

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
Technische Universität München

**„Abbauraten und Populationsdynamiken in einem
Biofilm-Rieselbettreaktor zur Abluftreinigung“**

Markus Andreas Stephan

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. J. Stichtmair

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. D. Vortmeyer, em.

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. D. Weuster-Botz

Die Dissertation wurde am 11.06.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 11.04.2005 angenommen.

Meinen Eltern und

Sanja,

Alma,

Emilia

und

Helena.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. D. Vortmeyer em. am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik (vormals Lehrstuhl B für Thermodynamik) der Technischen Universität München.

Herrn Prof. Vortmeyer möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit, sein großzügig entgegen gebrachtes Vertrauen und seine stets wohlwollende Unterstützung sehr herzlich danken.

Herrn PD Dr.-Ing. habil. D. Hekmat bin ich für die Bereitstellung des Themas und die Überlassung der Versuchsanlage zu Dank verpflichtet.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. Ing. habil. J. Stichelmaier für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes im Promotionsverfahren sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Weuster-Botz für die Erstellung des Zweitgutachtens und das Interesse an meiner Arbeit.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Forschungsvorhaben "Modellierung von instationären Abbauprozessen in Bioreaktoren mit immobilisierten Mischkulturen" möchte ich mich bei der Volkswagenstiftung bedanken.

Herzlich danken möchte ich auch allen Diplomanten, Semestranen und wiss. Hilfskräften, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Meinen ehemaligen Kollegen am Lehrstuhl, von denen mir nicht wenige zu Freunden wurden, danke ich sehr für ihre stets hilfsbereite Unterstützung und die vielen wertvollen Diskussionen in der nicht immer einfachen Zeit.

Mein ganz besonderer, herzlicher Dank aber gilt meiner Familie.

Darmstadt im August 2005

M. Stephan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung, Stand des Wissens und Aufgabenstellung.....	1
2	Verfahrensbeschreibung, Material und Methoden	8
2.1	Versuchsanlage	8
2.1.1	Verfahrensbeschreibung	8
2.1.2	Biofilmreaktor	8
2.1.3	Füllkörperschüttung	11
2.1.4	Umlaufflüssigkeit.....	12
2.1.5	Steuerung, Regelung und Meßwerterfassung	13
2.1.6	Ablufterzeugung	15
2.2	Eingesetzte Medien und Materialien	17
2.2.1	Modellschadstoff Solvesso-100 [®]	17
2.2.2	Mineralsalzlösung	17
2.2.3	Startkultur	19
2.3	Meßverfahren und Analysemethoden	19
2.3.1	Messung der Schadstoffkonzentration	19
2.3.1.1	Vorbemerkung und Meßprinzip.....	19
2.3.1.2	GC-Messung	21
2.3.1.3	TOC-Messung.....	23
2.3.1.4	HSGC-Messung.....	25
2.3.2	Experimentelle Bestimmung des Verteilungskoeffizienten	26
2.3.3	Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten	27
2.3.4	Ammoniumkonzentration in der Umlaufflüssigkeit.....	30
3	Theoretische Untersuchungen und mathematische Modellierung.....	31
3.1	Verwendete Modellstruktur	31
3.2	Mikrobielle Prozesse im Biofilm	32
3.2.1	Vorbemerkung	32
3.2.2	Zellwachstum.....	34
3.2.3	Erhaltungsstoffwechsel	36
3.2.4	Zell-Inaktivierung und Lyse	38
3.2.5	Produktbildung.....	40

3.3	Mischpopulationsmodell.....	42
3.3.1	Das 2-Spezien-2-Substrate (2S2S)-Modell.....	42
3.3.2	Gegenüberstellung von Modellgrößen und experimentell bestimmten Zellzahlen.....	48
3.4	Biofilmmodelle	52
3.4.1	Vorbemerkung	52
3.4.2	Reaktion-Diffusions-Modell	53
3.4.3	Biofilmmodell mit perfekter Durchmischung.....	64
3.5	Kolonnenmodell.....	67
3.6	Bestimmung der Modellparameter.....	74
3.7	Lösung der Modellgleichungen	80
4	Experimentelle Ergebnisse	83
4.1	Vorversuche	83
4.1.1	Zusammensetzung der verwendeten Charge Solvesso-100®	83
4.1.2	Verteilungskoeffizienten.....	83
4.1.3	Stoffdurchgangskoeffizient.....	85
4.1.4	Komponentenspezifischer biologische Abbau.....	86
4.2	Populationsdynamiken und Abbauraten	87
4.2.1	Populationsdynamik im Anfahrversuch.....	87
4.2.2	Populationsdynamik unter extern aufgeprägten Störungen	90
4.2.3	Abbauraten	95
5	Ergebnisse der Simulationsrechnungen	99
5.1	Biofilmmodell bei perfekter Durchmischung	99
5.1.1	Mischpopulationsdynamik und Abbauraten für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen	99
5.1.2	Mischpopulationsdynamik und Abbauraten im Anfahrversuch	109
5.2	Reaktion-Diffusions-Modell	112
5.2.1	Mischpopulationsdynamik und Abbauraten für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen	112
5.2.2	Mischpopulationsdynamik und Abbauraten im Anfahrversuch	126
5.3	Vergleichende Diskussion.....	128
6	Zusammenfassung	138

7	Zitierte Literatur	142
8	Anhang	158
8.1	Verwendete Stoffwerte	158
8.2	Koordinatentransformierte Modellgleichungen.....	160
8.3	Literaturübersicht für die verwendeten Modellparameter	163
8.4	Experimentell bestimmte Zellzahlen für das 2S2S-Modell.....	173
8.5	Experimentell bestimmte Abbauraten	175
8.6	Katalysatorwirkungsgrad für das Reaktion-Diffusions-Modell	176

Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Symbole

a	Spezifische Oberfläche der verwendeten Füllkörperschüttung	m^2/m^3
a_{gl}	Spezifische Oberfläche der Phasengrenze Gas-Umlaufflüssigkeit	m^2/m^3
a_{lf}	Spezifische Oberfläche der Phasengrenze Umlaufflüssigkeit-Biofilm	m^2/m^3
c	Konzentration	g/m^3 ¹⁾
$c_{\text{f,ph}}$	Biofilmseitig anliegende Schadstoffkonzentration an der Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit	g/m^3
c_{g}	Schadstoffkonzentration in der Gasphase	g/m_N^3 ²⁾
c_{l}	Schadstoffkonzentration in der Umlaufflüssigkeit	g/m^3
d	Durchmesser der Füllkörperschüttung	m
D_i	Diffusionskoeffizient der gelösten Komponente i im Biofilm	m^2/h
$D_i^{(s)}$	Partikel-Diffusionskoeffizient der festen Komponente i im Biofilm	m^2/h
EC	Eliminationskapazität (Gl. (3-56), S.68)	$\text{g}/(\text{m}^3\text{h})$
f_i	Volumenanteil der festen Phase i im Biofilm (Gl. (3-26), S.54)	-
f_{ℓ}	Volumenanteil der Flüssigphase (Porenwasser) im Biofilm	-
F	Zielfunktion der Parameteroptimierung (Gl. (3-67), S.76)	-
H	Effektive Höhe der Füllkörperschüttung	m
I	Inaktivierungskoeffizient (Gl. (3-14), S.39)	1/h
I_A	Inaktivierungskoeffizient der Schadstoffabbauer	1/h
I_B	Inaktivierungskoeffizient der Sekundärabbauer	1/h
I_P	Lysekoeffizient (Gl. (3-15), S.40)	1/h

¹⁾ Parallel zu den SI-Einheiten werden in dieser Arbeit die in der biologischen Verfahrenstechnik häufig gebrauchten Einheiten g (Gramm), h (Stunde) und L (Liter) verwendet.

²⁾ Als Normzustand wird $T = 273,15 \text{ K}$ und $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ verwendet.

$J_{1,Ph}$	Flächenspezifischer Schadstoffstrom an der Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit	$g/(m^2h)$
J_{gl}	Flächenspezifischer Schadstoffstrom an der Phasengrenze Gas-Umlaufflüssigkeit	$g/(m^2h)$
J_i	Flächenspezifischer Massenstrom der Komponente i im Biofilm, senkrecht zur Aufwuchsfläche	$g/(m^2h)$
k_e	Endogener Decay-Koeffizient (Gl. (3-13), S.38)	1/h
$k_{e,A}$	Endogener Decay-Koeffizient der Schadstoffabbauer	1/h
$k_{e,B}$	Endogener Decay-Koeffizient der Sekundärabbauer	1/h
k_{gl}	Stoffdurchgangskoeffizient Gas \rightarrow Flüssigkeit (Gl. (2-3), S.28)	m/s
$(k \cdot a)_{gl}$	Volumetrischer Stoffdurchgangskoeffizient (Gl. (2-4), S.29)	1/s
K_M	Halbsättigungskonstante der MONOD-Gleichung (Gl. (3-9), S.35)	g/m^3
$K_{M,A1}$	Halbsättigungskonstante der MONOD-Gleichung für das Wachstum von Schadstoffabbauern auf Schadstoff	g/m^3
$K_{M,A2}$	Halbsättigungskonstante der MONOD-Gleichung für das Wachstum von Schadstoffabbauern auf Sekundärsubstrat	g_C/m^3
$K_{M,B2}$	Halbsättigungskonstante der MONOD-Gleichung für das Wachstum von Sekundärabbauern auf Sekundärsubstrat	g_C/m^3
k_p	Produktbildungskoeffizient (Gl. (3-16), S.42)	g_C/g_{TM}
L_f	Biofilmdicke	m
\dot{m}	Massenstrom	g/h
m_H	Verteilungskoeffizient (Gl. (2-1), S.26)	-
m_i	Masse einer Komponente i	g
m_{MO}	Zell-Trockenmasse	g_{TM}
n	Zellzahl im Biofilm je Füllkörper	-
n_A	Zellzahl Schadstoffabbauer im Biofilm je Füllkörper	-
n_B	Zellzahl Sekundärpopulation im Biofilm je Füllkörper	-
n_{Bcv13b}	Anzahl der mit Bcv13b markierbaren Zellen im Biofilm je Füllkörper	-
n_{DAPI}	Anzahl der mit DAPI einfärbbaren Zellen im Biofilm je Füllkörper	-
n_{EUB338}	Anzahl der mit EUB338 markierbaren Zellen im Biofilm je Füllkörper	-

n_{Fk}	Anzahl der Füllkörper in der Schüttung	-
N_{gl}	Übertragungseinheiten beim Stofftransport Gas-Flüssig (Gl. (3-62), S.72)	-
n_p	Anzahl inaktiver Zellzahlen im Biofilm je Füllkörper	-
$n_{Pg20-586}$	Anzahl der mit Pg20-586 markierbaren Zellen im Biofilm je Füllkörper	-
$n_{Pg24-586}$	Anzahl der mit Pg24-586 markierbaren Zellen im Biofilm je Füllkörper	-
P_j	Volumetrische Reaktionsrate von Prozeß j	$g/(m^3h)$
q_i	Relative zeitliche Zellzahländerung der Population i (Gl. (4-1), S.93)	1/h
r_i	Volumetrische Reaktionsrate der Komponente i im Biofilm (Gl. (3-1), S.32)	$g/(m^3h)$
RB	Raumbelastung (Gl. (3-58), S.68)	$g/(m^3h)$
S_1	Lokale Schadstoffkonzentration in der flüssigen Biofilmphase (Porenwasser)	g/m^3
S_2	Lokale Konzentration von Sekundärsubstrat-Kohlenstoff in der flüssigen Biofilmphase (Porenwasser)	g_C/m^3
t	Zeit	h
t_R	Retentionszeit	min
U	Umsatz (Gl. (3-59), S.68)	-
U_{max}	maximaler Umsatz bei Stoffübergangslimitierung Gas \rightarrow Umlauf- flüssigkeit (Gl. (3-66), S.73)	-
u	Geschwindigkeit	m/h
u_f	Biofilm-Ausdehnungsgeschwindigkeit relativ zur Aufwuchsflä- che	m/h
u_t	Geschwindigkeit der Porenwasser-Ausgleichsströmung (Gl. (3-28), S.55)	m/h
V	Volumen	m^3
\dot{V}_g	Gas-Volumenstrom	m_N^3/h
\dot{V}_l	Umlaufflüssigkeits-Volumenstrom	m^3/h
V_R	Volumen der Füllkörperschüttung	m^3
$w_{g,0}$	Gas-Leerrohrgeschwindigkeit	m/h

$w_{l,0}$	Umlaufflüssigkeit-Leerrohrgeschwindigkeit	m/h
x	Wegkoordinate im Biofilm, von der Aufwuchsfläche her positiv gezählt	m
X_i	Trockenmasse-Konzentration der festen Phase i im Biofilm	$\text{g}_{\text{TM}}/\text{m}^3$
Y	Ertragskoeffizient	$\text{g}_{\text{TM}}/\text{g}$
Y_{A1}	Ertragskoeffizient bei Wachstum von Schadstoffabbauern auf Schadstoff	$\text{g}_{\text{TM}}/\text{g}$
Y_{A2}	Ertragskoeffizient bei Wachstum von Schadstoffabbauern auf Sekundärsubstrat	$\text{g}_{\text{TM}}/\text{g}_C$
Y_{B2}	Ertragskoeffizient bei Wachstum von Sekundärabbauern auf Sekundärsubstrat	$\text{g}_{\text{TM}}/\text{g}_C$
Y_P	Ertragskoeffizient der Sekundärsubstratbildung durch Lyse inaktiver Zellen	$\text{g}_{\text{TM}}/\text{g}_C$
Y_{PS}	Ertragskoeffizient der Sekundärsubstratbildung aus Schadstoff durch Schadstoffabbauer	g_C/g
z	Höhenkoordinate entlang der Füllkörperschüttung, von oben nach unten positiv gezählt	m

Griechische Symbole

β_g	gasseitiger Stoffübergangskoeffizient	m/s
β_l	flüssigseitiger Stoffübergangskoeffizient	m/s
ε_w	Benetzungsgrad (Gl. (2-6), S.30)	-
η	Katalysatorwirkungsgrad (Gl. (5-1), S.125)	-
μ	spezifische Wachstumsrate	1/h
μ_m	maximale spezifische Wachstumsrate (Gl. (3-9), S.35)	1/h
$\mu_{m,A1}$	maximale spezifische Wachstumsrate für das Wachstum von Schadstoffabbauern auf Schadstoff	1/h
$\mu_{m,A2}$	maximale spezifische Wachstumsrate für das Wachstum von Schadstoffabbauern auf Sekundärsubstrat	1/h
$\mu_{m,B2}$	maximale spezifische Wachstumsrate für das Wachstum von Sekundärabbauern auf Sekundärsubstrat	1/h
ν_{ij}	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i im Prozeß j (Einheit abhängig von i, j)	

ρ_i	Trockenmasse-Dichten der festen Biofilmkomponente i (bezogen auf das Feuchtvolumen)	$\text{g}_{\text{TM}}/\text{m}^3$
σ	Standardabweichung	-
τ_g	Gasverweilzeit (Gl. (3-57), S.68)	s
τ_i	Relaxationszeit der Modellpopulation i	h
ξ	dimensionslose Biofilmtiefe (Gl. (3-68), S.81)	-

Kopfzeiger

(0)	Anfangswert
(s)	Feststoff
*	Thermodynamischer Gleichgewichtszustand

Indizes

1	Schadstoff
2	Sekundärsubstrat
a	aus
A	Modellpopulation Schadstoffabbauer
B	Modellpopulation Sekundärabbauer
C	Kohlenstoff
e	ein
f	Biofilm
Fk	Füllkörper
g	Gas
l	Flüssigkeit
ℓ	Flüssigkeit im Biofilm (Porenwasser)
MO	Mikroorganismus
P	Modellpopulation inaktive Zellen
Ph	an der Phasengrenzfläche

TM Trockenmasse

Abkürzungen

COD Chemical Oxygen Demand

DAPI 4',6-Diamino 2-phenylindol-dihydrochlorid

EPS Extrazelluläre polymere Substanzen

FID Flammenionisationsdetektor

GC Gaschromatographie

HSGC Headspace-Gaschromatographie

RNA Ribonuclein Acid

TOC Total Organic Carbon

VOC Volatile Organic Carbon

1 Einleitung, Stand des Wissens und Aufgabenstellung

Unabhängig vom Erfolg vorbeugender Primärmaßnahmen ist es nahezu unmöglich, die Entstehung von Abfällen im Laufe von Produktionsverfahren zu vermeiden. Zur Vernichtung von Abfällen, Abwässern und Abgasen oder zur Verringerung der Mengen oder der Toxizität der erzeugten Abfälle setzen die Verfahrenstechniker eine Vielzahl physikalischer, chemischer und biologischer Behandlungsverfahren ein, die zusammen als Sekundärmaßnahmen oder auch „End-of-the-Pipe“-Verfahren bezeichnet werden ([1]).

Zahlreiche gewerbliche und industrielle Verarbeitungsprozesse erzeugen Gasströme, die flüchtige organische Verbindungen (*Volatile Organic Carbon*, VOC) enthalten. Aufgrund der verschärften gesetzlichen Bestimmungen sind Emittenten organisch belasteter Abluft in zunehmendem Maße gezwungen, sich mit Reinigungsmaßnahmen auseinanderzusetzen [2]. Für diese gibt es zwei Kategorien von verfügbaren End-of-the-Pipe-Technologien: Verfahren zur Wertstoffrückgewinnung und -verwertung sowie Verfahren, die eingesetzt werden, um unerwünschte Stoffe zu vernichten. Geeignete Rückgewinnungsverfahren (Kondensation, Aktivkohle-Adsorption, Druck- und Temperaturwechseladsorption, Membrantrennung ([3-5])) sowie nachgeschaltete thermische Verfahren zur Vernichtung unerwünschter Stoffe (konventionelle thermische Oxidation, flammenlose thermische Oxidation, katalytische Oxidation ([6], [7])) sind üblicherweise erst ab Schadstoffkonzentrationen oberhalb von 2 g/m_N^3 rationell einsetzbar. Fallen dagegen die Reststoffe in geringeren Konzentrationen oder als verdünnte Schadstoffgemische an, werden zunehmend biologische Verfahren eingesetzt, um organisch belastete Abluftströme betriebssicher und kostengünstig zu reinigen ([8], [9]). Eine Übersicht typischer Einsatzbereiche verschiedener Abluftreinigungsverfahren ist in der Abb. 1-1 dargestellt ([10-13]).

Das Funktionsprinzip der biologischen Abluftreinigung beruht auf dem natürlichen Stoffwechsel von Mikroorganismen. Sie verbrauchen in einem Reaktor die organischen Abluftinhaltsstoffe als Kohlenstoff- und Energiequelle (*Substrat*) und bewirken damit einen Abbau der gefährlichen und/oder toxischen Verbindungen zu Kohlendioxid, Wasser, Biomasse und ggf. anderen anorganischen Bestandteilen (*Mineralisierung*). Voraussetzungen für eine biologische Abluftreinigung ist die prinzipielle biologische Abbaubarkeit der betreffenden Abgasinhaltsstoffe, physiologische Druck- und Temperaturverhältnisse sowie Schadstoffkonzentrationen unterhalb der jeweils für die Mikroorganismen toxischen Bereiche. Zur Reinigung von organisch belasteten Abwässern werden bereits seit langer Zeit biologische Verfahren angewendet.

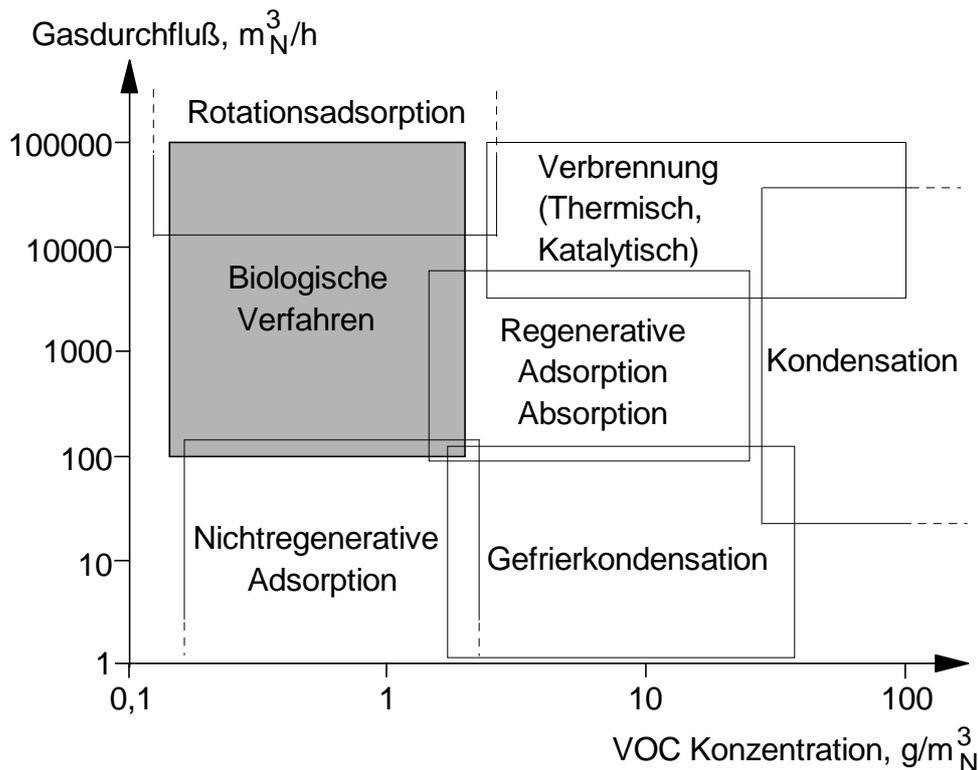


Abb. 1-1. Übersicht und Einsatzbereiche unterschiedlicher Abluftreinigungsverfahren (nach [11]).

Bei den biologischen Verfahren zur Abluftreinigung unterscheidet man derzeit im wesentlichen die drei Varianten Biofilter, Biowäscher und Biomembranverfahren. Die drei Verfahrensvarianten unterscheiden sich vor allem in der Art, wie die schadstoffhaltige Abluft mit den Mikroorganismen in Kontakt gebracht wird. Beim Biofilter durchströmt die schadstoffhaltige Abluft ein mit Trägermaterial gefülltes Filterbett. Es handelt sich um offene Flächenfilter oder Containerfilter mit Schüttungen aus org. Material (z.B. Rindenmulch), in welchen sich über einen längeren Zeitraum aus den auf den verwendeten Trägermaterialien natürlicherweise vorhandenen Mikroorganismen eine spezifische, für den Abbau mehr oder weniger geeignete Mischpopulation aufbaut [5]. Die Schadstoffe werden durch Adsorption gebunden und von den Mikroorganismen verstoffwechselt. Während der Biofilter nur zur Reinigung von Abluftströmen mit geringer Beladung von z.B. geruchsintensiven Verbindungen eingesetzt wird, ermöglicht der Biowäscher den Stoffumsatz höher konzentrierter, biologisch abbaubarer Substanzen aus Abgasen [14]. Beim Biowäscher erfolgt zunächst die Entfernung der Luftschadstoffe durch Absorption in eine zusätzliche, umlaufende flüssige Phase. Zur Regeneration der Umlaufflüssigkeit werden die Schadstoffe durch in der Waschflüssigkeit frei suspendierte oder auf geeigneten Trägermaterialien im-

mobilisierte Mikroorganismen abgebaut. Finden Absorptions- und Regenerationsphase in zwei baulich getrennten Apparaten statt, spricht man von einem entkoppelten Biowäscher. Der biologische Abbau erfolgt dabei größtenteils durch frei suspendierte Mikroorganismen in luftbegasteten Rührkesselreaktoren (Belebungsbecken). Diese Verfahrensvariante ist besonders für langsame Abbauprozesse von Bedeutung, da in der Regenerationsstufe einfacher die für die Mikroorganismen optimalen Bedingungen und Verweilzeiten realisiert werden können und Volumenadjustierungen möglich sind [15], [16].

Beim gekoppelten Verfahren erfolgen Absorption und biologischer Abbau in einem Reaktor. Eine im Kreislauf geführte mikroorganismenhaltige Suspension rieselt als Waschlösung über geeignete Tropfkörperbauten, die zu reinigende Abluft wird dazu im Gleich- oder Gegenstrom geführt (*Rieselbettreaktor*, *Tropfkörperreaktor*). Der Schadstoffabbau erfolgt hierbei größtenteils durch Mikroorganismen, die in Form eines Biofilms auf der Oberfläche der Tropfkörper immobilisieren. Es bildet sich auf der Grenzfläche eine dünne, meist geschlossene Schleimschicht (Film), in der Mikroorganismen und inerte Materie in einer Matrix aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) eingebettet sind.

Aus praxisnahen Untersuchungen ist bekannt, daß sich bei geeigneten Rahmenbedingungen robuste Mikroorganismenkulturen für den Abbau von einer Vielzahl von organischen Schadstoffen ausbilden [14], [17-20]. Dabei ergeben sich im Dauerbetrieb auf Grund der zwangsläufig nicht-sterilen Fahrweise fast immer Mischkulturen. Das gilt auch in den Fällen, in denen mit einer Reinkultur angeimpft wurde [21]. Aufgrund vielfältiger Untersuchungen aus dem Bereich der Abwassertechnik ist bekannt, daß die sich zeitlich ändernde Zusammensetzung der im Biofilm vorhandenen Mischpopulation sowohl aufgrund einer vorhandenen Eigendynamik als auch über von außen aufgeprägte einmalige oder periodische Störungen in Form von Substrat-Konzentrationsänderungen einen wesentlichen Einfluß auf Stabilität und Abbauleistung der betrachteten Prozesse haben kann [22-40]. Für den Bereich der biologischen Abluftreinigung ist die Untersuchung externer Substratstörungen insofern von großer Bedeutung, als daß in der Praxis oft stark schwankende Reststoffemissionen bis hin zu länger andauernden Hungerphasen zu verarbeiten sind [41] (z.B. Schichtbetrieb für eine Lackiererei-Abluft). Nicht zuletzt hängt die Akzeptanz biologischer Reinigungsverfahren auch von einer detaillierten Kenntnis des Betriebsverhaltens unter derartigen Verhältnissen ab.

Die experimentelle Untersuchung des Einflusses externer Substratstörungen auf biologische Abluftreinigungssysteme erfolgt überwiegend in Form von aufgeprägten, einfachen oder periodischen *shift*-, *pulse*- oder *starvation*-Phasen [19], [42-58]. Während bei den

shift- und *pulse*-Experimenten die Systemantworten in der resultierenden Reingaskonzentration der, den Reaktor verlassenden Abluft auf sprunghafte oder stoßartige Änderungen in der Eintrittskonzentration untersucht werden, stehen bei *starvation*-Experimenten die Frage nach der biologischen Stabilität unter Substratabwesenheit sowie die Regenerationszeiten des biologischen Abbaus nach erneuter Substratzufuhr im Vordergrund. Oftmals stellt das als Schadstoff angebotene Substrat für die Mikroorganismen die einzige verfügbare Kohlenstoff- und Energiequelle dar.

Während in vielen Arbeiten für den Bereich der biologischen Abluftreinigung der Einfluß von externen Substratstörungen auf das Abbauverhalten untersucht wurde, konnte eine ggf. auftretende, resultierende zeitliche Veränderung in der mikrobiellen Zusammensetzung des Biofilms aufgrund erheblicher Schwierigkeiten bei der meßtechnischen Zugänglichkeit und Zuverlässigkeit kaum durchgeführt werden [59]. Ein Hauptproblem dabei ist eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung einzelner Bakterienstämme im Biofilm. Klassische Methoden der Identifizierung (z.B. Isolierung und Charakterisierung durch Verdünnen und Ausplattieren) führen oftmals zu einem verfälschten Bild, da sich ein großer Anteil der im Biofilm potentiell vorhandenen Mikroorganismen nicht auf speziellen Nährböden kultivieren läßt [60]. Mit molekularbiologischen Techniken lassen sich die kultivierungsbedingten Verschiebungen der mengenmäßigen Anteile einzelner Bakteriengruppen vermeiden. In den letzten Jahren hat sich unter diesen Techniken die *in situ*-Hybridisierung mit fluoreszenzmarkierten rRNA-gerichteten Oligo-Nukleotidsonden als ein hilfreiches Werkzeug bei der Populationsanalyse verschiedener natürlicher mikrobieller Gemeinschaften erwiesen ([61-63]).

Das Grundprinzip dieser Methode beruht auf der selektiven Markierung spezifischer Abschnitte der ribosomalen RNA (rRNA). Die Ribosomen sind die Orte der Proteinsynthese und somit in jeder Zelle vorhanden. Stellt man die Basensequenzen der 16S-rRNA¹⁾, die für jeden Organismus charakteristisch sind, zu einem Katalog zusammen und vergleicht die Sequenzen, so erkennt man einerseits sehr konservative Sequenzen, die also bei allen Bakterien weitgehend gleich sind und andere Bereiche, die sich schon von Art zu Art unterscheiden. Dazwischen existieren sog. Signatursequenzen, die für Gruppen von Organismen charakteristisch sind [64]. Die 16S-rRNA hat als ein Merkmalsträger den Vorteil, daß sie konservative und variable Regionen besitzt und ausreichende Sequenzinformationen enthält.

¹⁾ Untereinheiten der rRNA werden über ihre Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge in SVEDBERG-Einheiten S charakterisiert.

Mit dem Einsatz farblich markierter Oligo-Nukleotidsonden mit speziell ausgewählten Sequenzen lassen sich so phylogenetisch definierte Populationen im Biofilm selektiv einfärben (hybridisieren) und unter dem Lichtmikroskop auszählen. Für eine unspezifische Bestimmung der Gesamtzellzahl kann mit einem nicht-selektiv bindenden Farbstoff (z.B. DAPI, 4',6-Diamino 2-phenylindol-dihydrochlorid) eingefärbt werden. Eine detaillierte Darstellung der beschriebenen Methodik und deren Anwendung auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Biofilm-Mischpopulationen erfolgt bei LINN [65].

Für aromaten-abbauende Biofilm-Rieselbettreaktoren liegen seit kurzem mit Hilfe dieser Methode bestimmte experimentelle Ergebnisse für den quantitativen, zeitlichen Verlauf einzelner Schlüsselbakterien bzw. Gruppen innerhalb der Mischpopulationsdynamik im Biofilm sowohl für den Fall eines (ungestörten) Anfahrvorgangs (STOFFELS et al. 1998 [66], PEDERSEN und ARVIN (1999) [67], LINN (1999) [65]) als auch als Antwort auf externe Substratstörungen (*shift* und *starvation*) (LINN (1999) [65], HEKMAT et al. (2003) [68]) vor. In allen Fällen wurden ausgeprägte, zeitliche Veränderungen in der mikrobiellen Zusammensetzung des Biofilms gemessen. Obwohl der jeweilige Schadstoff stets die einzige verfügbare Kohlenstoff- und Energiequelle war, wurde übereinstimmend nur ein kleiner Teil der im Biofilm vorhandenen Mikroorganismen als potentielle Abbauer des jeweils angebotenen Schadstoffes identifiziert. Ein direkter Zusammenhang von Schadstoffabbauer-Zellzahlen und der gemessenen Abbauleistung konnte bisher nicht gezeigt werden.

Zur Auslegung, Betriebsführung, Untersuchung und Optimierung von Biofilm-Rieselbettreaktoren für die Abluftreinigung werden mathematische Modelle zur Beschreibung des Systemverhaltens benötigt (z.B. [69]). Die untersuchten Systeme sind dabei hinsichtlich ihrer biologischen Zustände meist dynamischer Natur mit einer kontinuierlichen Veränderung in Menge, Funktion und Zusammensetzung. Nach dem bisherigen Stand der Modellierung abluftreinigender Biofilm-Rieselbettreaktoren wird jedoch die biologische Komponente überwiegend als zeitlich konstant in Menge, Funktion und Zusammensetzung betrachtet [18], [42], [44], [48], [51], [52], [70-79]. Der substratabbauende Biofilm wird dabei oftmals in Form einer Oberflächenreaktion oder eines senkrecht zur Biofilmoberfläche ortsaufgelösten Reaktion-Diffusions-Modells mit konstanter Dicke berücksichtigt. Bei diesen Modellen handelt sich meist um empirische bzw. semi-empirische Korrelationen für gemessene Abbauraten in Abhängigkeit verschiedener verfahrenstechnischer Einflußgrößen, die primär für eine technische Auslegung der untersuchten Verfahren gedacht sind.

Bei verhältnismäßig wenigen Arbeiten erfolgt zusätzlich eine Berücksichtigung von zeitlich variablen Biofilmeigenschaften (meist lediglich in Form einer zeitlich zunehmenden

Biofilmdicke aufgrund wachstumsbedingter Akkumulation von Biomasse im Reaktor), und zwar vornehmlich in Untersuchungen, die sich mit dem Langzeitverhalten und die unter bestimmten Bedingungen auftretende Verstopfungstendenz (*Clogging*) von Biofilm-Rieselbettreaktoren befassen ([80-83]). Die Simulation von Betriebszuständen mit externen Substratstörungen erfolgt meist ebenfalls unter der Annahme konstanter Biofilmeigenschaften. Die in *shift*- oder *pulse*-Versuchen gemessenen, verzögerten Systemantworten in der Reingas-Schadstoffkonzentration (die allesamt im Bereich weniger Stunden lagen) konnten i.d.R. durch kapazitive Eigenschaften des Trägermaterials erklärt werden ([48], [50-52], [56]). Eine detaillierte Darstellung des Wissenstands bei der Modellierung relevanter mikrobieller Prozesse und deren Berücksichtigung in Biofilmsystemen erfolgt parallel zur Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit hergeleiteten Modells in Abschnitt 3 (ab Seite 31).

Die Bedeutung von Auswirkungen transients biologischer Eigenschaften bei der Untersuchung von Anfahrvorgängen oder bei externen Substratstörungen hängt normalerweise vom betrachteten Zeitfenster ab. Hierbei kann in kurzzeitige Betrachtungen im Bereich von Minuten bis Stunden und Eingriffe mit Zeitkonstanten im Bereich von Tagen bis Wochen unterschieden werden. Während die relevante Dynamik von Biofilm-Prozessen unter kurzzeitigen Betrachtungen im wesentlichen durch Transportprozesse bestimmt wird [84], können im Bereich größerer Systemzeiten die sich verhältnismäßig langsam ändernden Eigenschaften der Mischpopulation eine entscheidende Rolle spielen (biologische Drift). Im Fall längerer Betrachtungszeiträume müssen daher für eine quantitative Beschreibung des Gesamtprozesses wegen der auftretenden gegenseitigen Wechselwirkungen von Substratkonzentration und Biologie (Reaktant und Reaktivität) neben einer mathematischen Modellierung von Biofilm und Rieselbettkolonne zusätzlich die mikrobiellen Prozesse und das Verhalten der Zellen im Biofilm mit mechanistischen Modellen berücksichtigt werden [85]. Einen Überblick der für das untersuchte System möglichen, relevanten charakteristischen Zeiten enthält Tab. 3-9 (S.82).

Eine modellhafte Untersuchung unterschiedlicher Zelltypen mit differenzierter Funktionscharakterisierung innerhalb einer Mischpopulation für den Bereich der Abluftreinigung erfolgte erstmals durch PEDERSEN und ARVIN (1999) [67] im toluol-abbauenden Biofilm-Rieselbettreaktor auf Basis von experimentellen Ergebnissen für die ersten 15 Tage nach Anfahren des Reaktors bei konstanter Substratbelastung. Simulationsergebnisse für die Populationszusammensetzung im Biofilm werden allerdings nicht mitgeteilt. Für die Untersuchungen im Fall externer Substratstörungen, die im Experiment zu weitaus drastische-

ren resultierenden Dynamiken in der Mischpopulations-Zusammensetzung führten [65], liegen bisher keine Modellrechnungen vor.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung der Langzeitdynamik eines aromaten-abbauenden Biofilm-Rieselbettreaktors im (ungestörten) Anfahrvorgang sowie mit aufgeprägten, externen Störungen in der Lösemittelkonzentration im zu reinigenden Abluftstrom. Es soll dabei geklärt werden, inwiefern sich sprunghaft ändernde Konzentrationen sowie Hungerphasen, die sich über einen Zeitraum von mehreren Wochen erstrecken, auf die Abbauleistung des Rieselbettreaktors und die Zusammensetzung der Mischpopulation im Biofilm auswirken. Im Rahmen einer Parallelarbeit wurden dazu zeitvariable Zellzahlen einiger im Biofilm identifizierter Populationen und Populationsgruppen mit Hilfe der *in situ*-Hybridisierung bestimmt [65]. Zur Beschreibung der Abbauprozesse und Charakterisierung der experimentell bestimmten Populationsdynamik soll ein geeignetes mathematisches Modell für den untersuchten Biofilm-Reaktor aufgestellt werden. Dies schließt neben der Modellierung der bekannten, wesentlichen mikrobiellen Prozesse im Biofilm eine besondere Berücksichtigung der Biofilmstruktur, insbesondere neuerer Forschungsergebnisse hinsichtlich der Substratpermeabilität (Porenkonvektion) mit ein. Die Festlegung der Modellparameter kann über eine gesonderte, experimentelle Bestimmung oder, sofern dies nicht ohne weiteres möglich ist, durch Anpassung der Modellrechnungen an Meßdaten der durchgeführten *shift*- und *starvation*-Versuche erfolgen. Über die Modellbildung soll ein besseres Verständnis hinsichtlich der möglichen, im Biofilm stattfindenden, wesentlichen Prozesse erreicht, und die Frage nach möglichen Gründen für die Existenz überwiegend nicht-schadstoffabbauender Organismen im (ausschließlich mit Schadstoff versorgten) Biofilm sowie nach einem Zusammenhang von Zellzahl und Abbauleistung (Zusammensetzung und Funktion) beantwortet werden.

2 Verfahrensbeschreibung, Material und Methoden

2.1 Versuchsanlage

2.1.1 Verfahrensbeschreibung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell durchgeführten Untersuchungen von Schadstoffabbau und Populationsdynamik im Biofilm-Rieselbettreaktor erfolgten an einer Versuchsanlage im Labormaßstab mit einem Schüttungsvolumen von 10,0 L. Das Verfahrensbild der verwendeten Versuchsanlage ist in Abb. 2-1 dargestellt. Der Aufbau besteht aus einer Rieselbett-Füllkörperkolonne (Abb. 2-1, rechter Teil) sowie einer Einrichtung zur Synthese der benötigten, schadstoffhaltigen Rohgasströme (Schadgasdarstellung, Abb. 2-1 linker Teil). Der in der Schadgasdarstellung erzeugte, feuchte Rohgasstrom wird über beheizte und wärmeisolierte Schlauchleitungen zum Biofilm-Rieselbettreaktor (K2) geführt und am Kopf in die Kolonne eingeleitet. Nach Durchströmung der biofilmbewachsenen Füllkörperschüttung tritt die teilgereinigte Abluft (Reingas) am Kolonnenfuß aus und wird über den Flüssigkeitsabscheider F2 zum Abzug geführt. Zur Versorgung der auf den Füllkörpern immobilisierten Mikroorganismen mit Wasser und benötigten anorganischen Salzen wird eine Mineralsalzlösung im Gleichstrom zur Luft kontinuierlich im Kreislauf geführt (Abschnitt 2.2.2). Die Gleichstromführung besitzt gegenüber der Gegenstromführung den Vorteil einer gleichmäßigeren Flüssigkeitsverteilung und eines geringeren Druckverlustes. Darüber hinaus wird ein mögliches Schadstoff-Stripping am Kolonnenkopf vermieden.

