblick über mögliche Folgeprojekte.

7.1 Versuchsaufbau

In dieser Arbeit wurde zur Verifikation der C.R.O.P.-Simulation des LRT ein neues C.R.O.P.-Filtersystem gebaut. Befüllt wurde der biologische Rieselfilter mit einer 100%-Urinlösung. Das Filtermedium bestand einerseits aus frischem Lavagestein und andererseits aus bereits mit Bakterien besiedeltem Lavagestein, welches aus den Versuchen des DLR stammt. Die Versuchslaufzeit betrug 74 Tage. Während dieser Zeit wurden jeden Tag die Konzentrationen von Ammonium, Nitrat und Kalium ein- bis zweimal mit Sensoren gemessen. Daneben wurden auch die Temperatur und der pH-Wert der Urinlösung gemessen.

Der pH-Wert der Urinlösung blieb während der Versuchszeit relativ konstant bei 9 bis 9,5. Aufgrund dieses hohen pH-Wertes wurde der Calcit, welcher zur Stabilisierung des pH-Wertes diente, nicht aufgelöst. Die Temperatur der Urinlösung im Tank betrug und 32°C. Der Temperatursensor, zwischen 25°C welche sich in der Pflanzenwachstumskammer LRT im Versuchsraum des befand und die Raumtemperatur maß, zeichnete eine Temperatur auf, die im Schnitt 3°C niedriger als die Temperatur der Urinlösung betrug. Dies lag daran, dass die Pflanzenkammer gekühlt wurde und der Sensor davon beeinflusst wurde. Der Geruch nach Ammoniak über der Urinlösung deutete an, dass dieses Gas aus der Lösung ausgaste. Auf dem Lavagestein hatte sich der dünne Biofilm des besiedelten Gesteins erhalten. Am dichtesten ist dieser Biofilm in den Poren des Gesteins. Einen großen Unterschied zwischen dem Biofilm bei Versuchsbeginn und -ende lässt sich anhand der Photographien des Lavagesteins allerdings nicht feststellen. Vergleicht man außerdem den Pegel der Urinlösung bei Versuchsbeginn und -ende, fällt auf, dass der Pegelstand gesunken ist. Dies liegt vermutlich daran, dass ein Teil des Wassers in der Lösung verdunstet ist.

Kurz nach Beginn der Messungen entwickelte sich eine große Menge Schaum im Tank. Dies lag vermutlich an der starken Ausgasung von Ammoniak. Aufgrund der Schaumbildung musste der Versuch einige Tage unterbrochen werden, indem die Pumpe ausgeschaltet wurde.

Die Messungen der Konzentrationen von Ammonium, Nitrat und Kalium waren mit einigen Problemen behaftet. Die gemessenen Werte des Nitrat-Sensors fielen leicht ab, auch nach einer längeren Eingewöhnungszeit in der Probe von etwa 5 Minuten. Somit wurde kein stabiler Messwert erreicht. Außerdem waren die Kalibrierungslösungen, welche zusammen mit den Sensoren geliefert wurden, bereits seit ein bis zwei Jahren abgelaufen. Dies beeinflusste die Messungen dahingehend, dass alle Kalibrierungslösungen am 47. Tag der Versuchszeit ausgewechselt wurden. Die hochkonzentrierte Kalibrierlösung des Nitrat-Sensors musste anschließend am 67. Tag erneut ausgewechselt werden, da die Messwerte über Nacht viel zu stark
angestiegen waren. Die Dosierung der hochkonzentrierten Kalium-Lösung wurde am 55. Tag verdoppelt, um festzustellen, ob dies die Messungen verbessern würde. Dies war allerdings nicht der Fall. Die Tatsache, dass die gelieferten Lösungen bereits abgelaufen waren, deutet außerdem an, dass die Sensoren ebenfalls lange gelagert wurden. Dies könnte die Membran an der Spitze der Sensoren beschädigt haben und somit auch Auswirkungen auf die Messungen gehabt haben.

Das ursprünglich in der Urinlösung enthaltene Ammonium wurde aufgrund seiner begrenzten Löslichkeit in der Lösung in Ammoniak umgewandelt, welches anschließend nach und nach ausgaste. Die Ammonium-Konzentration betrug deswegen während der gesamten Versuchslaufzeit etwa 20 bis 60 mg L⁻¹. Da der Ammonium-Sensor allerdings von Kalium-Ionen beeinflusst wird, kann es sein, dass die tatsächliche Ammonium-Konzentration sich von diesen Werten unterscheidet.

Anhand der Nitrat-Konzentrationen lässt sich nicht genau sagen, ob im Rieselfilter bereits Nitrifikation stattgefunden hat oder nicht. Die Messdaten sprechen eher gegen diese Reaktion, da sich die Werte bei Versuchende ungefähr auf dem gleichen Niveau von 100 bis 300 mg L⁻¹ wie zu Beginn der Messungen befanden. Die Messwerte stiegen zwar zwischenzeitlich stark an. Allerdings lag dies, wie bereits angedeutet, an den Kalibrierlösungen, die ausgewechselt werden mussten.

Auch im Fall von Kalium lässt sich nicht genau sagen, ob die Bakterien im Rieselfilter Kalium verbrauchen oder produzieren. Die gemessenen Werte wurden ebenfalls stark von den Kalibrierungslösungen beeinflusst. Daneben könnte die Beeinflussung von Ammonium-Ionen auf den Kalium-Sensor ebenfalls eine Rolle spielen. Die Messwerte betrugen bei Versuchende ungefähr 800 bis 1000 mg L⁻¹.

Der konstante pH-Wert kann durch zwei Theorien erklärt werden. Erstens wäre es möglich, dass sich der Rieselfilter noch in der Anlaufphase befindet. In dieser Phase würde die Bakterienpopulation noch wachsen. Dies wird durch die Versuchsdaten des DLR unterstützt. Hier betrug die Anlaufphase bei einer 100%-Urinlösung rund 100 Tage. Eine andere Theorie wäre, dass die Konzentration der Urinlösung für die Bakterien am Anfang zu hoch war und sie deswegen teilweise oder vollständig abgestorben sind. Beide Theorien würden auch die relativ niedrige Nitrat-Konzentration in der Lösung erklären.

7.2 Simulationsanpassung

Die bestehende C.R.O.P.-Simulation wurde an den neuen Versuchsaufbau angepasst, um die jeweiligen Ergebnisse miteinander vergleichen zu können. Ein Teil der alten Simulationsstruktur konnte übernommen werden. Hierzu gehören z.B. die Stores *Tank* und *BioFilter*, die die Phasen *TankSolution*, *FlowPhase*, *BioPhase* und *Atmosphere* enthalten.

Alle Eingabeparameter, die in der neuen *Launch_Sim* Datei eingegeben werden, wurden an die 100%-Urinlösung des Versuchsaufbaus angepasst. Die Reaktionsparameter der Enzymreaktionen stammen aus der Masterarbeit von Sun. Die anfänglichen Konzentrationen aller relevanten Substanzen in der Lösung wurden an die Zusammensetzung der Urinlösung des Aufbaus angeglichen. Zu diesem Zweck

wurde auch die Stoffdatenbank der V-HAB-Umgebung erweitert. Neu hinzugefügt wurden z.B. Calcit und alle vorhandenen Ionen in der Lösung.

Dem System wurde der neue Store *boundary* mit der Phase *Environment* hinzugefügt. Diese Phase repräsentiert die Umgebungsluft des C.R.O.P.-Systems. Die Temperatur der *Environment*-Phase wird alle 900 Sekunden auf Basis der Daten des Temperatursensors in der Pflanzenwachstumskammer angepasst. Mithilfe dieser Daten wurde vorab ein repräsentativer Temperaturverlauf eines Tages erstellt. Die Umgebungstemperatur in der Simulation beträgt damit jeden Tag zu einer bestimmten Uhrzeit eine bestimmte Temperatur. Die anderen Phasen des Systems passen sich an diese Temperatur an. Berechnet wird dieser Wärmeübergang mit einem *thermal infinite solver*, welcher bewirkt, dass der Wärmeübergang quasi sofort stattfindet.

Im Store *Tank* wurde ebenfalls eine neue Phase erstellt. Die Phase *TankAir* simuliert das Luftvolumen im Tank und ist somit das Analogon zur *Atmosphere*-Phase im *BioFilter* Store. Diese Phasen nehmen aus den flüssigen Phasen NH₃ und CO₂ auf, welche aufgrund deren begrenzten Löslichkeit aus der Lösung ausgasen. Der Gasaustausch wird durch den P2P *P2P_Outgassing* ausgeführt. Der P2P überprüft, welches Gas ausgasen soll und ruft die entsprechende MATLAB-Funktion zur Berechnung der Löslichkeit auf. Die Löslichkeit von CO₂ wird mit dem allgemeinen Henry-Gesetz berechnet, während die Löslichkeit von Ammoniak aufgrund seiner Interaktion mit Wasser zu Ammonium nicht auf diese Weise bestimmt werden kann. Stattdessen wird die empirische Gleichung von Hales und Drewes [38] verwendet. Das Ausgasungs-Modell ist auf andere Gase erweiterbar.