2.1.2 Biofilmreaktor

Als Biofilm-Rieselbettreaktor wurde eine Füllkörperkolonne mit 10,8 L Reaktorvolumen eingesetzt. Mit dem verwendeten Grundaufbau der Versuchskolonnen wurde bereits im Rahmen früherer Arbeiten erfolgreich biologische Abluftreinigungsexperimente durchgeführt [75]. Die in der Abb. 2-2 dargestellte Kolonne besteht aus fünf Glasschüssen mit einem Innendurchmesser von 140 mm und einer Wandstärke von 5 mm. Als Zwischenstücke werden zur Fixierung und Dichtung der Glasschüsse mit O-Ringen aus Viton versehene Flan-

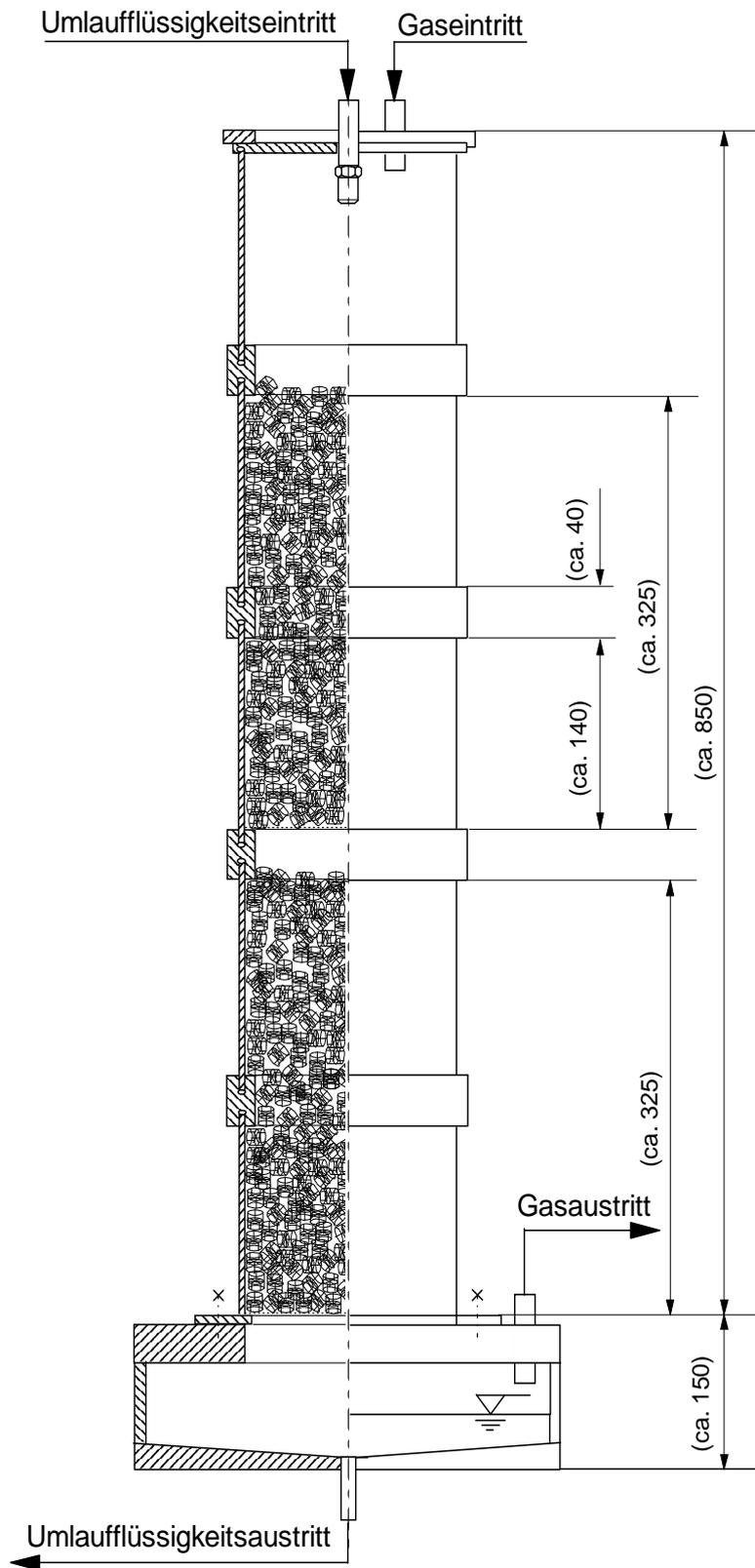


Abb. 2-2. Schnittdarstellung des Biofilmreaktors mit Füllkörperschüttung (Details zur Instrumentierung sind übersichtlichkeithalber nicht dargestellt).

sche (\varnothing 166 mm x 18 mm) aus HD-PVC verwendet. Der wesentlich breitere Kolonnensumpf (\varnothing 300 mm x 6 mm) ist aus Plexiglas (Polymethylmethacrylat) gefertigt, der größere Durchmesser ermöglicht eine einfache Anordnung von Meß-, Regel- und Dosiervorrichtungen über den Umfang des Kolonnensumpfes (in Abb. 2-2 nicht dargestellt). Über eine Kopfplatte aus HD-PVC werden die Glasschüsse gegen den Kolonnensumpf fixiert. Die Gesamthöhe der Kolonne beträgt etwa 1,0 m. Durch die verwendeten, optisch transparenten Werkstoffe kann die biofilmbewachsene Füllkörperschüttung auf einfache Art beobachtet werden. Durch geeignete Lichtabdeckungen wird die Vermehrung phototropher Organismen im Inneren der Kolonne behindert.

2.1.3 Füllkörperschüttung

Im Inneren der Kolonne ist als biologisches Trägermaterial eine regellose Füllkörperschüttung mit einer effektiven Schüttungshöhe von 0,65 m angeordnet. Die Schüttung (Gesamtvolumen 10,0 L) ist in zwei gleich große Abschnitte aufgeteilt (Abb. 2-2). Beide Abschnitte sind auf kreisrunden Drahtgittereinlagen (Edelstahl, \varnothing 1 mm, Maschenweite 5 mm) gelagert. Das untere Stützgitter befindet sich am Fuß des untersten Glasschusses, das obere Stützgitter oberhalb des von unten gezählten zweiten Flansches. Der, innerhalb der beiden Schüttungsabschnitten vorhandene Zwischenraum dient einer einfachen Entnahme von Proben bewachsener Füllkörper für biologische Untersuchungen, sowie der Aufnahme von Deckgläsern als ebene, transparente Aufwuchsflächen für die insitu-Mikroskopie [65]. Zur Entnahme von Biofilmproben oder Einbringung der Deckgläser sind in die Zwischenflansche seitliche Probenahmeschleusen integriert (in Abb. 2-2 nicht dargestellt).

Als Füllkörper wurden RALU Ringe[®] (Raschig, D-Ludwigshafen) aus Polypropylen mit hydrophiler Oberfläche verwendet (Tab. 2-1). Für diesen Füllkörper lagen bereits Erfahrungen hinsichtlich der Brauchbarkeit als biologisches Trägermaterial aus früheren Untersuchungen vor ([75]). Die für eine erwünschte Verbesserung der Benetzungseigenschaften werkseitig durchgeführte Oberflächenbehandlung (Hydrophilierung) der Füllkörperoberfläche vereinfacht eine Erstansiedlung der Mikroorganismen sowie die Ausbildung eines gut haftenden, flächendeckenden Biofilms.

Tab. 2-1. Eigenschaften und Abmessungen der verwendeten Füllkörperschüttung nach Angabe des Herstellers (Angaben für Schüttdichte, spezifische Oberfläche und Porosität wurden in dieser Arbeit gesondert bestimmt und weichen aufgrund unterschiedlicher Größenverhältnisse von Kolonnendurchmesser und Füllkörper von den Herstellerangaben ab).

Schüttung	
Effektive Schüttungshöhe H	0,65 m
Schüttungsdurchmesser d	0,14 m
Volumen der Schüttung V_R	10,0 L
Anzahl der Füllkörper n_{FK}	1 580
Füllkörper	
Markenname	RALU Ring [®] 15
Material	hydrophiliertes Polypropylen
Abmessungen	18 mm x 18 mm
spezifische Oberfläche a	300 m ² /m ³
Schüttdichte	158 000 Füllkörper/m ³
Porosität	0,94
Randwinkel bei Benetzung mit Wasser	15° – 25°
Kritische Oberflächenspannung ¹⁾	59·10 ⁻³ N/m

¹⁾ nach [86].

2.1.4 Umlaufflüssigkeit

Die zirkulierende Mineralsalzlösung (Abschnitt 2.2.2) wird über die Kreiselpumpe P21 (Abb. 2-1) (Grundfos, D-Wahlstedt, Typ UP 20-45 N150) gefördert. Die Aufgabe der Umlaufflüssigkeit erfolgt am Kolonnenkopf oberhalb der Füllkörperschüttung, über eine 90°-Axial-Vollkegeldüse aus Messing (Lechler, D-Metzingen, Typ 460.766) wird eine

gleichmäßige Verteilung der Mineralsalzlösung über den Kolonnenquerschnitt erreicht (Druckverlust 60 mbar bei 120 L/h). Der Flüssigkeits-Volumenstrom wird mit einem Schwebekörper-Durchflußmesser (Kobold, D-Hofheim, Typ KSM, Meßbereich 0 – 170 L/h) bestimmt und kann über ein Kugelhahn (Whitey, USA-Highland Heights, Ohio, Modell 63TSW12T) eingestellt werden. Der Umlaufflüssigkeits-Volumenstrom betrug bei allen durchgeführten Versuchsreihen 120 L/h.

Die Füllstandsregelung im Kolonnensumpf erfolgte über einen Magnetschalter mit Schwimmer (Kobold, D-Hofheim, Typ N-1-VA). Bei Absinken des Flüssigkeitsspiegels unter einen eingestellten Grenzwert wird mit der Schlauchpumpe P23 (Cole-Parmer, USA-Niles, Illinois, Typ Masterflex 7544-30) demineralisiertes Wasser aus dem Vorratsbehälter B23 in den Sumpf der Kolonne K2 gefördert. Um eine Überbefüllung bei Ausfall der Füllstandsmessung zu verhindern, wird über eine weitere, auf gleicher Achse montierte, identische Schlauchpumpe P24 bei Bedarf überstehende Sumpfflüssigkeit abgepumpt, wobei die Öffnung des Absaugstutzens von P24 auf Höhe der oberen Füllstandgrenze eingestellt ist. Um die Ausbildung von anaeroben Zonen im Kolonnensumpf zu vermeiden und eine gute Durchmischung der Sumpfflüssigkeit zu gewährleisten wird über eine weitere Kreiselpumpe P22 (Grundfos, D-Wahlstedt, Typ UP 20-45 N150) der Sumpf kontinuierlich durchmischt.

2.1.5 Steuerung, Regelung und Meßwerterfassung

Für den notwendigen Dauerbetrieb der Anlage mit kontinuierlicher Messung, Überwachung und Dokumentation wichtiger Meßwerte und Betriebsgrößen wurde eine weitgehend automatisierte Prozeßsteuerung benötigt. Die über dieses System gesteuerten und überwachten Größen sind in den Anlagefließbildern (Abb. 2-1, S.9 und Abb. 2-4, S.24) nach DIN19227 mit umschriebenen Quadraten dargestellt. Die Online-Meßwerterfassung und Steuerung der Versuchsanlage erfolgt über einen Datenlogger (Biodata, UK-Manchester, Typ Microlink 550), der von einem als Prozeßrechner eingesetzten Personal Computer (PC 486) über einen IEEE 488 Bus angesteuert und ausgelesen wird. Mit einer im Rahmen dieser Arbeit erstellten Software konnten die Vorgabewerte für Schadgas-Massenströme und Stickstoffdosierung eingestellt, wichtige Betriebsgrößen wie pH-Wert und Temperatur im Rieselbettreaktor überwacht und dokumentiert, sowie die Messung der Schadstoffkonzentrationen in der Abluft mit automatisierter Auswahl der Probenahmestellen durchgeführt werden (Abschnitt 2.3.1.3, S.23).

Die Temperatursteuerung in der Kolonne erfolgte über eine in den Kolonnensumpf eingebaute Rohrschlange (8 mm x 1 mm, Länge 1,5 m, Edelstahl), die mit Kühlwasser (TU-Netz) versorgt wurde. Bedingt durch den Energieeintrag der installierten Pumpleistung (Kreiselpumpen P21 und P22) und den mit ca. 35 °C eintretenden synthetischen Abluftstrom mußte zur Aufrechterhaltung des für den biologischen Abbau optimalen Temperaturbereichs um 30 °C ([65], [87]) gekühlt werden. Ein Temperaturregler steuerte dabei mittels eines in der Sumpfflüssigkeit befindlichen Temperaturfühlers (Pt100) den Kühlwasservorlauf über ein Magnetventil. Die Überwachung und Aufzeichnung der Temperatur durch den Prozeßrechner erfolgte am Kolonnenkopf und Kolonnensumpf durch zwei weitere Platin-Widerstandsthermometer (Pt100).

Der aerobe, biologische Abbau des in dieser Arbeit verwendeten Aromaten-Gemisches (Abschnitt 2.2.1, S.17) führt zu einer kontinuierlichen Säurebildung [65]. Zur Regelung und Überwachung des pH-Wertes wird ein pH-Controller (Bioengineering, CH-Wald) mit einer in der Sumpfflüssigkeit eingetauchten pH-Glaselektrode (Ingold Mettler-Toledo, CH-Greifensee, Typ Xerolyt) verwendet. Mit der durch den biologischen Abbauprozess bedingten Säurebildung erfolgt die Regelung allein durch gesteuertes Zudosieren von 2n Natronlauge über die Schlauchpumpe P26 (Cole-Parmer, USA-Niles, Illinois, Typ Masterflex 7544-30).

Für die kontinuierliche Versorgung einer für das mikrobielle Wachstum benötigten Stickstoffquelle wurde mit der Schlauchpumpe P25 (Cole-Parmer, USA-Niles, Illinois, Typ Masterflex 7544-30) absatzweise Ammonium-Dihydrogenphosphatlösung (Konzentration 100 g/L in entionisiertem Wasser) aus einem Vorratsgefäß in den Kolonnensumpf dosiert. Die tägliche Dosiermenge wurde in regelmäßigen Zeitabständen an den über Ammonium-Konzentrationsmessungen (Abschnitt 2.3.4) in der Umlaufflüssigkeit bestimmten Stickstoffverbrauch angepaßt. Die Steuerung der Dosierpumpe erfolgte über den Prozeßrechner. Zur Verfolgung des Ionengehalts in der Umlaufflüssigkeit erfolgt eine kontinuierliche Leitfähigkeitsmessung und Dokumentation (Endress + Hauser Meßtechnik, D-Weil am Rhein, Modell Smartec CLD 130). Zur Bestimmung der Druckdifferenz entlang der Füllkörperschüttung wird zwischen Kolonnenkopf und Kolonnensumpf ein Digital-Differenzmanometer verwendet (Greisinger, D-Regenstauf, Typ GDH 07 A, 0 – 7 000 Pa).

2.1.6 Ablufterzeugung

Das Verfahrensfließbild der Schadgasdarstellung ist in Abb. 2-1 (linke Seite) dargestellt. Ein dem TU-Netz entnommener Druckluftstrom wird über einen Öl- und Wasserabscheider (Münchener Druckluftzentrale, D-München) gereinigt und mit einem Druckminderer (EWO Hermann Holzapfel KG, D-Stuttgart) auf einen Leitungsdruck von 1,5 bar gedrosselt. Die definierte Einstellung des gewünschten Luftstroms erfolgte mit Hilfe eines Massendurchflußreglers (Bronkhorst High-Tech B.V., NL-Ruurlo, Typ EL-FLOW F-202AC-FA-33-V) mit dem Luftmassenströme von 0 – 2,15 g/s (0 – 6 m_N³/h) eingestellt werden konnten. Der maximale Fehler betrug nach Kalibrierung 0,6 % vom Endwert. Die Sollwertvorgabe erfolgte extern über den Prozeßrechner, der Istwert wurde kontinuierlich erfaßt und dokumentiert.

Zur Vermeidung einer möglichen Austrocknung unbenetzter Biofilmbereiche im Biofilmreaktor wurde der Abluftstrom zunächst mit Wasser bei 30 °C in einer mit entionisiertem Wasser berieselten Füllkörperkolonne (HD-PVC, Schüttungsvolumen 10 L RALU Ring[®] 15) gesättigt. Die Berieselungsflüssigkeit wurde mit der Kreiselpumpe P11 (Grundfos, D-Wahlstedt, Typ UP 20-45 N150) im Kolonnensumpf angesaugt und über einen Flüssigkeitsverteiler am Kopf der Kolonne aufgegeben. Ein angeschlossenes Thermostat (Haake, D-Karlsruhe, Typ F3) mit externem Temperaturfühler (Pt 100) am Kopf der Luftbefeuchterkolonne regelte über die Erwärmung der Berieselungsflüssigkeit die Temperatur des Luftstroms auf 30 °C. Die Wasserfüllmenge der Befeuchterkolonne wurde über die Schlauchpumpen P12 und P13 (Cole-Parmer, USA-Niles, Illinois, Typ Masterflex 7544-30) konstant gehalten. Um einer möglichen Rekondensation von Wasser im Gasstrom vorzubeugen, wurden weiterhin sämtliche stromabwärts liegenden, gasführenden Schlauchleitungen (16 x 4, PVC mit Gewebeeinlage) wärmeisoliert und mit einer unter der Isolierung verlegten Widerstandsheizung (spezifischer Widerstand 100 Ω/m) elektrisch beheizt. Die sich zwischen Wärmeisolierung und Schlauchaußenseite im Dauerbetrieb einstellende Temperatur wurde regelmäßig bestimmt und betrug im Mittel etwa 35 °C.

Die Einstellung der gewünschten Schadstoffkonzentration erfolgte durch kontinuierliches, vollständiges Verdampfen einer definierten Lösemittelmenge im gasdurchströmten Schadstoffverdampfer. Die benötigte Schadstoffkonzentration im Rohgas wurde über die zugeführte Schadstoffmenge bei konstant gehaltenem Luftstrom eingestellt. Die genaue Dosierung des Schadstoffes erfolgte mit Hilfe eines speziell für sehr kleine Durchflußmengen konzipierten Massendurchflußreglers (Bronkhorst High-Tech B.V., NL-Ruurlo, Typ LI-

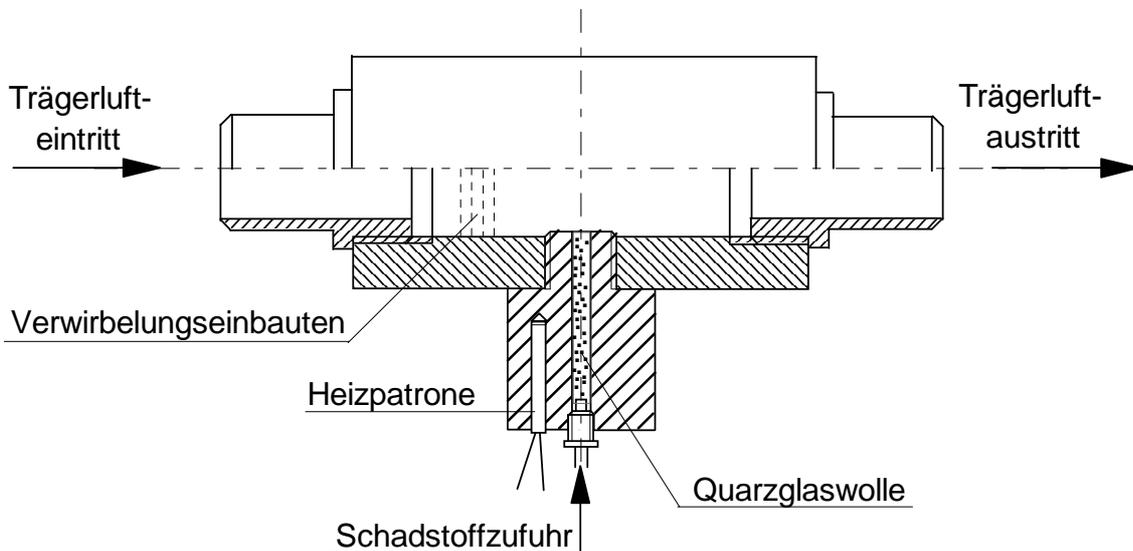


Abb. 2-3. Schnittdarstellung des Verdampferblocks (nicht maßstäblich). Die Gasphase durchströmt den Verdampfer horizontal von links nach rechts, der Schadstoff tritt von unten in den beheizten Block ein und wird an der Quarzglaswolle verdampft.

QUI-FLOW L1-C2-FA-11-P) mit dem Schadstoffströme bis zu 12 g/h eingestellt werden konnten. Der maximale Fehler betrug nach Kalibrierung 0,7 % vom Endwert. Der Sollwert konnte extern vom Prozeßrechner vorgegeben werden, der Istwert wurde kontinuierlich erfaßt und dokumentiert. Die Förderung des Schadstoffs aus dem Vorratsgefäß B12 (Fassungsvermögen 5 L, Edelstahl) erfolgte über einen konstanten, anliegenden Überdruck von 1 bar.

Der Schadstoffverdampfer bestand aus einem aus Messing gefertigten Verdampferblock mit kreisförmigem Querschnitt (Abb. 2-3). Die Luft strömte durch eine horizontal angelegte Bohrung (\varnothing 26 mm), der flüssige Schadstoff trat von unten über eine Kapillarleitung in den Verdampferblock ein. Um die vollständige Verdunstung der Lösemittelkomponenten zu erreichen, wurde mit einem Einsatz aus Quarzglaswolle die Verdampfungsoberfläche vergrößert und mit einer Heizpatrone bei ca. 60 °C elektrisch beheizt. Zur Gewährleistung einer guten Vermischung wurde der Luftstrom im Eintrittsbereich des Verdampfers durch geeignete Einbauten verwirbelt. Eine Beheizung über die angegebene Temperatur hinaus war nicht sinnvoll, da in diesem Fall bereits partielle thermische Zersetzung einzelner Schadstoffkomponenten einsetzte.

2.2 Eingesetzte Medien und Materialien

2.2.1 Modellschadstoff Solvesso-100[®]

Das als Modellschadstoff verwendete Lösemittel ist ein schwer wasserlösliches, hochsiedendes Gemisch, welches hauptsächlich (> 96 Vol.%) aus einkernigen, mehrfach alkylierten Aromaten besteht¹⁾. Aromaten besitzen unter den Kohlenwasserstoff-Lösemitteln die größte Lösekraft. Weitere Bestandteile sind Olefine, Paraffine und Naphtene [88]. Das Lösemittel wird weltweit unter dem Markennamen Solvesso-100[®] von Exxon Chemical Company (USA-Irving, Texas) produziert und hauptsächlich als Lösemittel für Lackierbetriebe verwendet. Solvesso-100[®] liegt in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit vor, die Gewinnung erfolgt durch katalytische Dehydrierung von Olefinen-Paraffin-Mischungen (Rohbenzinschnitte) und anschließender rektifikativer Aufreinigung. Eine Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften und Stoffwerte von Solvesso-100[®] bzw. die der in dieser Arbeit für das verwendete Vielkomponenten-Gemisch als stellvertretend angenommenen Schlüsselkomponenten ist in Tab. 8-1 (S.158) im Anhang aufgeführt. Durch die herstellungsbedingte, chargenweise stark schwankende Zusammensetzung von Solvesso-100[®] wurde die Zusammensetzung der bezogenen Charge (Silbermann, D-Gablingen, Ch.-B. Nr. 5242110) über eine GC-Analyse bestimmt (Abschnitt 2.3.1.2, S.21). Für sämtliche Abbauversuche wurde diese Charge verwendet. Die experimentell bestimmte Zusammensetzung der verwendeten Solvesso-Charge ist in Abschnitt 4.1.1 (S.83) angegeben.

2.2.2 Mineralsalzlösung

Der Reaktor wurde im Betrieb mit 5 L Mineralsalzlösung befüllt. Die Hauptaufgabe der umlaufenden Mineralsalzlösung besteht neben der Funktion als Feuchteregulativ und Schadstoffmediator in einer optimalen Versorgung der im Biofilm immobilisierten Mikroorganismen mit den für das mikrobielle Wachstum benötigten Mineralsalzen und Spurenelementen. Die Zusammensetzung der verwendeten Mineralsalzlösung nach HEGEMANN [89] (modifiziert) ist in Tab. 2-2 wiedergegeben. Die Zusammensetzung der für die Herstellung der Mineralsalzlösung benötigten Spurenelementlösung nach DREWS [90] (modi-

¹⁾ Der Zusatz „100“ weist auf den Flammpunkt in Grad Fahrenheit hin.

Tab. 2-2. Zusammensetzung der Mineralsalzlösung nach HEGEMANN [89] (modifiziert).

MgSO ₄	0,58 g/L
CaCl ₂	67 mg/L
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · H ₂ O	0,2 mg/L
FeSO ₄ · 7H ₂ O	2 mg/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	1 g/L
KH ₂ PO ₄	3,4 g/L
Na ₂ HPO ₄	4,5 g/L
Spurenelementlösung nach DREWS	10 mL/L

Tab. 2-3. Zusammensetzung der Spurenelementlösung nach DREWS [90] (modifiziert).

MnCl ₂ · 4H ₂ O	10 mg/L
CoCl ₂ · 6H ₂ O	4 mg/L
CuSO ₄	1 mg/L
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	3 mg/L
ZnCl ₂	2 mg/L
LiCl	0,5 mg/L
SnCl ₂ · 2H ₂ O	0,5 mg/L
H ₃ BO ₃	1 mg/L
KBr	2 mg/L
KJ	2 mg/L
BaCl ₂	0,5 mg/L

fiziert) ist in Tab. 2-3 angegeben. Beide Lösungen wurden mit entionisiertem Wasser angesetzt. Von den Originalformulierungen beider Autoren wurde insofern abgewichen, als daß auf die Zugabe von Natrium-Ethylendiamintetraacetat (Na-EDTA) als Komplexbildner verzichtet wurde. Die im Reaktor umlaufende Mineralsalzlösung wurde in regelmäßigen Abständen (alle 2 bis 3 Wochen) vollständig durch frische Lösung ersetzt.

2.2.3 Startkultur

Um eine hygienisch weitgehend unbedenkliche Bakterienkultur mit einem hohen Potential zu gewährleisten, wurde ein Inokulum aus einer Lackschlammprobe einer Lackierstraße für Kraftfahrzeugkarosserien (BMW AG, D-München-Milbertshofen) gewonnen [65]. Die Probe wurde aus dem Waschwasserabfluß der Metallik-Lackierstraße entnommen, wo die mit fein zerstäubtem Wasser aus der Luft ausgewaschenen Lackpartikel, Pigmente und Harze der Abluft gesammelt werden. Die Probenahme erfolgte in Form von Schöpfproben, die Lebendkeimzahl betrug etwa $1 \cdot 10^9$ Zellen / L auf HD-Agar. Eine gesonderte Adaption der so gewonnenen Startkultur an den verwendeten Schadstoff erfolgte nicht. Für alle weiteren Anfahrvorgänge der Reaktoren wurde mit Biofilmproben vorhergehender Versuchsreihen inokuliert bzw. die biofilmbewachsene Füllkörperpackung nur grob gereinigt, so daß die verbleibenden Biofilmreste an den Füllkörpern als Animpfkultur dienten.

2.3 Meßverfahren und Analysemethoden

2.3.1 Messung der Schadstoffkonzentration

2.3.1.1 Vorbemerkung und Meßprinzip

Zur Schadstoff-Konzentrationsbestimmung in der Gasphase wurden zwei verschiedene Methoden verwendet. Über eine komponentenspezifische Analyse mittels Kapillar-Gaschromatographie (*GC-Messung*) wurden die individuellen Konzentrationen der im verwendeten Schadstoff vorhandenen Hauptkomponenten bestimmt (Abschnitt 2.3.1.2). Eine wesentlich schnellere und einfacher zu handhabende Methode zur Konzentrationsmessung ist die im folgenden als *TOC-Messung* bezeichnete Bestimmung des gesamten, in der Gas-

phase enthaltenen organisch gebundenen Kohlenstoffs als Summenmessung (*Total Organic Carbon*).

Bei der GC-Messung erfolgt zunächst eine Auftrennung der in der Probe enthaltenen Lösemittelkomponenten entlang einer Kapillarsäule. Die aufgetrennten Bestandteile erscheinen dann nacheinander an einem Detektor (FID) und werden dort getrennt erfaßt. Bei der Gesamtkohlenstoffmessung (TOC-Messung) wird der zu analysierende Probegasstrom direkt, also ohne vorhergehende Trennung zum Detektor geführt.

In beiden Fällen erfolgt die Detektion des Schadstoffes mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID). Das Meßprinzip beruht auf dem Nachweis der Ionen, die bei Verbrennung der in der Gasströmung enthaltenen organischen Moleküle durch thermische Ionisation entstehen. Die in einer Wasserstoffflamme gebildeten freien Ladungsträger werden in einem anliegenden elektrischen Feld getrennt [91]. Das elektrische Meßsignal ist bei hinreichend kleinen Kohlenwasserstoff-Konzentrationen etwa proportional zur der, pro Zeiteinheit die Flamme passierenden, organisch gebundener C-Atome und somit, bei konstant gehaltenem Probegasstrom, ein Maß für die Schadstoffkonzentration selber. Da das Ausmaß der Ionisation auch von der chemischen Struktur der jeweiligen Komponente abhängt, müssen zunächst die entsprechenden Proportionalitätsfaktoren (response-factors) aus den reinen Substanzen ermittelt werden [92]. Für die im vorliegenden Modellschadstoff vorhandenen Hauptkomponenten kann aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit von vergleichbaren response-factors ausgegangen werden. Die anhand der reinen Substanzen experimentell bestimmten response-factors der sechs in Tab. 4-1 (S.84) dargestellten Hauptkomponenten lagen innerhalb eines Bereiches von 15 % vom Maximalwert (Ergebnisse nicht dargestellt).

Die Messung von Schadstoffkonzentrationen in der wäßrigen Mineralsalzlösung wurde mit dem Verfahren der Dampfraumanalyse („headspace-Gaschromatographie“, HSGC-Messung) durchgeführt. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip, daß bei hinreichend kleinen Konzentrationen die in einem über der Flüssigkeit stehenden Dampfraum meßbare Konzentration einer flüchtigen Substanz in direktem Verhältnis zu der Konzentration in der flüssigen Phase steht, sofern diese beiden Phasen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Statt der direkten Analyse der flüssigen Phase wird also die mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht stehende Dampfphase analysiert (Abschnitt 2.3.1.4).

Für die beschriebenen Meßverfahren zur Schadstoff-Konzentrationsbestimmung wurde ein Gaschromatograph Typ CP 9001 (Chrompack, D-Frankfurt) verwendet, der mit zwei Flammenionisationsdetektoren ausgerüstet war. Für die GC-Messung als auch für die

TOC-Bestimmung steht dabei jeweils ein Detektor zur Verfügung. Die Detektoren wurden bei einer Temperatur von $T = 250\text{ °C}$ mit Wasserstoff (Reinheit 5.0, Linde AG, D-Höllriegelskreut) als Brenngas betrieben. Die Brennerluft wurde dem hauseigenen Druckluftnetz entnommen und mittels Aktivkohle und Silikagel gereinigt und getrocknet. Als make-up-Gas wurde Stickstoff (Reinheit 5.0, Linde AG, D-Höllriegelskreut) verwendet. Die eingestellten Vordrücke und Gas-Volumenströme für die Flammenionisationsdetektoren sind in der Tab. 2-4 zusammengefaßt.

Tab. 2-4. Vordruck und Volumenströme der Betriebsgase für die Flammenionisationsdetektoren.

Betriebsgas	Vordruck, kPa	Volumenstrom, mL _N /min
Stickstoff	150	30
Wasserstoff	150	35
Luft	200	240

2.3.1.2 GC-Messung

Die komponentenspezifische Schadstoff-Analyse einer Gasprobe erfolgte absatzweise durch Aufgabe einer 1 mL umfassenden Probegasmenge in den bei einer Temperatur von 200 °C temperierten Injektor mit einer gasdichten Spritze. Als Trennsäule wurde eine WCOT Fused Silica, coating CP-Wax 52CB 0,25 mm ID mit 50 m Länge eingesetzt (Chrompack, D-Frankfurt) mit Trägergas Wasserstoff (Reinheit 5.0, Linde AG, D-Höllriegelskreut). Der eingestellte Säulenvordruck von 100 kPa ergab bei einer Ofentemperatur von $T = 50\text{ °C}$ einen Säulendurchfluß von 1,67 mL_N/min Wasserstoff. Zur Reduzierung der Analysedauer wurde eine zeitvariable Ofentemperatur gemäß Tab. 2-5 programmiert.

Die Auswertung des Detektorsignals erfolgte über eine Zeitintegration der Signalverläufe (Peaks) der jeweils reinen, aufgetrennten Komponenten auf dem Prozeßrechner mit einer vom GC-Hersteller gelieferten Software (*Maestro* Ver. 1.4). Aufgrund sehr ähnlicher response-factors entsprechen die aus einer Analyse erhaltenen Flächenverhältnisse der Peaks

Tab. 2-5. Optimiertes Temperaturprogramm zur GC-Analyse von Solvesso-100[®].

	Ofentemperatur	Dauer
Starttemperatur	50 °C	1 min
Rampe 1	5 °C / min	8 min
Rampe 2	10 °C / min	5 min
Endtemperatur	140 °C	1 min

Tab. 2-6. Integrioreinstellungen (*Maestro*) für die GC-Analyse.

sampling frequency, Hz	5,55556
runtime, min	15
shoulder sensitivity	10 000
threshold	253
minimum area	300
width	0,09

in guter Näherung den Massenbrüchen der entsprechenden Komponenten. Die verwendeten Einstellwerte des Integrators sind in der Tab. 2-6 zusammengefaßt.

Die Kalibrierung der GC-Messungen erfolgte mit drei externen Standards bekannter Konzentrationen [92] (50, 250 und 600 mg/m_N³ Schadstoff). Zur Herstellung der Prüfgasstandards wurden mit µL-Spritzen definierte Mengen flüssiges Lösemittel in luftbefüllte Gasanalyse-Beutel (MTC, D-Mühleim, Tedlar-Beutel Typ 231-15) mit bekanntem Volumen (25 L) injiziert. Nach einer Mischzeit von 24 h wurden mit einer gasdichten Spritze jeweils 1 mL Gasprobe über ein Septum entnommen und nach dem oben beschriebenen Verfahren analysiert. Die Identifizierung der im Schadstoff enthaltenen Hauptkomponenten erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit Reinstoffstandards (Reinheit 90 % - 99 %, Aldrich-Chemie, D-Steinheim).

2.3.1.3 TOC-Messung

Im Gegensatz zur komponentenspezifischen GC-Messung wird zur Bestimmung der Lösemittel-Gesamtkonzentration ein kontinuierlicher Probegasstrom des zu analysierenden Gasgemisches ohne vorhergehenden Trennschritt direkt zum FID geleitet [93]. Die kontinuierliche Durchströmung des Detektors liefert ein FID-Signal, welches bei hinreichend geringen Konzentrationen linear mit der Lösemittelkonzentration in der zu analysierenden Abluft korreliert; das am FID anliegende Signal kann direkt, d.h. ohne vorhergehende Zeitintegration verwendet werden.

Die Entnahme des für die Analyse jeweils benötigten kontinuierlichen Probegasstroms erfolgte an den entsprechenden Meßstellen. Die Probenahmestelle für das in den Biofilmreaktor eintretende Rohgas befand sich unterhalb der Kopfplatte der Kolonne, die für den austretenden Reingasstrom war oberhalb der Sumpfflüssigkeit angebracht. Beide Meßstellen waren mit einem Tropfenabscheider (Volumen 50 mL) versehen. Da nur ein FID für die TOC-Messungen zur Verfügung stand, mußten die Konzentrationsbestimmungen an den einzelnen Meßstellen zeitlich nacheinander erfolgen was weitgehend automatisiert geschah.

Von jeder Meßstelle führte eine beheizte und wärmeisolierte Kapillarleitung aus Edelstahl (\varnothing 2 mm x 0,5 mm) zum Probenahmesystem (Abb. 2-4), wo die jeweils aktive Probenahmestelle durch Schaltung des entsprechenden Ventils (V31 – V35) ausgewählt wird. Für eine rasche Ansprechzeit des FID wurden mit Viton-Dichtungen versehene 24V-Mikromagnetventile mit möglichst kleinen Totvolumina eingesetzt, die kompakt auf einer Anschlußplatte montierbar sind (Kunke GmbH, D-Malente, Typ SP 764).

Mit Hilfe der Membran-Kolbenpumpe P31 (KNF Neuberger, D-Freiburg, Typ N72 TVE) wurde der, durch das entsprechende Ventil freigeschaltete Probegasstrom angesaugt und auf einen Überdruck von 1,3 bar gefördert. Die Einstellung eines definierten Probegasstroms für den FID erfolgte durch Regulierung des Vordrucks vor einer im Ofen des Gaschromatographen montierten, inaktiven Glaskapillare (1 m Fused Silica, uncoated ID 0,25-OD 0,40, Chrompack, D-Frankfurt) mit Hilfe des Präzisions-Druckminderers V37 (Porter Instruments, US-Hatfield, Pennsylvania, Modell 8286). Die Ofentemperatur betrug

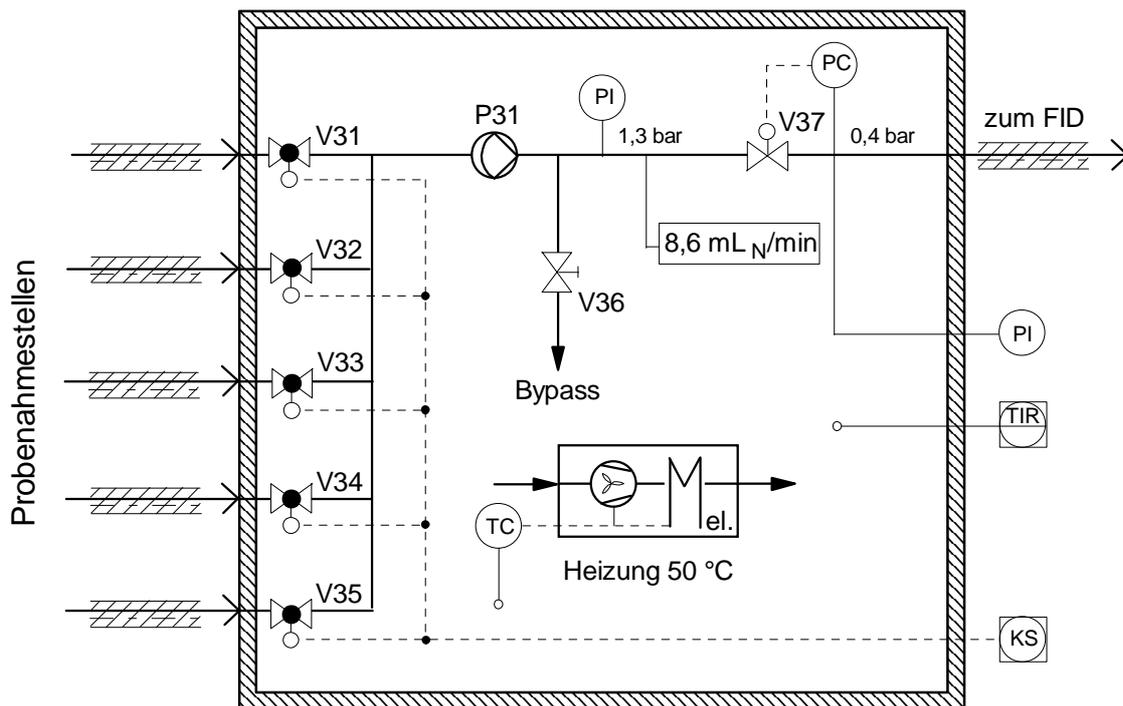


Abb. 2-4. Verfahrensfließbild des Probenahmesystem. Der von der entsprechenden Meßstelle kommende Probegasstrom wird über die Ventile V31 bis V35 durch den Prozeßrechner ausgewählt und mit einer Membranpumpe (P31) zum Detektor geleitet.

während der TOC-Messungen konstant 50 °C. Mit einem eingestellten Vordruck von 0,4 bar betrug der Probegasstrom 8,8 mL_N/min. Zur Verkürzung der Ansprechzeit der TOC-Messung beim Wechsel der Probenahmestelle wurde mit der Membranpumpe P31 etwa die dreifache Menge Probegas von der Meßstelle zum Probenwechsler gefördert. Der überschüssige Anteil wurde vor dem Druckminderer V37 über den Bypass V36 in die Atmosphäre entlassen. Um ein Auskondensieren von Wasser aus dem feuchten Probegasstrom zu verhindern, wurden alle beschriebenen Komponenten des Probenahmesystems in einem beheizten und wärmeisolierten Modul angeordnet. Um die bei $p = 1,3$ bar erhöhte Taupunktstemperatur nicht zu unterschreiten, wurde bei $T = 50$ °C temperiert. Sämtliche gasführenden Leitungen bestanden aus Edelstahlkapillaren ($\varnothing 2$ mm x 0,5 mm), die mit Rohrverschraubungen aus Messing (Serto, D-Fuldabrück) montiert wurden.

Die Auswahl der jeweils aktiven Meßstelle über die Schaltung der Ventile V31 – V35 erfolgte programmgesteuert durch den Prozeßrechner. Um einer möglichen Kondensation von Wasser in den probegasführenden Kapillarleitungen des Probenahmesystems zusätzlich vorzubeugen, erfolgte zwischen zwei Konzentrationsmessungen jeweils eine kurze Spülphase, in der anstatt feuchtes Probegas trockene Umgebungsluft angesaugt wurde. Im

Rahmen des Zeitprogramms konnten etwa 8 – 12 Konzentrationsmessungen innerhalb von 24 h durchgeführt werden.

Die Kalibrierung der TOC-Messung erfolgte wie bei den GC-Messung mit drei externen Standards bekannter Konzentrationen (Abschnitt 2.3.1.2, S.21). Dazu wurde an eine gesondert ansteuerbare Probenahmestelle jeweils ein Beutel mit Kalibriergas angeschlossen. Die Reproduzierbarkeit der Messung wurde alle drei Monate überprüft, eine systematische Drift wurde nicht festgestellt. Eine Größtfehlerabschätzung ergab die in der Tab. 2-7 dargestellten, bereichsweise ermittelten Vertrauensbereiche für die Schadstoff-Konzentrationsmessungen nach der TOC-Methode.

Tab. 2-7. Abgeschätzte Meßgenauigkeit der TOC-Methode.

Konzentration, g/m_N^3	Vertrauensbereich, g/m_N^3
0,05	$\pm 0,005$
0,25	$\pm 0,02$
0,6	$\pm 0,03$

2.3.1.4 HSGC-Messung

Die Durchführung der Headspace-Gaschromatographie erfolgte nach der Methode der statischen Dampfdruckanalyse gemäß DIN 38 407 [94]. 10 mL der zu analysierenden Flüssigkeitsprobe wurden mit einer Pipette in ein mit 12 g Kaliumcarbonat (Merck, D-Darmstadt, p.a.) befülltes 20 mL Rollrandglas (Macherey-Nagel, D-Düren, Typ N 20-10) gegeben und mit einer teflondichteten Aluminium-Bördelkappe mit PTFE-beschichtetem Septum aus Butylgummi (Macherey-Nagel, D-Düren, Typ N 20 TB) gasdicht verschlossen. Das Rollrandglas wurde vor Verwendung zur Entfernung flüchtiger Verunreinigungen bei 150 °C im Trockenschrank ausgeheizt. Nach kräftigem Schütteln bis zum fast vollständigen Lösen des Salzes wurde das Rollrandglas bis zur Einstellung des Phasengleichgewichtes in einem bei

80 °C beheiztem Ölbad temperiert. Die Kaliumcarbonat-Menge ist dabei so bemessen, daß auch nach Sättigung der eingesetzten Flüssigkeitsmenge bei Ölbadtemperatur ein ungelöster Bodensatz verbleibt. Die hohe Salzkonzentration in der Flüssigphase führt zu einer Reduktion des Wasser-Partialdrucks in der Gasphase und damit zu einer Verbesserung der Meßgenauigkeit. Nach genau 1 h wird dem Rollrandglas über Durchstechen des Septums mit einer gasdichten Spritze 1 mL Gasprobe entnommen und nach der in Abschnitt 2.3.1.2 dargestellten Methode mit dem GC analysiert. Die Kalibrierung des Meßverfahrens wurde mit drei Standards unterschiedlicher Konzentrationen durchgeführt (0,035 g/m³, 0,351 g/m³ und 0,875 g/m³).