Im Manipulator *Enzyme_Reactions* wurden ebenfalls einige Änderungen vorgenommen. Reaktion D, welche die Gleichgewichtsreaktion zwischen Ammoniak und Ammonium in der Lösung darstellt, wird nicht länger vom Manipulator berücksichtigt. Die Gleichgewichtsreaktion wurde in die pH-Berechnung integriert, da Ammonium ein Proton abgeben kann und somit eine Säure ist. Die Reaktionsraten der Reaktion wurden in *Launch_Sim* auf null gesetzt. Bei Reaktion B entstehen außerdem neben Nitrit auch noch Protonen. Die entstandene [H]⁺-Masse wurde anhand der Ladungserhaltung, welche für die Enzymreaktionen gelten muss, berechnet.

Zur Berechnung des pH-Werts wurde der Simulation ein Linearsystem mit 23 Zeilen hinzugefügt, welche die Konzentrationen aller Substanzen, die einen Einfluss auf den pH-Wert haben, berechnen kann. Das Linearsystem stammt von Pütz et al. [5]. 21 Zeilen beinhalten die Gleichgewichtsreaktionen der verschiedenen Säure-Base-Paare in der Lösung. Die Gleichgewichtskonstanten, welche im Linearsystem noch nicht berücksichtigt waren, stammen von Sander [37]. Die 22. Gleichung besteht aus der Massenerhaltung aller Substanzen, die für die Gleichgewichtsreaktionen gelten muss. Die 23. Gleichung berücksichtigt die Ladungserhaltung aller involvierten Ionen. Anhand der berechneten [H]⁺-Konzentration kann anschließend der pH-Wert berechnet werden. Das Linearsystem wird vom Manipulator *pHManipulator* aufgerufen, welcher sich in der *FlowPhase* befindet.

Mithilfe des Manipulators *AcidOnCalcite* kann nun auch der Calcit im Tank simuliert werden. Der Calcit wurde als CaCO₃ in der *TankSolution*-Phase implementiert. Am Anfang der Simulation wird ein Teil des Calcits im Wasser aufgelöst. Die Löslichkeit

wird abhängig von der Temperatur mit der empirischen Gleichung von Plummer und Busenberg [40] berechnet. Sinkt der pH-Wert der Lösung, wird der Calcit ebenfalls aufgelöst. Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und Zersetzung des Calcits wurde mithilfe eines Diagramms in der Arbeit von Teir et al. [41] bestimmt. Das Diagramm wurde mithilfe einer Polynomialfunktion des 10. Grades approximiert, welche anschließend in MATLAB aufgenommen wurde. Die Gleichung kann abhängig vom pH-Wert die sich einstellende Calcium-Konzentration in der Lösung bestimmen. Der Manipulator *AcidOnCalcite* leitet daraus dann die Carbonat-Konzentration ab und wieviel Calcit dadurch aufgelöst wird.

Die simulierte Laufzeit betrug, wie beim Versuchsaufbau, 74. Tage. Während dieser Zeit wurde jedoch kein Harnstoff durch die Enzymreaktion A verbraucht. Dadurch konnten auch die anderen Reaktionen nicht ablaufen, wodurch fast kein Ammoniak, Nitrit und Nitrat gebildet wurden. Der leichte Anstieg der Substanzen lässt sich anhand der zu Beginn der Simulation vorhandenen Enzym- und Inhibitor-Komplexe erklären, welche in ihre entsprechenden Substrate umgewandelt wurden.

Die Ammonium-Konzentration blieb während der Simulation konstant. Zu Beginn wurde jedoch ein Teil durch die Gleichgewichtsreaktion im pH-Modell in Ammoniak umgewandelt. Dies erkennt man auch in Abb. 5-14 und Abb. 5-16. Die Ammoniak-Massen in den Flüssigphasen TankSolution und FlowPhase sanken anschließend nach und nach, da das Ammoniak in die entsprechenden Gasphasen TankAir und Atmosphere aufgrund seiner begrenzten Löslichkeit ausgaste. Die Gasphasen nahmen aufgrund der equalizer solver den Druck der Environment-Phase an. Dadurch wurde betrug die Ammoniak-Konzentration in diesen Phasen fast null, da kein Ammoniak in der Umgebungsluft zu Beginn enthalten war. CO₂ passte sich dem Partialdruck der Umgebung an. Die Phasen nahmen außerdem aufgrund des thermal infinite solver die Temperatur der Environment-Phase an. Die Temperatur der FlowPhase schwankte allerdings immer um etwa 1 bis 2°C um die Umgebungstemperatur.