2.3.2 Experimentelle Bestimmung des Verteilungskoeffizienten

Als Verteilungskoeffizient m_H bezeichnet man den Quotienten der Konzentrationen, die sich in zwei verschiedenen, einander angrenzenden Phasen hinsichtlich eines in beiden Phasen löslichen Stoffes i im thermodynamischen Gleichgewicht einstellen. Für das Verteilungsgleichgewicht der Schadstoffkomponenten in der flüssigen und gasförmigen Phase gilt

$$m_H = \frac{c_g^*}{c_l^*} \quad (2-1)$$

mit der Gleichgewichtskonzentration der Schadstoffkomponente in der Gasphase c_g^* (in g/m³) und in der Flüssigphase c_l^* (in g/m³). Der Verteilungskoeffizient kann in diesem Fall für eine gegebene Gasphasen-Konzentration c_g^* als ein Maß für die Löslichkeit der betrachteten Komponente in der flüssigen Phase aufgefaßt werden. Im Bereich der Umweltverfahrenstechnik ist die Angabe der Schadstoff-Löslichkeiten über einen Verteilungskoeffizienten verbreiteter als die alternative Beschreibung mit Hilfe des Henry-Gesetzes ([12], [95]). Gl. (2-1) gilt streng nur für unendlich verdünnte Lösungen, ist aber mit einer für viele praktischen Fälle ausreichenden Genauigkeit bis zu Konzentrationen von einigen Mol% in der Flüssigkeit anwendbar [96]. Für die in dieser Arbeit untersuchten Schadstoffkonzentrationen ist die Bedingung hinreichender Verdünnung erfüllt.

Bei der biologischen Abluftreinigung im Biofilm-Rieselbettreaktor kann das Luft-Wasser-Verteilungsgleichgewicht der abzuscheidenden Komponenten einen entscheidenden Einfluß auf die Abscheideleistung des Reaktors haben ([97], [98]). Da für die im verwendeten Schadstoff vorliegenden Hauptkomponenten keine für die gewählten Betriebsbedingungen

(System Luft / Mineralsalzlösung, 30 °C) gültigen Gleichgewichtsdaten in der Literatur gefunden werden konnten, wurden für sechs der im verwendeten Schadstoff enthaltenen Hauptkomponenten Verteilungskoeffizienten gemessen. Die experimentelle Bestimmung erfolgte dabei für jede der sechs Hauptkomponenten bei gleichzeitiger Anwesenheit aller anderen Schadstoffkomponenten in der Mischung durch Messung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes in einem abgeschlossenen System (statische Methode [20], [99]). Dazu wurden mit einer Vollpipette jeweils 50 mL reine Mineralsalzlösung nach Tab. 2-2 in 200mL Rollrandgläser (Macherey-Nagel, D-Düren, Typ N 20-200) eingefüllt. Die Schadstoffzugabe erfolgte über Eindosieren definierter Mengen einer schadstoffhaltigen Aceton-Lösung als Lösungsvermittler (die resultierenden, absoluten Schadstoff-Mengen im Gleichgewichtsgefäß betragen 0,01 – 0,1 mg Schadstoff). Sofort nach Zugabe der Stammlösung wurde das Rollrandglas mit einer Bördelkappe mit PTFE-beschichtetem Septum (Macherey-Nagel, D-Düren, Typ N 200 TB) verschlossen und zur Einstellung des Phasengleichgewichts für drei Stunden in ein bei 30 °C temperiertes Wasserbad gestellt. Nach der Gleichgewichtseinstellung erfolgte zunächst die Konzentrationsbestimmung der Schadstoffkomponenten in der Gasphase über eine GC-Messung (Abschnitt 2.3.1.2). Dazu wurde dem Rollrandglas nach Durchstechen des Septums mit einer gasdichten Spritze eine 1 mL Gasprobe entnommen und direkt in den Injektor des GC injiziert. Die Analyse der flüssigen Phase erfolgte durch statische Headspace-Gaschromatographie. Hierzu wurde dem 200 mL Gleichgewichtsgefäß nach Entnahme der Gasprobe die Bördelkappe entfernt und eine 20 mL Flüssigkeitsprobe nach der in Abschnitt 2.3.1.4 beschriebenen Methode analysiert. Aus den jeweils bestimmten Einzelkonzentrationen der sechs Hauptkomponenten wurden die entsprechenden Verteilungskoeffizienten der Einzelkomponenten in der Mischung berechnet (Abschnitt 4.1.2, S.83). Die Konsistenz der Meßwerte wurde über eine Massenbilanz überprüft.

2.3.3 Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten

Zur Modellierung von Schadstoffabbau und Populationsdynamik im behandelten Biofilm-Rieselbettreaktor werden Informationen über die Intensität des Stoffübergangs bei der Absorption des Schadstoffes von der Gas- in die Flüssigphase benötigt. Durch die mögliche Vielfalt realisierbarer Stoffübertragungsapparate ist es nicht immer möglich, für ein gegebenes System auf genaue Berechnungsgleichungen für den Stoffübergang zurückzugreifen. Da eine experimentelle Bestimmung des Stoffübergangs für das vorliegende System mit verhältnismäßig wenig zusätzlichem Aufwand erfolgen konnte, wurden entsprechende Messungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Der über die Phasengrenze Gas-Umlaufflüssigkeit übertragene Stoffstrom wird durch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche Konzentrationsunterschiede zwischen beiden Phasen angetrieben. Für hinreichend kleine Konzentrationen bestimmt sich der übergehende, flächenspezifische Stoffstrom J_{gl} einer Komponente i (in $\text{g}/(\text{m}^2\text{s})$) zu (z.B. [100]):

$$J_{\text{gl}} = k_{\text{gl}} a_{\text{gl}} (c_{\text{g}} - m_{\text{H}} c_{\text{l}}) \quad (2-2)$$

mit der Konzentration der Komponente i in der Gas- bzw. Flüssigphase c_{g} bzw. c_{l} (in g/m_N^3 bzw. g/m^3), dem Verteilungskoeffizienten m_{H} nach Gl. (2-1), der spezifischen Oberfläche der Phasengrenze a_{gl} (in m^2/m^3) und dem Stoffdurchgangskoeffizienten k_{gl} (in m/s). Den Stoffdurchgangskoeffizienten k_{gl} kann man sich gedanklich aus einem gasseitigen und einem flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten β_{g} bzw. β_{l} (in m/s) zusammengesetzt vorstellen (Abb. 3-7, S.71). Direkt an der Phasengrenze wird thermodynamisches Gleichgewicht angenommen. Im stationären Fall gilt

$$k_{\text{gl}} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{\text{g}}} + \frac{m_{\text{H}}}{\beta_{\text{l}}}} \quad (2-3)$$

Eine experimentelle Bestimmung der Einzelbeiträge zum Stoffaustausch (β_{g} , β_{l} und a_{gl}) ist i. allg. aufwendig. Einfacher erfolgt die experimentelle Ermittlung des resultierenden Gesamteffektes als Produkt aus spezifischer Kontaktfläche der Phasengrenze Gas-Flüssigkeit a_{gl} und dem Stoffdurchgangskoeffizienten k_{gl} als volumetrischer Stoffdurchgangskoeffizient ($k \cdot a$)_{gl} (in s^{-1}).

Der Versuchsaufbau zur experimentellen Bestimmung des volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten entsprach im Grundaufbau der, für die Abbauversuche verwendeten, Anordnung in Abschnitt 2.1. Der geschlossene Kreislauf für die Umlaufflüssigkeit wurde aufgegeben, statt dessen erfolgte eine kontinuierliche Aufgabe von frischer, unbeladener Flüssigkeit am Kopf der mit schadstoffhaltiger Luft durchströmten Kolonne. Die am Sumpf der Kolonne austretende, schadstoffhaltige Flüssigkeit wurde verworfen. Statt der Mineralsalzlösung wurde näherungsweise temperiertes Leitungswasser mit einer Temperatur von $(30 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Der Einfachheit halber wurde weiterhin auf eine getrennte Konzentrationsbestimmung einzelner Schadstoffkomponenten in der Gasphase verzichtet. Das verwendete Schadstoffgemisch wurde näherungsweise als Quasi-Reinstoff

angesehen und die Gaskonzentration über TOC-Messung nach Abschnitt 2.3.1.3 bestimmt. Die Messungen wurden für drei verschiedene Gasgeschwindigkeiten durchgeführt, der Flüssigkeits-Volumenstrom wurde konstant auf 120 L/h eingestellt.

Zur Berechnung der volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten aus den gemessenen Schadstoffkonzentrationen $c_{g,e}$ und $c_{g,a}$ wird ein einfaches Modell für den Stoffübertragungsapparat angenommen [100]. Aus einer einfachen differentiellen Bilanz über die Kolonnenhöhe folgt

$$(k \cdot a)_{gl} = - \frac{\ln \left(\frac{(w_{g,0} m_H + w_{l,0}) \cdot c_{g,a} - m_H w_{g,0} c_{g,e}}{w_{l,0} c_{g,e}} \right)}{\left(\frac{m_H}{w_{l,0}} + \frac{1}{w_{g,0}} \right) \cdot H} \quad (2-4)$$

mit der Leerrohrgeschwindigkeit der Gas- und Flüssigkeitsströmung $w_{g,0}$ bzw. $w_{l,0}$ (in m/s), der Schüttungshöhe H (in m) und dem Verteilungskoeffizienten m_H nach Gl. (2-1).

Die an der unbewachsenen Füllkörperschüttung experimentell bestimmten volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten sind zunächst nicht uneingeschränkt auf den Fall der vollständig mit Biofilm bewachsenen Füllkörperkolonne übertragbar. Durch die, mit dem Bewuchs veränderte Gestalt und Beschaffenheit der Austauschoberfläche werden gegenüber dem unbewachsenen Zustand oftmals deutlich höhere volumetrische Stoffdurchgangskoeffizienten gemessen [101-103]. Ein wesentlicher Einflußfaktor kann hierbei im stark unterschiedlichen Benetzungsverhalten der verschiedenen Oberflächen und damit in der spezifischen Phasengrenzfläche a_{gl} bestehen [79]. Für eine bessere Übertragbarkeit des gemessenen Stoffübergangs auf das Biofilmsystem und für einen Vergleich der gemessenen Werte mit den Ergebnissen anderer Autoren soll daher der Stoffdurchgangskoeffizient k_{gl} aus dem experimentell ermittelten volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizient $(k \cdot a)_{gl}$ bestimmt werden. Zur Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten muß die, für den Stoffaustausch zur Verfügung stehende, spezifische Phasengrenzfläche a_{gl} bekannt sein. In erster Näherung kann angenommen werden, daß die effektive Phasengrenzfläche der *benetzten* Oberfläche der Füllkörperschüttung entspricht [104]. Unter Berücksichtigung einer unvollständigen Benetzung im unbewachsenen Fall erhält man

$$k_{\text{gl}} = \frac{(k \cdot a)_{\text{gl}}}{a \cdot \varepsilon_{\text{w}}} \quad (2-5)$$

mit der spezifischen Oberfläche der (trockenen) Füllkörperschüttung a und dem Benetzungsgrad ε_{w} [105]:

$$\varepsilon_{\text{w}} = \frac{\text{benetzte Packungsoberfläche}}{\text{gesamte Packungsoberfläche}} \leq 1 \quad (2-6)$$

Für die verwendete, unbewachsene Füllkörperschüttung nach Tab. 2-1 ergibt sich für den Benetzungsgrad bei einem eingestellten Umlaufflüssigkeitsstrom von 120 L/h Wasser ein Zahlenwert von etwa 0,46 (Mittelwert aus den berechneten Benetzungsgraden mit der Korrelation von ONDA [105] ($\varepsilon_{\text{w}} = 0,44$) bzw. PURANIK und VOGELPOHL [106] ($\varepsilon_{\text{w}} = 0,48$)). Der Benetzungsgrad ist dabei innerhalb des untersuchten Bereiches nahezu unabhängig von der Gasgeschwindigkeit. Bei einer vollständig mit Biofilm bewachsenen Packungsoberfläche kann näherungsweise von einer vollständigen Benetzung ($\varepsilon_{\text{w}} = 1,0$) ausgegangen werden [101]. Die Ergebnisse der Stoffübergangs-Messungen sind in Abschnitt 4.1.3 (S.85) dargestellt.

2.3.4 Ammoniumkonzentration in der Umlaufflüssigkeit

Zur Optimierung der Ammonium-Dihydrogenphosphat-Dosierung nach Abschnitt 2.1.5 wurde die Ammoniumkonzentration in der Umlaufflüssigkeit während der Abbauprobe regelmäßig überprüft. Die Ammoniumbestimmung wurde mit dem Ammoniumschnelltest von Merck (Spectroquant[®] Ammonium-Test, Merck, D-Darmstadt) gemäß Anleitung des Herstellers durchgeführt.

3 Theoretische Untersuchungen und mathematische Modellierung

3.1 Verwendete Modellstruktur

Der betrachtete Abluftreinigungsprozeß im Biofilm-Rieselbettreaktor erfolgt über mehrere hintereinander geschaltete Teilschritte. Das zu modellierende System besteht aus dem Sorptionsvorgang des Schadstoffes aus der Abluft an die im Rieselbettreaktor vorhandenen kondensierten Phasen (Umlaufflüssigkeit und Biofilm), dem Stofftransport innerhalb des Biofilms und der eigentlichen mikrobiellen Umsetzung innerhalb, oder in nächster Nähe der abbauenden Mikroorganismen. Das Gesamtsystem kann dabei, wie in Abb. 3-1 dargestellt, gedanklich in drei funktional verbundene, einzeln zu beschreibende Teilsysteme strukturiert werden.

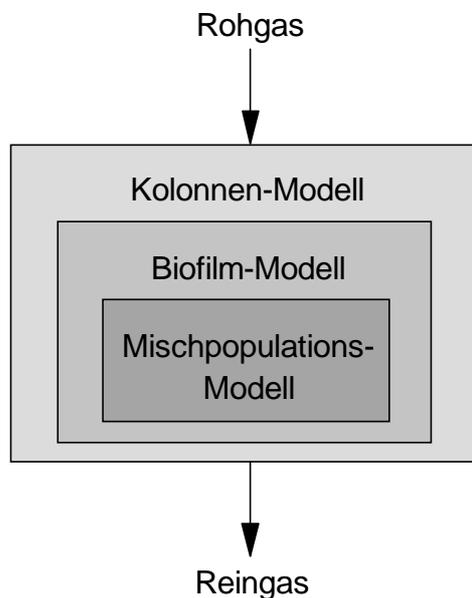


Abb. 3-1. Zusammengesetzte Teilmodelle zur Beschreibung des untersuchten Biofilm-Rieselbettreaktors.

Das Mischpopulationsmodell beschreibt die Funktion und das Verhalten der Mikroorganismen in Abhängigkeit von ihren Umgebungsbedingungen. Über das Biofilmmodell werden die Umgebungsbedingungen in Abhängigkeit des Zellverhaltens und den an der Biofilmgrenze herrschenden Randbedingungen festgelegt. Mit dem Kolonnenmodell lassen

sich schließlich die benötigten Randbedingungen für den Biofilm aus der Rohgaskonzentration und der Gasverweilzeit bestimmen. Das resultierende Gesamtmodell verbindet damit die für den Betrieb des Biofilm-Rieselbettreaktors ausschlaggebenden verfahrenstechnischen Parameter wie Schadstoffkonzentration und Abbauleistung (Funktion, *Makroskala*) mit der mikrobiellen Mischpopulation im Biofilm (Zusammensetzung, *Mikroskala*). Im folgenden wird ein mathematische Modell für den untersuchten Biofilm-Rieselbettreaktor, ausgehend von einem Mischpopulationsmodell hergeleitet. Zunächst werden dazu die relevanten, mikrobiellen Prozesse im Biofilm untersucht.

3.2 Mikrobielle Prozesse im Biofilm

3.2.1 Vorbemerkung

In biologischen Systemen erfolgen Stoffumwandlungsprozesse durch Mikroorganismen. Neben biokatalysierten Umsetzungen abiotischer Stoffe (Substrate, Mineralstoffe) zu anderen abiotischen Stoffen (z.B. CO₂, Produkte) bzw. zu Biomasse (Wachstum) finden Umwandlungsprozesse auch mit den Mikroorganismen selbst statt (z.B. Abnahme durch endogene Atmung, Inaktivierung, Lyse). Die Intensität der einzelnen Umwandlungsprozesse kann durch Ratengleichungen (Kinetiken) ausgedrückt werden. Die resultierende, auf das Reaktionsvolumen V bezogene zeitliche Änderung der Masse einer betrachteten Komponente i wird als Reaktionsrate r_i (in g/(m³h)) bezeichnet:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dm_i}{dt} \quad (3-1)$$

Handelt es sich bei der betrachteten Komponente i um Mikroorganismen, so wird aufgrund des veränderlichen und nur schwer bestimmbareren Wassergehalts von Zellen nur die biologische Trockenmasse m_{MO} (in g) betrachtet. Es ist der Teil ihrer Masse, der nach dem vollständigen Entfernen von Wasser und anderen leichtflüchtigen Komponenten verbleibt. Aus Gl. (3-1) folgt

$$r_i = \frac{dX_i}{dt} \quad (3-2)$$

mit der Trockenmasse-Konzentration X_i (in $\text{g}_{\text{TM}}/\text{m}^3$):

$$X_i = \frac{m_{\text{MO},i}}{V} \quad (3-3)$$

Für einen abiotischen Stoff i (z.B. ein Substrat) folgt aus Gl. (3-1)

$$r_i = \frac{dS_i}{dt} \quad (3-4)$$

mit der Konzentration S_i (in g/m^3):

$$S_i = \frac{m_i}{V} \quad (3-5)$$

Prinzipiell kann die beobachtete, effektive Reaktionsrate r_i aus den Teilreaktionsraten verschiedener Einzelprozesse P_j zusammengesetzt sein. Darüber hinaus wirkt sich ein bestimmter Einzelprozeß u.U. gleichzeitig auf mehrere betrachtete Einzelkomponenten aus (z.B. Wachstum bei gleichzeitigem Substratverbrauch). Analog zur chemischen Reaktionstechnik kann die Gesamtheit der im System berücksichtigten Teilprozesse und deren Interdependenzen durch eine Prozeßmatrix dargestellt werden [107], [108]. Die resultierende Reaktionsrate r_i für eine im System betrachtete Komponente i folgt aus der Summe aller Transformationsprozesse P_j , multipliziert mit den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten v_{ij} :

$$r_i = \sum_j v_{ij} P_j \quad (3-6)$$

Um das vollständige System eines Biofilms mit allen Mechanismen und Rückkopplungen mathematisch zu beschreiben, müssen Modelle für alle Einzelprozesse P_j bekannt sein. Aufgrund der Komplexität ist dies offensichtlich unmöglich. Statt dessen muß sich ein Modell darauf beschränken, die für seine beabsichtigte Verwendung entscheidenden Merkmale wiederzugeben. Für eine vereinfachte Betrachtung werden dazu im folgenden lediglich die wichtigsten, bekannten Einzelprozesse betrachtet. Für Biofilmsysteme spielen wenigstens vier fundamentale Prozesse eine Rolle: 1.) Zellwachstum, 2.) Erhaltungstoffwechsel, 3.) Inaktivierung und/oder Lyse und 4.) Produktbildung ([87], [109-111]).

3.2.2 Zellwachstum

Eine Population von Mikroorganismen erhöht durch Wachstum ihre Masse. Die auf die aktuell vorhandene Zell-Trockenmasse m_{MO} bezogene zeitliche Mengenänderung durch Wachstum wird als spezifische Wachstumsrate μ (in 1/h) bezeichnet:

$$\mu = \frac{1}{m_{\text{MO}}} \frac{dm_{\text{MO}}}{dt} \quad (3-7)$$

Mit dem Reaktionsvolumen V folgt aus Gl. (3-7) mit Gl. (3-2) und Gl. (3-3) für die durch Wachstum verursachte zeitliche Änderung der Trockenmasse-Konzentration:

$$P_{\text{Wachstum}} = \mu \cdot X \quad (3-8)$$

Generell hängt die spezifische Wachstumsrate μ vom Zustand der jeweiligen Zelle, von ihrer Vorgeschichte und von den herrschenden Milieubedingungen ab. Oft lassen sich aber die vielfältigen Einflußgrößen auf einige wenige Schlüsselgrößen reduzieren, die dann als Variablen in die Wachstumsrate eingehen. Andere möglicherweise das Wachstum beeinflussende Größen wie pH-Wert oder Temperatur müssen ggf. nicht gesondert berücksichtigt werden, wenn sie beim Experiment konstant gehalten werden. Für die Wachstumsrate von Mikroorganismen in Biofilmen existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Kinetiken, sowohl unter konstanten als auch unter transienten Bedingungen. Zur Beschreibung von mikrobiellem Wachstum unter stationären und quasistationären Bedingungen können unstrukturierte Modelle verwendet werden¹⁾. Voraussetzung ist, daß sich die Zusammensetzung der Zelle im wesentlichen nicht ändert („balanced growth“) (z.B. [112], [113]). Die Verwendung einer instationären, strukturierten Wachstumskinetik ist nur dann sinnvoll, wenn die Zeitkonstanten der berücksichtigten dynamischen Prozesse in der Größenordnung der Veränderung der Umgebung liegen [114]. Schnelle Vorgänge, die sich sofort auf veränderte Umgebungsbedingungen umstellen, sind stets im Gleichgewicht und haben keinen Anteil an der Systemdynamik. Sehr langsame Anpassungen können dagegen näherungsweise als konstant angesehen werden. Typische Zeitkonstanten instationärer Wachstumskinetiken liegen im Bereich von Minuten bis Stunden [24], [115] (Tab. 3-9, S.82). Zur Beschreibung der Systemdynamik über einen Zeitraum von mehreren Wochen und Mona-

¹⁾ Die Bezeichnung „unstrukturiert“ bezieht sich auf die Zelle, die als einheitlich, also nicht unterteilt in einzelne Zellbereiche angesehen wird.

ten kann auf quasistationäre, unstrukturierte Wachstumskinetiken zurückgegriffen werden [113].

Im allgemeinen ist das mikrobielle Wachstum in Biofilmen durch Limitation von einem oder mehreren Substraten gekennzeichnet (Kohlenstoffquelle, Sauerstoff etc.) (z.B. [116]). Eine einfache, unstrukturierte Kinetik für das substratlimitierte Wachstum ist der bekannte Ansatz von MONOD [117]:

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_M + S} \quad (3-9)$$

mit der maximalen Wachstumsrate μ_m (in 1/h) und der Halbsättigungskonstanten K_M (in g/m^3 bzw. g_C/m^3). Er beschreibt bei angenommener Existenz einer geschwindigkeitsbestimmenden Enzymreaktion die hyperbolische Abnahme der Wachstumsrate μ mit sinkender Substratkonzentration S in der Umgebung der Zellen. Ist ausreichend Substrat vorhanden, so vermehren sich die Mikroorganismen annähernd mit ihrer maximalen Wachstumsrate μ_m , für kleine Substratkonzentrationen geht der Ansatz in eine lineare Wachstumskinetik

$$\mu \approx \frac{\mu_m}{K_M} S \quad \text{für} \quad S \ll K_M \quad (3-10)$$

über. Entspricht die Substratkonzentration S in der Umgebung der Mikroorganismen gerade dem Zahlenwert der Halbsättigungskonstanten K_M , beträgt die Wachstumsrate $\mu_m/2$. Die Zahlenwerte für die maximale Wachstumsrate μ_m und die Halbsättigungskonstante K_M müssen experimentell bestimmt werden.

Voraussetzung für den MONOD-Ansatz nach Gl. (3-9) ist, daß das betrachtete Substrat S limitierend wirkt und alle anderen für das Wachstum benötigten Stoffe in ausreichender Konzentration in der Umgebung der Mikroorganismen verfügbar sind. Ein zusätzlicher Einfluß von z.B. inhibitorisch wirkenden Substanzen (Substrat- bzw. Produktinhibition) kann nicht wiedergegeben werden. Bei der mathematischen Modellierung von heterotrophen Biofilmsystemen mit einem, ausschließlich limitierend wirkenden Substrat wird ganz überwiegend die MONOD-Kinetik verwendet (z.B. [22], [118-120]). Für den mikrobiellen Toluol-Abbau konnte bis zu einer Substratkonzentration von 100 mg/L im umgebenden Medium eine gute Übereinstimmung mit der MONOD-Kinetik festgestellt werden [121].

Die auf dem Bakterienwachstum beruhende Bildungsrate von Biomasse P_{Wachstum} nach Gl. (3-8) ergibt sich mit Gl. (3-9) zu:

$$P_{\text{Wachstum}} = X \cdot \mu_m \frac{S}{K_M + S} \quad (3-11)$$

Die durch das mikrobielle Wachstum anteilig verbrauchte Substratmenge wird über den Ertragskoeffizienten Y (in $\text{g}_{\text{TM}}/\text{g}$) bestimmt. Er gibt an, wieviel Gramm Biotrockenmasse je Gramm verbrauchtes Substrat gebildet wird:

$$P_{\text{Substratverbrauch}} = -\frac{1}{Y} \cdot P_{\text{Wachstum}} \quad (3-12)$$

Das negative Vorzeichen deutet an, daß P_{Wachstum} eine Quelle, $P_{\text{Substratverbrauch}}$ hingegen eine Senke ist. Da der wachstumsbedingte Substratverbrauch nicht nur zur Substanzdeckung von zusätzlich gebildeter Biomasse benötigt wird, sondern je nach Art des Substrates auch zur Deckung des, durch das Wachstum zusätzlich hervorgerufenen Energiebedarfs der Zelle veratmet wird, ist der Zahlenwert des Ertragskoeffizienten in Gl. (3-12) normalerweise kleiner als eins. Der mengenmäßige Substratverbrauch ist stets größer oder gleich der neu gebildeten Biomasse, sofern das betreffende Substrat die einzig verfügbare Stoff- und Energiequelle darstellt.

3.2.3 Erhaltungsstoffwechsel

Lebende, aktive Zellen befinden sich in einem Fließgleichgewicht [64], [122]. Im Gegensatz zum thermodynamischen Gleichgewicht ist das Fließgleichgewicht durch Zustände zeitlich konstanter *Nicht*-Gleichgewichte charakterisiert. Die Erhaltung der für die Zellphysiologie notwendigen Ungleichgewichtszustände (z.B. Ionenpumpen zur Aufrechterhaltung des Transmembranpotentials) erfordert eine ständige Zuführung von freier Energie [112], [123], [124]. Ein Ausgleich aller Potentiale führte unweigerlich zum Tod der Zelle (thermodynamisches Gleichgewicht).

Der zur Deckung des kontinuierlichen Energiebedarfs ablaufende Stoffwechsel wird als Erhaltungsstoffwechsel („maintenance energy“) bezeichnet [125-127]. Neben dem Erhaltungsstoffwechsel existieren weitere substratverbrauchende Vorgänge, die nicht zur adäquaten Neubildung von Biomasse führen. Die Gesamtheit aller zellinternen Prozesse, die

zu einem nicht wachstumsbedingten Substratverbrauch führen, wird als „endogener Metabolismus“ bezeichnet [123], [128]. Die experimentelle Bestimmung und modellhafte Berücksichtigung der nicht mit dem Wachstum unmittelbar verbundenen Stoffwechselaktivität erfolgte erstmals bei HERBERT [129]. An einer Kultur von *Aerobacter aerogenes* im Chemostaten mit Glycerin als limitierendem Substrat konnte gezeigt werden, daß die experimentell bestimmte, spezifische CO_2 – Produktion (in $\mu\text{L}_{\text{CO}_2}/(\text{mg}_{\text{TM}}\cdot\text{h})$) linear von der Verdünnungsrate (und damit von der spezifischen Wachstumsrate) abhängt. Dabei verlief die ermittelte Gerade allerdings nicht durch den Koordinatenursprung, sondern ergab über eine Extrapolation bis zur Verdünnungsrate von Null eine positive, spezifische CO_2 – Produktion, die auf eine nicht mit dem Wachstum zusammenhängende Stoffwechselaktivität hindeutet. Da im Grenzfall einer verschwindenden Verdünnungsrate die externe Substratkonzentration im Chemostaten gegen Null geht, nimmt HERBERT an, daß der endogene Metabolismus durch den Verbrauch zellinterner Speicherstoffe gespeist wird. Eine andere Möglichkeit zur modellhaften Berücksichtigung von endogenem Stoffwechsel besteht darin, daß der für den Erhaltungsstoffwechsel benötigte Energiebedarf durch Aufnahme von zusätzlichem externen Substrat erfolgt [125], [130], [131]. Diese Vorgehensweise wird insbesondere durch eine experimentell nachgewiesene Abhängigkeit der Ertragskoeffizienten nach Gl. (3-12) von der spezifischen Wachstumsrate unterstützt. PIRT [131] zeigt die Gleichwertigkeit beider Ansätze für den Chemostaten mit nicht verschwindender Verdünnungsrate.

Die modellhafte Berücksichtigung von endogenem Metabolismus über einen, gegenüber dem reinen Zellwachstum erhöhten Verbrauch von externem Substrat ist zwar weit verbreitet [112], versagt aber in den Fällen, in denen keinerlei externes Substrat verfügbar ist (*starvation*). Unter Substratabwesenheit (allgemeiner: bei Mangelzuständen) oder Zuständen mit nur geringer Wachstumsrate führt endogener Metabolismus stets zu einem Verbrauch intrazellulärer Speicherstoffe und damit zu einer Abnahme der Zellgröße („endogenous decay“). Dieser Effekt muß bei der mathematischen Modellierung von Biofilmen und Belebtschlammssystemen berücksichtigt werden [123], [132]. Bei Submerskulturen mit guter Substratversorgung ist dieser Effekt hingegen zumeist vernachlässigbar.

Für Biofilme oder vergleichbare Systeme mit niedrigen Wachstumsraten wird in der Literatur der Erhaltungsstoffwechsel überwiegend mit dem Ansatz nach HERBERT [129] beschrieben, der den zusätzlichen Energiebedarf über den Verbrauch von zellinterner Biomasse berücksichtigt ([123], [133-137]). Die durch den Erhaltungsstoffwechsel verursachte Senke in der aktiven Biomasse wird proportional zur vorhandenen Biotrockenmasse-Konzentration über einen endogenen Decay-Koeffizienten k_e (in $1/\text{h}$) beschrieben:

$$P_{\text{Erhaltungstoffwechsel}} = -k_e \cdot X \quad (3-13)$$

Der endogene Decay-Koeffizient k_e kann prinzipiell von vielen Einflußgrößen abhängen. LEENEN [138] zeigte experimentell, daß z.B. die in Zellnähe vorhandene Ammonium- und Sauerstoffkonzentration das Ausmaß des endogenen Decays beeinflussen kann. Von einigen Sonderfällen abgesehen ist allerdings die Abhängigkeit des Decay-Koeffizienten k_e von den Umgebungsbedingungen unbekannt und wird daher in der Biofilm-Modellierung vereinfacht als konstant angenommen.

3.2.4 Zell-Inaktivierung und Lyse

Ein weiterer Effekt, der für die modellhafte Beschreibung von Mikroorganismen in Biofilmen mit niedrigen Wachstumsraten bedeutend sein kann, ist die Abnahme von *aktiver* Biomasse durch den Prozeß der Inaktivierung (Zelltod) und Lyse [110]. Mit Inaktivierung wird das irreversible und vollständige Erliegen des Zellstoffwechsels bezeichnet [139] (Zelltod). Die Zellmorphologie wird durch den Inaktivierungsvorgang zunächst nicht beeinflusst, insbesondere können tote Zellen noch eine Zellmembran besitzen und erscheinen äußerlich (z.B. unter dem Lichtmikroskop) unversehrt. Die möglichen Ursachen und Mechanismen von Zell-Inaktivierung sind vielfältig und größtenteils noch Gegenstand aktueller Forschung (z.B. [130]). Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet untersuchen den Einfluß exogener Faktoren auf den Zelltod wie Hitze, Strahlung, Infektionen durch Bakteriophagen, mechanische Einwirkung oder toxisch wirkende chemische Substanzen (Antibiotika) [112]. Experimentell konnte gezeigt werden, daß auch unter Abwesenheit externer letaler Faktoren eine (scheinbar zufällige) Zell-Inaktivierung erfolgt [133], [140-142].

Der Inaktivierung folgt mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung die Zersetzung der Zelle (Lyse). Das Erliegen des Zellstoffwechsels führt zu einem Zusammenbrechen zellinterner Regelsysteme und zu einer unkontrollierten, intrazellulären Freisetzung von Lyse-Enzymen ([143-145]). Die in jeder intakten Zelle vorhandenen Enzyme werden zur gesteuerten Aufspaltung der Zellwände, z.B. bei der Zellwand-Erneuerung oder Zellteilung benötigt; ein unsystematisches Einwirken führt zum Verlust der Zellintegrität und zur Zersetzung (Autolyse) [145]. Die eigentliche Zelle ist dann morphologisch nicht mehr als solche erkennbar. Die freigesetzten Lyse-Enzyme können weitere, intakte und aktive Zellen in der Umgebung der lysierten Zelle angreifen und ebenfalls lysieren [130].

Die aus der Zell-Lyse entstehenden Zersetzungsprodukte (lösliche Substanzen und Zellfragmente) werden als Zell-Lysat bezeichnet. Das Zell-Lysat entspricht in seiner Zusammensetzung weitgehend der ursprünglichen Zelle, ist gut biologisch verwertbar und kann von anderen, aktiven Zellen wieder als Kohlenstoff- und Energiequelle aufgenommen und genutzt werden [146-149]. Im allgemeinen ist die lyse-induzierte Umsetzung von Zellmaterial zu biologisch verwertbarem Substrat nicht vollständig.

Das Wachstum von Mikroorganismen mit Zell-Lysat als Substrat wird in der Literatur als „cryptic growth“ bezeichnet (z.B. [142], [150], [151]). In Systemen mit geringer externer Substratversorgung (wie es in vielen natürlichen Biosystemen der Fall ist) kann das auf „cryptic growth“ beruhende Zellwachstum ein Vielfaches der beobachtbaren Nettozunahme an Biomasse betragen. Insbesondere in Mischpopulationssystemen kann der „cryptic growth“-Effekt, bedingt durch ein vorhandenes, höheres Abbaupotential hinsichtlich der nach der Lyse verbleibenden Zellfragmente eine große Rolle spielen [146]. So finden PEDERSEN et al. [152] für *Pseudomonas putida* in einer toluol-abbauenden, immobilisierten Mischpopulation eine, gegenüber der effektiven Wachstumsrate des Biofilms um den Faktor 14 höhere, wahre Wachstumsrate der Mikroorganismen selber. Da auch bei mikrobiellem Wachstum auf Zell-Lysat der Biomasse-Ertragskoeffizient aus energetischen Gründen stets kleiner als eins ist (Abschnitt 3.2.2), kommt es in einem reinen Lyse-„cryptic growth“-Zyklus zu einer Nettoabnahme von Biomasse. Insbesondere bei Faulschlammprozessen spielt dieser Effekt im Zusammenhang mit einer angestrebten Biomasse-Minimierung eine große Rolle ([123], [153]).

Die mathematische Modellierung von zufällig auftretender, intrazellulär induzierter Inaktivierung erfolgte erstmals durch SINCLAIR und TOPIWALA an einer Kultur von *Aerobacter aerogenes* im stationär durchströmten Fermenter [133] (dort als „natural death“ bezeichnet). Durch Inaktivierung verursachte Abnahme aktiver Biomasse wird dort – entsprechend dem endogenen Decay (Abschnitt 3.2.3) – proportional zur vorhandenen, aktiven Biotrockenmasse-Konzentration mit dem Inaktivierungskoeffizienten I (in 1/h) beschrieben:

$$P_{\text{Inaktivierung}} = -I \cdot X \quad (3-14)$$

Die durch Inaktivierung verursachte Abnahme an aktiver Biomasse führt gleichzeitig zu einer Zunahme von inaktiver Biomasse.

Die beobachtbare, effektive zeitliche Änderung von aktiver Biotrockenmasse im System resultiert aus der Summe der drei Einzelprozesse Wachstum (Gl. (3-11)), Erhaltungsstoff-

wechsel (Gl. (3-13)) und Inaktivierung (Gl. (3-14)). Dabei macht sich bei niedrigen Wachstumsraten (geringe Substratkonzentrationen) der Einfluß von Erhaltungsstoffwechsel und Inaktivierung tendenziell am stärksten bemerkbar, was auch experimentell gezeigt werden konnte [154]. Für hinreichend geringe Substratkonzentrationen kann die effektive Biomasse-Änderung negativ werden und so zu einer Nettoabnahme von aktiver Biomasse zugunsten von flüchtigem CO₂ (Erhaltungsstoffwechsel) und toter Biomasse (Inaktivierung) führen.

Die durch Inaktivierung von aktiver Biomasse entstandenen toten Zellen sind der Lyse unterworfen. Die mathematische Beschreibung des Lyse-Prozesses von toten Zellen unter Freisetzung von biologisch verwertbaren Substraten erfolgt in der Literatur überwiegend durch einen linearen Ansatz, der die Lyserate proportional zur jeweils vorliegenden Konzentration von inaktiver Biotrockenmasse X_p setzt ([67], [144], [146], [148], [155]):

$$P_{\text{Lyse}} = -I_p X_p \quad (3-15)$$

mit dem Lysekoeffizienten I_p (in1/h). HAMER [130] kommt zu dem Schluß, daß schon der unter Abwesenheit exogener Faktoren induzierte *Zelltod* aufgrund eines Zusammenbrechens des Stoffwechselregulativs eintritt. Prinzipiell könnte dann der Vorgang von Zelltod und Zell-Lyse sofort hintereinander ablaufen [123].

3.2.5 Produktbildung

Aktive Mikroorganismen mit einem funktionierenden Metabolismus geben kontinuierlich Stoffe an ihre Umgebung ab. Neben Zwischen- und Endprodukten aus dem Stoffwechsel selber können dies gezielt produzierte Substanzen sein, z.B. weil deren Existenz in der näheren Umgebung der Organismen für diese von Vorteil ist. Unabhängig von der enormen Komplexität bekannter und denkbarer relevanter Produktbildungsprozesse werden für den aromaten-abbauenden Biofilm wenigstens zwei Vorgänge diskutiert: Die Bildung von Biofilmstrukturstoffen (EPS) [110] und die Freisetzung von Stoffwechsel-Intermediaten in Verbindung mit dem Aromatenabbau [67], [156], [157].

EPS werden von zahlreichen Bakterienarten produziert und z.T. um die Zelle herum als Schleimkapsel angelagert. Die Bildung von EPS unterstützt die Primäransiedlung von suspendierten Zellen auf der Aufwuchsfläche und dient der Schaffung einer geeigneten Polymermatrix, von der die Mehrheit der Mikroorganismen vielfältig profitieren kann (z.B. als

Diffusionsbarriere für Exoenzyme oder Toxine, räumliche Fixierung symbiotischer Strukturen u.a., [246]). In stofflicher Hinsicht stellen die EPS eine Ansammlung von organischem Material dar, deren Produktion direkt oder indirekt mit zusätzlichem Substratverbrauch einher geht.

Experimentell konnte gezeigt werden, daß die EPS-Produktion in einer Submerskultur stark mit der Wachstumsrate der untersuchten Organismen gekoppelt ist [158], [159]. Über die EPS-Produktion und -Abbau in Biofilmen ist hingegen nur wenig bekannt. Bei der mathematischen Modellierung von Biofilmsystemen bleibt die Bildung von EPS überwiegend unberücksichtigt ([78], [80], [118], [134], [136], [151], [157], [241], [244], [245]) bzw. erfolgt in Form einer irreversiblen, zusätzlichen Kohlenstoff-Fixierung ([22], [23], [67], [156]). Danach besitzt die gebildete EPS eine hohe biologische Stabilität mit einer vernachlässigbaren erneuten Freisetzung von zuvor fixiertem Kohlenstoff.

In einer neueren Untersuchung an einem instationären, tiefenaufgelösten Biofilmmodell konnte gezeigt werden, daß die Berücksichtigung von EPS keinen nennenswerten Einfluß auf die Ergebnisse für das Biofilmwachstum und die Substratumsetzung im Biofilm hat [243]. Dabei wurde auch ein möglicher Abbau von EPS zugunsten physiologisch verwertbarem Kohlenstoff berücksichtigt. Obgleich für den hier untersuchten Biofilm ein EPS-Anteil an der Gesamttrockenmasse von rd. 90 % experimentell bestimmt wurde, wird angenommen, daß Bildung und Abbau von EPS hinsichtlich der hier zu untersuchenden Dynamik nur eine untergeordnete Rolle spielt. Für die Modellierung von Mischpopulationsdynamik und Abbauraten wird die Existenz und Produktion von EPS im Biofilm daher vernachlässigt. Die Auswirkungen dieser Vereinfachung würden sich im wesentlichen dann in der fehlenden Berücksichtigung ggf. zusätzlich vorhandener Substratsenken und -Quellen niederschlagen. In erster Näherung könnte diese Einschränkung dann dahingehend überwunden werden, daß den berücksichtigten Modellpopulationen jeweils ein entsprechender EPS-Anteil fest anhaftet.