Der pH-Wert blieb konstant bei etwa 8,14, da keine neuen Substanzen entstanden, die den Wert hätten beeinflussen können. Aufgrund dieses hohen Wertes wurde auch kein Calcit aufgelöst.

Aufgrund der Fehlfunktion bei den Enzymreaktionen konnte die Simulation leider nicht vollständig verifiziert werden. Eine mögliche Fehlerquelle liegt bei den übernommen Eingabeparameter aus Suns Arbeit. Die vorherige Simulation konnte die Daten des DLR betreffend der 100%-Urinlösung nicht zufriedenstellend reproduzieren. Die Schätzungen der Eingabeparameter könnten also fehlerbehaftet sein.

7.3 Ausblick

In Zukunft soll das C.R.O.P.-System mit der Pflanzenwachstumskammer des Lehrstuhls kombiniert werden können. Der Rieselfilter könnte dann eine Nährlösung für die Pflanzen herstellen. Die Pumpe des Versuchsaufbaus soll deshalb weiterhin laufen, damit die Bakterien im Filter weiter wachsen können und irgendwann mit der Nitrifikation beginnen. Hin und wieder sollte deshalb die Konzentration von



Ammonium, Nitrat und auch Kalium gemessen werden, um festzustellen, wann eine Veränderung eintritt. Falls an einem Punkt erhöhte Werte gemessen werden, wäre es sinnvoll über neue Kalibrierlösungen nachzudenken. Wie man in Abb. 3–9 erkennen kann, stiegen z.B. die Werte für Nitrat während der Versuche des DLR auf ungefähr 6 g L⁻¹. Um genauere Messungen zu ermöglichen, sollten die Kalibrierlösungen deshalb höher dosiert werden.

Die tatsächliche Zusammensetzung der Urinlösung sollte mit genaueren Sensoren noch einmal bestimmt werden. Ob dies an der Chemie-Fakultät der TUM möglich ist, bleibt abzuwarten. Falls die gemessenen Werte stark von den Messungen dieser Masterarbeit abweichen, müsste erwägt werden, ob die fehlerhaften Messungen an den Sensoren selber lagen oder ob es eine andere Fehlerquelle gab.

Daneben wäre immer noch eine mikrobiologische Untersuchung des Lavagesteins von Interesse um festzustellen, welche Bakterien sich auf dem Gestein angesiedelt haben und wie es um ihre Gesundheit bestellt ist. Hierfür wäre eine Kooperation mit dem Lehrstuhl für Mikrobiologie der TUM denkbar.

Seitens der V-HAB-Simulation muss die Ursache für die fehlerhaften Enzymreaktionen gefunden werden, damit das C.R.O.P.-System wie vorgesehen simuliert werden kann. Außerdem wäre es sinnvoll, das Linearsystem zur Berechnung des pH-Wertes noch einmal zu überarbeiten, um die in Abb. 5–11 zu erkennenden Schwankungen zu eliminieren. Beim Ausgasungsmodell könnte recherchiert werden, ob es eine bessere Berechnung zur Löslichkeit von Ammoniak in Wasser gibt. Die Berechnung ist nur empirisch und setzt einen Druck von 1 bar voraus.

Bei den Versuchen am C.R.O.P.-System konnte außerdem festgestellt werden, dass der Pegel der Urinlösung infolge der teilweisen Verdunstung des Wassers gesunken ist. Dies könnte in Zukunft auch durch die Simulation berücksichtigt werden, da dies eine Volumenänderung der Flüssigphasen verursacht.

A Literaturverzeichnis

- [1] Peter Eckart, *Spaceflight Life Support and Biospherics*. Dordrecht, s.l.: Springer Netherlands, 1996.
- [2] Jens Hauslage, "C.R.O.P.: Combined regenerative organic-food production: Visionen von Lebenserhaltungssystemen und Biofiltern," Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V., Köln, 2012.
- [3] Europäische Kommission, Amt für Veröffentlichungen, *Die Nitrat-Richtlinie der EU*, 2010.
- [4] Claudia Weiß, "Nitrat, Nitrit, Nitrosamine: Teil 1: Nitrat und Nitrit," *Ernährungs Umschau*, no. 4, pp. 236–240, 2008.
- [5] D. Pütz, C. Olthoff, J. Schnaitmann and U. Walter, "Development Status of the Virtual Habitat (V-HAB) Simulation System," Technische Universität München, 49th International Conference on Environmental Systems, 2019.
- [6] Gerin Tertilt, "Development of a model of a microbiological trickle filter for bioregenerative life support systems," Diplomarbeit, Lehrstuhl für Raumfahrttechnik, Technische Universität München, Garching, 2013.
- [7] Marc Engelmann, "Weiterentwicklung des Modells für einen mikrobiologischen Rieselfilter in biologischen Lebenserhaltungssystemen," Bachelorarbeit, Lehrstuhl für Raumfahrttechnik, Technische Universität München, Garching, 2014.
- [8] Yilun Sun, "Dynamic simulation of enzyme kinetic processes in C.R.O.P. system," Masterarbeit, Lehrstuhl für Raumfahrttechnik, Technische Universität München, Garching, 2016.
- [9] T. Friedl, P. H. Raven, R. F. Evert, and S. E. Eichhorn, Eds., *Biologie der Pflanzen,* 4th ed. Berlin, New York: Walter de Gruyter, 2006.
- [10] J. Koolman, K-H. Röhm and J. Wirth, *Taschenatlas der Biochemie,* 3rd ed. Stuttgart: Thieme, 2003.
- [11] G. Bornemann, K. Waßer and J. Hauslage, "The influence of nitrogen concentration and precipitation on fertilizer production from urine using a trickling filter," *Life sciences in space research*, vol. 18, pp. 12–20, 2018.
- [12] M. T. Madigan, J. M. Martinko, D. A. Stahl and D. P. Clark, *Brock Mikrobiologie kompakt*, 13th ed. München, Harlow, Amsterdam: Pearson Deutschland, 2015.
- [13] F. Horn, M. Armbruster and A. Dospil, *Biochemie des Menschen: Das Lehrbuch für das Medizinstudium,* 4th ed. Stuttgart: Thieme, 2009.
- [14] Y. Artioli, "Enzymatic Processes," in *Encyclopedia of Ecology*, S. E. Jørgensen and B. D. Fath, Eds., Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 1377–1383.
- [15] Olaf Fritsche, *Mikrobiologie*. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2016.
- [16] Hans Bisswanger, *Practical enzymology,* 1st ed. Weinheim: Wiley-Blackwell, 2012.

- [17] T. Engel and P. J. Reid, *Physikalische Chemie*. München: Pearson Studium, 2009.
- [18] N. Rascio and N. La Rocca, "Biological Nitrogen Fixation," in *Encyclopedia of Ecology*, S. E. Jørgensen and B. D. Fath, Eds., Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 412–419.
- [19] J. S. Strock, "Ammonification," in *Encyclopedia of Ecology*, S. E. Jørgensen and B. D. Fath, Eds., Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 162–165.
- [20] K. Kappaun, A. R. Piovesan, C. R. Carlini and R. Ligabue-Braun, "Ureases: Historical aspects, catalytic, and non-catalytic properties - A review," *Journal of advanced research*, vol. 13, pp. 3–17, 2018.
- [21] H. Guhr and G. Rudolf, "Zum Abbauverhalten von Harnstoff im Wasser.: Teil 1: Der Einfluß der Harnstoffkonzentration, der Temperatur und des pH-Wertes auf die Harnstoffhydrolyse," Acta hydrochimica et hydrobiologica, vol. 7, no. 2, pp. 245–253, 1979.
- [22] H. Guhr and G. Rudolf, "Zum Abbauverhalten von Harnstoff im Wasser: Teil 2: Der Einfluß von Gasko mponenten, Harn und Sedimenten auf die Harnstoffhydrolyse," Acta hydrochimica et hydrobiologica, vol. 7, no. 5, pp. 511– 517, 1979.
- [23] B. B. Ward, "Nitrification," in *Encyclopedia of Ecology*, S. E. Jørgensen and B. D. Fath, Eds., Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 2511–2518.
- [24] H. Bothe, S. Ferguson and W. E. Newton, *Biology of the nitrogen cycle*. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [25] U. Skiba, "Denitrification," in *Encyclopedia of Ecology*, S. E. Jørgensen and B. D. Fath, Eds., Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 866–871.
- [26] J. A. Berges and M. R. Mulholland, "Enzymes and Nitrogen Cycling," in *Nitrogen in the Marine Environment*, D. G. Capone, A. D. Bronk, E. J. Carpenter, and M. R. Mulholland, Eds., S.I.: Academic Press, 2008, pp. 1385–1444.
- [27] G. Bornemann, K. Waßer, T. Tonat, R. Moeller, M. Bohmeier and J. Hauslage, "Natural microbial populations in a water-based biowaste management system for space life support," *Life sciences in space research*, vol. 7, pp. 39–52, 2015.
- [28] T. Loerting *et al.,* "Zur überraschenden kinetischen Stabilität von Kohlensäure (H2CO3)," *Angewandte Chemie*, vol. 112, no. 5, pp. 919–922, 2000.
- [29] D-L. Feng and Z-C. Wu, "Culture of Spirulina platensis in human urine for biomass production and O2 evolution," *Journal of Zhejiang University. Science. B*, vol. 7, no. 1, pp. 34–37, 2006.
- [30] Guido Kickelbick, Chemie für Ingenieure. München: Pearson Studium, 2008.
- [31] G. W. Ehrenstein and S: Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen*. München: Hanser, 2007.
- [32] Stadtwerke München GmbH, "Münchner Trinkwasser-Analysewerte: Stand: Januar 2019," 2019.