Die Bildung von Stoffwechsel-Intermediaten führt ähnlich wie der in Abschnitt 3.2.4 beschriebene Lyseprozeß zu einer möglichen Freisetzung biologisch verwertbarer Substrate. Die Mediat-Bildung in Biofilmen kann dabei einen großen Einfluß auf die resultierenden Stoffkreisläufe haben [160]. So erfolgt der biologische Abbau vieler Xenobiotika im Biofilm stufenweise über Zwischenprodukte in komplexen Funktionskonsortien im Biofilm [161-168]. Nachgewiesene Intermediate im Zusammenhang mit dem einkernigen Aromatenabbau sind Benzoat ([163], [169], [170]), Benzylalkohol ([157], [169]), Benzaldehyd, p-Cresol ([169]), 4-Methylbrenzcatechin ([156], [171]) und 3,6-Dimethylbrenzcatechin

([172]). Die Reaktionskinetik der Intermediat-Bildung und deren Freisetzung ist erwartungsgemäß sehr komplex und Gegenstand aktueller Forschung. Oft wird eine starke Abhängigkeit der Intermediat-Bildung von der Wachstumsrate gemessen. Stark vereinfacht wird die Bildungsrate proportional zur Wachstumsrate angesetzt ([156], [157], [171]):

$$P_{\text{Intermediatbildung}} = k_p \mu \cdot X \quad (3-16)$$

mit dem als konstant angenommenen Produktbildungs-Koeffizienten k_p (in $\text{g}_{\text{Intermediat}}/\text{g}_{\text{TM}}$). Ein wachstumsunabhängiger Produktbildungs-Anteil (wie er z.B. in der Produktbildungskinetik nach LUEDEKING und PIRET [173] enthalten ist) wird hier vernachlässigt.

3.3 Mischpopulationsmodell

3.3.1 Das 2-Spezien-2-Substrate (2S2S)-Modell

Die im Biofilm vorhandene, aktive Mischpopulation soll vereinfacht durch zwei unterschiedlich agierende, aktive Mikroorganismen-Gruppen beschrieben werden. Während die Angehörigen der Gruppe A (potentielle Schadstoffabbauer) den angebotenen Schadstoff (Primärsubstrat, Index 1) verwerten, sind die Organismen der Gruppe B (Sekundärabbauer) aufgrund nachweislich fehlender Schadstoff-Abbaumöglichkeit auf ein alternatives Substrat angewiesen (Sekundärsubstrat, Index 2). Die Gruppe der Schadstoffabbauer ist darüber hinaus ebenfalls imstande, das angenommene Sekundärsubstrat zu verstoffwechseln. Als Sekundärsubstrat-Herkunft können dabei prinzipiell viele Möglichkeiten in Frage kommen. Hier wird angenommen, daß die Sekundärsubstrat-Entstehung im Biofilm sowohl durch den Lyseprozeß inaktiver Zellen als auch über eine Intermediat-Bildung der Schadstoffabbauer im Zusammenhang mit dem Schadstoffabbau erfolgen kann. Das angenommene Sekundärsubstrat kann somit sowohl aus dem Material abgestorbener und lysierter Zellen als auch aus Stoffwechsel-Intermediaten des einkernigen Aromaten-Abbaus bestehen. Es wird im folgenden vereinfacht als eine einheitliche Substanz mit sehr guter Bioverwertbarkeit angesehen und hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seiner physikalischen Eigenschaften näherungsweise durch den Modellstoff Glucose charakterisiert [37].

Für die modellhafte Beschreibung von Inaktivierung und Lyse wird neben der Gruppe der potentiellen Schadstoffabbauer und der Sekundärpopulation zusätzlich eine inaktive Biomassefraktion berücksichtigt (Index P). Der Vorgang der Inaktivierung führt zu einer Abnahme bei den aktiven Populationen bei gleichzeitiger Zunahme der inaktiven Biomasse. Die verzögert einsetzende Lyse „verbraucht“ inaktive Biomasse unter Bildung von Sekundärsubstrat. Alle aktiven Organismen betreiben Erhaltungsstoffwechsel. Das angenommene Mischpopulationsmodell mit den berücksichtigten Transformationsprozessen ist in Abb. 3-2 schematisch dargestellt.

Die auf dem angenommenen Sekundärsubstrat beruhende Lebensweise der Sekundärpopulation (Typ B) erfordert obligat die Anwesenheit der Schadstoffabbauer (Typ A) (*Proto-kooperation*). Weiterhin ist eine Wettbewerbssituation um das Sekundärsubstrat möglich, da zumindest bei lysat-dominiertem Sekundärsubstrat prinzipiell für beide Organismen typen eine Verwertungsmöglichkeit besteht (*Competition*). Proto-kooperation und Competition werden als die wesentlichen mikrobiellen Interaktionen in Biofilmen angesehen [116]. Weitergehende mikrobielle Wechselwirkungen sind im hier verwendeten Mischpopulationsmodell nicht vorhanden.

Für eine mathematische Formulierung des angenommenen Mischpopulationsmodells müssen für die im einzelnen berücksichtigten Transformationsprozesse Ratengleichungen angegeben werden. Die resultierende Änderungsrate einer betrachteten Komponente ergibt sich dabei aus den einzelnen Prozeßraten unter Berücksichtigung der jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten nach Gl. (3-6) (S.33). Das Ausmaß der berücksichtigten Prozesse hängt nur von den Bedingungen ab, die innerhalb oder in der jeweiligen Umgebung der betrachteten Zellen herrschen; die Formulierung des Mischpopulationsmodells ist in dieser Form zunächst unabhängig von der Wahl einer konkreten Umgebung, in der die Mikroorganismen ihre Stoffwechselaktivität entfalten.

Die resultierende zeitliche Änderung in der Trockenmasse der aktiven Primärabbauer (Typ A) (in $g_{TM}/(m^3h)$) erfolgt durch Zunahme aufgrund von Wachstum auf Primärsubstrat (Schadstoff, Konzentration S_1) und Sekundärsubstrat (Konzentration S_2), sowie eine Abnahme durch Erhaltungsstoffwechsel und Inaktivierung:

$$r_A = \mu_{m,A1} \frac{S_1}{K_{M,A1} + S_1} X_A + \mu_{m,A2} \frac{S_2}{K_{M,A2} + S_2} X_A - k_{e,A} X_A - I_A X_A \quad (3-17)$$

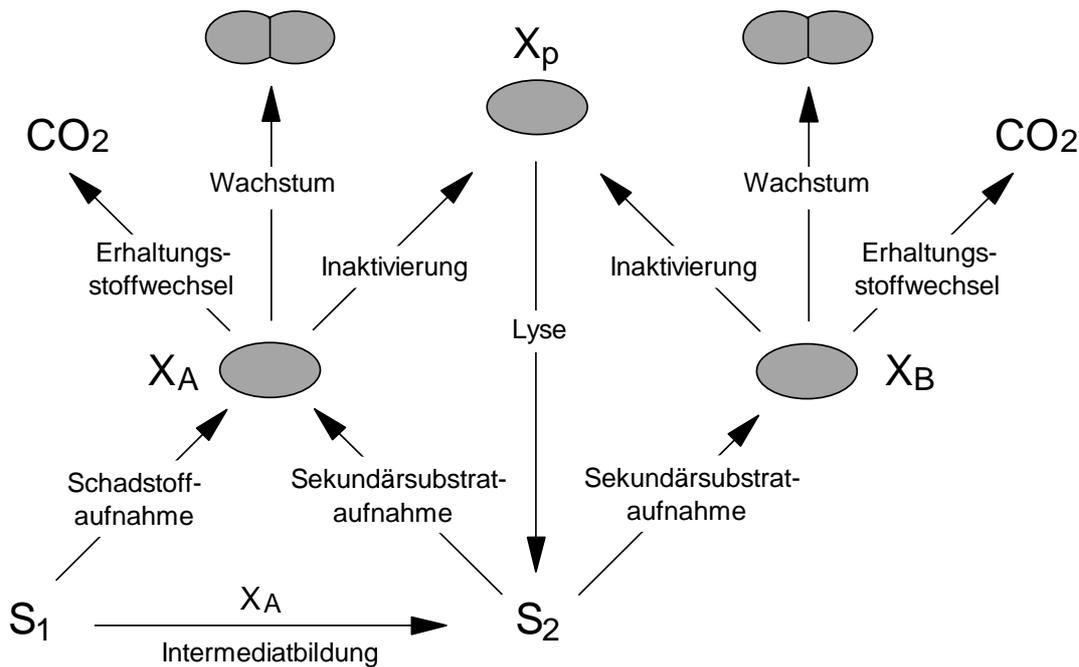


Abb. 3-2. Schematische Darstellung des 2S2S-Modells mit zwei aktiven Modellpopulationen (potentielle Schadstoffabbauer A, Sekundärabbauer B), einer inaktiven Zellpopulation (P) sowie zwei Substraten (Schadstoff S_1 , Sekundärsubstrat S_2).

Die spezifischen Wachstumsraten entsprechen dem Ansatz von MONOD Gl. (3-11) mit der maximalen Wachstumsrate $\mu_{m,A1}$ (auf Primärsubstrat) bzw. $\mu_{m,A2}$ (auf Sekundärsubstrat) sowie den Halbsättigungskonstanten $K_{M,A1}$ und $K_{M,A2}$. Die Zellabnahme durch Erhaltungsstoffwechsel erfolgt nach Gl. (3-13) proportional zur vorhandenen Trockenmasse-Konzentration mit dem endogenen Decay-Koeffizienten $k_{e,A}$, die spezifische Inaktivierungsrate wird gemäß Gl. (3-14) über einen Inaktivierungskoeffizienten I_A beschrieben. Für die zeitliche Änderungsrate in der Trockenmasse der aktiven Sekundärabbauer ergibt sich entsprechend

$$r_B = \mu_{m,B2} \frac{S_2}{K_{M,B2} + S_2} X_B - k_{e,B} X_B - I_B X_B \quad (3-18)$$

Für das ausschließlich auf Sekundärsubstrat erfolgende Wachstum des Sekundärabbauers (Typ B) gilt ebenfalls die MONOD-Gleichung, Erhaltungsstoffwechsel und Inaktivierung erfolgen analog zum Primärabbauer jeweils linear zur vorhandenen Zelltrockenmasse-Konzentration.

Die durch Inaktivierung hervorgerufene, kontinuierliche Abnahme von Schadstoffabbauern und Sekundärpopulation führt zu einer entsprechenden Zunahme in der Trockenmasse der inaktiven Mikroorganismen (Typ P). Es wird angenommen, daß der Vorgang der Inaktivierung spontan und ohne Verlust von Zellmasse erfolgt (der stöchiometrische Koeffizient ist eins):

$$r_p = I_A X_A + I_B X_B - I_P X_P \quad (3-19)$$

Die durch den Lyseprozeß erfolgende Zersetzung von inaktiven Mikroorganismen mit Freisetzung von Sekundärsubstrat erfolgt nach Gl. (3-15) mit einem konstanten Lysekoeffizienten I_p .

Die Verbrauchsrate des Primärsubstrats (Schadstoff) resultiert aus einem wachstumsbedingten Anteil der Primärabbauer (Verbrauch von Primärsubstrat zugunsten von Biomassebildung Typ A) sowie der Intermediat-Bildung durch A (biokatalysierte Umsetzung von Primärsubstrat zu Sekundärsubstrat ohne Veränderung der Biomasse von A):

$$r_1 = -\frac{1}{Y_{A1}} \mu_{m,A1} \frac{S_1}{K_{M,A1} + S_1} X_A - \frac{1}{Y_{PS}} k_p \mu_{m,A1} \frac{S_1}{K_{M,A1} + S_1} X_A \quad (3-20)$$

Der erste Term beschreibt die, durch das MONOD-Wachstum von A auf Primärsubstrat verursachte Substratsenke. Der Kehrwert des Ertragskoeffizient Y_{A1} gibt an, wieviel Gramm Substrat zur Bildung von einem Gramm Biotrockenmasse (Typ A) verbraucht werden. Der zweite Term gibt den Verbrauch von Primärsubstrat an, der zur Bildung von Intermediärprodukten durch Typ-A-Organismen führt, ohne die Biomasse von A selbst zu verändern. Die Intermediat-Bildung durch A erfolgt wachstumsabhängig, proportional zum Produktbildungs-Koeffizienten k_p nach Gl. (3-16). Das mögliche Wachstum von A auf Sekundärsubstrat liefert keinen Intermediat-Beitrag. Der Kehrwert des Ertragskoeffizienten Y_{PS} gibt an, wieviel Gramm Schadstoff zur Bildung von einem Gramm Intermediat verbraucht werden (Bei einer vollständigen Umsetzung von Schadstoff zu Intermediat ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen Einheiten für S_1 und S_2 ein Maximalwert für Y_{PS} von 0,9 gC/g, siehe auch Fußnote 2), S.79). Die aus dem Mischpopulationsmodell resultierende Änderungsrate für das Primärsubstrat r_1 ist immer kleiner oder gleich Null, es wird somit eine externe Primärsubstratquelle benötigt.

Die resultierende Reaktionsrate für das Sekundärsubstrat ergibt

$$r_2 = -\frac{1}{Y_{A2}} \mu_{m,A2} \frac{S_2}{K_{M,A2} + S_2} X_A - \frac{1}{Y_{B2}} \mu_{m,B2} \frac{S_2}{K_{M,B2} + S_2} X_B + \frac{1}{Y_P} I_P X_P + k_p \mu_{m,A1} \frac{S_1}{K_{M,A1} + S_1} X_A \quad (3-21)$$

mit dem Substratverbrauch durch MONOD-Wachstum von Primärabbauern (erster Term, Ertragskoeffizient Y_{A2}) und Sekundärabbauern (zweiter Term, Ertragskoeffizient Y_{B2}) sowie der Sekundärsubstratbildung durch Lyse inaktiver Organismen (dritter Term, Ertragskoeffizient Y_P) und Intermediatproduktion durch A (vierter Term).

Die zusammenfassende Darstellung des verwendeten Mischpopulationsmodells in Form einer Prozeßmatrix nach Gl. (3-6) (S.33) erfolgt in Tab. 3-1. Die im Modell berücksichtigten Teilprozesse j (Wachstum, Erhaltungsstoffwechsel, Inaktivierung, Produktbildung und Lyse) sind zeilenweise dargestellt, die im System bilanzierten Komponenten i (Primär- und Sekundärabbauer, inaktive Mikroorganismen sowie Primär- und Sekundärsubstrat) sind in Spalten angeordnet. Die quantitative Auswirkung eines jeden betrachteten Teilprozesses auf die Gesamtänderung in der Menge einer bilanzierten Komponente ist über den jeweils angegebenen stöchiometrischen Koeffizienten festgelegt. Jede der im System betrachteten Komponenten i erfährt durch die Einwirkung einer oder mehrerer Transformationsprozesse j über die stöchiometrischen Koeffizienten v_{ij} eine resultierende Änderungsrate r_i gemäß Gl. (3-6). Eine Zusammenfassung der für das 2S2S-Modell getroffenen Annahmen und Voraussetzungen enthält Tab. 3-2.

Tab. 3-1. Stöchiometrische Koeffizienten v_{ij} und Ratengleichungen für das 2-Spezies-2-Substrate-Model (Prozeßmatrix nach der IAWPRC-Arbeitsgruppenempfehlung [108]).

j	Prozeß	Komponenten i					Ratengleichung P_j (g/(m ³ h))
		Schadstoffabbauer X_A (g _{TM} /m ³)	Sekundärabbauer X_B (g _{TM} /m ³)	Inaktive MO X_P (g _{TM} /m ³)	Schadstoff S_1 (g/m ³)	Sekundärsubstrat S_2 (g _C /m ³)	
1	Wachstum von A auf Schadstoff	1			$-\frac{1}{Y_{A1}}$		$\mu_{m,A1} \frac{S_1}{K_{M,A1} + S_1} X_A$
2	Wachstum von A auf Sekundärsubstrat	1				$-\frac{1}{Y_{A2}}$	$\mu_{m,A2} \frac{S_2}{K_{M,A2} + S_2} X_A$
3	Erhaltungs- stoffwechsel A	-1					$k_{e,A} X_A$
4	Inaktivierung A	-1		1			$I_A X_A$
5	Intermediatbildung durch A				$-\frac{1}{Y_{PS}}$	1	$k_p \mu_{m,A1} \frac{S_1}{K_{M,A1} + S_1} X_A$
6	Wachstum B auf Sekundärsubstrat		1			$-\frac{1}{Y_{B2}}$	$\mu_{m,B2} \frac{S_2}{K_{M,B2} + S_2} X_B$
7	Erhaltungs- stoffwechsel B		-1				$k_{e,B} X_B$
8	Inaktivierung B		-1	1			$I_B X_B$
9	Lyse Inaktive			-1		$\frac{1}{Y_P}$	$I_P X_P$

Tab. 3-2. Zusammenstellung der für das Mischpopulationsmodell getroffenen Annahmen und Voraussetzungen.

-
- Das morphologisch strukturierte Mischpopulationsmodell berücksichtigt drei Spezies (Abbauer, Nichtabbauer, Inaktive) und zwei Substrate (Schadstoff und Sekundärsubstrat).
 - Nur eine der betrachteten aktiven Spezies kann den Schadstoff verwerten.
 - Der Sekundärabbauer (Nicht-Schadstoffabbauer) verwertet ein Sekundärsubstrat. Der Schadstoffabbauer kann ebenfalls das Sekundärsubstrat verwerten.
 - Die Modellpopulationen behalten ihre funktionellen Eigenschaften über alle Zeiten bei.
 - Beide aktiven Organismenarten betreiben einzelsubstratlimitiertes Wachstum, Erhaltungsstoffwechsel, und erleiden Inaktivierung.
 - Das Vorhandensein und die Produktion von EPS werden vernachlässigt.
 - Die Kinetik und Stöchiometrie der berücksichtigten mikrobiellen Prozesse sind räumlich und zeitlich konstant, ihr Ausmaß wird ausschließlich durch die lokale Zusammensetzung im Biofilm bestimmt. Sie können mit unstrukturierten, stationären Modellen beschrieben werden. Die Aktivität und Größe der Zellen ist konstant.
 - Die betrachteten Mikroorganismen erfahren keine Inhibitionen.
 - Mit Ausnahme der beiden angenommenen Substrate sind alle anderen benötigten Wachstumsfaktoren (z.B. Sauerstoff, Mineralstoffe, usw.) ausreichend verfügbar.
 - Anwesenheit und Einfluß sonstiger Organismen wird vernachlässigt.
 - Änderungen von Temperatur oder Druck werden nicht berücksichtigt, die Wärmetönung der biochemischen Reaktionen wird vernachlässigt.
-

3.3.2 Gegenüberstellung von Modellgrößen und experimentell bestimmten Zellzahlen

Für einen Vergleich von Modellrechnung und experimentell bestimmten Zellzahlen muß zunächst die phylogenetisch dominierte Systematik des Experiments bei LINN [65] auf die funktionsdominierte Struktur des Mischpopulationsmodells „übersetzt“ werden. Die Vorgehensweise soll dabei anhand der in Abb. 3-3 dargestellten hierarchischen Übersicht der,

bei der experimentellen Bestimmung eingesetzten, unterschiedlich spezifisch bindenden Oligo-Nukleotidsonden veranschaulicht werden.

Von der Gesamtzahl der mit DAPI unspezifisch anfärbbaren Zellen je Probe ließ sich nur ein Teil gleichzeitig mit der für alle Eubakterien spezifisch bindenden Sonde EUB338 markieren. Die Gegenprobe mit der für alle Eukaryonten spezifisch bindenden Sonde EUK516 ergab in jedem Fall einen vernachlässigbar kleinen Anteil von weniger als 1 % der mit DAPI anfärbbaren Gesamtzellzahl. Weiterhin ist aufgrund von mikroskopischen Beobachtungen davon auszugehen, daß es sich bei den durch DAPI, nicht aber durch EUB338 markierbaren Zellen ganz überwiegend um *Bacteria* handelt [174]. Sehr wahrscheinlich unterbleibt eine spezifische Markierung dieser Zellen mit EUB338 deswegen, weil entweder die Oligo-Nukleotidsonde nicht von der Zelle aufgenommen oder nicht an die spezifische Bindungsstelle (rRNA) transportiert wird, bzw. keine ausreichenden Mengen an ribosomaler RNA in der Zelle vorhanden sind. In beiden Fällen kann man davon ausgehen, daß die Zelle ihre Stoffwechselaktivität eingestellt bzw. nahezu eingestellt hat (inaktive Zelle) [63], [175]. Die Einfärbung mit DAPI erfolgt hingegen unabhängig vom Aktivitätszustand der Zelle. Es wird daher angenommen, daß die Differenz von mit DAPI anfärbbaren Zellen n_{DAPI} und der Zellzahl n_{EUB338} , die sich mit der Sonde EUB338 markieren ließ, die Anzahl n_{p} der inaktiven Zellen des 2S2S-Modells darstellen:

$$n_{\text{p}} = n_{\text{DAPI}} - n_{\text{EUB338}} \quad (3-22)$$

Die Identifikation der potentiellen Schadstoffabbauer erfolgte in einer vorhergehenden Untersuchung aus einem Screening einer unter normalen Betriebsbedingungen aus dem Rieselbettreaktor entnommenen Biofilmprobe [65]. Die entsprechenden Oligo-Nukleotidsonden, die spezifisch an die isolierten, schadstoffabbauenden Stämme binden, sind in der Abb. 3-3 durch graue Flächen unterlegt (Bcv13b, Pg24-586 und Pw20-586). Mit der Annahme, daß die isolierten und identifizierten Stämme die einzig vorhandenen Schadstoffabbauer in der vorhanden Mischpopulation darstellen, erhält man die Zellzahl der Abbauer n_{A} aus der Summe der isolierten Einzelzellzahlen n_{Bcv13b} , $n_{\text{Pg24-586}}$ und $n_{\text{Pw20-586}}$:

$$n_{\text{A}} = n_{\text{Bcv13b}} + n_{\text{Pg24-586}} + n_{\text{Pw20-586}} \quad (3-23)$$

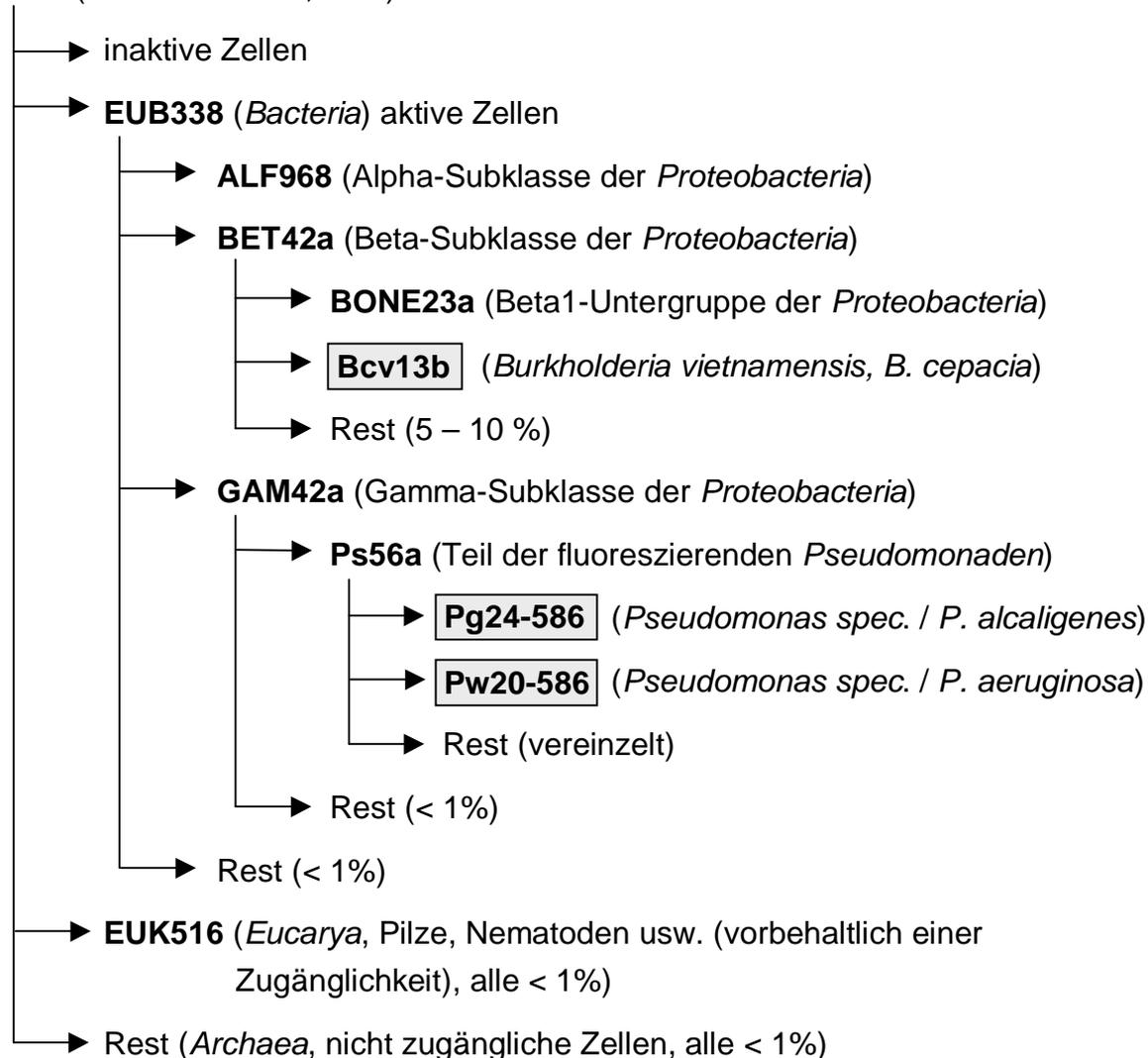
DAPI (Gesamtzellzahl, GZZ)

Abb. 3-3. Übersicht der bei der experimentellen Populationsbestimmung eingesetzten Marker (DAPI bzw. Oligo-Nukleotidsonden). Potentielle Schadstoffabbauer sind grau hinterlegt (zusammengefaßt aus [65]).

Sofern die Schadstoffabbaubarkeit eindeutig und ausschließlich denjenigen Zellen zuzuordnen ist, die durch die Sonden Bcv13b, Pg24-586 und Pw20-586 spezifisch markierbar sind, ergibt sich die Zellzahl der Sekundärpopulation n_B aus der Differenz der aktiven Zellen n_{EUB338} und der Zellzahl der Abbauer n_A :

$$n_B = n_{EUB338} - n_A \quad (3-24)$$

Neben einer Umrechnung von experimentell bestimmten Zellzahlen in die 2S2S-Systematik erfolgte eine Abschätzung der Genauigkeit der umgerechneten Zellzahlen aus der, in [65] angegebenen Standardabweichungen für die aus Einzelmessungen entstandenen, phylogenetisch definierten Zellzahlen über eine entsprechende Fehlerfortpflanzungs-Rechnung. Die tatsächlichen Unsicherheiten in der Zellzahlbestimmung dürften allerdings aufgrund zusätzlicher Einflüsse teilweise deutlich höher liegen und können nicht mit ausreichender Genauigkeit abgeschätzt werden [65].

Für einen Vergleich der experimentell bestimmten Zellzahlen mit den Modellierungsergebnissen werden die in der Simulationsrechnung verwendeten Trockenmasse-Konzentrationen X_i in Zellzahlen je Füllkörper $n_i^{(\text{Modell})}$ umgerechnet. Die theoretische Zell-Anzahl ergibt sich dabei aus der im Biofilm eines Füllkörpers enthaltenen Gesamtzelltrockenmasse der Spezies i bezogen auf die mittlere Trockenmasse der einzelnen Zelle $m_{\text{MO},i}$ (in g). Die Gesamt-trockenmasse je Füllkörper und Spezies folgt aus dem Produkt von Trockenmasse-Konzentration X_i und dem Gesamtvolumen des auf einem Füllkörper ausgebildeten Biofilms (bewachsene Füllkörperoberfläche multipliziert mit der berechneten Biofilmdicke L_f). Die Oberfläche des einzelnen Füllkörpers ergibt sich aus der spezifischen Oberfläche der Schüttung a , dem Volumen der Füllkörperschüttung V_R und der Anzahl der Füllkörper im Reaktor n_{Fk} :

$$n_i^{(\text{Modell})} = X_i L_f \cdot \frac{V_R a}{n_{\text{Fk}} m_{\text{MO},i}} \quad (3-25)$$

Bei der Umrechnung von Trockenmasse-Konzentrationen in Zellzahlen wird angenommen, daß die mittlere Zellmasse $m_{\text{MO},i}$ zeitlich und räumlich konstant ist. Die Berechnung der Biofilmdicke L_f , für die zunächst ein Biofilmmodell benötigt wird, ist in Abschnitt 3.4.2 (S.53) bzw. Abschnitt 3.4.3 (S.64) dargestellt. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der mittleren Zell-Trockenmasse $m_{\text{MO},i}$ wird in Abschnitt 3.6 (S.74) behandelt. Simulationsergebnisse für Zellzahlen je Füllkörper sind in Abschnitt 4.2 (S.87) dargestellt.

3.4 Biofilmmodelle

3.4.1 Vorbemerkung

Das zuvor dargestellte Mischpopulationsmodell beschreibt die reaktionskinetischen Eigenschaften der Mikroorganismen in Abhängigkeit von ihrer Umgebung. Zur Berechnung der zeitlichen Entwicklung des Biofilmsystems und der erzielten Stoffwechsellistung müssen die räumliche Ausdehnung des Biofilms, die lokale Verteilung der Modellpopulationen und Substrate im Biofilm sowie die diffusiven und konvektiven Stofftransportvorgänge in Form eines Biofilmmodells berücksichtigt werden. Das Biofilmmodell stellt die Kopplung von Mischpopulationsmodell und Abbauleistung dar (Abb. 3-1, S.31).

Experimentell untersuchte Biofilme allgemein sind durch eine enorme Vielfalt hinsichtlich Struktur, Zusammensetzung, Funktion oder Provenienz gekennzeichnet (z.B. [176]). Entsprechend hat sich bis heute keine einheitliche Modellvorstellung für Biofilmsysteme ausgebildet. Stark wasserhaltige Biofilmsysteme in der Abwassertechnik (aquatische Biofilme) werden oftmals als Mehrphasensysteme mit diskontinuierlichen festen Phasen innerhalb einer kontinuierlichen, flüssigen Phase angesehen. Die flüssige Phase füllt dabei ähnlich einer Schwammstruktur die zwischen angrenzenden, festen Partikeln gebildeten Poren und Hohlräume vollständig aus [177] (Abb. 3-4). Während man zunächst ausschließlich diffusiven Substrat-Transport im Biofilm annahm, wurde mit zunehmender Weiterentwicklung in der Meßtechnik gezeigt, daß in vielen Biofilmsystemen auch konvektiv durchströmte Bereiche existieren ([178-191]). Dabei ist das Ausmaß der konvektiven Transportprozesse in den Poren und Kanälen z.T. stark abhängig von Alter, Genese oder mikrobieller Zusammensetzung des untersuchten Biofilms und schlecht vorherbestimmbar. Dreidimensionale Untersuchungen der Biofilmarchitektur (z.B. mit konfokaler Laserscanning-Mikroskopie) zeigen zum Teil sehr ausgeglichene Populationsverteilungen signifikanter mikrobieller Spezialisten entlang der Biofilmtiefe, was indirekt ebenfalls auf eine gute Substratdurchdringung des Biofilms mit vernachlässigbaren Gradienten hindeuten kann (z.B. [63]). Bei Untersuchung des im vorliegenden Fall zu modellierenden Biofilmsystems mit konfokaler Laserscanning-Mikroskopie konnten keine signifikanten Gradienten in der Populationsverteilung, Biofilmstruktur oder räumlicher Zusammensetzung des Biofilms festgestellt werden [65]. Hinsichtlich des vorherrschenden Stofftransportmechanismus‘ liegen keine direkten Informationen vor. Der Substrat-Transport im Biofilm kann dabei i. allg. sowohl diffusiv als auch konvektiv erfolgen. Es werden daher im Rahmen der Modellierung beide Grenzfälle untersucht und nachfolgend beschrieben. Das *Re-*

aktion-Diffusions-Modell stellt den Grenzfall für verschwindende Porenkonvektion dar, der Stofftransport innerhalb des Biofilms ist minimal und erfolgt rein diffusiv. Der andere Grenzfall wird über eine perfekte Substratdurchdringung des Biofilms mit verschwindenden Gradienten charakterisiert (*Biofilmmodell bei perfekter Durchmischung*). Der Biofilm wird in diesem Fall als ein ideal rückvermischter Reaktionsraum angesehen. Es wird davon ausgegangen, daß das Ausmaß der Substratdurchdringung im experimentell untersuchten Biofilm zwischen den beiden modellierten Grenzfällen liegt. Da das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung als ein Spezialfall aus dem Reaktion-Diffusions-Modell hervorgeht, erfolgt zunächst die Darstellung der für beide Modelle benötigten Grundlagen mit einer Herleitung des allgemeineren Modells.

3.4.2 Reaktion-Diffusions-Modell

Im Rahmen der Modellrechnung wird davon ausgegangen, daß der zu modellierende Biofilm bedingt durch den kontinuierlichen Kontakt mit der umlaufenden Mineralsalzlösung und der mit Wasser gesättigten Abluftströmung als ein aquatischer Biofilm angesehen werden kann. Die für den aquatischen Biofilm im folgenden angenommenen Modellvorstellungen basieren auf den Arbeiten von WANNER und GUJER [23], [35], [38], [156] und WANNER und REICHERT [192].

Das zu modellierende Biofilmsystem wird, wie in Abb. 3-4 schematisch dargestellt, als eine poröse Struktur von festen und gelartigen, einander berührender Partikel und Flocken angesehen. Die Hohlräume dieser Struktur sind vollständig mit Porenwasser ausgefüllt (Schwammstruktur). Es werden drei diskontinuierliche, feste Phasen (s) und eine kontinuierliche, flüssige Phase (ℓ) berücksichtigt. Die festen, partikulären Phasen bestehen jeweils aus einer der im verwendeten Mischpopulationsmodell angenommenen Zelltypen (Abbauer, Nichtabbauer oder inaktive Zellen) (Abschnitt 3.3, S.42). Eine Flocke kann auch, wie in Abb. 3-4 angedeutet, aus mehreren partikulären Phasen zusammengesetzt sein. Die flüssige Phase besteht aus Wasser mit darin gelösten Substraten und Produkten. Es wird angenommen, daß sich die im Biofilm gelösten Stoffe ausschließlich in der flüssigen Phase befinden, die festen Phasen werden als substratfrei angesehen.

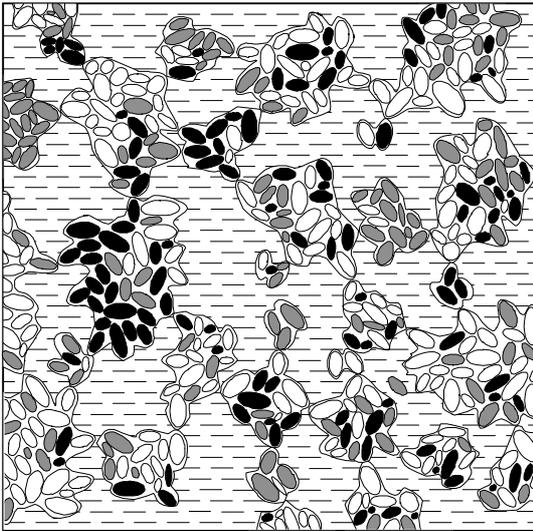


Abb. 3-4. Schematische Darstellung der modellierten Biofilmstruktur. Zell-Agglomerate bilden eine zusammenhängende Feststoffmatrix, die von einer kontinuierlichen, flüssigen Phase ausgefüllt wird (● potentielle Schadstoffabbauer, ○ Sekundärpopulation, ● inaktive Zellen, --- Porenwasser).

Der Porenwasser-Anteil im Biofilm wird über den Volumenanteil f_ℓ (in m^3 Porenwasser pro m^3 Biofilm) angegeben (Porosität). Der verbleibende Volumenanteil $(1-f_\ell)$ wird nach Voraussetzung von der Gesamtheit aller festen Phasen eingenommen. Jeder festen Phase i ist ein Volumenanteil f_i zugeordnet. Zur Umrechnung von Trockenmasse-Konzentrationen X_i in den Volumenanteil f_i , den die feste Phase i im Biofilm einnimmt, wird die Trockenmasse-Dichte ρ_i eingeführt (in g Trockenmasse pro m^3 feste (wasserhaltige) Phase i). Der Volumenanteil einer festen Phase i ergibt sich damit zu:

$$f_i = \frac{X_i}{\rho_i} \quad (3-26)$$

Die Summe der Volumenanteile aller im Biofilm vorhandenen Kompartimente ist voraussetzungsgemäß gleich eins:

$$\frac{X_A}{\rho_A} + \frac{X_B}{\rho_B} + \frac{X_P}{\rho_P} + f_\ell = 1 \quad (3-27)$$

Die feste, zusammenhängende Biofilmphase kann sich durch Wachstum oder Schrumpfung in seiner Menge verändern. Setzt man InkompRESSIBILITÄT für die festen Biofilmbestandteile voraus, so resultiert aus einer Mengenzunahme ein Ausdehnungsvorgang der betreffenden festen Phase. Dabei ist a priori noch nicht festgelegt, ob das Wachstum zu einer Zunahme des Biofilmvolumens oder zu einer Abnahme der Porosität führt (oder bei-

des) (Die Volumenanteile der beiden anderen festen Phasen sollen in dieser Betrachtung zunächst als konstant angenommen werden). Tatsächlich kann der Porenwasser-Volumenanteil f_ℓ i. allg. mit der Tiefe und dem Alter des Biofilms variieren ([177], [192], [194]). In der vorliegenden Untersuchung wird näherungsweise von einem zeitlich und räumlich konstanten Porenwasser-Anteil f_ℓ ausgegangen.

Eine wachstumsbedingte Ausdehnung der Feststoffmatrix führt zu einer, von der Aufwuchsfläche weg gerichteten Advektionsbewegung mit der Geschwindigkeit u_f relativ zu einer festen Stelle x (Abb. 3-5) (Eine Schrumpfung resultiert in eine Bewegung in umgekehrter Richtung). Als Volumenausgleich zur fortschreitenden Schwammstruktur strömt Porenwasser in die entsprechende Gegenrichtung (Geschwindigkeit u_ℓ). Wenn man davon ausgeht, daß das Volumen der feuchten Biomasse größtenteils aus Wasser besteht, gilt für den inkompressiblen Biofilm mit konstanter Porosität f_ℓ :

$$f_\ell u_\ell \approx -(1 - f_\ell) u_f \quad (3-28)$$

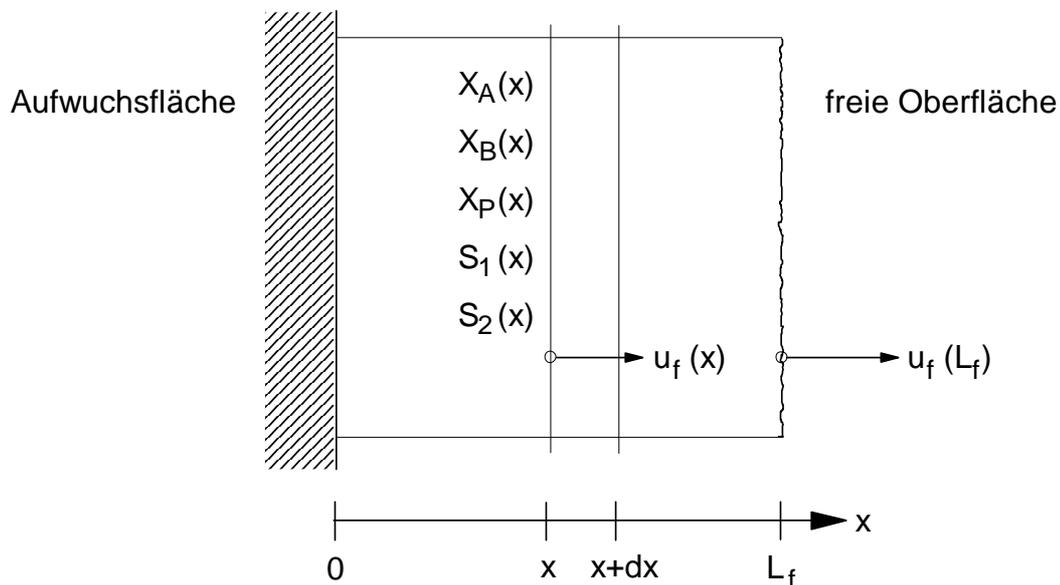


Abb. 3-5. Schematische Darstellung des zur Aufstellung der Erhaltungsgleichungen für den Biofilm verwendeten Bilanzraums (Reaktion-Diffusions-Modell).

Die mathematische Modellierung des Biofilms erfolgt für das Reaktion-Diffusions-Modell instationär und eindimensional, senkrecht zur Aufwuchsfläche. Die Gradienten in Parallelrichtung zur Aufwuchsfläche werden gegenüber den Verläufen entlang der Biofilmtiefe als vernachlässigbar angesehen. Die Biofilmdicke soll gegenüber dem Radius der gekrümmten Aufwuchsflächen (Füllkörper) klein sein, so daß der Biofilm als ein ebenes Problem betrachtet werden kann.

Die Aufstellung der Erhaltungsgleichungen erfolgt für den in Abb. 3-5 schematisch dargestellten Bilanzraum an einer Stelle x (differentielles Volumenelement der Breite dx) in kartesischen Koordinaten. Unter der Annahme, daß die Ausdehnung des zu modellierenden Systems wesentlich größer ist als die charakteristischen Abmessungen der im Biofilm angenommenen Flocken, kann die Biofilmstruktur als ein isotropes Medium mit einer kontinuierlichen Verteilung der Zusammensetzung senkrecht zur Aufwuchsfläche angesehen werden ([195], [196]). Für ein homogenes Mehrkomponentensystem mit Konvektion (Geschwindigkeit u), Reaktion (volumetrische Reaktionsrate r_i , Gl. (3-1), S.32) und sonstigen flächenspezifischen Flüssen J_i lautet die instationäre Massenbilanz für eine Komponente i mit der Konzentration c_i allgemein ([197], S.560):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(uc_i)}{\partial x} - \frac{\partial J_i}{\partial x} + r_i \quad (3-29)$$

Für die Trockenmasse einer in der festen Phase betrachteten Komponente i (Abbauer, Nichtabbauer oder inaktive Zellen) folgt mit $c_i = X_i$:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = -\frac{\partial(u_f X_i)}{\partial x} - \frac{\partial J_i}{\partial x} + r_i \quad (3-30)$$

mit der mittleren Trockenmasse-Konzentration X_i der Spezies i (in $\text{g}_{\text{TM}}/\text{m}^3_{\text{Biofilm}}$), der lokalen Biofilm-Ausdehnungsgeschwindigkeit u_f (in m/h), dem flächenspezifischen Massenstrom J_i (in $\text{g}_{\text{TM}}/(\text{m}^2_{\text{Biofilmquerschnitt}} \cdot \text{h})$) und der spezifischen Reaktionsrate r_i nach Gl. (3-2) (S.32) ((in $\text{g}_{\text{TM}}/(\text{m}^3_{\text{Biofilm}} \cdot \text{h})$). Mit dem, neben dem Advektionsanteil zusätzlich auftretenden Massenstrom J_i wird die mögliche Eigenbewegung der Mikroorganismen in der Biofilmmatrix beschrieben. Der durch diesen Prozeß hervorgerufene Transport kann empirisch in Form einer durch Konzentrationsgradienten verursachten „Partikeldiffusion“ analog zum 1. FICKSchen Gesetz mit einem effektiven Partikel-Diffusionskoeffizienten $D_i^{(s)}$ (in m^2/s) angenähert werden [192]:

$$J_i = -D_i^{(s)} \frac{\partial X_i}{\partial x} \quad (3-31)$$

Der Ansatz beschreibt einen Partikeltransport innerhalb der Feststoffmatrix zur Modellierung von beobachtbaren Ausgleichsvorgängen ([188], [196]). Faktisch ist der durch effektive Diffusion verursachte Partikeltransport gegenüber der Feststoff-Advektion u_f in aller Regel vernachlässigbar. Im folgenden soll vereinfachend von identischen Zahlenwerten für alle $D_i^{(s)}$ ausgegangen werden, d.h. der Netto-Partikeltransport durch Diffusion verschwindet.

Einsetzen von Gl. (3-31) in Gl. (3-30) und Ausdifferenzieren des Advektionsterms ergibt die für die festen Biofilmkomponenten i zu lösende Erhaltungsgleichung unter der Annahme konstanter Partikel-Diffusionskoeffizienten $D_i^{(s)}$:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = -u_f \frac{\partial X_i}{\partial x} - X_i \frac{\partial u_f}{\partial x} + D_i^{(s)} \frac{\partial^2 X_i}{\partial x^2} + r_i \quad ; \quad i \in \{A, B, P\} \quad (3-32)$$

Die auf der linken Seite der Gleichung bezeichnete zeitliche Änderung der mittleren Trockenmasse-Konzentration X_i der Spezies i an einer Stelle x erfolgt aufgrund von Advektion durch wachstumsbedingtes Verschieben der festen Biofilmanteile (erster und zweiter Summand auf der rechten Seite), Partikeldiffusion (dritter Summand) sowie durch eine Quelle bzw. Senke von Spezies i infolge der im zugrundeliegenden Mischpopulationsmodell berücksichtigte mikrobielle Prozesse (Abschnitt 3.3.1).

Bei der Aufstellung der Erhaltungsgleichungen für die Substrate (Schadstoff bzw. Sekundärsubstrat) ist zu beachten, daß diese nach Voraussetzung ausschließlich in der flüssigen Phase vorliegen (Porenwasser). Bilanziert man wie in Gl. (3-32) über ein vollständiges Biofilm-Volumenelement (Porenwasser + Feststoffphasen), so folgt die Erhaltungsgleichung für die gelösten Substrate aus Gl. (3-29) mit $c_i = f_\ell S_i$:

$$\frac{\partial(f_\ell S_i)}{\partial t} = -\frac{\partial(u_\ell f_\ell S_i)}{\partial x} - \frac{\partial J_i}{\partial x} + r_i \quad (3-33)$$

mit der lokalen Substratkonzentration S_i und der Porenwasser-Strömungsgeschwindigkeit u_ℓ . Der zweite Summand beschreibt den Substrat-Transport J_i aufgrund von FICKScher Diffusion in der flüssigen Phase. Unter der Annahme hinreichend kleiner, lokaler Substrat-

konzentrationen gilt für den diffusionsgetriebenen, auf den gesamten Biofilm-Querschnitt bezogenen Massestrom J_i :

$$J_i = -f_\ell D_i \frac{\partial S_i}{\partial x} \quad (3-34)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D_i der Komponente i in der flüssigen Phase im Biofilm (in m^2/h). Bei diffusivem Stofftransport in heterogenen Medien entspricht der effektive Diffusionskoeffizient D_i in Gl. (3-34) dem, um einen Labyrinthfaktor („tortuosity-factor“) korrigierten Zahlenwert für die ungestörte Diffusion der reinen Komponente i im entsprechenden homogenen Medium. Der Labyrinthfaktor berücksichtigt die aufgrund der impermeablen Heterogenitäten verursachten längeren Diffusionswege (Verwindung) ([84], [112], [192], [198], [199]). Er kann als das Verhältnis von freier Weglänge zur mittleren Weglänge der molekularen Diffusion im heterogenen Medium angegeben werden¹⁾. Für Biofilme wurden Labyrinthfaktoren von 0,2 bis über 10 gemessen ([183], [184], [186], [192], [193], [196], [201-203]). Gegenüber der ungestörten Diffusion im homogenen Medium erhöhte Zahlenwerte (Labyrinthfaktoren > 1) lassen auf die Existenz zusätzlicher, konvektiver Transportprozesse in den Poren und Kanälen des Biofilms schließen (Abschnitt 3.4.3). Aufgrund der vorhandenen, breiten Streuung der Meßwerte wird auf eine gesonderte Berücksichtigung von Labyrinthfaktoren verzichtet (Labyrinthfaktor Eins) (Die Untersuchung des Grenzfalls hoher Substratpermeabilität erfolgt in Abschnitt 3.4.3).

Einsetzen von Gl. (3-34) und Gl. (3-28) in Gl. (3-33) ergibt mit einem konstant angenommenen Diffusionskoeffizienten D_i und konstantem Porenwasser-Anteil f_ℓ die Erhaltungsgleichung für die gelösten Substrate:

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = \frac{(1-f_\ell)}{f_\ell} \left(u_f \frac{\partial S_i}{\partial x} + S_i \frac{\partial u_f}{\partial x} \right) + D_i \frac{\partial^2 S_i}{\partial x^2} + \frac{r_i}{f_\ell} \quad ; \quad i \in \{1,2\} \quad (3-35)$$

Der erste Summand auf der rechten Seite beschreibt den Transport von gelösten Substraten mit einer, der Advektion entgegengerichteten Ausgleichsströmung der flüssigen Phase. Der zweite Summand beschreibt den Substrat-Transport aufgrund von FICKScher Diffusion, der dritte Summand kennzeichnet den Verbrauch bzw. die Bildung von gelöster Komponente i durch mikrobielle Aktivität.

¹⁾ Gelegentlich wird auch der Kehrwert dieses Verhältnisses als *tortuosity-factor* bezeichnet (z.B. [200]).

Mit Gl. (3-32) und Gl. (3-35) stehen Erhaltungsgleichungen zur Beschreibung von Populations- und Substratprofilen im Biofilm zur Verfügung. Benötigt wird noch ein Ausdruck für die lokale Biofilm-Ausdehnungsgeschwindigkeit u_f . Die lokale Ausdehnungsgeschwindigkeit an einer Stelle x folgt aus einem, durch mikrobielle Prozesse (bei verschwindender Netto-Partikeldiffusion) verursachten Ausdehnungs- (oder Schrumpfungs-) Vorgang der Gesamtheit aller festen Phasenanteile im Biofilm zwischen der massedichten Aufwuchsfläche ($x = 0$) und der betrachteten Stelle x . Dividiert man Gl. (3-32) durch die jeweilige (konstante) Trockenmasse-Dichte ρ_i erhält man formal eine „Erhaltungsgleichung“ für den Volumenanteil der Feststoffphase i . Summiert man über alle Feststoffphasen (s) fallen wegen Gl. (3-27) alle Terme mit Ausnahme des zweiten und letzten Summanden in Gl. (3-32) weg und man erhält

$$\frac{\partial u_f}{\partial x} = \frac{1}{1 - f_\ell} \sum_{k=1}^s \frac{r_k}{\rho_k} \quad (3-36)$$

Die lokale Biofilm-Ausdehnungsgeschwindigkeit $u_f(x, t)$ ergibt sich durch Integration von Gl. (3-36) von der Aufwuchsfläche ($x = 0$) bis zur Stelle x mit der Randbedingung, daß die Biofilm-Geschwindigkeit an der (ruhenden) Aufwuchsfläche Null ist:

$$u_f(x, t) = \frac{1}{1 - f_\ell} \int_0^x \sum_{k=1}^s \frac{r_k}{\rho_k} dx \quad (3-37)$$

Über die Biofilm-Ausdehnungsgeschwindigkeit ist zugleich die momentane Biofilmdicke $L_f(t)$ festgelegt. Die zeitliche Änderung der beobachtbaren Biofilmdicke entspricht der effektiven Biofilm-Ausdehnungsgeschwindigkeit u_f an der Phasengrenze Biofilm-Umlauf-flüssigkeit ($x = L_f$):

$$u_f(x = L_f, t) = \frac{dL_f}{dt} \quad (3-38)$$

Die momentane Biofilmdicke zu einem Zeitpunkt t bestimmt sich aus einer (vorzugebenden) Anfangsdicke $L_f(t = 0)$ durch Integration der zeitlichen Änderung Gl. (3-38) von $t = 0$ bis t :

$$L_f(t) = \int_0^t u_f(x = L_f) dt + L_f(t = 0) \quad (3-39)$$

Zur Berechnung der resultierenden Populations- und Substratprofile im Biofilm nach Gl. (3-32) und Gl. (3-35) werden für jede betrachtete Komponente jeweils zwei Randbedingungen benötigt. Für eine massedichte Aufwuchsfläche mit $u_f = 0$ folgt für die Randbedingungen an der Stelle $x = 0$:

$$\frac{\partial X_i}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = 0, t \quad (3-40)$$

$$\frac{\partial S_i}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = 0, t \quad (3-41)$$

An der Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit ($x = L_f$) wird angenommen, daß der resultierende Gesamteffekt aus strömungsmechanisch bedingter Erosion von Feststoffanteilen in die Rieselfilm-Phase sowie Immobilisierung von Partikeln aus der Rieselbett-Phase an die Biofilmoberfläche komponentenweise vernachlässigbar ist. Gedanklich steht die im Umlauf geführte Flüssigphase nach kurzer Zeit mit der freien Biofilmoberfläche in einem Anlagerungs-Ablösungs-Gleichgewicht. Die Randbedingungen für die festen Biofilmkomponenten an der freien Biofilmoberfläche ($x = L_f$) lauten:

$$\frac{\partial X_i}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = L_f, t \quad (3-42)$$

Die freie Biofilmoberfläche soll hinsichtlich des Sekundärsubstrates als massedicht angesehen werden, d.h. es soll kein diffusiver Stofftransport von Sekundärsubstrat in die Gas- oder Flüssigphase erfolgen:

$$\frac{\partial S_2}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = L_f, t \quad (3-43)$$

Die Randbedingung für den Schadstoff (S_1) an der Stelle $x = L_f$ lautet

$$S_1 = c_{f,ph} \quad \text{für } x = L_f, t \quad (3-44)$$

mit der biofilmseitig anliegenden Schadstoffkonzentration an der Phasengrenze $c_{f,ph}$. Die an der Phasengrenze anliegende Schadstoffkonzentration ist für das Biofilmmodells vorgegeben und wird über das Kolonnenmodell festgelegt (Abschnitt 3.5).

Der resultierende, flächenspezifische, in den Biofilm eindringende Schadstoffstrom J_{1f} (Abb. 3-7) folgt aus dem, an der Phasengrenze bei $x = L_f$ vorhandenen Schadstoff-Konzentrationsgradienten im Biofilm gemäß Gl. (3-34).

$$J_{1f}(c_{f,ph}) = D_1 f_\ell \left. \frac{\partial S_1}{\partial x} \right|_{x=L_f} \quad (3-45)$$

Für nicht verschwindende Biofilm-Wachstumsgeschwindigkeiten erfolgt zusätzlich zum diffusivem Schadstoffstrom nach Gl. (3-45) ein konvektiver Transport über die Phasengrenze aufgrund der advektiven Ausgleichströmung. Der in diesem Fall durch die schadstoffhaltige Umlaufflüssigkeit bzw. schadstoffhaltiges Porenwasser zusätzlich zu Gl. (3-45) transportierte Schadstoffstrom ist allerdings gegenüber der molekularen Diffusion vernachlässigbar.

Als Anfangsbedingungen für Gl. (3-32) (S.57) und Gl. (3-35) (S.58) müssen zum Zeitpunkt $t=0$ konsistente Populations- und Substratprofile sowie eine anfängliche Biofilmdicke für Gl. (3-39) vorgegeben werden. Durch Vernachlässigung von mikrobiellen Adsorptions-Vorgängen an die Aufwuchsfläche (Immobilisierungsvorgang) ist das vorstehend dargestellte Biofilmmodell nicht in der Lage, die erste Anwachsphase des Biofilms richtig zu beschreiben (Induktionsphase, ca. 10 – 20 h [110]). Es wird daher von einem (fiktiven) Ausgangszustand mit einer substratfreien, gleich verteilten Population bei vollständig besiedelter Aufwuchsfläche ausgegangen (Tab. 3-8, S.80). Die anfängliche Biofilmdicke entspricht dann in etwa einem mittleren Zelldurchmesser, was der Vorstellung einer flächendeckend ausgebildeten Zell-Monolayer auf den Füllkörpern entspricht.

$$X_i(x, t = 0) = X_i^{(0)} \quad (3-46)$$

$$S_i(x, t = 0) = 0 \quad (3-47)$$

$$L_f(t=0) = L_f^{(0)} \quad (3-48)$$

Mit dem Integro-Differentialgleichungssystem Gl. (3-32) (S.57), Gl. (3-35), Gl. (3-37) und Gl. (3-39) (S.58) ist ausgehend von einem vorgegebenen Anfangszustand die räumliche und zeitliche Zusammensetzung des Biofilms (X_A , X_B , X_P , S_1 , S_2) sowie seine Dicke L_f festgelegt. Die in den Gleichungen enthaltenen Quellen bzw. Senken r_i sind über das verwendete 2S2S-Mischpopulationmodell bestimmt (Abschnitt 3.3.1, S.42). Die noch benötigte Randbedingung für die biofilmseitig anliegende Schadstoffkonzentration in Gl. (3-44) wird über das Kolonnenmodell (Abschnitt 3.5, S.67) als Funktion des in den Biofilm eintretenden Schadstoffstroms nach Gl. (3-45) vorgegeben. Das Vorgehen zur Lösung der Modellgleichungen ist in Abschnitt 3.7 (S.80) dargestellt. Ergebnisse der Modellrechnungen für das Reaktion-Diffusions-Modell enthält Abschnitt 5.2 (S.112). Die für das Reaktion-Diffusions-Modell getroffenen Annahmen und Vereinfachungen sind in der Tab. 3-3 zusammengefaßt.

Tab. 3-3. Zusammenstellung der für das Reaktion-Diffusions-Modell getroffenen Annahmen und Voraussetzungen.

-
- Der Biofilm wird als ein Kontinuum angesehen. Die Komponenten werden nicht durch Struktur oder Verhalten einzelner diskreter Partikel oder Moleküle beschrieben, sondern durch mittlere Größen wie Konzentrationen oder Volumenbrüche. Der gewählte Bilanzraum ist wesentlich größer als die Abmessungen einzelner Partikel.
 - Die senkrecht zur Aufwuchsfläche verlaufenden Gradienten der betrachteten Eigenschaften sind um ein Vielfaches größer als in andere Richtungen. Der Biofilm wird durch eine räumlich eindimensionale Modellbildung beschrieben.
 - Der Biofilm kann als ein ebenes Problem angesehen werden.
 - Der Biofilm besteht aus drei diskontinuierlichen festen Phasen (Abbauer, Nichtabbauer, inaktive Zellen) und einer kontinuierlichen flüssigen Phase (Wasser). Die festen Phasen berühren einander und bilden eine schwammähnliche Struktur. Das zusammenhängende Porennetzwerk ist vollständig von der Flüssigphase ausgefüllt.
 - Die Biofilm-Fortschreitungs geschwindigkeit entsteht durch Volumenänderung der festen Phasen. Sie ist an einer Stelle x im Biofilm für alle festen Phasen gleich groß.
 - Der Flüssigkeits-Volumenanteil f_l (Porosität) ist im gesamten Biofilm räumlich und zeitlich konstant.
 - Die gelösten Substrate befinden sich ausschließlich in der Flüssigphase, die festen Komponenten sind in ihrem Inneren substratfrei.
 - Der diffusive Transport von Feststoffanteilen und löslichen Substraten kann durch FICKSche Diffusion mit räumlich und zeitlich konstanten Diffusionskoeffizienten und Aktivitätskoeffizienten ≈ 1 beschrieben werden. Die Partikel-Diffusionskoeffizienten $D_i^{(s)}$ sollen für alle drei festen Phasen zahlenmäßig gleich groß sein (kein Nettotransport durch Partikeldiffusion). Der Substrate-Diffusionskoeffizient entspricht dem Zahlenwert für die molekulare Diffusion im reinen Wasser.
 - Die Trockenmasse-Dichten ρ_i der festen Phasen sind zeitlich und räumlich konstant. Das Volumen der feuchten Biomasse besteht hauptsächlich aus Wasser. Der Biofilm wird als inkompressibel betrachtet.
 - Mikrobielle Anlagerungs- oder Ablösungsvorgänge an der Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit werden vernachlässigt.
-

3.4.3 Biofilmmodell mit perfekter Durchmischung

Im Grenzfall einer perfekten Substratdurchdringung des Biofilms werden sämtliche Konzentrationsgradienten der gelösten Komponenten im Biofilm verschwinden. Die Geschwindigkeit des substratspezifischen Stofftransportes ist in diesem Fall um Größenordnungen höher als die biochemische Umsetzung der Mikroorganismen; das System ist innerhalb des Biofilms rein reaktionslimitiert. Die entlang der Biofilmtiefe konstanten Substratkonzentrationen führen an jeder Stelle im Biofilm zu einer einheitlichen mikrobiellen Aktivität, so daß sich auch hinsichtlich der Populationszusammensetzung im Biofilm eine Gleichverteilung einstellt. Die mathematische Beschreibung des Biofilms vereinfacht sich in diesem Fall zu einem Modell eines ideal rückvermischten Rührkessels mit zeitvariabler Dicke L_f .

Ausgangspunkt zur Herleitung der Modellgleichungen für das Biofilmmodell mit perfekter Durchmischung sind die allg. Erhaltungsgleichung für das Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell nach Abschnitt 3.4.2. Aus Gl. (3-32) (S.57) folgt für verschwindende Trockenmasse-Konzentrationsgradienten die vereinfachte Erhaltungsgleichung für die festen Biofilmkomponenten i :

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = -X_i \frac{\partial u_f}{\partial x} + r_i \quad (3-49)$$

Der Gradient der lokalen Biofilm-Ausdehnungsgeschwindigkeit bleibt bestehen, da auch im Fall vollständiger Rückvermischung die lokale Feststoff-Advektionsgeschwindigkeit an jeder Stelle x im Biofilm verschieden ist. Die Gleichung für den Geschwindigkeitsgradienten Gl. (3-36) (S.59) vereinfacht sich für das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung zu einem algebraischen Ausdruck. Einsetzen in Gl. (3-49) führt zu einem System gewöhnlicher DGLen:

$$\frac{dX_i}{dt} = -X_i \frac{1}{1-f_\ell} \sum_{k=1}^s \frac{r_k}{\rho_k} + r_i \quad ; \quad i \in \{A, B, P\} \quad (3-50)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die zeitliche Änderung der mittleren Trockenmasse-Konzentration der Komponente i aufgrund einer Änderung des Biofilmvolumens (durch Ausdehnung oder Schrumpfung), der zweite Term bildet die aus der Prozeßmatrix (Gl. (3-6), S.33 und Tab. 3-1, S.47) resultierende Quelle oder Senke aufgrund der mikrobiellen Prozesse. Ein zusätzlicher Quellterm zur Beschreibung von über die Bilanzgrenze

hinweg ausgetauschten Stoffströmen wird nicht benötigt, da nach Voraussetzung kein Nettotransport von Zellen über die Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit erfolgt.

Das Vorgehen zur Herleitung der Substratgleichungen erfolgt analog. Aus Gl. (3-35) (S.58) ergibt sich für verschwindende Substrat-Konzentrationsgradienten die vereinfachte Erhaltungsgleichung für die Substratkonzentration S_i im Porenwasser:

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = \frac{S_i}{f_\ell} \frac{\partial u_f}{\partial x} - S_i \frac{\partial u_f}{\partial x} + \frac{r_i}{f_\ell} \quad ; \quad i \in \{1,2\} \quad (3-51)$$

Die Porenwasser-Substratkonzentration im Biofilm kann sich aufgrund verschiedener Effekte verändern. Der zweite Summand beschreibt eine Konzentrationsänderung alleine aufgrund einer Änderung des Biofilmvolumens, ohne Berücksichtigung von auftretenden Ausgleichströmungen. Der erste Summand auf der rechten Seite beschreibt die zeitliche Massenänderung der Komponente i im Biofilm aufgrund der, für nicht verschwindendes Biofilmwachstum über die Phasengrenze hinweg stattfindenden advektiven Ausgleichströmung mit der Konzentration S_i . Bei Wachstum wird substralthaltiges Porenwasser als Volumenausgleich zu der sich ausdehnenden Feststoffmatrix im Biofilm aufgenommen, bei Schrumpfung entsprechend umgekehrt. Bestände der Biofilm ausschließlich aus Porenwasser ($f_\ell = 1$) so würden sich beide Effekte (erster und zweiter Term) stets genau ausgleichen, eine Volumenänderung des Biofilms hätte in diesem Fall keinen resultierenden Einfluß auf die Substratkonzentration im Film. Der dritte Term kennzeichnet Verbrauch bzw. Bildung von gelöster Komponente i durch mikrobielle Aktivität.

Für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Biofilm ist die praktische Relevanz des ersten und zweiten Terms in Gl. (3-51) marginal, beide Terme sind gegenüber dem Reaktionsterm vernachlässigbar. Aus Gründen der Konsistenz im Vergleich mit dem Reaktions-Diffusions-Modell soll dennoch eine möglichst übereinstimmende Berücksichtigung bzw. Vernachlässigung vergleichbarer Effekte angestrebt werden. Daher wird wie im Fall des Reaktions-Diffusions-Modells der Ausgleichsterm (erster Summand in Gl. (3-51)) vernachlässigt, wohingegen der volumenvariable Anteil (zweiter Summand in Gl. (3-51)) berücksichtigt bleibt. Mathematisch bzw. numerisch ergeben sich hierdurch keine Vorteile, bei einer isolierten Betrachtung des Biofilmmodells mit perfekter Rückvermischung bietet es sich daher an, einheitlich beide Terme zu vernachlässigen.

Mit Einsetzen von Gl. (3-36) (S.59) in Gl. (3-51) folgt die Erhaltungsgleichung für das Sekundärsubstrat S_2 für das vereinfachte Biofilmmodell:

$$\frac{dS_2}{dt} = -S_2 \frac{1}{1-f_\ell} \sum_{k=1}^s \frac{r_k}{\rho_k} + \frac{r_2}{f_\ell} \quad (3-52)$$

Für die zeitliche Änderung der lokalen Schadstoffkonzentration S_1 erhält man analog

$$\frac{dS_1}{dt} = -S_1 \frac{1}{1-f_\ell} \sum_{k=1}^s \frac{r_k}{\rho_k} + \frac{r_1}{f_\ell} + \frac{J_{1,\text{Ph}}}{L_f f_\ell} \quad (3-53)$$

wobei zusätzlich die, von außerhalb des Biofilmsystems über die Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit eintretende Schadstoffmenge über den flächenspezifischen Schadstoffstrom $J_{1,\text{Ph}}$ als Funktion der biofilmseitig anliegenden Randkonzentration $c_{f,\text{Ph}}$

$$J_{1,\text{Ph}} = J_{1,\text{Ph}}(c_{f,\text{Ph}}) \quad (3-54)$$

berücksichtigt werden muß. Über den Schadstoffstrom $J_{1,\text{Ph}}$ ist das vereinfachte Biofilmmodell mit dem Kolonnenmodell (Abschnitt 3.5) gekoppelt. Im stationären Fall (konstante Biofilmdicke und Substratkonzentrationen) entspricht der eintretende Schadstoff-Massenstrom genau der oberflächenspezifischen Reaktionsrate $r_1 L_f$.

Die zeitliche Änderung der Biofilmdicke ergibt sich aus Gl. (3-38) und Gl. (3-37) (S.59) mit

$$\frac{dL_f}{dt} = L_f \frac{1}{1-f_\ell} \sum_{k=1}^s \frac{r_k}{\rho_k} \quad (3-55)$$

Für das vereinfachte Biofilmmodell bei perfekter Durchmischung sind die gesuchten zeitlichen Verläufe von X_A , X_B , X_P , S_1 , S_2 und L_f über das Anfangswertproblem Gl. (3-50), Gl. (3-52), Gl. (3-53) und Gl. (3-55) definiert. Die verwendeten Anfangsbedingungen entsprechen denen des Reaktion-Diffusions-Modells (vollständig besiedelte, substratfreie Zell-Monolayer, gleich verteilte Population) (Tab. 3-8, S.80). Für das vereinfachte Biofilmmodell getroffene Annahmen und Vereinfachungen sind in der Tab. 3-4 zusammengefaßt. Das Vorgehen bei der Lösung der Modellgleichungen wird in Abschnitt 3.7 (S.80) dargestellt, Ergebnisse der Modellrechnungen für das vereinfachte Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung enthält Abschnitt 5.1 (S.99).

Tab. 3-4. Zusammenstellung der für das Biofilmmodell bei perfekter Durchmischung getroffenen Annahmen und Voraussetzungen

-
- Der Biofilm wird als ein Kontinuum angesehen. Die Charakterisierung seiner Eigenschaften erfolgt durch kontinuierlich verteilte Größen.
 - Die Substratpermeabilität des Biofilms ist unendlich groß, die Substratkonzentrationen sind in alle Raumrichtungen gleich verteilt.
 - Der Biofilm kann als ein ebenes Problem angesehen werden.
 - Der Biofilm besteht aus drei diskontinuierlichen festen Phasen (Abbauer, Nichtabbauer, Inaktive) und einer kontinuierlichen, ideal rückvermischten flüssigen Phase (Wasser). Die festen Phasen berühren einander und bilden eine schwammähnliche Struktur. Das zusammenhängende Porennetzwerk ist vollständig von der Flüssigphase ausgefüllt.
 - Die Biofilm-Fortschritungsgeschwindigkeit entsteht durch Volumenänderung der festen Phasen. Sie ist an einer Stelle x im Biofilm für alle festen Phasen gleich groß.
 - Der Flüssigkeits-Volumenanteil f_l (Porosität) ist im gesamten Biofilm räumlich und zeitlich konstant.
 - Die gelösten Substrate befinden sich ausschließlich in der Flüssigphase, die festen Komponenten sind in ihrem inneren substratfrei.
 - Die Trockenmasse-Dichten ρ_i der festen Phasen sind zeitlich und räumlich konstant. Das Volumen der feuchten Biomasse besteht hauptsächlich aus Wasser. Der Biofilm wird als inkompressibel betrachtet.
 - Mikrobielle Anlagerungs- oder Ablösungsvorgänge an der Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit werden vernachlässigt.
-

3.5 Kolonnenmodell

Zur Festlegung der biofilmseitig anliegenden Phasengrenzkonzentration des Schadstoffes $c_{f,ph}(J_{1,ph})$ in Gl. (3-44) (S.61) als Funktion des in den Biofilm eindringenden flächenspezifischen Schadstoffstroms nach Gl. (3-45) (S.61) (für den Fall des Reaktion-Diffusions-Modells) bzw. des in den Biofilm eindringenden flächenspezifischen Schadstoffstroms $J_{1,ph}(c_{f,ph})$ in Gl. (3-54) (S.66) als Funktion der anliegenden Phasengrenzkonzentration (für

den Fall des Biofilmmodells mit perfekter Durchmischung) wird ein Kolonnenmodell benötigt, das die gesuchten funktionalen Abhängigkeiten über die extern vorgegebene Rohgaskonzentration $c_{g,e}$ bestimmt (Abb. 3-1, S.31). Im Kolonnenmodell werden die beiden im Rieselbettreaktor vorhandenen fluiden Phasen (schadstoffhaltige Luft- bzw. Umlaufströmung) sowie zwischen ihnen entlang der Reaktorhöhe auftretende Stofftransportvorgänge in Abhängigkeit von der Biofilmreaktivität beschrieben. Die für den Betrieb des Gesamttapparates auf der Makroskala betrachteten, verfahrenstechnischen Einflußgrößen wie Raumbelastung RB , Eliminationskapazität EC und Umsatz U werden somit über den auf der Mikroskala stattfindenden, biologischen Abbau festgelegt. Die resultierende, auf das Reaktorvolumen V_R bezogene, effektive Abbauleistung wird als Eliminationskapazität

$$EC = \frac{(c_{g,e} - c_{g,a}) \cdot \dot{V}_g}{V_R} = \frac{c_{g,e} - c_{g,a}}{\tau_g} \quad (3-56)$$

in $g/(m^3h)$ angegeben mit dem Gas-Volumenstrom \dot{V}_g , der Reingaskonzentration $c_{g,a}$ und der Gasverweilzeit (in h):

$$\tau_g = \frac{V_R}{\dot{V}_g} \quad (3-57)$$

Analog wird die in den Reaktor eintretende, volumenspezifische Schadstofffracht als Raumbelastung (in $g/(m^3h)$) bezeichnet:

$$RB = \frac{c_{g,e} \cdot \dot{V}_g}{V_R} = \frac{c_{g,e}}{\tau_g} \quad (3-58)$$

Der resultierende Schadstoffumsatz ergibt sich als Quotient aus Eliminationskapazität und Raumbelastung

$$U = \frac{c_{g,e} - c_{g,a}}{c_{g,e}} = \frac{EC}{RB} \quad (3-59)$$

Die mathematische Modellierung des verwendeten Rieselbettreaktors erfolgt vereinfacht mit einer modifizierten Form des *Uniform-Concentration-Model* (UCM) nach DIKS und OTTENGRAF [70], [71]. Unter der Voraussetzung einer, gegenüber der Gasströmung hinrei-

chend hohen Flüssigkeitsströmung wird die Schadstoffkonzentration in der umlaufenden Flüssigphase näherungsweise als konstant über die Reaktorhöhe angenommen. Diese Vereinfachung ist im vorliegenden Fall gerechtfertigt, da die eingestellte Gasverweilzeit im untersuchten Rieselbettreaktor um den Faktor 3 – 5 höher lag als die mittlere, mit dem Flüssigkeits-Holdup berechnete Verweilzeit der Umlaufflüssigkeit ($\approx 5 \text{ s}$)¹⁾. Darüber hinaus zeigten auch experimentelle Untersuchungen der Biofilmzusammensetzung im untersuchten Reaktor keine signifikanten Unterschiede entlang der Schüttungshöhe ([65]).

Zur Überprüfung der getroffenen Annahme wurde eine Vergleichsrechnung mit einem erweiterten Kolonnenmodell mit variabler Flüssigkeitskonzentration durchgeführt. Für die Vergleichsrechnung wurde eine Reaktionsrate 1. Ordnung mit konstantem Ratenkoeffizienten entlang der Schüttungshöhe angenommen. Die berechneten Differenzen in der Flüssigkeitskonzentration betragen im Mittel etwa 7%. Auf Höhe der Biofilm-Probenahme-stelle im Bereich der halben Kolonnenhöhe war die Abweichung vernachlässigbar. Die Unterschiede in der Gaskonzentration war entlang der gesamten Schüttungshöhe unbedeutend.

Für das verwendete Kolonnenmodell wird weiterhin angenommen, daß die gesamte, zur Verfügung stehende Füllkörperoberfläche einheitlich mit Biofilm bewachsen ist und vollständig mit Umlaufflüssigkeit benetzt wird ($\epsilon_w = 1$, Abschnitt 2.3.3, S.27). Die Gasphase steht somit nur mit der Umlaufflüssigkeit in Kontakt. Der biologische Abbau findet weiterhin ausschließlich im Biofilm statt, der vollständige Austausch der Umlaufflüssigkeit während der Abbauprobe führte zu keiner meßbaren Reduzierung der Eliminationskapazität.

Der zu beschreibende Rieselbettreaktor und die nach Modellvoraussetzungen qualitativ zu erwartenden Schadstoff-Konzentrationsverläufe entlang der Reaktorhöhe sind in der Abb. 3-6 schematisch dargestellt. Das am Kolonnenkopf eintretende Rohgas (Massenstrom \dot{m}_g , Schadstoff-Eintrittskonzentration $c_{g,e}$) strömt von oben nach unten entlang der flüssigkeitsbenetzten, biofilmbewachsenen Füllkörperschüttung (Höhe H), während es durch den Absorptionsprozeß mit der Flüssigphase kontinuierlich an Schadstoff verarmt. Die über die Kolonnenhöhe einheitliche Schadstoffkonzentration der Flüssigphase c_l stellt sich im stationären Fall als Folge eines Gleichgewichts von, aus der Gasphase übergehendem Schad-

¹⁾ Der Holdup der Umlaufflüssigkeit (diskontinuierliche Phase) betrug bei einem Umlaufstrom von 120 L/h rd. 0,160 L.

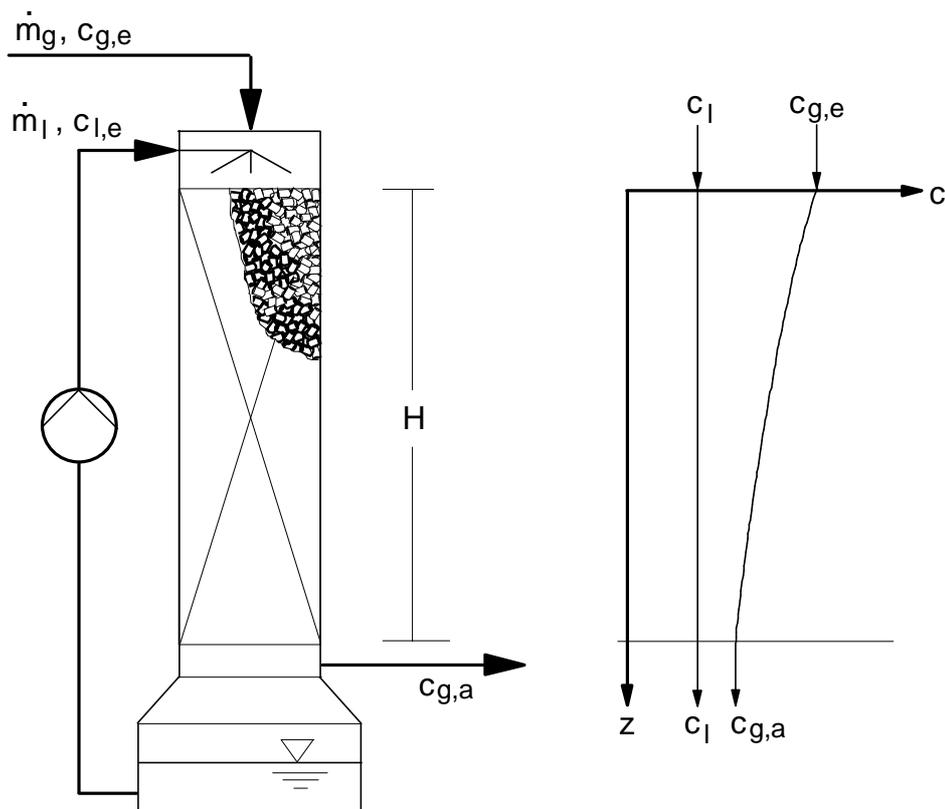


Abb. 3-6. Schematische Darstellung des für das Kolonnenmodell verwendeten Bilanzraumes ($c_{g,e}$ Rohgaskonzentration, $c_{g,a}$ Reingaskonzentration, c_l Schadstoffkonzentration in der Umlaufflüssigkeit).

stoffstrom J_{gl} und dem, in den Biofilm eintretenden und dort abgebauten Schadstoffstrom J_{lf} ein (Abb. 3-7). Der Stoffübergangswiderstand Flüssigkeit (l) – Biofilm (f) soll dabei vernachlässigt werden, d.h. die Schadstoffkonzentration im Kern der Umlaufflüssigkeit entspricht der biofilmseitig anliegenden Randkonzentration ($c_{f,ph} = c_l$). Im Experiment werden für biofilmbewachsene Oberflächen wesentlich höhere Stoffübergangskoeffizienten gemessen als für Grenzflächen ohne mikrobiellen Bewuchs was im wesentlichen auf den Einfluß der fraktalen Biofilmstruktur auf die hydrodynamische Grenzschicht zurückgeführt wird [204]. Der Schadstofftransport innerhalb des Flüssigkeitsfilms erfolgt konvektiv durch ideale Rückvermischung ([78], [205]).

Für eine Untersuchung langer Systemzeiten ($t \gg \tau_g$) kann die Herleitung des Kolonnenmodells auf den quasistationären Fall beschränkt werden. Es wird davon ausgegangen, daß die im Rahmen des Kolonnenmodells berücksichtigten Prozesse (Strömung, Diffusion)

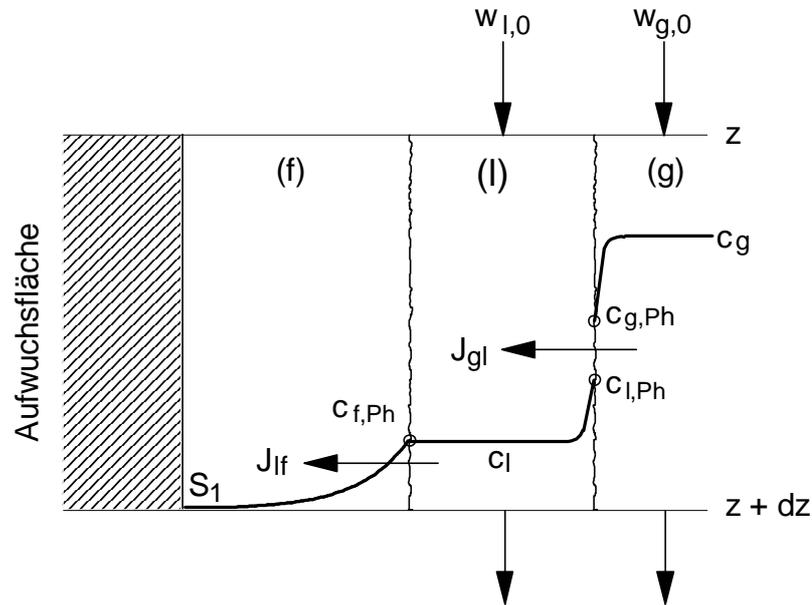


Abb. 3-7. Für das Kolonnenmodell angenommener Bilanzraum mit Schadstoff-Konzentrationsprofilen in der Gasphase (g), in der Umlaufflüssigkeit (l) und im Biofilm (f) (für das Reaktion-Diffusions-Modell). Der Stoffübergangswiderstand an der Phasengrenze Biofilm (f) – Umlaufflüssigkeit (l) wird vernachlässigt.

nach Tab. 3-9 (S.82) wesentlich schneller ablaufen als die betrachteten mikrobiellen Prozesse im Biofilm. Für die Schadstoffkonzentration in der Gasphase erhält man aus einer differentiellen Massenbilanz nach Abb. 3-7 im stationären Zustand

$$w_{g,0} \frac{dc_g}{dz} = -(k \cdot a)_{gl} (c_g - m_H c_l) \quad (3-60)$$

mit dem Verteilungskoeffizienten m_H nach Gl. (2-1) (S.26), der Gas-Leerrohrgeschwindigkeit $w_{g,0}$ und dem volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten zwischen Gas- und Flüssigphase $(k \cdot a)_{gl}$ (in h^{-1}) (Abschnitt 2.3.3, S.27). Durch Integration von Gl. (3-60) entlang der Kolonnenhöhe H mit der Randbedingung am Kolonnenkopf $c_g(z=0) = c_{g,e}$ folgt für die Schadstoffkonzentration in der Gasphase am Kolonnenaustritt (Reingaskonzentration)

$$c_{g,a} = (c_{g,e} - m_H c_l) e^{-N_{gl}} + m_H c_l \quad (3-61)$$

mit

$$N_{\text{gl}} = \frac{(k \cdot a)_{\text{gl}} H}{w_{\text{g},0}} = (k \cdot a)_{\text{gl}} \tau_{\text{g}} \quad (3-62)$$

Aus einer Massenbilanz für die Gesamtkolonne nach Abb. 3-6 folgt für die über die Kolonnenhöhe konstante Schadstoffkonzentration der Flüssigphase c_1

$$c_1 = \frac{c_{\text{g},e}}{m_{\text{H}}} - \frac{\tau_{\text{g}} a_{\text{lf}} J_{\text{lf}}}{m_{\text{H}} (1 - e^{-N_{\text{gl}}})} \quad (3-63)$$

mit der Gasverweilzeit τ_{g} nach Gl. (3-57) (in h), der spezifischen Phasengrenzfläche zwischen Umlaufflüssigkeit und Biofilm a_{lf} (in m^2/m^3) und dem in den Biofilm eindringenden flächenspezifischen Schadstoffstrom J_{lf} (in $\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$). Wegen der nur sehr schwer zu bestimmenden spezifischen Phasengrenzfläche a_{lf} zwischen Umlaufflüssigkeit und Biofilm, wird näherungsweise angenommen, daß diese der spezifischen Oberfläche der verwendeten Füllkörper entspricht.