- [33] Vernier Software & Technology, *Ammonium Ion-Selective Electrode*. [Online] Available: https://www.vernier.com/products/sensors/ion-selectiveelectrodes/labquest-ise/nh4bta/?search=ammonium&category=autosuggest#section2.
- [34] Vernier Software & Technology, *Nitrate Ion-Selective Electrode*. [Online] Available: https://www.vernier.com/products/sensors/ion-selectiveelectrodes/labquest-ise/no3-bta/?search=nitrate&category=autosuggest.
- [35] Vernier Software & Technology, *Potassium Ion-Selective Electrode.* [Online] Available: https://www.vernier.com/products/sensors/ion-selectiveelectrodes/labquest-ise/k-bta/?search=potass&category=autosuggest.
- [36] Vernier Software & Technology, *pH Sensor.* [Online] Available: https://www.vernier.com/products/sensors/ph-sensors/ph-bta/.
- [37] R. Sander, "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 8, pp. 4399–4981, 2015.
- [38] J. M. Hales and D. R. Drewes, "Solubility of ammonia in water at low concentrations," *Atmospheric Environment*, vol. 13, no. 8, pp. 1133–1147, 1979.
- [39] Thomas Ruck, "Development of a Dynamic Simulation Model for Performance Prediction of Photobioreactors in Biological Life Support Systems for Human Spaceflight," Masterarbeit, Lehrstuhl für Raumfahrttechnik, Technische Universität München, Garching, 2018.
- [40] L. N. Plummer and E. Busenberg, "The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO3-CO2-H2O," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, pp. 1011–1040, 1982.
- [41] S. Teir, S. Eloneva, C.-J. Fogelholm and R. Zevenhoven, "Stability of calcium carbonate and magnesium carbonate in rainwater and nitric acid solutions," *Energy Conversion and Management*, vol. 47, no. 18-19, pp. 3059–3068, 2006.
- [42] Ankit Rohatgi, *WebPlotDigitizer*. [Online] Available: https://automeris.io/WebPlotDigitizer.
- [43] AUER Packaging GmbH, Eurobehälter-Eurobox 40 x 30 x 33,5 cm mit Scharnierdeckel. [Online] Available: https://www.amazon.de/Eurobeh%C3%A4lter-Eurobox-Scharnierdeckel-inklgratis-Zollstock/dp/B01BJHMJXI/ref=pd_sbs_60_1/260-5875858-9751014?_encoding=UTF8&pd_rd_i=B01BJHMJXI&pd_rd_r=51b68cbb-4d93-11e9-.
- [44] Gebr. Ostendorf Kunststoffe GmbH, Skolan Safe Rohr DN 110 L: 1000mm. [Online] Available: https://www.hornbach.de/data/shop/D04/001/780/497/950/42/5514098_Doc_01_ DE_20190425171758.pdf.
- [45] rohrfix-24, Schraubrohrschelle, verzinkter Stahl (108-114 mm / 4"). [Online] Available: https://www.amazon.de/St%C3%BCck-Schraubrohrschellen-Rohrschelle-verzinkt-108-114/dp/B07BTGQKNJ/ref=pd_sbs_60_4/258-8243973-

6847502?_encoding=UTF8&pd_rd_i=B07BTGQKNJ&pd_rd_r=09c0ac5d-bca7-4c2b-8099-

4e845a6484f7&pd_rd_w=gYy5c&pd_rd_wg=BiSe8&pf_rd_p=74d946ea-18de-4443-bed6-

d8837f922070&pf_rd_r=6XWT5YWBJT08RE5T09KX&psc=1&refRID=6XWT5Y WBJT08RE5T09KX.