Die zur Berechnung der Reingaskonzentration $c_{\text{g},a}$ nach Gl. (3-61) und Gl. (3-63) (und damit der prozeßtechnisch interessierenden Systemgrößen EC und U) benötigte zusätzliche Bestimmungsgleichung für den in den Biofilm eintretenden Schadstoffstrom J_{lf} ist für das jeweilige Biofilmmodell in der Form

$$J_{\text{lf}} = f(c_1) \quad (3-64)$$

vorgegeben. Über die Gl. (3-64) wird das entsprechende Biofilmmodell in das Kolonnenmodell eingebunden, sie stellt zugleich die Kopplung der mikrobiellen Systemzustände (wie Zellzahlen oder Wachstumsraten) mit den verfahrenstechnischen Systemeigenschaften (wie Raumbelastung oder Umsatz) dar. Für den Umsatz U gemäß Gl. (3-59) folgt aus Gl. (3-61):

$$U = \left(1 - \frac{m_{\text{H}} c_1}{c_{\text{g},e}} \right) \left(1 - e^{-N_{\text{gl}}} \right) \quad (3-65)$$

Für eine verschwindende Abbaureaktion im Biofilm ($J_{\text{lf}} = 0$) folgt mit Gl. (3-63) ein Minimalumsatz von $U = 0$. Nach oben ist der Umsatz beim UCM-Kolonnenmodell durch den Stoffübergang Gas \rightarrow Umlaufflüssigkeit begrenzt. Für den Grenzfall einer verschwinden-

den Schadstoffkonzentration in der Umlaufflüssigkeit ($c_1 = 0$, Stofftransport und Reaktion im Biofilm sind maximal) erhält man für den maximal möglichen Umsatz U_{\max} den Ausdruck

$$U_{\max} = 1 - e^{-N_{gl}} \quad (3-66)$$

d.h. der maximal mögliche Umsatz hängt gemäß Gl. (3-62) nur noch vom volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten $(k \cdot a)_{gl}$ und der Gasverweilzeit τ_g ab. Eine Zusammenfassung der für das verwendete Kolonnenmodell getroffenen Annahmen und Voraussetzungen enthält Tab. 3-5.

Tab. 3-5. Zusammenstellung der für das Kolonnenmodell getroffenen Annahmen und Voraussetzungen.

-
- Die mittlere Kontaktzeit der Umlaufflüssigkeit ist hinreichend klein gegenüber der mittleren Verweilzeit der Gasphase. Die Schadstoffkonzentration in der Umlaufflüssigkeit kann über die Reaktorhöhe näherungsweise als konstant angesehen werden.
 - Die Füllkörperoberfläche ist gleichmäßig mit einem schadstoffabbauenden Biofilm bewachsen und vollständig mit Umlaufflüssigkeit benetzt. Die spezifische Oberfläche der Phasengrenze Umlaufflüssigkeit – Biofilm entspricht der spezifischen Oberfläche der Füllkörper.
 - Axiale Rückvermischung von Gas- und Flüssigkeitsströmung wird vernachlässigt (Kolbenströmung, kein Flüssigkeits-Holdup). In radiale Richtung erfolgt jeweils vollständige Durchmischung.
 - Die im Kolonnenmodell berücksichtigten Prozesse sind gegenüber den mikrobiellen Prozessen im Biofilm schnell (quasistationäre Betrachtung).
 - Die Volumenströme und Dichten der betrachteten fluiden Phasen sind räumlich und zeitlich konstant. Die Füllkörperschüttung ist gleichmäßig über den Reaktor verteilt, die Strömungsquerschnitte sind konstant.
 - Der Stoffübergangswiderstand Umlaufflüssigkeit → Biofilm wird vernachlässigt.
 - An den betrachteten Phasengrenzen herrscht hinsichtlich der Schadstoffkonzentration thermodynamisches Gleichgewicht.
 - Der biologische Abbau findet ausschließlich im Biofilm statt (kein Abbau in der Umlaufflüssigkeit).
-

3.6 Bestimmung der Modellparameter

Zur Auswertung des vorstehend dargestellten Gesamtmodells für den Biofilm-Rieselbettreaktor werden Zahlenwerte für insgesamt 31 Parameter für den Fall des Biofilmmodells mit perfekter Rückvermischung und zusätzlich drei Diffusionskoeffizienten für das Reaktion-Diffusions-Modell benötigt. Ein Teil der Zahlenwerte ist konstruktiv oder über die eingestellten Versuchsbedingungen vorgegeben bzw. konnte der Literatur entnommen werden oder wurde im Rahmen dieser Arbeit gesondert experimentell bestimmt. Diese

vorgegebenen Modellgrößen sind mit den, in den Simulationsrechnungen verwendeten Zahlenwerten in der Tab. 3-6 (S.77) zusammengefaßt.

Die verbleibenden 17 Parameter des verwendeten 2S2S-Modells sowie der Porenwasser-Anteil im Biofilm f_t und die Zell-Trockenmasse m_{MO} waren nicht oder nur mit unbefriedigender Genauigkeit ohne weiteres direkt experimentell bestimmbar. So variierten z.B. die unter dem Lichtmikroskop ausgemessenen Zelldurchmesser oftmals um den Faktor 10, was zu einer Streuung in der abgeschätzten Zellmasse um einen Faktor größer als 30 führt. Die Auswertung verfügbarer Literaturdaten zur Bestimmung der gesuchten Parameter mit vergleichbaren Zahlenwerten führte teilweise ebenfalls zu erheblichen Bandbreiten (Tab. 8-5 bis Tab. 8-13, S.163-172). Darüber hinaus ergeben sich aufgrund einer teilweise fehlenden direkten Übertragbarkeit von Meßwerten anderer Autoren auf die hier betrachteten Modellgrößen zusätzliche Unsicherheiten im Zahlenwert. Die Physiologie immobilisierter Zellen unterscheidet sich oftmals drastisch vom Zustand suspendierter Zellen, so daß bspw. Kinetikparameter mikrobieller Submerskulturen i.d.R. nicht direkt auf die Verhältnisse im Biofilm übertragbar sind ([206]).

Die Festlegung der Werte für diese verbleibenden Modellparameter erfolgte daher durch Anpassung von berechneten Zellzahl-Verläufen an die experimentell bestimmten Zellzahlen der Versuchsreihe mit externen Störungen. Der dabei einzuhaltende, zulässige Wertebereich für die einzelnen Modellparameter wird über die in der Literatur vorgefundenen oder aufgrund eigener Messungen und Überlegungen abgeschätzter Bandbreiten festgelegt. Die verwendeten Wertebereiche sind in der Tab. 3-7 zusammengefaßt. Die für die Simulationsrechnungen verwendeten Anfangswerte sind in der Tab. 3-8 dargestellt.

Die Anpassung der Simulationsrechnung an die Meßwerte erfolgte über eine Minimierung der Summe der quadratischen Abweichungen von Simulationsrechnung und Meßwerten (Fehlerquadratsummen-Minimierung) (z.B. [207]). Die mit dem optimalen Parametersatz (Lösungsvektor) berechneten, zeitlichen Zellzahl-Verläufe geben die experimentellen Zellzahlen aller drei Modellpopulationen zu den jeweiligen Meßzeitpunkten insgesamt möglichst gut (d.h. im vorliegenden Fall mit minimaler Fehlerquadratsumme) innerhalb der Parameter-Wertebereiche nach Tab. 3-7 wieder. Die zur Parameteranpassung verwendete Zielfunktion lautet

$$F = \sum_{i=1}^{n_{\text{Messwerte}}} \left(\left(\frac{n_{A,i}^{(\text{Modell})} - n_{A,i}}{10^{10}} \right)^2 + \left(\frac{n_{B,i}^{(\text{Modell})} - n_{B,i}}{10^{10}} \right)^2 + \left(\frac{n_{P,i}^{(\text{Modell})} - n_{P,i}}{10^{10}} \right)^2 \right) \quad (3-67)$$

mit den experimentell ermittelten Zellzahlen je Füllkörper $n_{A,j}$, $n_{A,j}$ und $n_{A,j}$ sowie den zu identischen Zeitpunkten mit Hilfe der Modellrechnung bestimmten, simulierten Zellzahlen je Füllkörper $n_{A,j}^{(\text{Modell})}$, $n_{A,j}^{(\text{Modell})}$ und $n_{A,j}^{(\text{Modell})}$ nach Gl. (3-25) (S.51). Zur Vermeidung von sehr großen Zahlenwerten für die Zielfunktion F und der damit verbundenen numerischen Schwierigkeiten wurden die Abweichungen zwischen Modell und Experiment vor dem Quadrieren auf 10^{10} Zellen je Füllkörper normiert. Zur Berechnung von Zellzahlen je Füllkörper für das Reaktion-Diffusions-Biofilmmmodell wurde für die Trockenmasse-Konzentration X_i in Gl. (3-25) (S.51) ein integraler Wert über die Biofilmtiefe verwendet.

Statt der Zielfunktion nach Gl. (3-67) sind prinzipiell auch andere Optimierungsstrategien denkbar, die im allgemeinen dann auch zu anderen Lösungsvektoren führen können. Die über einer Minimierung von Gl. (3-67) resultierenden Modellparameter sind daher keine „Absolutlösungen“, sondern stets im Zusammenhang mit der verwendeten Optimierungsstrategie zu bewerten.

Tab. 3-6. Vorgegebenen Zahlenwerte für die verwendeten Modellparameter.

Modellparameter	Zahlenwert	Bemerkung
Schüttungshöhe H	0,65 m	vorgegeben (Tab. 2-1, S.12)
Schüttungsdurchmesser d	0,14 m	vorgegeben (Tab. 2-1, S.12)
Spezifische Oberfläche der Füllkörperschüttung a	300 m ² /m ³	vorgegeben (Tab. 2-1, S.12)
Füllkörperanzahl im Reaktor n_{FK}	1 580	vorgegeben (Tab. 2-1, S.12)
Verteilungskoeffizient m_{H}	0,4	experimentell, diese Arbeit (Abschnitt 4.1.2, S.83)
Stoffdurchgangskoeffizient k_{gl}	200·10 ⁻⁶ m/s	experimentell, diese Arbeit (Abschnitt 4.1.3, S.85)
Rohgas-Volumenstrom \dot{V}_{g}	0,3·10 ⁻³ m _N ³ /s	Anfahrversuch (Gasverweilzeit $\tau_{\text{g}} = 33,3$ s)
	0,583·10 ⁻³ m _N ³ /s	Versuch mit extern aufgeprägten Störungen (Gasverweilzeit $\tau_{\text{g}} = 17,2$ s)
Partikel-Diffusionskoeffizient $D_i^{(s)}$	1,0·10 ⁻¹⁰ m ² /h	abgeschätzt
Diffusionskoeffizient von Schadstoff im Biofilm D_1	3,6·10 ⁻⁶ m ² /h	Stoffwert (Tab. 8-1, S.158) ¹⁾
Diffusionskoeffizient von Sekundärsubstrat im Biofilm D_2	2,4·10 ⁻⁶ m ² /h	Stoffwert (Tab. 8-2, S.159) ¹⁾
Trockenmasse-Dichte der Biomasse ρ_i (für alle Populationen identisch)	100·10 ³ g _{TM} /m ³	experimentell bestimmt für den in dieser Arbeit untersuchten Biofilm (Meßwerte 35·10 ³ bis 150·10 ³ g _{TM} /m ³) [208] Literaturwerte 5·10 ³ bis 220·10 ³ g _{TM} /m ³ ([22], [37], [81], [158], [209])

¹⁾ Für die Substrat-Diffusionskoeffizienten im Biofilm-Porenwasser werden näherungsweise die Zahlenwerte für die molekulare Diffusion in reinem Wasser verwendet.

Tab. 3-7. Zusammenstellung der durch Anpassung an experimentelle Daten ermittelten Modellparameter mit dem jeweiligen, im Rahmen der Anpassung zugelassenen Wertebereich.

Modellparameter	Wertebereich	Bemerkung
mittlere Zell-Trockenmasse m_{MO}	$1,0 \cdot 10^{-14} - 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ g}_{TM}$	$1,0 \cdot 10^{-13} \text{ g}_{TM}$ ([65], [210]) $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ g}_{TM}$ ([148]) $1 \cdot 10^{-14} - 5 \cdot 10^{-13} \text{ g}_{TM}$ (Abgeschätzt aus Zellgrößenbestimmungen für den hier untersuchten Biofilm)
Porenwasser-Volumenanteil im Biofilm f_t	0,3 – 0,95	Literaturübersicht (Tab. 8-13, S.172)
maximale spezifische Wachstumsrate von Schadstoffabbauern auf Schadstoff $\mu_{m,A1}$	0,01 – 0,5 h^{-1}	Literaturübersicht (Tab. 8-5, S.163)
Halbsättigungskonstante der MONOD-Gleichung für das Wachstum von Schadstoffabbauern auf Schadstoff $K_{M,A1}$	0,05 – 0,2 g/m^3	Literaturübersicht (Tab. 8-5, S.163)
maximale spezifische Wachstumsrate von Schadstoffabbauern auf Sekundärsubstrat $\mu_{m,A2}$	0,1 – 1,5 h^{-1}	Literaturübersicht (Tab. 8-6, S.164)
Halbsättigungskonstante der MONOD-Gleichung für das Wachstum von Schadstoffabbauern auf Sekundärsubstrat $K_{M,A2}$	0,1 – 20 g/m^3	Literaturübersicht (Tab. 8-6, S.164)
Endogener Decay-Koeffizient Schadstoffabbauer $k_{e,A}$	0,001 – 0,08 h^{-1}	Literaturübersicht (Tab. 8-9, S.168)
Inaktivierungskoeffizient Schadstoffabbauer I_A	0,0004 – 0,04 h^{-1}	Literaturübersicht (Tab. 8-7, S.166)
maximale spezifische Wachstumsgeschwindigkeit von Sekundärabbauern auf Sekundärsubstrat $\mu_{m,B2}$	0,1 – 1,5 h^{-1}	Literaturübersicht (Tab. 8-6, S.164)

Tab. 3-7. (Fortsetzung).

Halbsättigungskonstante der MONOD-Gleichung für das Wachstum von Sekundärabbauern auf Sekundärsubstrat $K_{M,B2}$	0,1 – 20 g _C /m ³	Literaturübersicht (Tab. 8-6, S.164)
Endogener Decay-Koeffizient Sekundärabbauer $k_{e,B}$	0,001 – 0,08 h ⁻¹	Literaturübersicht (Tab. 8-9, S.168)
Inaktivierungskoeffizient Sekundärabbauer I_B	0,0004 – 0,04 h ⁻¹	Literaturübersicht (Tab. 8-7, S.166)
Lysekoeffizient I_P	0,001 – 0,1 h ⁻¹	Literaturübersicht (Tab. 8-8, S.168)
Produktbildungskoeffizient k_p	0 – 10 ³ g _C /g _{TM}	physikalisch sinnvoller Bereich 0 – ∞
Ertragskoeffizient bei Wachstum von Schadstoffabbauern auf Schadstoff Y_{A1}	10 ⁻⁴ – 1,7 g _{TM} /g	Literaturübersicht (Tab. 8-10, S.170), physikalisch sinnvoller Bereich 0 – 1,7 ^{1) 2)}
Ertragskoeffizient bei Wachstum von Schadstoffabbauern auf Sekundärsubstrat Y_{A2}	10 ⁻⁴ – 1,9 g _{TM} /g _C	Literaturübersicht (Tab. 8-11, S.171), physikalisch sinnvoller Bereich 0 – 1,9 ¹⁾
Ertragskoeffizient bei Wachstum von Sekundärabbauern auf Sekundärsubstrat Y_{B2}	10 ⁻⁴ – 1,9 g _{TM} /g _C	Literaturübersicht (Tab. 8-11, S.171), physikalisch sinnvoller Bereich 0 – 1,9 ¹⁾
Ertragskoeffizient der Sekundärsubstratbildung durch Lyse inaktiver Zellen Y_P	2 – 10 ³ g _{TM} /g _C	Literaturübersicht (Tab. 8-12, S.172), physikalisch sinnvoller Bereich 2 – ∞ ¹⁾
Ertragskoeffizient der Sekundärsubstratbildung aus Schadstoff durch Schadstoffabbauer Y_{PS}	10 ⁻⁴ – 0,9 g _C /g	Physikalisch sinnvoller Bereich 0 – 0,9 ²⁾

¹⁾ Umgerechnet über einen Kohlenstoffanteil in der Zell-Trockenmasse von 53,2 Gew.% C ([112]) und unter der Annahme, daß das jeweils betrachtete Substrat die einzige C-Quelle für das mikrobielle Wachstum darstellt.

²⁾ Umgerechnet über einen Kohlenstoffanteil im Schadstoff von 90 Gew.% C (Tab. 8-1, S.158).

Tab. 3-8. Für die Simulationsrechnungen verwendete Anfangswerte.

Modellgröße	Zahlenwert	Bemerkung
Anfängliche Biofilmdicke $L_f^{(0)}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$ m	Größenordnung einer Zell-Monolayer
Anfängliche Trockenmasse-Konzentrationen im Biofilm $X_i^{(0)}$	$\frac{1 - f_\ell}{3} \rho_i$ ¹⁾	Bei Reaktion-Diffusions-Modell konstant entlang der Aufwuchsfläche
Anfängliche Substratkonzentrationen im Biofilm $S_i^{(0)}$	0 g/m ³	Substratfreier Biofilm

¹⁾ Der Anfangswert für die Trockenmasse-Konzentrationen hängt für einen vorgegebenen Anfangswert der Biofilmdicke noch vom jeweiligen Wert des Porenwasser-Volumenanteils f_ℓ ab, so daß sich für unterschiedliche Werte für f_ℓ jeweils andere Startwerte ergeben. Für die berechneten Parametersätze nach Tab. 5-1 (S.100) bzw. Tab. 5-3 (S.113) betragen die Zahlenwerte 1674,3 bzw. 19431 g_{TM}/m³.

3.7 Lösung der Modellgleichungen

Mit dem Kolonnenmodell Gl. (3-61) (S.71) und Gl. (3-63) (S.72), einem Biofilmmodell nach Gl. (3-32), Gl. (3-35), Gl. (3-37), Gl. (3-39), Gl. (3-44) und Gl. (3-45) (S.57-61) (Reaktion-Diffusions-Modell) bzw. nach Gl. (3-50) bis Gl. (3-55) (S.64 und 66) (Biofilmmodell mit perfekter Durchmischung) und dem Modell für die Mischpopulation (Tab. 3-1, S.25) ist das zu modellierende System mit den Modellparametern nach Tab. 3-6 (S.77) und Tab. 3-7 (S.78) sowie den Anfangswerten nach Tab. 3-8 vollständig beschrieben.

Das Biofilmmodell bei perfekter Durchmischung stellt gemeinsam mit der Mischpopulations-Prozeßmatrix (Tab. 3-1, S.25) ein nichtlineares Anfangswertproblem erster Ordnung mit zeitabhängigen Koeffizienten dar. Die Lösung erfolgt numerisch mit Hilfe eines kommerziellen AWP-Solvers für steife Systeme (*Numerical Algorithms Group*, UK-Oxford, [211]) unter Fortran 90. Die Lösung des Reaktion-Diffusions-Modells ist wesentlich aufwendiger, da es sich hierbei um ein nichtlineares Integro-Differentialgleichungssystem mit einer wandernden Randbedingung handelt. Darüber hinaus ist das System aufgrund der stark unterschiedlichen Systemzeiten der berücksichtigten Prozesse nach Tab. 3-9 sehr steif. Obgleich die zeitliche Änderung der Substratprofile $S_1(x,t)$ und $S_2(x,t)$ wesentlich schneller erfolgt als die der Populationsprofile $X_A(x,t)$, $X_B(x,t)$ und $X_P(x,t)$, führt die Berücksichtigung der Zeitableitungen in Gl. (3-35) (S.68) i. allg. zu einer erhöhten numerischen Stabilität des Lösungsverfahrens. Sie wurden daher in den Gleichungen belassen.

Die zusätzlich benötigte Rechenzeit gegenüber der vereinfachten Annahme quasistationärer Substratprofile war unerheblich. Allerdings wurde als eine zusätzliche Vereinfachung bei der Lösung des Reaktion-Diffusions-Modells der Advektionsanteil in der Substrate-Bilanzgleichung (erster Term auf der rechten Seite von Gl. (3-35)) vernachlässigt. Der durch Advektion hervorgerufene Substrat-Transport im Biofilm ist etwa um den Faktor $1 \cdot 10^6$ geringer als der diffusive Stofftransport.

Zur vereinfachten Berücksichtigung der zeitlich wandernden Randbedingung wird das System in ein mitbewegtes Koordinatensystem (ξ, t) mit

$$\xi(t) = \frac{x}{L_f(t)} \quad (3-68)$$

transformiert und dort gelöst ([23], [212]). Die resultierenden transformierten Modellgleichungen sind in Anhang 8.2 (S.160) angegeben. Die numerische Lösung erfolgte mit einem im Rahmen dieser Arbeit unter Fortran 90 erstellten, semi-impliziten zeitdiskreten Solver, zur Lösung des der Integro-Differentialgleichung zugrundeliegenden PDE-Problems wurde ein kommerzieller Löser (NAG, [211]) einbezogen. Die Integration in ξ -Richtung erfolgte auf einem nicht-äquidistanten, strukturierten Gitter mit 200 bis 400 Gitterpunkten (Chebyshev Kollokation). Zur Lösung des gewöhnlichen AWP entlang der Gitterpunkte wurde eine Linienmethode verwendet.

Für einen gegebenen Parametersatz und vorgegeben Rohgaskonzentration konnten so zeitliche Verläufe von Abbauleistung, Biofilmdicke und Modellpopulations-Zellzahlen berechnet werden. Die danach erfolgende Parameteroptimierung über die Zielfunktionsminimierung (Gl. (3-67), S.76) mit den einzuhaltenden Nebenbedingungen nach Tab. 3-7 (S.78) wurde mit einem einfachen Suchschrittverfahren 2. Ordnung durchgeführt ([213]).

Für die Simulationsrechnungen wurden Standard-PCs mit INTEL Pentium Prozessoren (200 MHz) unter Windows NT 4.0 sowie eine Workstation Typ HP9000 (Hewlett Packard) verwendet. Abhängig von Rechner und Modell betrug die benötigte CPU-Zeit für eine Simulationsrechnung zwischen wenigen Minuten (Biofilmmodell mit perfekter Durchmischung) und einigen Stunden (Reaktion-Diffusions-Modell). Eine Optimierungsrechnung für das Reaktion-Diffusions-Modell benötigte je nach Startlösung und Parametertiefe etwa ein bis zwei Wochen.

Tab. 3-9. Charakteristische Zeiten für das modellierte System.

Schadstoffdiffusion in der Gasphase	0,00005 h
Substratdiffusion im Biofilm	0,0001 – 0,3 h
Kontaktzeit der Umlaufflüssigkeit	0,002 h
Gasverweilzeit	0,005 – 0,01 h
mikrobielles Wachstum	1 – 100 h
Decay, Inaktivierung, Lyse	10 – 10 000 h

4 Experimentelle Ergebnisse

4.1 Vorversuche

4.1.1 Zusammensetzung der verwendeten Charge Solvesso-100[®]

Für die experimentelle Bestimmung von Verteilungskoeffizienten und komponentenspezifischer Abbauleistung im Biofilm-Rieselbettreaktors wird die genaue Zusammensetzung des verwendeten Modellschadstoffes benötigt. Die quantitative Analyse des verwendeten Modellschadstoffes erfolgte gaschromatographisch nach der in Abschnitt 2.3.1.2 (S.21) beschriebenen Vorgehensweise. Neben sechs identifizierten Hauptkomponenten wurden dabei eine Reihe kleinerer Peaks gemessen, die vereinfacht in drei verschiedene Gruppen zusammengefaßt wurden. Die aus den Messungen ermittelten Massenbrüche für die Hauptkomponenten und der zusammengefaßt behandelten Gruppen sind mit ihren jeweiligen Retentionszeiten t_R (in min) in Tab. 4-1 wiedergegeben. Zum Vergleich sind vom Hersteller angegebene Zusammensetzungen dargestellt [88]. 68 Gew.% der analysierten Charge Solvesso-100[®] besteht demnach aus den sechs Hauptkomponenten, gemeinsam mit den drei bereichsweise zusammengefaßten Gruppen werden rd. 94 Gew.% des Modellschadstoffes erfaßt.

4.1.2 Verteilungskoeffizienten

Für die sechs im verwendeten Schadstoff identifizierten Hauptkomponenten (Tab. 4-1) wurden die Verteilungskoeffizienten für das System (feuchte Luft / Mineralsalzlösung) bei 30 °C nach der in Abschnitt 2.3.2 (S.26) angegebenen Methode bestimmt. Es wurden jeweils vier Messungen innerhalb von drei Konzentrationsbereichen durchgeführt. Die experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten mit der einfachen Standardabweichung als Unsicherheitsmaß sind in der Tab. 4-2 dargestellt. Zum Vergleich sind von MACKAY und SHIU [214] mitgeteilte Meßwerte (25 °C, System (feuchte Luft / Wasser)) sowie mit Hilfe einer Gruppenbeitragsmethode berechnete Werte (30 °C, System (Luft / Wasser), Grenzaktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung nach UNIFAC [215], Dampfdruck nach ANTOINE [216]) angegeben. Zur Bestimmung eines Verteilungskoeffizienten für den als

Quasi-Reinstoff angesehenen Schadstoff wird ein über die Zusammensetzung der sechs Hauptkomponenten nach Tab. 4-1 gewichteter Zahlenwert der Einzel-Verteilungskoeffizienten berechnet. Durch die geringen Unterschiede innerhalb der bestimmten Zahlenwerte ist diese Vorgehensweise für den hier verfolgten Zweck gerechtfertigt. Für den mittleren Verteilungskoeffizienten des Quasi-Reinstoffs wird im weiteren eine Zahlenwert von $m_H = 0,4$ verwendet.

Tab. 4-1. Gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung der verwendeten Charge von Solvesso-100[®].

Komponente	Retentionszeit t_R , min	Massenbruch	StdAbw. %	Angabe des Herstellers ¹⁾
4-Ethyltoluol	9,15	0,048	2,6	0,051 – 0,062
3-Ethyltoluol	9,23	0,112	3,2	0,109 – 0,133
1,3,5-Trimethylbenzol	9,66	0,066	1,5	0,073 – 0,078
2-Ethyltoluol	10,06	0,062	1,8	0,055 – 0,070
1,2,4-Trimethylbenzol	10,57	0,309	0,8	0,311 – 0,341
1,2,3-Trimethylbenzol	11,73	0,083	1,8	0,065 – 0,082
Summe Hauptkomponenten		0,680		
Bereich 1	6,8 < t_R < 9,0	0,033	4,6	–
Bereich 2	10,85 < t_R < 11,6	0,134	3,2	–
Bereich 3	11,8 < t_R < 12,4	0,097	3,2	–
Summe erfaßter Komponenten und Gruppen		0,944		

¹⁾ Massenbruch, Ergebnisse aus fünf verschiedenen Analysen ([88]).

Tab. 4-2. Zusammenstellung experimentell bestimmter sowie mit Hilfe einer Gruppenbeitragsmethode berechneter Verteilungskoeffizienten nach Gl. (2-1) für die im verwendeten Schadstoff vorhandenen Hauptkomponenten in der Mischung. Als Unsicherheitsmaß ist die Standardabweichung der Einzelmessungen angegeben.

Komponente	Experiment (30 °C, Mineralsalzlg.) (diese Arbeit)	Experiment (25 °C, Wasser) [214]	UNIFAC/Antoine (30 °C, Wasser)
1,2,3-Trimethylbenzol	0,29 ± 0,06	0,13	0,46
1,2,4-Trimethylbenzol	0,36 ± 0,05	0,24	0,62
2-Ethyltoluol	0,39 ± 0,04	0,17	0,48
1,3,5-Trimethylbenzol	0,48 ± 0,06	0,24	0,73
3-Ethyltoluol	0,51 ± 0,07	n.v.	0,56
4-Ethyltoluol	0,55 ± 0,06	0,2	0,57
Solvesso-100 [®]	0,4 ± 0,05		

4.1.3 Stoffdurchgangskoeffizient

Zur experimentellen Bestimmung des Schadstoffübergangs Luft-Umlaufflüssigkeit an der unbewachsenen Füllkörpersäule wurden insgesamt 16 Messungen bei drei unterschiedlichen Gas-Leerrohrgeschwindigkeiten durchgeführt ($21,0 \cdot 10^{-3}$ m/s, $30,0 \cdot 10^{-3}$ m/s und $42,1 \cdot 10^{-3}$ m/s). Der Umlaufflüssigkeitsstrom wurde in Übereinstimmung mit den durchgeführten Abbauversuche konstant auf $\dot{V}_1 = 120$ L/h eingestellt. Die aus den gemessenen Gas-Schadstoffkonzentrationen nach Gl. (2-4) und Gl. (2-5) (S.30) mit einem Benetzungsgrad von $\varepsilon_w = 0,46$ berechneten Stoffdurchgangskoeffizienten k_{gl} sind in der Abb. 4-1 über der Gas-Leerrohrgeschwindigkeiten $w_{g,0}$ aufgetragen (Mittelwerte und Streubereiche der Einzelmessungen). Der in Abb. 4-1 zum Vergleich zusätzlich dargestellte durchgezogene Verlauf ergibt sich aus Gl. (2-3) (S.28) mit den, aus der Literatur entnommenen Korrelationen für β_g (RANZ und MARSHALL [217]) und β_l (MORRIS und JACKSON [218]) für berieselte Packungen wobei der genaue Gültigkeitsbereich dieser Korrelationen unklar ist. Aufgrund der experimentell ermittelten, geringen Gasgeschwindigkeits-Abhängigkeit (im untersuchten Bereich) wird im weiteren für die Modellierungsrechnungen ein von der Gasgeschwindigkeit unabhängiger Zahlenwert von $k_{gl} = 200 \cdot 10^{-6}$ m/s verwendet.

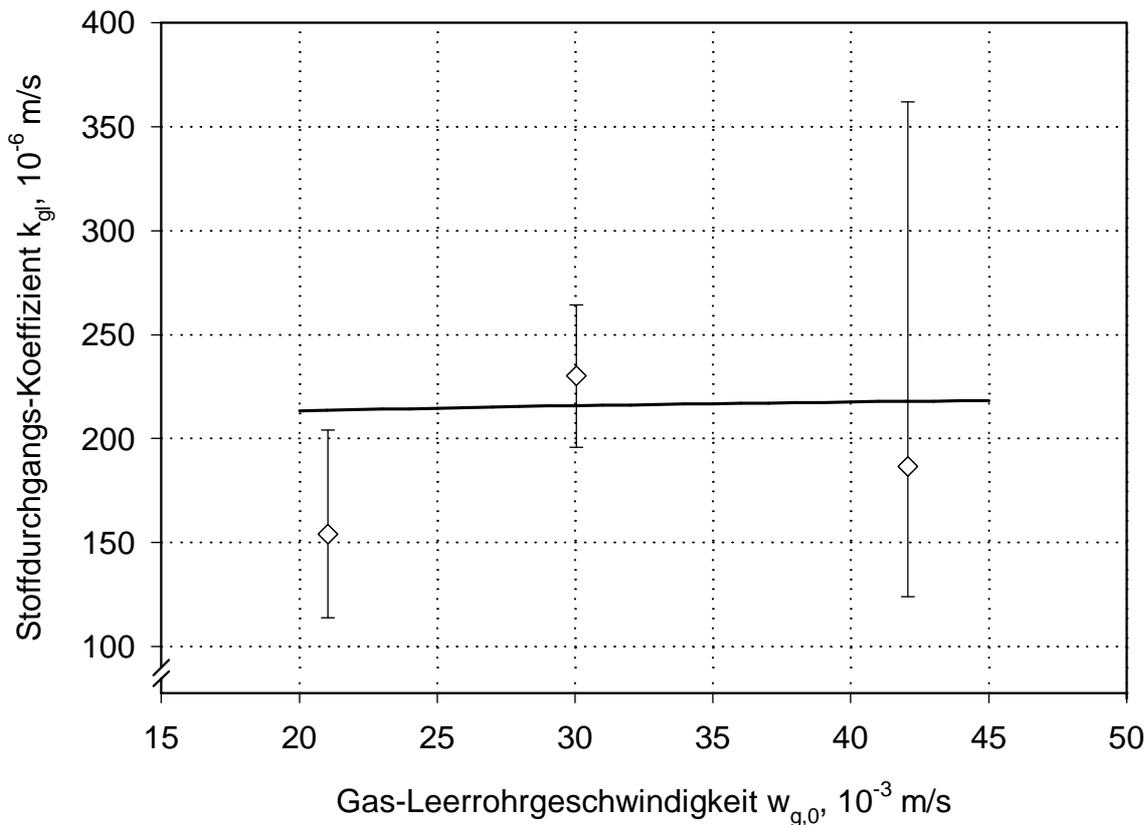


Abb. 4-1. Aus Stoffübergangs-Messungen berechnete mittlere Stoffdurchgangskoeffizienten von Solvesso-100[®] als Funktion der Gas-Leerrohrgeschwindigkeit für die unbewachte Füllkörperschüttung (System Luft-Leitungswasser, 30 °C) (\diamond Mittelwert mit Streubereich der Einzelmessungen, — Gl. (2-3) (S.28), Erklärung im Text).

4.1.4 Komponentenspezifischer biologische Abbau

Um die Zulässigkeit einer einheitlichen Behandlung des Schadstoffes auch hinsichtlich des biologischen Abbaus im Biofilm-Rieselbettreaktor zu überprüfen, wurden die komponentenspezifischen Umsätze der sechs im verwendeten Schadstoff enthaltenen Hauptkomponenten über eine GC-Messung von Rohgas- und Reingaskonzentration bestimmt. Die durchschnittlichen Ergebnisse für jeweils fünf Einzelmessungen sind in der Tab. 4-3 für eine Gasverweilzeit von $\tau_g = 17,2$ s dargestellt. Hinsichtlich der gemessenen Umsätze konnten für die verschiedenen Komponenten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Der Gesamtumsatz zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung lag mit etwa 0,3 tendenziell am unteren Ende des beobachteten Bereichs. Ein gute und hinsichtlich der untersuchten Hauptkomponenten einheitliche biologische Abbaubarkeit wird auch an anderer Stelle mitgeteilt [219].

Tab. 4-3. Komponentenspezifischer Umsatz für sechs im verwendeten Schadstoff enthaltenen Hauptkomponenten ($\tau_g = 17,2$ s; $\dot{V}_1 = 120$ L/h; $T = 30$ °C).

Komponente	Konzentration im Rohgas, g/m _N ³	Konzentration im Reingas, g/m _N ³	spezifischer Umsatz, U , Gl. (3-59)
1,2,3-Trimethylbenzol	30,6	22,3	0,271
1,2,4-Trimethylbenzol	128,0	85,1	0,335
2-Ethyltoluol	24,9	20,0	0,197
1,3,5-Trimethylbenzol	32,4	27,0	0,167
3-Ethyltoluol	57,1	46,1	0,193
4-Ethyltoluol	21,4	17,9	0,164

4.2 Populationsdynamiken und Abbauraten

4.2.1 Populationsdynamik im Anfahrversuch

Der Anfahrversuch mit einer konstanten Rohgaskonzentration ohne extern aufgeprägte Störungen wurde, ausgehend von einem Neustart des Reaktor nach vorhergehender Abreinigung der biofilmbewachsenen Füllkörperschüttung über einen Zeitraum von 2 660 h durchgeführt. Die eingestellten Betriebsparameter sind in der Tab. 4-4 dargestellt. Neben Messung von Roh- und Reingaskonzentrationen erfolgte eine Bestimmung der im Biofilm vorhandenen Zellzahlen mit der Methode der *in situ*-Hybridisierung [65] (Abschnitt 1 und Abschnitt 3.3.2, S.48). Während des Anfahrversuchs wurden neun Populationsmessungen durchgeführt, die Zellzahl je Füllkörper bei Start der Versuchsreihe ($t = 0$ h) war vernachlässigbar.

Tab. 4-4. Zusammenstellung der eingestellten Betriebsparameter beim Anfahrversuch.

Rohgaskonzentration $c_{g,e}$	0,55 g/m _N ³ ¹⁾
Reingaskonzentration $c_{g,a}$	0,23 g/m _N ³ ¹⁾
Raumbelastung RB	59 g/(m ³ h) ¹⁾
Eliminationskapazität EC	35 g/(m ³ h) ¹⁾
Umsatz U	0,58 ¹⁾
Gas-Volumenstrom \dot{V}_g	0,3 · 10 ⁻³ m _N ³ /s
Gasverweilzeit τ_g	33,3 s
Umlaufflüssigkeits-Volumenstrom \dot{V}_l	120 L/h
Betriebstemperatur T	30 °C ± 1 °C
Versuchsdauer	111 d

¹⁾ Mittlerer Zahlenwert für den Versuchszeitraum.

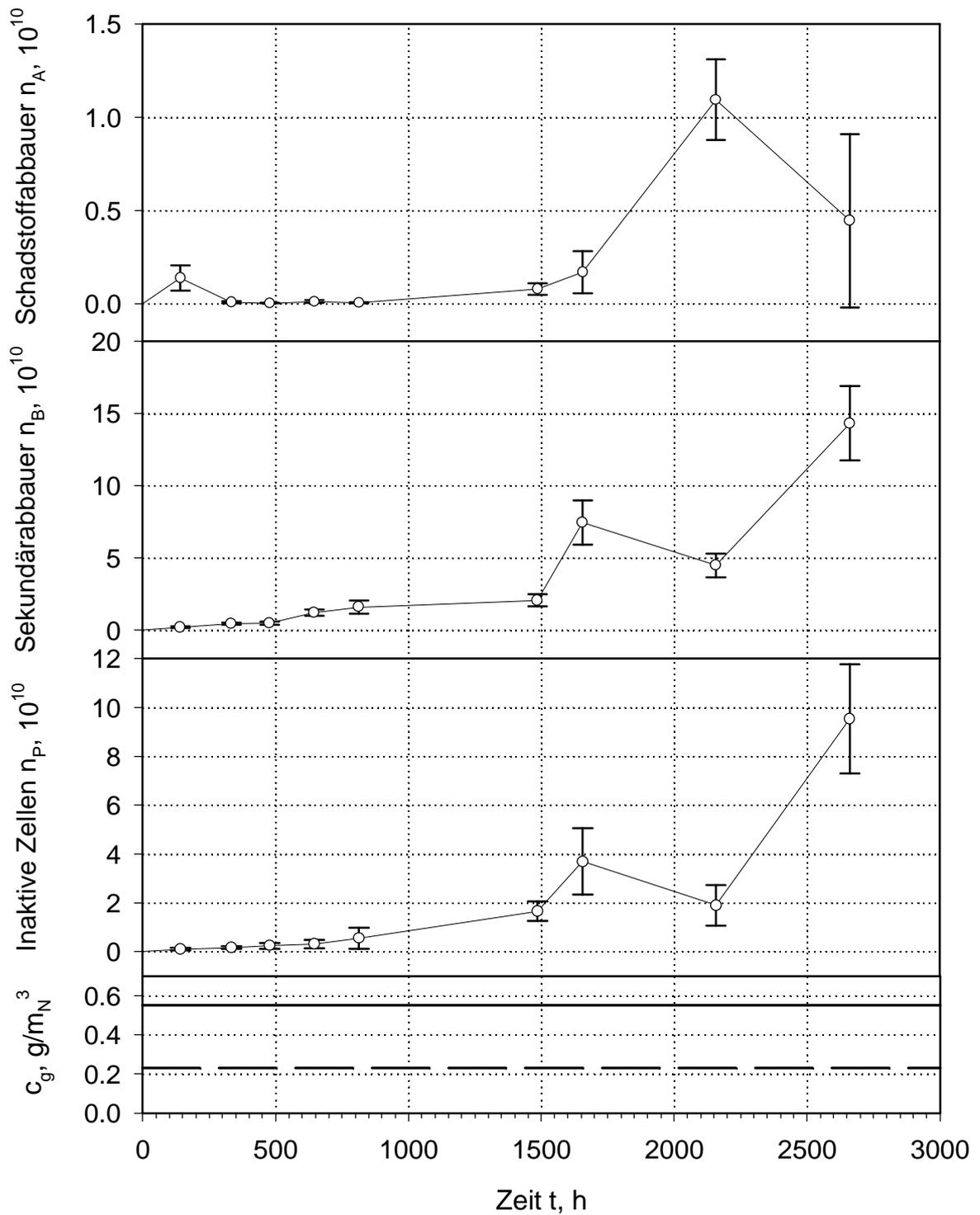


Abb. 4-2. Experimentell bestimmter zeitliche Verlauf von Schadstoffkonzentration und Zellzahlen je Füllkörper für den Anfahrversuch ohne extern aufgeprägte Störungen (— Rohgaskonzentration; - - Reingaskonzentration). Der dargestellte Streubereich entspricht der zweifachen, abgeleiteten Standardabweichung der zugrundeliegenden Messungen nach [65].

Die von LINN mitgeteilten, phylogenetisch strukturierten Zellzahlen wurden nach der in Abschnitt 3.3.2 (S.48) beschriebenen Vorgehensweise in 2S2S-Modellpopulations-Zellzahlen umgerechnet. Der resultierende, zeitliche Verlauf für die Zellzahlen je Füllkörper von Schadstoffabbauern, Sekundärabbauern und inaktive Zellen für das 2S2S-Modell ist in der Abb. 4-2 gezeigt. Für die dargestellten Meßwerte eingetragene Fehlerbalken wurden aus den mitgeteilten Standardabweichungen der ursprünglichen, durch Auszählung erfaßten Zellzahlen über eine Fehlerfortpflanzungs-Rechnung bestimmt (abgeleitete Standardabweichungen). Der dargestellte Streubereich entspricht in beiden Richtungen jeweils der einfachen, abgeleiteten Standardabweichung. Die Zahlenwerte für berechnete Zellzahlen und resultierende Standardabweichungen der Modellpopulationen sind in Tab. 8-14 (S.173) im Anhang zusammengefaßt. Über die Versuchsdauer gemittelte Meßwerte für die Roh- und Reingaskonzentrationen für den Anfahrversuch sind in der Abb. 4-2 (unten) dargestellt. Der tatsächliche Verlauf der Schadstoffkonzentrationen schwankte unsystematisch bis zu 15 % um die angegebenen Werte. Eine Darstellung der Abbauraten erfolgt in Abschnitt 4.2.3 (S.95), Zahlenwerte enthält Tab. 8-16 (S.175) im Anhang.

Nach Starten des Anfahrversuchs mit einer vernachlässigbarer Zellzahl je Füllkörper erfolgte ein systematischer Anstieg aller drei Modellpopulationen mit unregelmäßigen Schwankungen. Die dargestellten Schwankungen erscheinen im Fall der Schadstoffabbauer besonders ausgeprägt (vor allem der erste Meßwert der Versuchsreihe). Der Anteil aktiver Zellen an der Gesamtzellzahl beträgt etwa 60 bis 75 %, wobei sich der Anteil der inaktiven Zellen mit zunehmender Versuchsdauer tendenziell leicht erhöht. Der Bereich der aktiven Zellen wird zahlenmäßig deutlich von der Sekundärabbauer-Population dominiert. So beträgt der Anteil der potentiellen Schadstoffabbauer an der Gesamtzahl aktiver Zellen mit Ausnahme des ersten und vorletzten Meßwertes weniger als 4 % ohne einen erkennbaren systematischen Verlauf. Signifikante Unterschiede in der Aufwachsdynamik für die unterschiedlichen Modellpopulationen sind nicht erkennbar.

4.2.2 Populationsdynamik unter extern aufgeprägten Störungen

In dieser Versuchsreihe wurde die Populationsdynamik unter abschnittsweise konstanten Rohgaskonzentrationen mit *shift*- und *starvation*-Phasen untersucht. Die Schadstoffbelastung wurde dabei über einen Versuchszeitraum von rd. 7 000 h mehrfach sprunghaft verändert. Die entsprechenden Betriebsparameter sind in der Tab. 4-5 zusammengestellt. Für diese Versuchsreihe wurden 15 Zellzahlbestimmungen im Biofilm über *in situ*-Hybridisierung durchgeführt (LINN [65]). In Abb. 4-3 sind aus den experimentellen Ergebnissen von

LINN berechnete Zellzahlen für das 2S2S-Modell zusammen mit der abgeleiteten, zweifachen Standardabweichung als Streumaß dargestellt. Die verwendeten Zahlenwerte sind in der Tab. 8-15 (S.174) im Anhang angegeben. Der Verlauf der zeitlich variabel eingestellten Rohgaskonzentration sowie der mittleren gemessenen Reingaskonzentrationen ist in der Abb. 4-3 (unten) wiedergegeben. Nach einer Startkonzentration von 370 g/m_N^3 erfolgt nach 190 h etwa eine Verdopplung auf 640 g/m_N^3 , der sich bei $t = 800 \text{ h}$ eine Verringerung auf 270 g/m_N^3 anschließt. Nach einem erneuten *shift-up* auf 640 g/m_N^3 bei $t = 1\,330 \text{ h}$ folgt die Einleitung der schadstofffreien *starvation*-Phase von $2\,690 \text{ h} < t < 6\,200 \text{ h}$. Die Endkonzentration für $t > 6\,200 \text{ h}$ bis zum Versuchsende betrug rd. 520 g/m_N^3 . Die angegebenen Konzentrationen von Roh- und Reingas sind Mittelwerte innerhalb der jeweiligen Bereiche. Der tatsächliche Verlauf der Schadstoffkonzentrationen schwankte unsystematisch bis zu 15 % um die angegebenen Werte. Die Darstellung der gemessenen Abbauraten erfolgt in Abschnitt 4.2.3 (S.95), Zahlenwerte enthält Tab. 8-16 (S.175) im Anhang.

Tab. 4-5. Zusammenstellung der eingestellten Betriebsparameter beim Versuch mit extern aufgeprägten Störungen.

Rohgaskonzentration $c_{g,e}$	$0,0 - 0,7 \text{ g/m}_N^3$
Reingaskonzentration $c_{g,a}$	$0 - 0,4 \text{ g/m}_N^3$
Raumbelastung RB	$0 - 145 \text{ g/(m}^3\text{h)}$
Eliminationskapazität EC	$35 - 90 \text{ g/(m}^3\text{h)}$
Umsatz U	$0,5 - 0,8$
Gas-Volumenstrom \dot{V}_g	$0,583 \cdot 10^{-3} \text{ m}_N^3/\text{s}$
Gasverweilzeit τ_g	$17,2 \text{ s}$
Umlaufflüssigkeits-Volumenstrom \dot{V}_l	120 L/h
Betriebstemperatur T	$30 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
Versuchsdauer	287 d

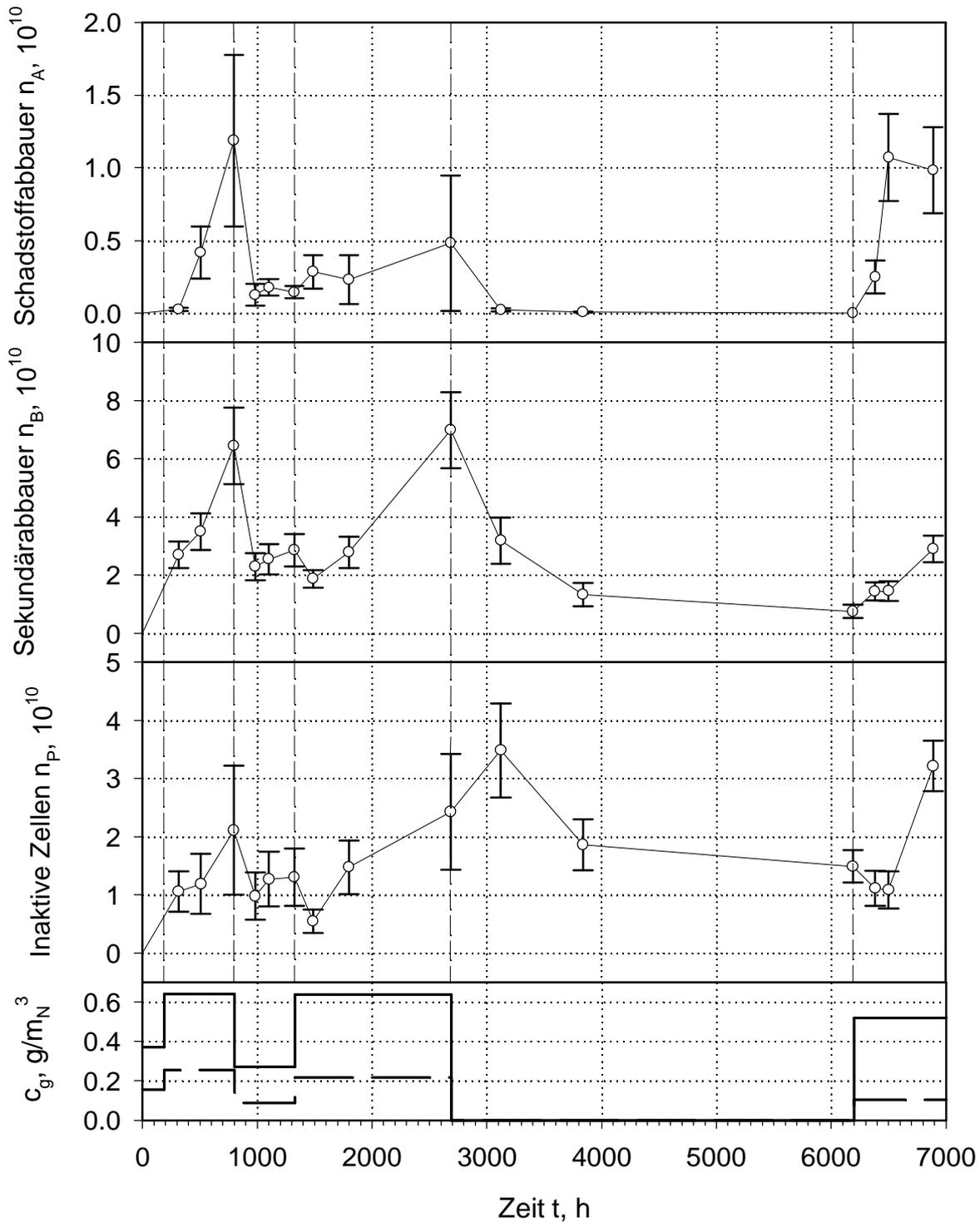


Abb. 4-3. Experimentell bestimmter zeitliche Verlauf von Schadstoffkonzentration und Zellzahlen je Füllkörper für den Versuch mit extern aufgeprägte Störungen (— Rohgaskonzentration; - - Reingaskonzentration). Der dargestellte Streubereich entspricht der zweifachen, abgeleiteten Standardabweichung der zugrundeliegenden Messungen nach [65].

Nach Start der Versuchsreihe mit abgereinigter Schüttung (mit einer vernachlässigbaren Zellzahl je Füllkörper) erfolgt zügig ein Anwachsen der Zellzahlen bis zum ersten *shift-down* bei $t = 800$ h. Mit Halbierung der Schadstoffkonzentration verringern sich zunächst die Zellzahlen aller drei Modellpopulationen bis zu einem scheinbaren Verharrungsniveau für $1\ 000\text{ h} < t < 1\ 330\text{ h}$, von dem aus keine weitere systematische Abnahme erfolgt. Mit der nachfolgenden Verdopplung der Schadstoffkonzentration (bei $t = 1\ 330$ h) findet eine erneute – zeitlich verzögerte – Zunahme der Zellzahlen bis zu einem Maximalwert zwischen $2\ 690\text{ h} < t < 3\ 123\text{ h}$ statt, ohne daß ein Verharrungspunkt auf diesem hohen Niveau erreicht zu sein scheint. In der darauffolgenden *starvation*-Phase kommt es bei allen Modellpopulationen zu einer signifikanten Abnahme der Zellzahlen. Die erneute Schadstoffzufuhr nach rd. 3 500 h Hungerphase führt zu einer raschen Erholung der Mischpopulation mit signifikantem Anstieg aller Modellpopulationen.

Tendenziell ist eine Veränderung in der Rohgaskonzentration stets von einer in gleicher Richtung verlaufenden Zellzahl-Veränderung begleitet. Dabei lassen sich unabhängig von der jeweiligen Richtung unterschiedlich stark ausgeprägte Dynamiken erkennen. Zur Quantifizierung der unterschiedlichen Populationsdynamiken kann die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Meßzeitpunkten $t^{(n)}$ und $t^{(n+1)}$ bestimmte, relative zeitliche Zellzahländerung $q_i^{(n)}$ verwendet werden:

$$q_i^{(n)} = \frac{1}{n_i^{(n)}} \frac{n_i^{(n+1)} - n_i^{(n)}}{t^{(n+1)} - t^{(n)}} \quad (4-1)$$

Die Größe ist ein Maß für die Intensität der zeitlichen Zellzahländerung, für eine Zellzahl-Abnahme gilt $q_i < 0$. Berechnete Werte von q_i sind für alle drei Modellpopulationen in Abb. 4-4 zusammengefaßt dargestellt. Generell zeigen die Abbauer die ausgeprägteste Dynamik, gefolgt von der Sekundärpopulation und den Inaktiven. Die Abweichungen der relativen Zellzahländerungen zueinander sind hierbei innerhalb der nicht schadstoffabbauenden Populationen weniger stark ausgebildet als gegenüber den Abbauern. Unmittelbar nach einer sprunghaften Änderung der Rohgaskonzentration zeigen sich die Unterschiede am deutlichsten. Mit zunehmender Anpassung der Populationsverläufe an die neue Rohgaskonzentration entwickeln sich die Abweichungen weniger charakteristisch.

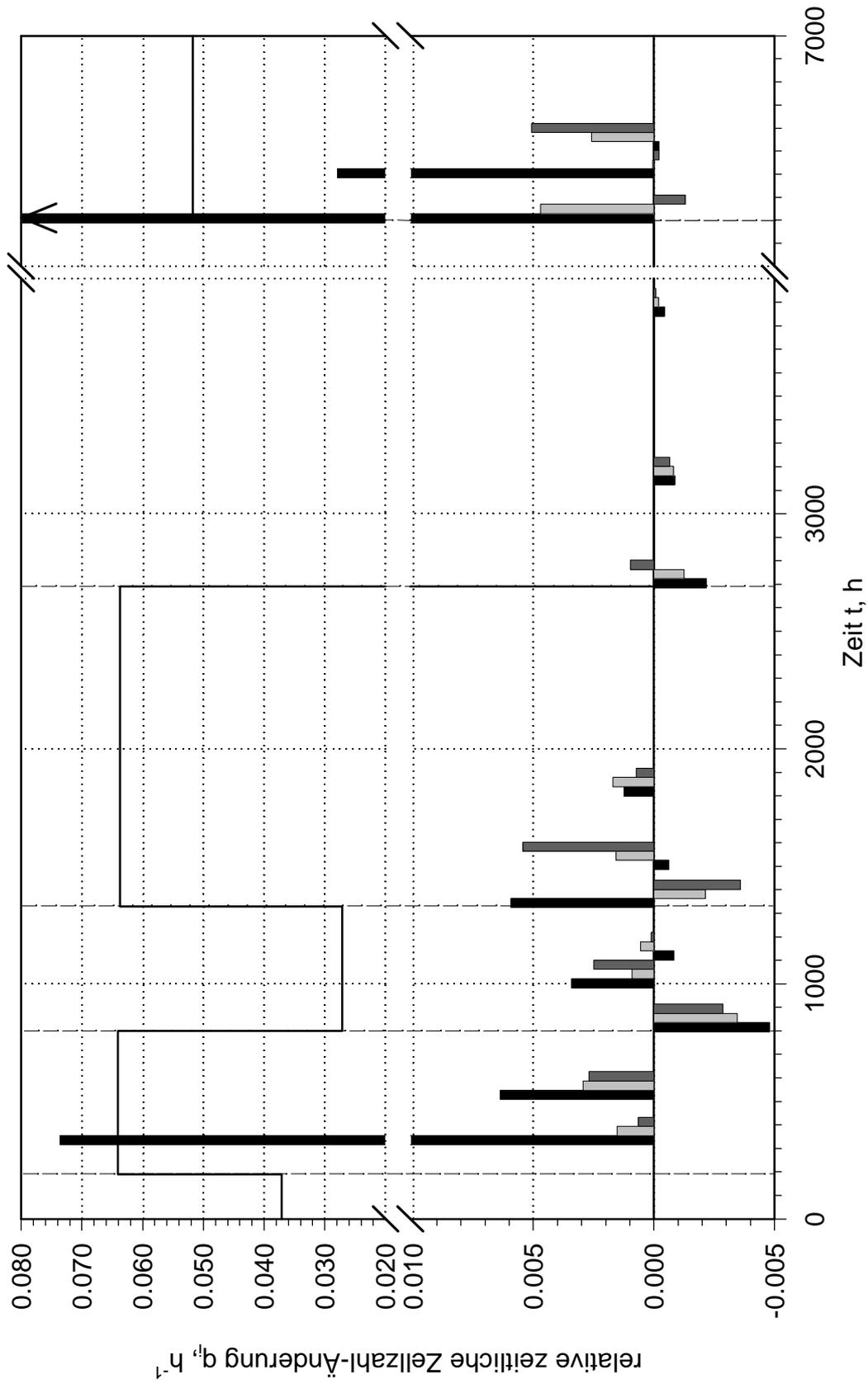


Abb. 4-4. Aus experimentell bestimmten Zellzahlen berechnete relative zeitliche Zellzahländerungen nach Gl. (4-1) (■ Schadstoffabbauer; ▒ Sekundärpopulation; □ inaktive Zellen; — schematischer Verlauf der Rohgaskonzentration).

4.2.3 Abbauraten

Nach erstmaligem Animpfen des Reaktors mit der in Abschnitt 2.2.3 (S.19) beschriebenen Startkultur wurde ein schneller Anstieg der Abbauleistung beobachtet. Nach etwa 2 Tagen erreichte das System bezüglich der gemessenen Schadstoffkonzentrationen einen quasistationären Zustand, bei dem die beobachtete Abbauleistung nicht weiter anstieg und scheinbar unsystematisch innerhalb eines in etwa konstant verlaufenden Bereichs schwankte. Bei erneutem Anfahren des Reaktors nach grobem Abreinigen des Biofilmbewuchses konnte keine systematische Leistungsabnahme beobachtet werden.

Während hinsichtlich der Mischpopulations-Zusammensetzung im Biofilm in beiden dargestellten Versuchsreihen stetige, systematische Veränderungen mit langen Systemzeiten (etwa Tage bis Wochen) gemessen wurden, ergaben sich für die gemessenen Abbauraten in allen Fällen wesentlich kürzere Relaxationszeiten. Sowohl nach Anfahren des Reaktors als auch nach einer sprunghaften Änderung in der Rohgaskonzentration stellte sich die Abbauleistung des Reaktors stets innerhalb eines kleinen Zeitbereichs von $t < 2$ h auf einen neuen, quasistationären Zustand ein. Der Einfahrtvorgang auf einen neuen Wert in der Abbauleistung erfolgte dabei in der Größenordnung der zeitlichen Auflösung der Schadstoffkonzentrationsmessung (etwa 2-3 h). Systematische Veränderungen der Abbauleistung innerhalb der, für die Biofilmmischung charakteristischen Systemzeiten wurden im Rahmen der durchgeführten Versuchsreihen nicht beobachtet.

Während des Anfahrversuchs und des Versuchs mit extern aufgeprägten Störungen gemessene, mittlere Reingaskonzentrationen sind in Abb. 4-5 über der jeweiligen Rohgaskonzentration aufgetragen (ausgefüllte Symbole). Darüber hinaus sind Meßwerte von Roh- und Reingaskonzentrationen eingetragen, die im Rahmen von weiteren Abbauversuchen mit unterschiedlichen, abschnittsweise konstant eingestellten Gas-Eintrittskonzentrationen und drei verschiedenen Gasverweilzeiten bestimmt wurden (leere Symbole). Jeder eingetragene Meßwert repräsentiert einen über mehrere Tage gemittelten, quasistationären Betriebspunkt. Die für die zusätzlich dargestellten Meßwerte gültigen Betriebsparameter sind in Tab. 4-6 zusammengefaßt. Zahlenwerte sind in Tab. 8-16 (S.175) im Anhang enthalten.

In der Abb. 4-6 sind die, aus den gemessenen Konzentrationen aus Abb. 4-5 resultierenden Eliminationskapazitäten EC nach Gl. (3-56) (S.68) über der entsprechenden Raumbelastung RB nach Gl. (3-58) aufgetragen. Nach Gl. (3-59) (S.68) ergibt sich der Umsatz U als Quotient von Eliminationskapazität und Raumbelastung. Er entspricht damit im Mittel zahlenmäßig der Steigung der in Abb. 4-6 eingetragenen Ausgleichsgraden. Die Aus-

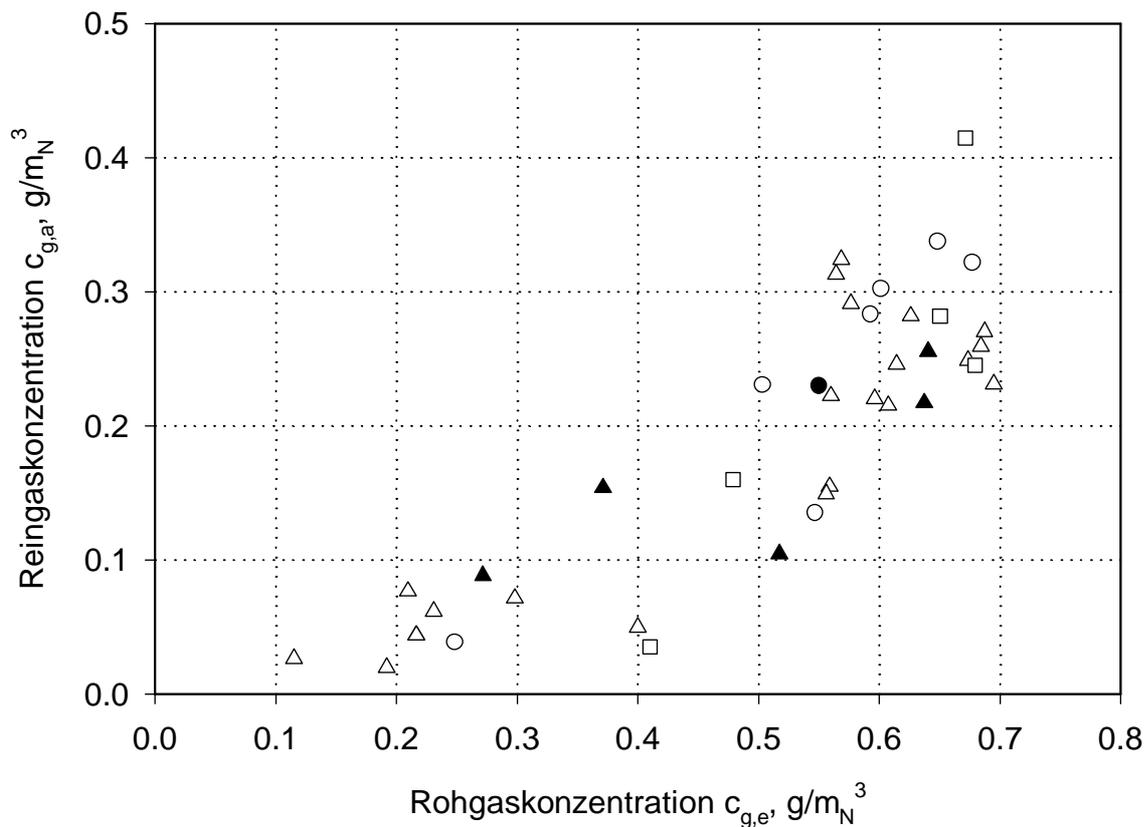


Abb. 4-5. Experimentell bestimmte, mittlere Reingaskonzentrationen als Funktion der jeweils gemessenen Rohgaskonzentration für verschiedene Versuchsreihen (● Anfahrversuch ($\tau_g = 33,3$ s); ▲ Versuch mit extern aufgeprägten Störungen ($\tau_g = 17,2$ s); zusätzliche Meßwerte $\triangle \tau_g = 17,2$ s ; $\square \tau_g = 27,8$ s ; $\circ \tau_g = 33,3$ s).

gleichsgerade wurde mit einer linearen Regression über alle dargestellten Betriebspunkte bestimmt (Regressionskoeffizient 0,800). Für die untersuchten Betriebszustände ergibt sich ein mittlerer Umsatz U von rd. 0,61 innerhalb einer Schwankungsbreite von 0,35 am unteren und 0,85 am oberen Ende. Vereinzelt wurden Umsätze bis zu 0,9 gemessen. Bei allen durchgeführten Versuchen konnte mit Ausnahme der ersten zwei Tage nach Animpfen der Kolonne mit einem nicht adaptierten Inokulum keine systematischen Änderung im Umsatz festgestellt werden. Verschlechterungen traten allenfalls bei Mangelsituationen auf (z.B. fehlende Ammonium-Versorgung), oder wenn die Kolonne aufgrund hoher Biomasse-Akkumulation am Zuwachsen war (*Clogging*). Mit der beschriebenen Laboranlage erreichte Eliminationskapazitäten liegen im oberen Bereich der von anderen Autoren für vergleichbare Systeme mitgeteilten Bandbreite (z.B. [75], [79], [83], [223-225]). Innerhalb des untersuchten Betriebsbereiches nach Tab. 4-4 (S.88), Tab. 4-5 (S.91) und Tab. 4-6 (S.97) konnte keine signifikante Abhängigkeit der Abbauleistung von der Gasverweilzeit oder

vom physiologischen Zustand der Mischpopulation beobachtet werden. Gasverweilzeit-unabhängige Umsätze über gewisse Bereiche werden auch von anderen Autoren mitgeteilt ([78], [222]).

Tab. 4-6. Zusammenstellung der eingestellten Betriebsparameter für die Vermessung zusätzlicher Betriebspunkte.

Rohgaskonzentration $c_{g,e}$	0,1 – 0,7 g/m _N ³
Raumbelastung RB	20 – 150 g/(m ³ h)
Eliminationskapazität EC	20 – 100 g/(m ³ h)
Umsatz U	0,35 – 0,9
Gas-Volumenstrom \dot{V}_g	0,58·10 ⁻³ / 0,36·10 ⁻³ / 0,3·10 ⁻³ m _N ³ /s
Gasverweilzeit τ_g	17,2 s / 27,8 s / 33,3 s
Umlaufflüssigkeits-Volumenstrom \dot{V}_1	120 L/h
Betriebstemperatur	30 °C ± 1 °C

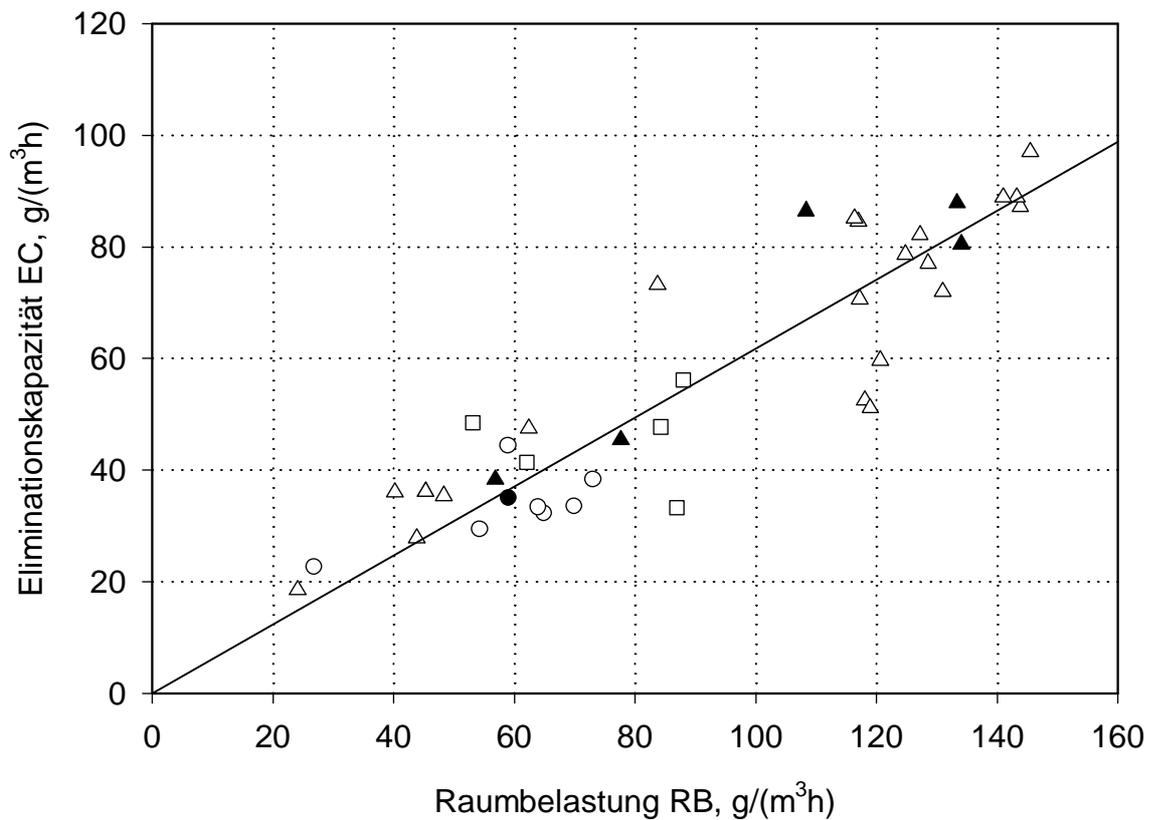


Abb. 4-6. Aus gemessenen Reingaskonzentrationen berechnete Eliminationskapazitäten als Funktion der Raumbelastung für verschiedene Versuchsreihen (● Anfahrversuch ($\tau_g = 33,3$ s); ▲ Versuch mit extern aufgeprägten Störungen ($\tau_g = 17,2$ s); zusätzliche Meßwerte $\triangle \tau_g = 17,2$ s ; $\square \tau_g = 27,8$ s ; $\circ \tau_g = 33,3$ s). Die dargestellte Ausgleichsgerade (Steigung = 0,608) folgt aus einer linearen Regression über alle Meßpunkte (Regressionskoeffizient = 0,800).

5 Ergebnisse der Simulationsrechnungen

5.1 Biofilmmodell bei perfekter Durchmischung

5.1.1 Mischpopulationsdynamik und Abbauraten für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen

Zur Bestimmung von Zahlenwerten für die nur ihrer Größenordnung nach bekannten Modellparameter nach Tab. 3-7 (S.78) wurde eine Optimierungsrechnung mit Minimierung der Zielfunktion Gl. (3-67) (S.76) durchgeführt. Der dabei vorgegebene Wertebereich der Modellparameter ist in der Tab. 3-7 angegeben. Die Anpassung erfolgte an die Versuchsreihe mit extern aufgeprägten Störungen. Die zeitliche Abfolge der jeweils vorgegeben Rohgaskonzentrationen entsprach dabei den in Abb. 4-3 (S.92) dargestellten, abschnittsweise gemittelten Werten (durchgezogene Kurve). Die berechneten Modellgrößen sind in der Tab. 5-1 zusammengefaßt. Der erreichte Minimalwert für die Zielfunktion betrug $F_{\min} = 31,6$. Die Zahlenwerte sind mit der für deren Bestimmung verwendeten Berechnungsvorschrift gültigen Anzahl an signifikanten Dezimalstellen angegeben.

Die resultierenden zeitlichen Verläufe der drei Modellpopulationen in Zellzahlen pro Füllkörper sind gemeinsam mit den, für die Anpassung verwendeten experimentellen Datenpunkten in der Abb. 5-1 dargestellt. Man erkennt eine tendenziell richtige Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse, im Mittel stimmen rd. 47 % der Meßwerte mit den berechneten Verläufen innerhalb des Bereiches der einfachen, abgeleiteten Standardabweichung überein. Vergleichbar zu den experimentellen Ergebnissen zeigen die Schadstoffabbauer eine leicht ausgeprägtere Dynamik in der Reaktion auf Veränderungen in der Rohgaskonzentration, gefolgt von der Sekundärpopulation und den inaktiven Zellen, die eine in etwa vergleichbare Dynamik zeigen. Die Wiedergabe der Meßwerte erfolgt für alle drei Populationstypen mit einer vergleichbaren Genauigkeit.

Für einen Vergleich der resultierenden Gesamtdynamik ist in der Abb. 5-2 die Summe der simulierten Zellzahl-Verläufe (durchgezogene Kurve) gemeinsam mit den entsprechenden Meßwerten (n_{DAPI} , Abschnitt 3.3.2, S.48) (ausgefüllte Kreise) dargestellt. Da der Modell-Biofilm nach Voraussetzung ausschließlich aus den drei berücksichtigten Populationstypen

Tab. 5-1. Ergebnis der Parameteranpassung an experimentell bestimmte Zellzahlen der Versuchsreihe mit extern aufgeprägten Störungen für das 2S2S-Modell mit perfekt durchmischtem Biofilm.

m_{MO}	$5,1442 \cdot 10^{-13}$	g_{TM}	$k_{e,B}$	$1,0000 \cdot 10^{-3}$	h^{-1}
f_t	0,94977	-	I_B	$7,0178 \cdot 10^{-3}$	h^{-1}
$\mu_{m,A1}$	0,078587	h^{-1}	I_P	0,013130	h^{-1}
$K_{M,A1}$	0,050000	g/m^3	k_p	26,407	g_C/g_{TM}
$\mu_{m,A2}$	0,10000	h^{-1}	Y_{A1}	$5,0180 \cdot 10^{-3}$	g_{TM}/g
$K_{M,A2}$	0,81586	g_C/m^3	Y_{A2}	1,9000	g_{TM}/g_C
$k_{e,A}$	0,015322	h^{-1}	Y_{B2}	1,9000	g_{TM}/g_C
I_A	$4,0000 \cdot 10^{-4}$	h^{-1}	Y_P	2,0000	g_{TM}/g_C
$\mu_{m,B2}$	1,1636	h^{-1}	Y_{PS}	0,25050	g_C/g
$K_{M,B2}$	20,000	g_C/m^3			

und einem konstanten Porenwasser-Anteil besteht, ist der berechnete Verlauf der Gesamtzellzahl (bei identischen Zellvolumen $m_{MO,i}/\rho_i$) zugleich proportional zur berechneten Biofilmdicke L_f (Gl. (3-25), S.51 mit Gl. (3-27), S.54). Der zeitliche Verlauf der simulierten Biofilmdicke in Abb. 5-2, dargestellt an der rechten Ordinatenachse, fällt mit der berechneten Kurve für die Gesamtzellzahl zusammen.

Der simulierte Verlauf der Gesamtzellzahl in Abb. 5-2 wächst innerhalb der ersten 122 Tage unter Substratversorgung rasch an und erreicht unmittelbar vor der *starvation*-Phase einen maximalen Wert von $9,4 \cdot 10^{10}$ Zellen pro Füllkörper bei einer entsprechenden Biofilmdicke von rd. 5,1 mm. Bei einsetzenden *starvation*-Bedingungen erfolgt eine deutliche Abnahme der Zellzahl bis $3,2 \cdot 10^9$ Zellen pro Füllkörper (Biofilmdicke rd. 0,17 mm). Während die berechnete Gesamtzellzahl bis etwa $t = 4\,000$ h den experimentellen Ergebnissen der Größenordnung nach entspricht, steht die aus dem Modell resultierende, weitere Abnahme der Gesamtzellzahl gegen Ende der *starvation*-Phase im Widerspruch zur experimentellen Beobachtung. Der simulierte Verlauf der Gesamtzellzahl folgt in weiten Teilen der Dynamik der experimentellen Daten.

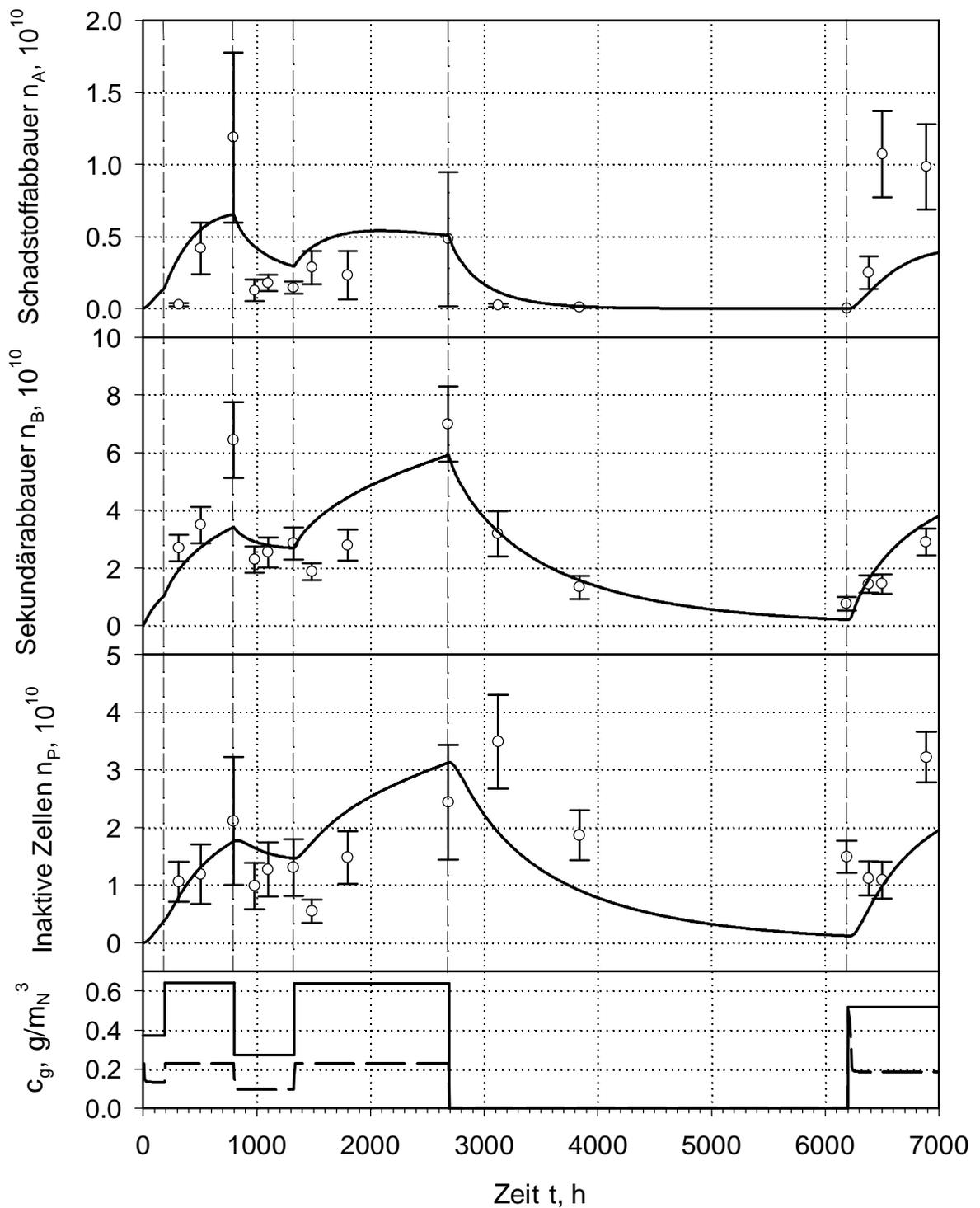


Abb. 5-1. Berechneter zeitliche Verlauf von Schadstoffkonzentration und Zellzahlen je Füllkörper für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen (— Simulationsrechnungen (oben) bzw. Rohgaskonzentration (unten); — — Reingaskonzentration; \circ Meßwert mit zweifacher, abgeleiteter Standardabweichung als Streumaß) (2S2S-Modell mit perfekt rückvermischem Biofilm).

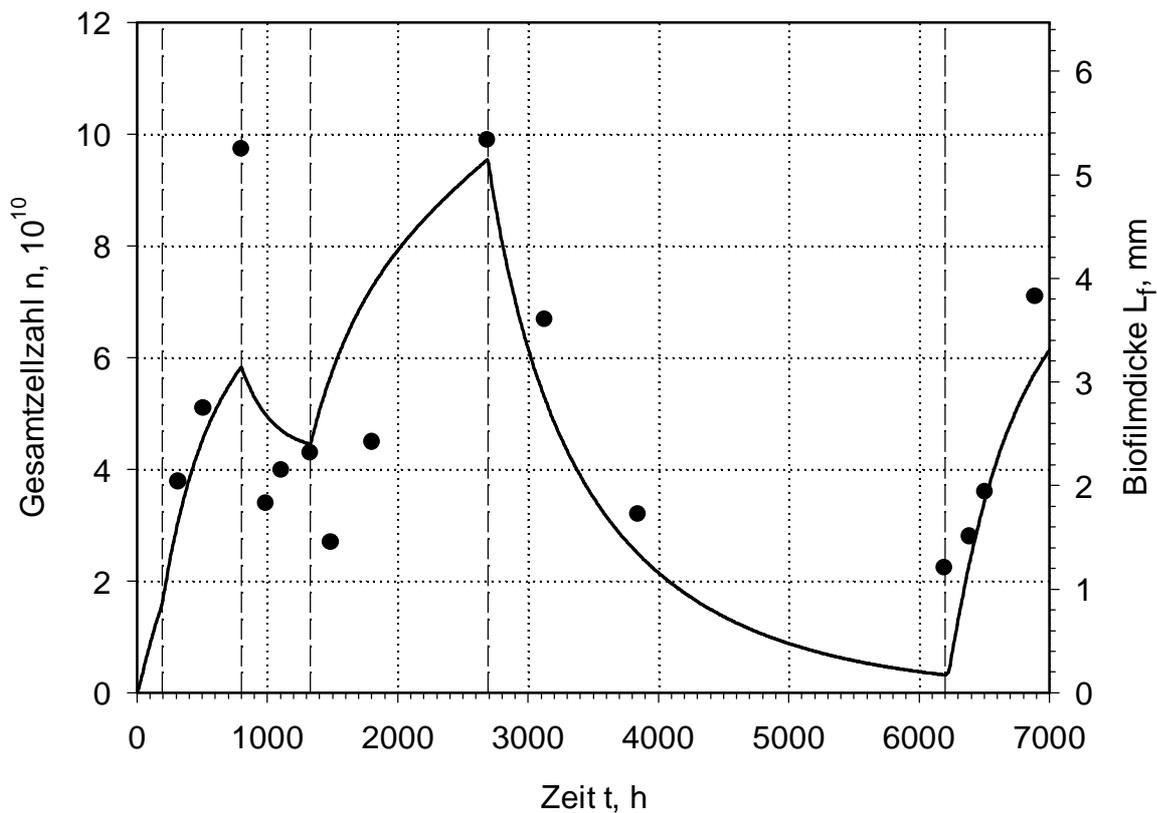


Abb. 5-2. Berechneter zeitliche Verlauf der Gesamtzellzahl für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen (— Simulationsrechnung; ● Meßwert). Die dargestellte Kurve entspricht zugleich der berechneten Biofilmdicke (rechte Ordinate) (2S2S-Modell mit perfekt rückvermischem Biofilm) (Bereiche konstanter Rohgaskonzentration sind durch senkrecht gestrichelt dargestellte Begrenzungen charakterisiert).