- [46] Gebr. Ostendorf Kunststoffe GmbH, Skolan Safe Reduktion DN 110/58. [Online] Available: https://www.hornbach.de/shop/Skolan-Safe-Reduktion-DN-110-58/5514191/artikel.html?sourceArt=5514169&url=5514169&trackArticleCrossTyp e=pa.
- [47] EHEIM GmbH & Co KG, *Eheim compact Aquarienpumpe*. [Online] Available: https://www.amazon.de/Eheim-1000340-compact-Aquarienpumpe-300/dp/B0010RN2LQ?th=1.
- [48] JBL GmbH & Co. KG, JBL Wasserschlauch Ø16/22, Länge: 2,5 m. [Online] Available: https://www.amazon.de/JBL-Aquaschlauch-61084-Wasserschlauch-Durchmesser/dp/B000H6SRMK/ref=pd_bxgy_199_img_2/260-5875858-9751014?_encoding=UTF8&pd_rd_i=B000H6SRMK&pd_rd_r=e6555c49-4d8a-11e9-9db2-9935d2d082be&pd_rd_w=y1zFB&pd_rd_wg=cmRzP&pf_rd_p=449f5fd6-8f81-46b7-aa57ca96572671a1&pf_rd_r=YXJJSH69K76P4MHHWEZX&psc=1&refRID=YXJJSH6 9K76P4MHHWEZX.
- [49] Kieskönig, Lavagranulat Körnung 16/32 mm. [Online] Available: https://www.amazon.de/Pflanzgranulat-Schneckenschutz-Lavasteine-Dachbegr%C3%BCnung-Lavagranulat/dp/B06XRW85TP/ref=sr_1_12?ie=UTF8&qid=1553426068&sr=8-12&keywords=lavagranulat.
- [50] Emcke Heimtierbedarf, *Muschelkalk 25Kg.* [Online] Available: https://www.amazon.de/Emcke-Heimtierbedarf-Muschelkalk-25Kg-H%C3%BChner/dp/B00BMUMPUK.



B Anhang

B.1 Tabellen

Tab. 7–1: Eingabeparameter der C.R.O.P.-Simulation für eine 100%-Urinlösung [8]

Beschreibung →später in Symbolverzeichnis übertragen	Symbol	Einheit	Wert
Anfängliche Konzentration der Enzyme in Reaktion A	[E ^A]0	mol L ⁻¹	0.061421
Anfängliche Konzentration der Enzyme in Reaktion B	[E ^B]₀	mol L ⁻¹	0.012552
Anfängliche Konzentration der Enzyme in Reaktion C	[E ^c]₀	mol L ⁻¹	0.000041
Anfängliche Konzentration der Inhibitoren in Reaktion A	[I ^A]o	mol L ⁻¹	0.000043
Anfängliche Konzentration der Inhibitoren in Reaktion B	[I ^B]0	mol L ⁻¹	0.114165
Anfängliche Konzentration der Inhibitoren in Reaktion C	[lc] ⁰	mol L ⁻¹	0.000234
Verallgemeinerte Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen a, b, g in Enzymreaktion A	ΜE ^A	-	1.173436
Verallgemeinerte Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen a, b, g in Enzymreaktion A	ne ^A	-	0.000455
Verallgemeinerte Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen e, f, h in Enzymreaktion A	mı ^A	-	1.098864
Verallgemeinerte Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen e, f, h in Enzymreaktion A	nı ^A	-	0.000434
Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion c in Enzymreaktion A	a ^A	-	0.000214
Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion c in Enzymreaktion A	b ^A	-	0.983421



Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion d in Enzymreaktion A	C ^A	-	0.000052
Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion d in Enzymreaktion A	d ^A	-	0.887639
Verallgemeinerte Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen a, b, g in Enzymreaktion A	m⊧ ^B	-	1.002983
Verallgemeinerte Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen a, b, g in Enzymreaktion A	nε ^B	-	0.000278
Verallgemeinerte Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen e, f, h in Enzymreaktion A	ΜI ^B	-	1.241792
Verallgemeinerte Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen e, f, h in Enzymreaktion A	nı ^B	-	0.000315
Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion c in Enzymreaktion B	a ^B	-	0.000046
Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion c in Enzymreaktion B	b ^B	-	1.569257
Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion d in Enzymreaktion B	CB	-	0.011483
Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion d in Enzymreaktion B	d ^B	-	1.987534
Verallgemeinerte Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen a, b, g in Enzymreaktion A	me ^C	-	2.013786
Verallgemeinerte Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante	ne ^C	-	0.000459

Anhang Philippe Schalz



der Zwischenreaktionen a, b, g in Enzymreaktion A			
Verallgemeinerte Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen e, f, h in Enzymreaktion A	mı ^c	-	1.983479
Verallgemeinerte Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktionen e, f, h in Enzymreaktion A	nı ^C	-	0.000509
Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion c in Enzymreaktion C	a ^c	-	0.000156
Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion c in Enzymreaktion C	pc	-	2.793547
Vorwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion d in Enzymreaktion C	cc	-	0.001014
Rückwärts- Geschwindigkeitskonstante der Zwischenreaktion d in Enzymreaktion C	d ^C	-	1.995478



Pos.	Bezeichnung	Beschreibung	Stückzahl
1	Tank [43]	Polypropylen, 30 L	1
2	Profilrahmen	Aluminium	1
3	Filterrohr [44]	Polypropylen, Länge 1 m, Innen- und Außendurchmesser Ø99,4/110 mm	1
4	Rohrschelle für Ø110 mm Rohre [45]	M10 Anschlussmutter	2
5	Rohrreduzierung [46]	Polypropylen, Kontaktfläche für Sieb, 110 mm auf 58 mm	1
6	Siebeinsatz	3D-gedruckt, Polyethylenterephthalat, mit Ø12 mm Löchern	1
7	Wasserpumpe [47]	Volumenstrom 150-1000 L/h, Förderhöhe 2 m	1
8	Wasserschlauch [48]	Länge 2,5 m, Innen- und Außendurchmesser Ø16/22 mm	1
9	Rohrdeckel	3D-gedruckt, Polyethylenterephthalat, mit Ø22 mm Durchgangsloch für Schlauch	1
10	Wasserdüse	3D-gedruckt, Polyethylenterephthalat, mit Anschluss für Wasserschlauch	1
11	Lavagranulat [49]	Körnung 16-32 mm	-
12	Muschelkalk/Calcit [50]	CaCO₃, 500 g, Körnung 2-5 mm	-
13	Kabelbinder	Zur Befestigung des Schlauchs am Profilrahmen	2
14	M10x50 Schraube	Befestigung der Rohrschellen am Profilrahmen	2

Tab. 7-2: Stückliste des Versuchsaufbaus



Bestandteil	molare Masse [g mol ⁻¹]	mittlere Masse pro Liter [mg L ⁻¹]	Stoffmenge [mol]
[HCO ₃] ⁻	61,02	306,70	5,03E-03
[Ca] ²⁺	40,08	79,00	1,97E-03
[Mg] ²⁺	24,31	20,30	8,35E-04
[SO ₄] ²⁻	96,06	16,30	1,70E-04
CO ₂	44,01	15,10	3,43E-04
O ₂	32,00	9,80	3,06E-04
[CI] ⁻	35,45	9,00	2,54E-04
[NO ₃] ⁻	62,00	6,20	1,00E-04
[Na]⁺	22,99	4,80	2,09E-04
SiO ₂	60,08	4,50	7,49E-05
[K]+	39,10	1,00	2,56E-05
[CO ₃] ²⁻	60,01	0,50	8,33E-06
[NH ₄]+	18,04	0,05	2,77E-06
[PO ₄] ³⁻	94,97	0,05	5,26E-07

Tab. 7–3: gelöste anorganische Bestandteile des Münchner Leitungswassers mit einer Massenkonzentration ≥0,05 mg L⁻¹ [32]

B.2 Polynomfunktion 10. Grades

In dieser Formel steht X für den pH-Wert.

$$\begin{bmatrix} [Ca]^{2+} \end{bmatrix} = 1,5845 \cdot 10^{-4} \cdot X^{10} - 0,0123 \cdot X^9 + 0,4128 \cdot X^8 - 7,9503 \cdot X^7 + 96,7064 \cdot X^6 - 774,4675 \cdot X^5 + 4,1295 \cdot 10^3 \cdot X^4 - 1,4478 \cdot 10^4 \cdot X^3 + 3,2032 \cdot 10^4 \cdot X^2 - 4,0637 \cdot 10^4 \cdot X + 2,2722 \cdot 10^4$$
(7-1)