Der aus der Modellrechnung resultierende zeitliche Verlauf der Reingaskonzentration entspricht ebenfalls dem im Experiment beobachteten Verhalten. Eine sprunghafte Änderung in der Rohgaskonzentration führt innerhalb weniger Stunden zu einem neuen, quasistationären Wert in der Reingaskonzentration. Die aus den berechneten Reingas-Konzentrationsverläufen resultierenden Abbauraten und Umsätze sind in der Abb. 5-3 (durchgezogene Kurven) gemeinsam mit den experimentell bestimmten Werten (unterbrochene Kurven) dargestellt. Zwischen den berechneten und gemessenen Verläufen der Eliminationskapazität ist mit Ausnahme des letzten Abschnitts ($t > 6\,200$ h) eine gute Übereinstimmung erkennbar (mittlere Abweichung für den schadstoffversorgten Versuchszeitraum rd. 8,5 %). Der berechnete Umsatz beträgt unabhängig von Rohgaskonzentration und physiologischem Zustand des Biofilms nahezu konstant 0,642 (Abb. 5-3, unten). Insbesondere ist – in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen – kein direkter Zusammen-

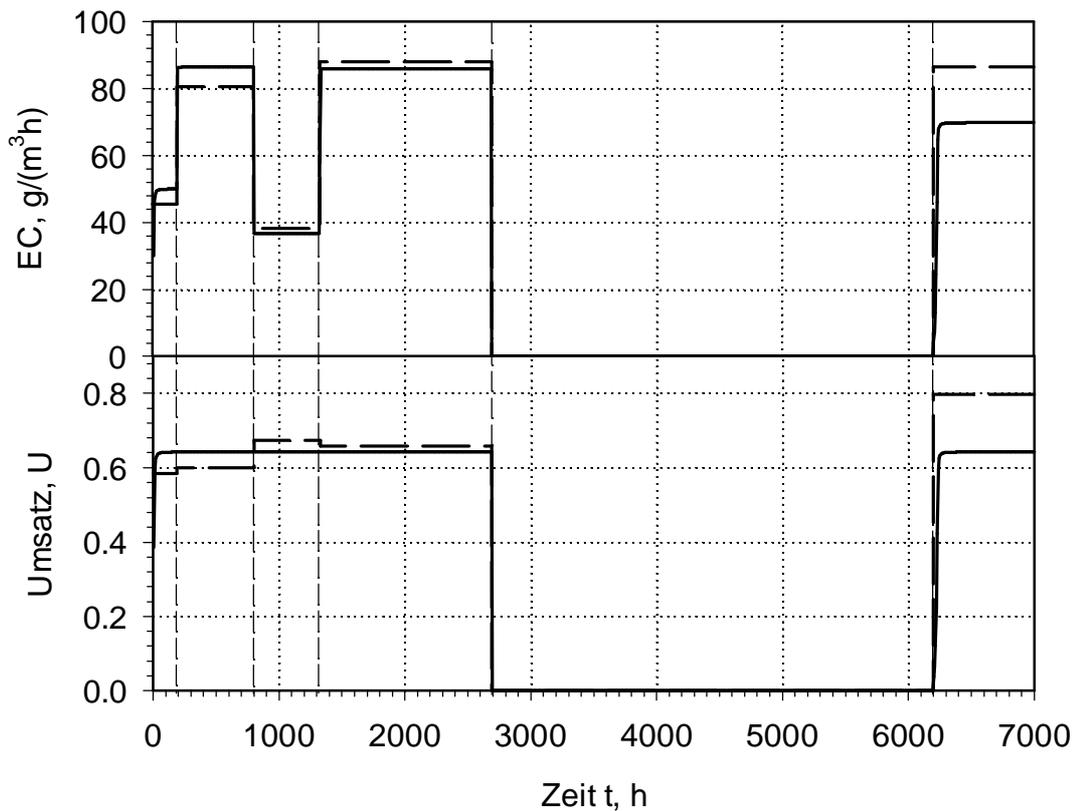


Abb. 5-3. Berechneter und experimentell bestimmter zeitliche Verlauf von Eliminationskapazität EC und Umsatz U für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen (— Modell; - - Experiment) (2S2S-Modell mit perfekt rückvermischem Biofilm) (Bereiche konstanter Rohgaskonzentration sind durch senkrecht gestrichelt dargestellte Begrenzungen charakterisiert).

hang von Abbauleistung und der Schadstoffabbauer-Zellzahl erkennbar. Der berechnete Umsatz entspricht nahezu dem maximal möglichen Umsatz nach Gl. (3-66) (S.73) ($U_{\max} = 0,643$). Die modellierte Abbauleistung ist demzufolge nahezu vollständig durch den Stoffübergang Gas \rightarrow Umlaufflüssigkeit limitiert. Die resultierende Schadstoffkonzentration in der Umlaufflüssigkeit und somit auch im gesamten Biofilm (für das hier diskutierte Modell bei perfekter Durchmischung) geht gegen Null.

Die Zahlenwerte der Modellparameter sind in der Tab. 5-1 zusammengefaßt. Die maximalen Wachstumsraten der Schadstoffabbauer sind für beide Substrate etwa gleich groß und betragen ungefähr ein Zehntel des Wertes für die maximale Wachstumsrate der Sekundärabbauer. Deutlichere Unterschiede ergeben sich für die Zahlenwerte der entsprechenden Halbsättigungskonstanten $K_{M,A1}$, $K_{M,A2}$ und $K_{M,B2}$. Dabei liegen alle drei Zahlenwerte z.T. deutlich über den für den Biofilm berechneten entsprechenden Substratkonzen-

trationen S_1 und S_2 , die aufgrund der ausgeprägten Stoffübergangslimitierung für den Schadstoff S_1 im Mittel nur $5 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$ beträgt und für das Sekundärsubstrat S_2 im Bereich von $0,1 - 0,2 \text{ gC/m}^3$ liegt¹⁾. Für alle drei berücksichtigten mikrobiellen Wachstumsprozesse ergeben sich wegen $S_i \ll K_{M,j}$ näherungsweise lineare Ratengleichungen nach Gl. (3-10) (S.35). Die in der Tab. 5-2 dargestellten, resultierenden Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten 1. Ordnung betragen für die Schadstoffabbauer etwa das zwei- bis dreißigfache des Wertes für die Sekundärabbauer. Unter Beachtung der vorherrschenden Substratkonzentrationsbereiche sind die resultierenden, spezifischen Wachstumsraten der Schadstoffabbauer insgesamt um den Faktor zwei größer als die der Sekundärpopulation und führen so bei Schadstoffversorgung zu einer ausgeprägteren Aufwuchs-Dynamik der Schadstoffabbauer gegenüber der Sekundärpopulation.

Tab. 5-2. Resultierende Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten für eine Wachstumskinetik 1.Ordnung mit Modellparametern aus Tab. 5-1.

$\mu_{m,A1} / K_{M,A1}$	$1,6 \text{ m}^3/(\text{g} \cdot \text{h})$
$\mu_{m,A2} / K_{M,A2}$	$0,12 \text{ m}^3/(\text{gC} \cdot \text{h})$
$\mu_{m,B2} / K_{M,B2}$	$0,06 \text{ m}^3/(\text{gC} \cdot \text{h})$

Der gemeinsame Einfluß von Inaktivierung (I_A bzw. I_B) und endogenem Metabolismus ($k_{e,A}$ bzw. $k_{e,B}$) führt unter Schadstoff-Abwesenheit bei den Schadstoffabbauern zu einer um etwa den Faktor zwei höheren, effektiven spezifischen Abnahme an Zellmasse im Vergleich zur Sekundärpopulation, was zu ausgeprägteren Dynamiken bei sprunghafter Abnahme der Rohgaskonzentration führt.

Die Lyserate I_P der inaktiven Zellen mit Freisetzung von Sekundärsubstrat entspricht in ihrer Größenordnung der Inaktivierungsrate der Sekundärpopulation. Die Inaktivierungsrate der Schadstoffabbauer ist dem gegenüber um etwa eine Größenordnung kleiner, wodurch der Beitrag der Schadstoffabbauer zum inaktiven Zellmaterial vernachlässigbar ist. Der berechnete Ertragskoeffizient Y_P für die Bildung von Sekundärsubstrat aus totem Zellmaterial führt zu einer vollständigen Umsetzung von Zell-C in Substrat-C.

¹⁾ In natürlichen Ökosystemen herrschen Substratkonzentrationen bis unter 1 mg/m^3 ([64]).

Die relative Bedeutung der betrachteten Einzelprozesse kann über ihre jeweilige spezifische Reaktionsrate in Form einer Kohlenstoff-Bilanz verdeutlicht werden. In den Abb. 5-4 bis Abb. 5-7 sind die, durch die im einzelnen modellierten Stoffumwandlungsprozesse (Abb. 3-2, S.44) hervorgerufenen Kohlenstoff-Massenströme für verschiedene Biofilm-Zustände grafisch dargestellt. Die Bezeichnung folgt der Prozeßnumerierung in Tab. 3-1 (S.47). Die Breite der eingezeichneten Massenströme steht für deren Intensität in g_C/h , entsprechend bezogen auf den eingetragenen Maßstab. Der jeweils von links eintretende Kohlenstoff-Massenstrom repräsentiert dabei die Schadstoffmenge, die zum betrachteten Zeitpunkt in der Kolonne abgebaut wird (in g_C/h)¹⁾. Die vereinfacht mit „CO₂“ bezeichneten Ströme beschreiben die Senke von bilanziertem Kohlenstoff durch Erhaltungsstoffwechsel sowie durch eine unvollständige Umsetzung von Substrat zu Biomasse (Quantifiziert über die entsprechenden Ertragskoeffizienten). Ob dabei die entsprechende Kohlenstoffmenge tatsächlich in Form von Kohlendioxid das System verläßt, ist für die folgenden Betrachtungen unerheblich. Sonstige unvollständig verlaufende Umsetzungen werden vernachlässigt.

Die beiden folgenden Abbildungen verdeutlichen die Reaktionsraten im Biofilm für den Fall einer vorhandenen Schadstoffversorgung. Die Abb. 5-4 gilt für den jüngeren Biofilm (bei $t = 798$ h, unmittelbar vor Verringerung der Rohgaskonzentration). In der Abb. 5-5 sind die entsprechenden Verhältnisse in einem älteren Biofilm-Stadium dargestellt (bei $t = 2688$ h, unmittelbar vor Beginn der Hungerphase).

Unabhängig vom Alter des Biofilms werden rd. $\frac{1}{3}$ des in den Biofilm eintretenden Schadstoffstroms über den Prozeß der Intermediat-Bildung zu Sekundärsubstrat umgesetzt, $\frac{2}{3}$ werden direkt für das Wachstum der Schadstoffabbauer verwandt (Verhältnis Strom „1“ zu Strom „5“ ca. 2). Dabei ist allerdings die aus dem Wachstum auf Schadstoff neu gebildete Biomasse aufgrund des sehr kleinen berechneten Ertragskoeffizienten Y_{A1} vernachlässigbar gering; der Hauptzuwachs an Schadstoffabbauern erfolgt durch das Wachstum auf Sekundärsubstrat.

Aufgrund der, gegenüber den Schadstoffabbauern leicht verzögerten Wachstumsdynamik der Sekundärabbauer, gewinnt der letztgenannte Populationstyp erst mit wachsendem Biofilmalter an Bedeutung (Abb. 5-5). Die stetig anwachsende Sekundärpopulation beansprucht einen zunehmenden Anteil am verfügbaren Sekundärsubstrat (Verhältnis von Strom „6“ zu Strom „2“). Wegen der zwischen beiden aktiven Populationstypen bestehen-

¹⁾ Zur Umrechnung von Schadstoffströme in Kohlenstoffströme siehe Fußnote 2) auf S.79.

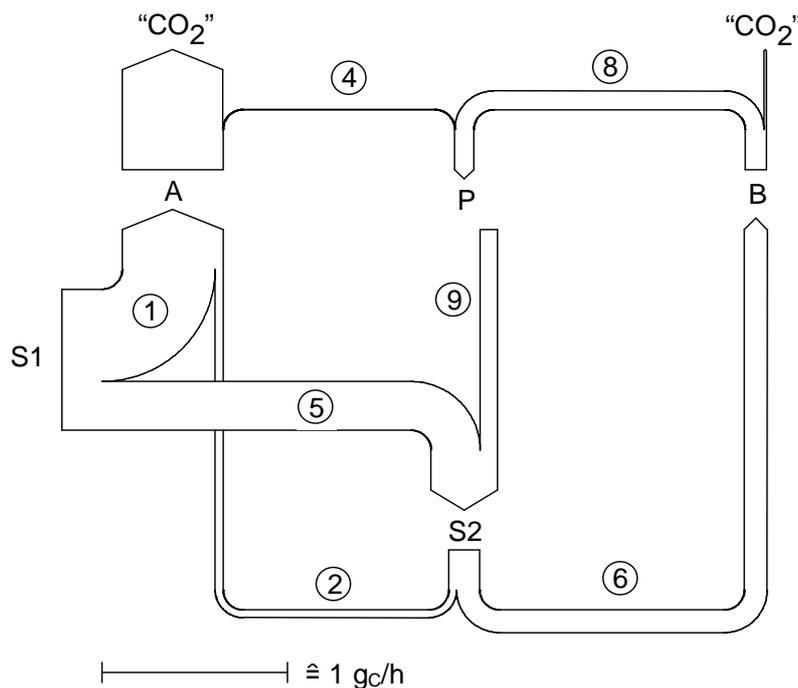


Abb. 5-4. Kohlenstoff-Massenströme im Biofilm aufgrund der modellierten Einzelprozesse für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen ($t = 798$ h ; $L_f = 3,1$ mm) (2S2S-Modell mit perfekt rückvermischem Biofilm, die Numerierung der Stoffströme entspricht Tab. 3-1 (S.47), zur Bezeichnung der Bilanzgrößen siehe Abb. 3-2 (S.44)).

den Konkurrenzsituation um Sekundärsubstrat erzeugt die verzögert anwachsende Sekundärpopulation einen stetig zunehmenden, nachteiligen Einfluß auf die Schadstoffabbauer, der letztlich zu einem Zurückdrängen der Schadstoffabbauer-Population führen kann. Dieser Vorgang setzt unter den modellierten Verhältnissen etwa bei zehnfacher Überzahl an Sekundärabbauern ein und ist in der Abb. 5-1 innerhalb des zweiten *shift*-ups für $t > 2\,000$ h als Abnahme der Schadstoffabbauer-Zellzahl sichtbar.

In Abb. 5-6 und Abb. 5-7 sind die berechneten Kohlenstoffströme für den Zustand unter Schadstoff-Abwesenheit während der *starvation*-Phase dargestellt. Abb. 5-6 veranschaulicht die Teilprozeßraten im Biofilm kurz nach Wegfall der Schadstoffversorgung bei $t = 2\,695$ h, während Abb. 5-7 die Verhältnisse nach der 146 Tage andauernden Mangelsituation bei $t = 6\,195$ h, direkt vor der erneuten Schadstoffzufuhr wiedergibt¹⁾.

¹⁾ Bei Wegfall der Schadstoffversorgung entarten die Stoffströme „1“ (Wachstum auf Schadstoff) und „5“ (Sekundärsubstratbildung aus Schadstoff) zu Linien mit der Breite Null.

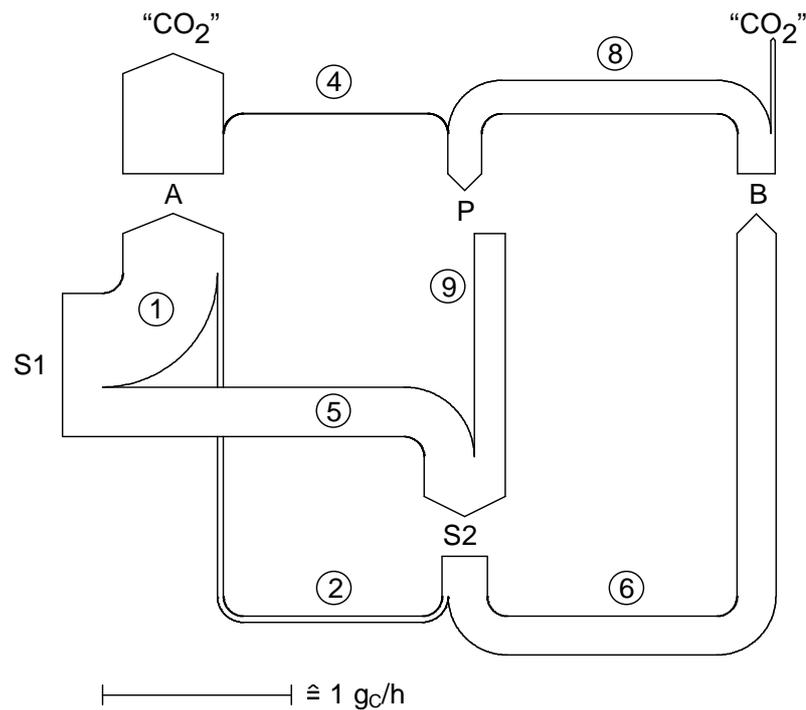


Abb. 5-5. Kohlenstoff-Massenströme im Biofilm aufgrund der modellierten Einzelprozesse für den Versuch mit extern aufgetragten Störungen ($t = 2\,688\text{ h}$; $L_f = 5,1\text{ mm}$) (2S2S-Modell mit perfekt rückvermischem Biofilm, die Numerierung der Stoffströme entspricht Tab. 3-1 (S.47), zur Bezeichnung der Bilanzgrößen siehe Abb. 3-2 (S.44)).

Kurz nach Wegfall der Schadstoffversorgung setzt eine ausgeprägte Nettoabnahme aktiver Zellen ein (Abb. 5-6). Der Abfluß von zellulär gebundenem Kohlenstoff zugunsten von inaktivem Zellmaterial und aufgrund endogener Atmung überwiegt den Zuwachs durch Wachstum. Die inaktiven Zellen lysieren zu Sekundärsubstrat und bilden damit die einzig verfügbare Substratquelle im momentan nicht schadstoffversorgten Biofilm. Das ausschließliche Wachstum auf eigenem Lysat führt aufgrund der stets vorhandenen Bildung von flüchtigem Kohlendioxid zu einer kontinuierlichen Aufzehrung der vorhandenen Populationen in einem immer dünner werdenden Biofilm. Aufgrund der um den Faktor zwei höheren spezifischen Zellmassen-Abnahme bei den Schadstoffabbauern verliert diese Population gegenüber der Sekundärpopulation rasch an Bedeutung. Wie in Abb. 5-7 dargestellt, erfolgen gegen Ende der Hungerphase die Stoffumwandlungsprozesse im Biofilm nahezu ausschließlich durch die Sekundärabbauer-Population.

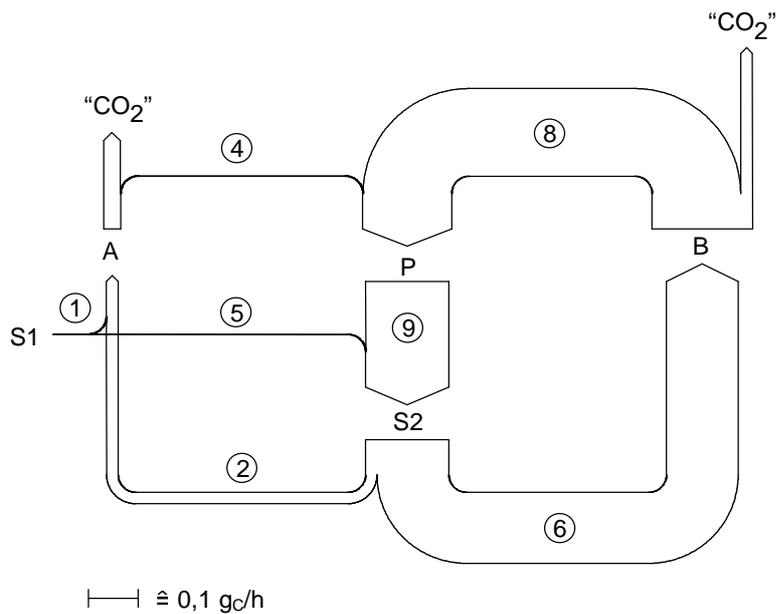


Abb. 5-6. Kohlenstoff-Massenströme im Biofilm aufgrund der modellierten Einzelprozesse für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen unter *starvation*-Bedingungen ($t = 2\,695 \text{ h}$; $L_f = 5,1 \text{ mm}$) (2S2S-Modell mit perfekt rückvermischem Biofilm, die Numerierung der Stoffströme entspricht Tab. 3-1 (S.47), zur Bezeichnung der Bilanzgrößen siehe Abb. 3-2 (S.44)).

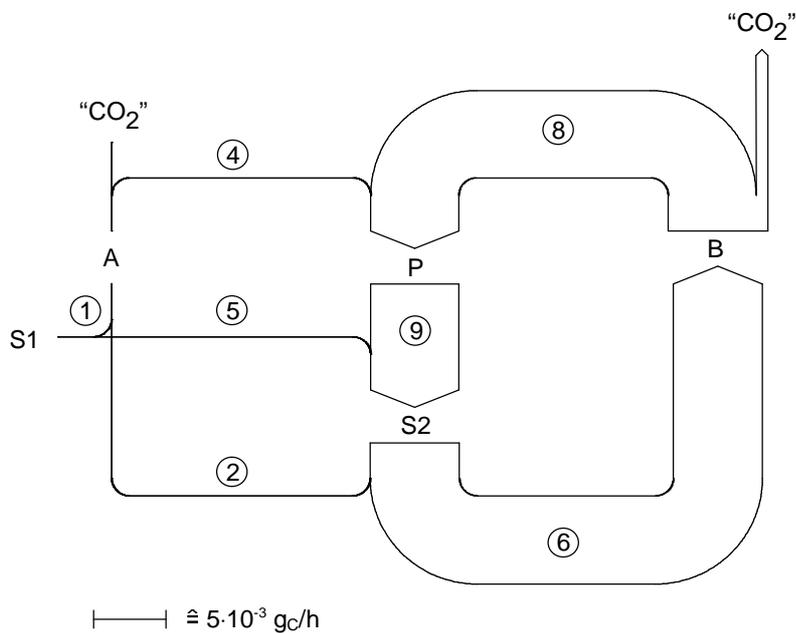


Abb. 5-7. Kohlenstoff-Massenströme im Biofilm aufgrund der modellierten Einzelprozesse für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen unter *starvation*-Bedingungen ($t = 6\,195 \text{ h}$; $L_f = 0,17 \text{ mm}$) (2S2S-Modell mit perfekt rückvermischem Biofilm, die Numerierung der Stoffströme entspricht Tab. 3-1 (S.47), zur Bezeichnung der Bilanzgrößen siehe Abb. 3-2 (S.44)).

5.1.2 Mischpopulationsdynamik und Abbauraten im Anfahrversuch

Um die Gültigkeit der berechneten Zahlenwerte für die Modellparameter außerhalb der Versuchsreihe, an die das Modell angepaßt wurde, zu validieren, wurde der experimentell ermittelte, zeitliche Zellzahl-Verlauf für den Anfahrvorgang nach Abschnitt 4.2.1 (Abb. 4-2, S.89) mit den aus Anpassung an den Verlauf unter extern aufgeprägten Störungen gewonnenen Zahlenwerten nach Tab. 5-1 nachgerechnet. Die berechneten Verläufe sind in der Abb. 5-8 dargestellt. Um auch den asymptotisch erreichten Biofilmzustand nach hinreichend langer Zeiten darzustellen, wurde die Berechnung über die Dauer des Populations-Experiments von $t = 2\,660$ h hinaus auf einen Zeitraum von $t = 12\,000$ h ausgedehnt. Der resultierende Zahlenwert für die (in diesem Fall nicht minimale) Fehlerquadratsumme nach Gl. (3-67) (S.76) beträgt für diese Versuchsreihe $F = 197,2$. Die Zahlenwerte sind mit der für deren Bestimmung verwendeten Berechnungsvorschrift gültigen Anzahl an signifikanten Dezimalstellen angegeben.

Während die experimentellen Verläufe von Sekundärpopulation und inaktiven Zellen größenordnungsmäßig richtig und dem Verlauf nach tendenziell übereinstimmend wiedergegeben werden, stimmen im Fall der Schadstoffabbauer die berechneten und experimentell bestimmten Zellzahlen zumindest der Größenordnung nach überein. Man erkennt auch hier ein Zurückdrängen der Schadstoffabbauer bei zunehmender Anzahl der Sekundärpopulations-Zellzahl aufgrund der vorhandenen Sekundärsubstrat-Konkurrenz für $t > 1\,000$ h. Die berechneten Abbauraten steigen unmittelbar nach dem Anfahren der Kolonne rasch an. Bereits nach 24 h wird die volle Abbauleistung erreicht. Der berechnete Schadstoffumsatz liegt für $t > 24$ h bei rd. $U = 0,86$ ($U_{\max} = 0,865$, Gl. (3-66), S.73), die Eliminationskapazität bei $EC = 51$ g/(m³h).

Der berechnete, zeitliche Verlauf der Gesamtzellzahl ist in der Abb. 5-9 als durchgezogene Kurve dargestellt. Zusätzlich sind die experimentell bestimmten Gesamtzellzahlen im Biofilm mit eingezeichnet (ausgefüllte Kreise). Der durchgezogene Verlauf der Gesamtzellzahl in Abb. 5-9 entspricht zugleich dem zeitliche Verlauf der simulierten Biofilmdicke, dargestellt an der rechten Ordinatenachse. Aufgrund der Vernachlässigung von EPS und biologisch nicht weiter abbaubaren Inertia kann es zu keiner Akkumulation von dauerhaft im Biofilm verbleibender Substanzen kommen, da alle modellierten Populationen endogenem Decay bzw. der Lyse unterworfen sind. Daher wächst der simulierte Biofilm nicht über alle Grenzen an, sondern erreicht nach etwa 10 000 h eine maximale Dicke von etwa 5 mm. Die im Biofilm vorhandenen, aktiven Populationen benötigen in diesem

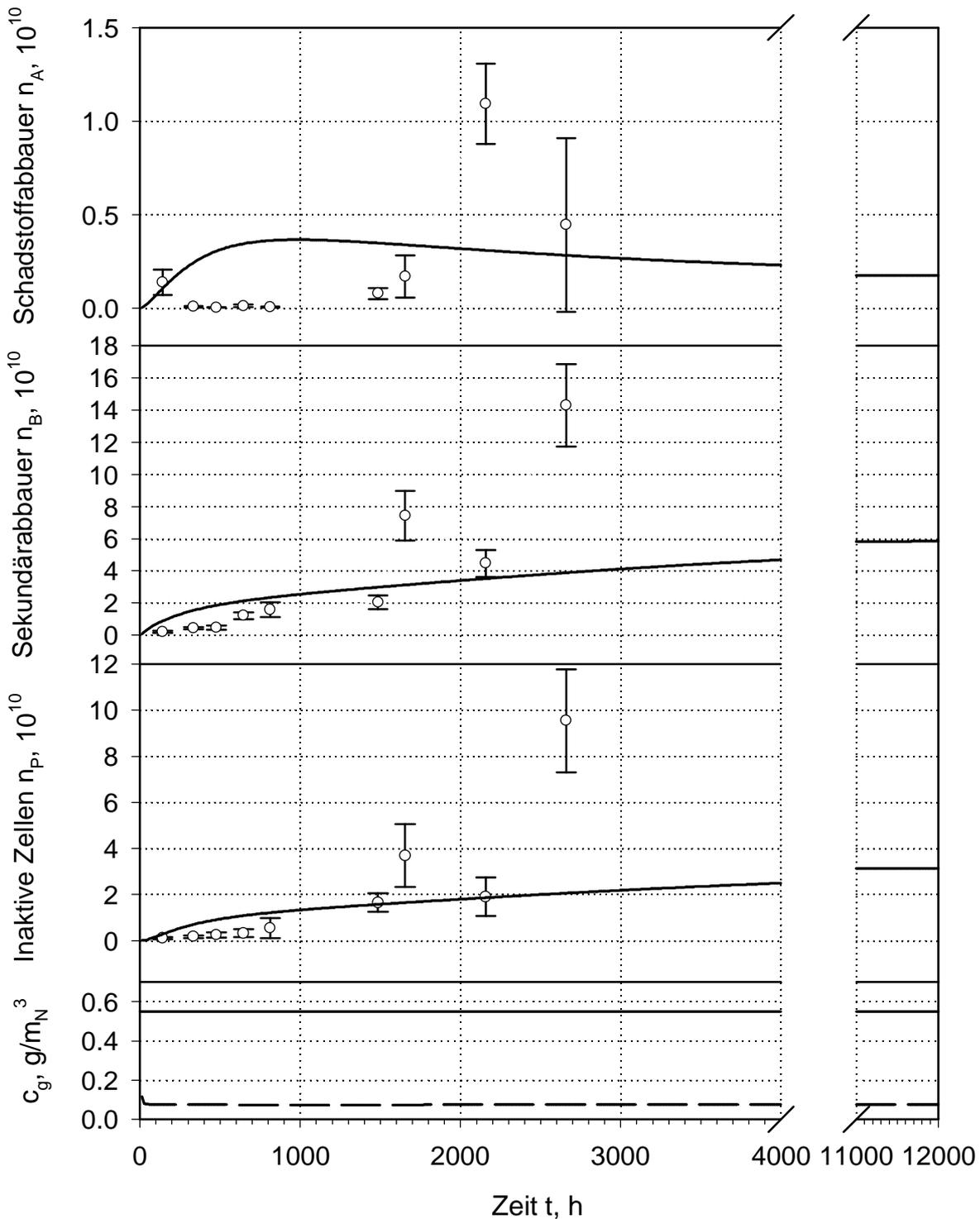


Abb. 5-8. Berechneter zeitliche Verlauf von Schadstoffkonzentration und Zellzahlen je Füllkörper für den Anfahrversuch mit Modellparametern nach Tab. 5-1 (S.100) (— Simulationsrechnungen bzw. Rohgaskonzentration; — — Reingaskonzentration; \circ Meßwert mit zweifacher, abgeleiteter Standardabweichung als Streumaß) (2S2S-Modell mit perfekt rückvermischem Biofilm).

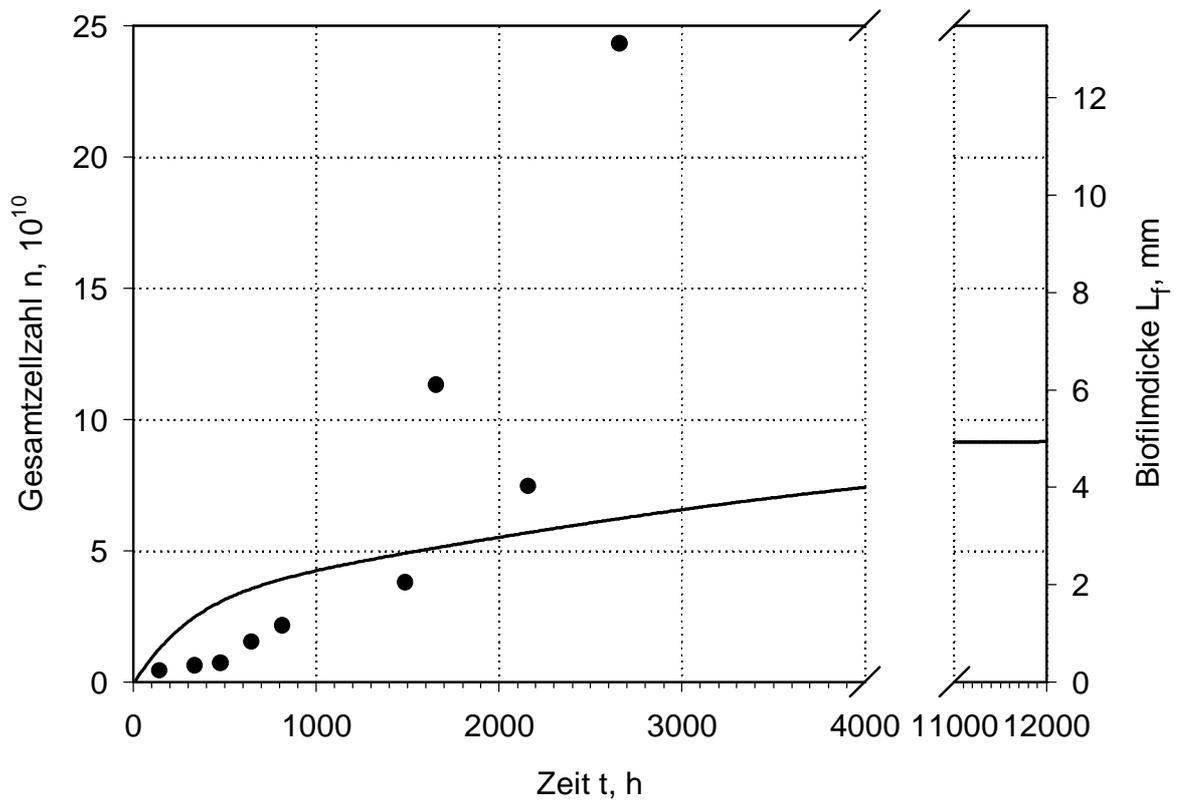


Abb. 5-9. Berechneter zeitliche Verlauf der Gesamtzellzahl für den Anfahrversuch (— Simulationsrechnung; ● Meßwert). Die dargestellte Kurve entspricht zugleich der berechneten Biofilmdicke (rechte Ordinate) (2S2S-Modell mit perfekt rückvermischem Biofilm).

Fall den gesamten, verfügbaren Schadstoff mittelbar allein zur Erhaltung des Stoffwechsels. Der Schadstoffabbau entspricht dann der Summe aller endogenen Decay-Prozesse. Eine darüber hinaus erfolgende, weitere Zunahme der aktiven Biomasse ist für die vorgegebene Rohgaskonzentration nicht möglich. Das Zellzahl-Verhältnis von Schadstoffabbauer zu Sekundärpopulation erreicht im asymptotischen Endzustand einen Minimalwert von rd. 1 zu 33.

5.2 Reaktion-Diffusions-Modell

5.2.1 Mischpopulationsdynamik und Abbauraten für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen

Die Parameteranpassung für das 2S2S-Modell mit dem Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell an die experimentellen Daten ergab eine minimale Fehlerquadratsumme nach Gl. (3-67) (S.76) von $F_{\min} = 32,0$. Die Ergebnisse der Optimierungsrechnung sind in der Tab. 5-3 zusammengefaßt. Die Zahlenwerte sind mit der für deren Bestimmung verwendeten Berechnungsvorschrift gültigen Anzahl an signifikanten Dezimalstellen angegeben. Mit den optimierten Modellparametern berechnete zeitliche Verläufe von Populationszellzahlen und Reingaskonzentration sind gemeinsam mit den, für die Anpassung verwendeten, experimentell bestimmten Zellzahlen für die Versuchsreihe mit extern aufgeprägten Schadstoff-Störungen in der Abb. 5-10 dargestellt. Eine Übereinstimmung von Meßwert und berechnetem Verlauf innerhalb des Bereiches der einfachen Standardabweichung ist für rd. 49 % der Meßwerte gegeben. Tendenziell erfolgt eine richtige Wiedergabe der unterschiedlich stark ausgeprägten Dynamiken für alle drei modellierten Populationstypen. In Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen verbleibt eine nennenswerte Anzahl aktiver Sekundärabbauer und inaktiver Zellen im Biofilm bis zum Ende der *starvation*-Phase bei $t = 6\ 200$ h. Die Zellzahl der Schadstoffabbauer fällt hingegen während der *starvation*-Phase deutlich ab und ist gegen Ende der Hungerphase in nur noch marginalem Umfang im Biofilm vertreten (Zellzahl Schadstoffabbauer zu Gesamtzellzahl im Biofilm bei $t = 6\ 200$ h etwa 1 zu $4 \cdot 10^8$). Trotz des erheblichen Rückgangs der Schadstoffabbauer erreicht das System bereits 48 h nach Wiedereinsetzen der Schadstoffversorgung rd. 95 % der vollen Abbauleistung, was in etwa den Verhältnissen beim Anfahren des biofilmfreien Reaktors nach Zugabe einer nicht adaptierten Startkultur (Abschnitt 2.2.3, S.19) entspricht.

Tab. 5-3. Ergebnis der Parameteranpassung an experimentell bestimmte Zellzahlen der Versuchsreihe mit extern aufgeprägten Störungen für das 2S2S-Modell mit Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell.

m_{MO}	$8,3258 \cdot 10^{-13}$	g_{TM}	$k_{e,B}$	$1,3415 \cdot 10^{-3}$	h^{-1}
f_l	0,41706	-	I_B	$4,7539 \cdot 10^{-4}$	h^{-1}
$\mu_{m,A1}$	0,49199	h^{-1}	I_P	$1,0004 \cdot 10^{-3}$	h^{-1}
$K_{M,A1}$	0,12709	g/m^3	k_p	1,8808	g_C/g_{TM}
$\mu_{m,A2}$	0,10749	h^{-1}	Y_{A1}	0,26810	g_{TM}/g
$K_{M,A2}$	18,745	g_C/m^3	Y_{A2}	0,46389	g_{TM}/g_C
$k_{e,A}$	0,010570	h^{-1}	Y_{B2}	0,79475	g_{TM}/g_C
I_A	$2,7212 \cdot 10^{-3}$	h^{-1}	Y_P	2,0011	g_{TM}/g_C
$\mu_{m,B2}$	1,5000	h^{-1}	Y_{PS}	0,48687	g_C/g
$K_{M,B2}$	0,10091	g_C/m^3			

Der aus den drei Einzelpopulationen resultierende zeitliche Verlauf der Gesamtzellzahl ist in der Abb. 5-11 gemeinsam mit den Meßwerten dargestellt. Der berechnete Verlauf stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Die dargestellte Kurve für die Gesamtzellzahl entspricht zugleich dem zeitlichen Verlauf der simulierten Biofilmdicke, aufgetragen an der rechten Ordinatenachsen (vergl. Abschnitt 5.1.1, S.99). Die berechnete Biofilmdicke beträgt im Maximum ca. 0,7 mm bei $t = 2\,690$ h sowie im Minimum, gegen Ende der *starvation*-Phase bei $t = 6\,200$ h rd. 0,03 mm und liegt damit der Größenordnung nach jeweils am unteren Ende des im Experiment beobachtbaren Bereichs. Die geringe Biofilmdicke resultiert in erster Linie aus dem relativ niedrigen Porenwasser-Anteil im Biofilm, für den ein Zahlenwert von etwa 0,42 berechnet wurde (Tab. 5-3).

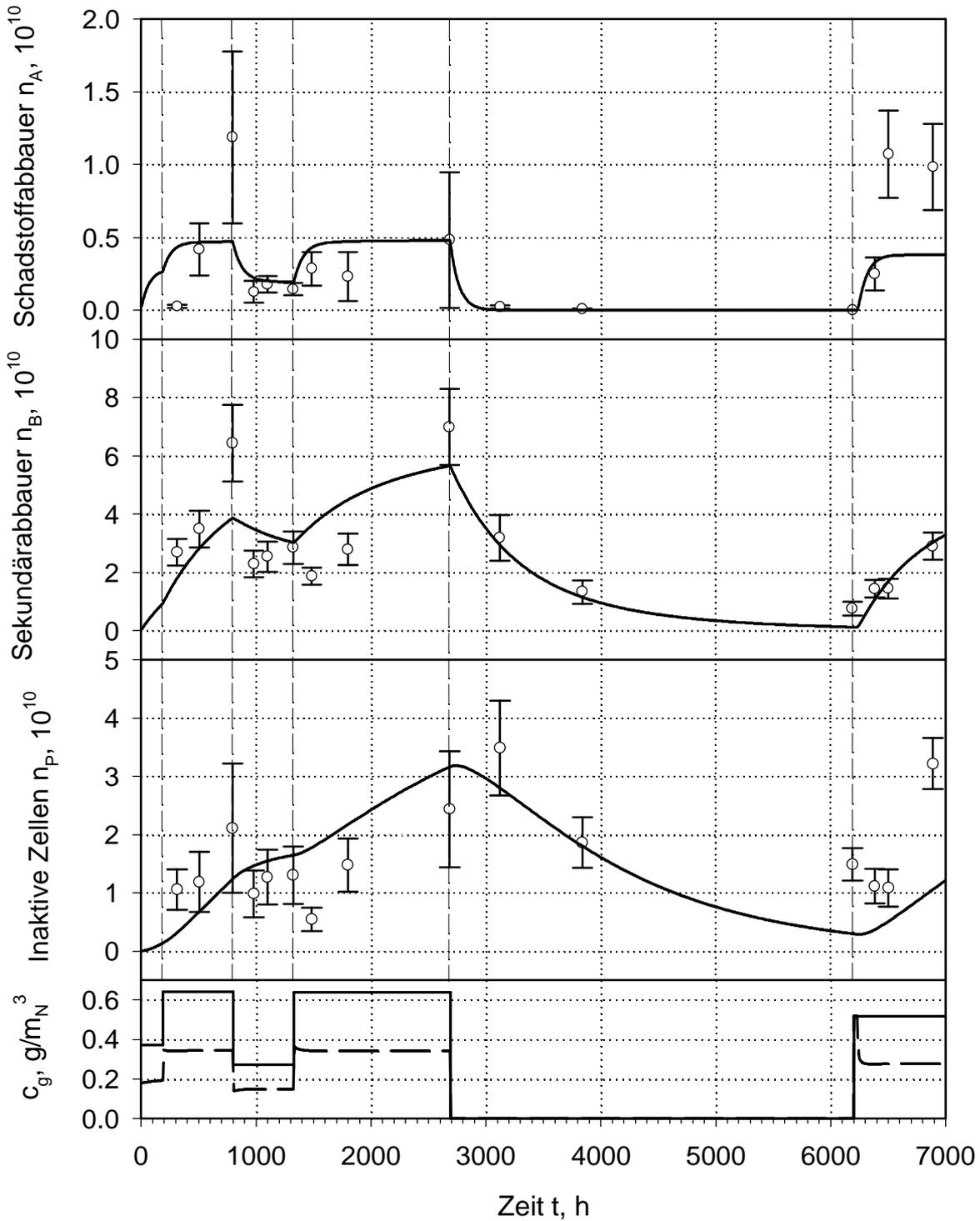


Abb. 5-10. Berechneter zeitliche Verlauf von Schadstoffkonzentration und Zellzahlen je Füllkörper für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen (— Simulationsrechnungen bzw. Rohgaskonzentration; — — Reingaskonzentration; \circ Meßwert mit zweifacher, abgeleiteter Standardabweichung als Streumaß) (2S2S-Modell mit Reaktion-Diffusions-Biofilmmmodell).

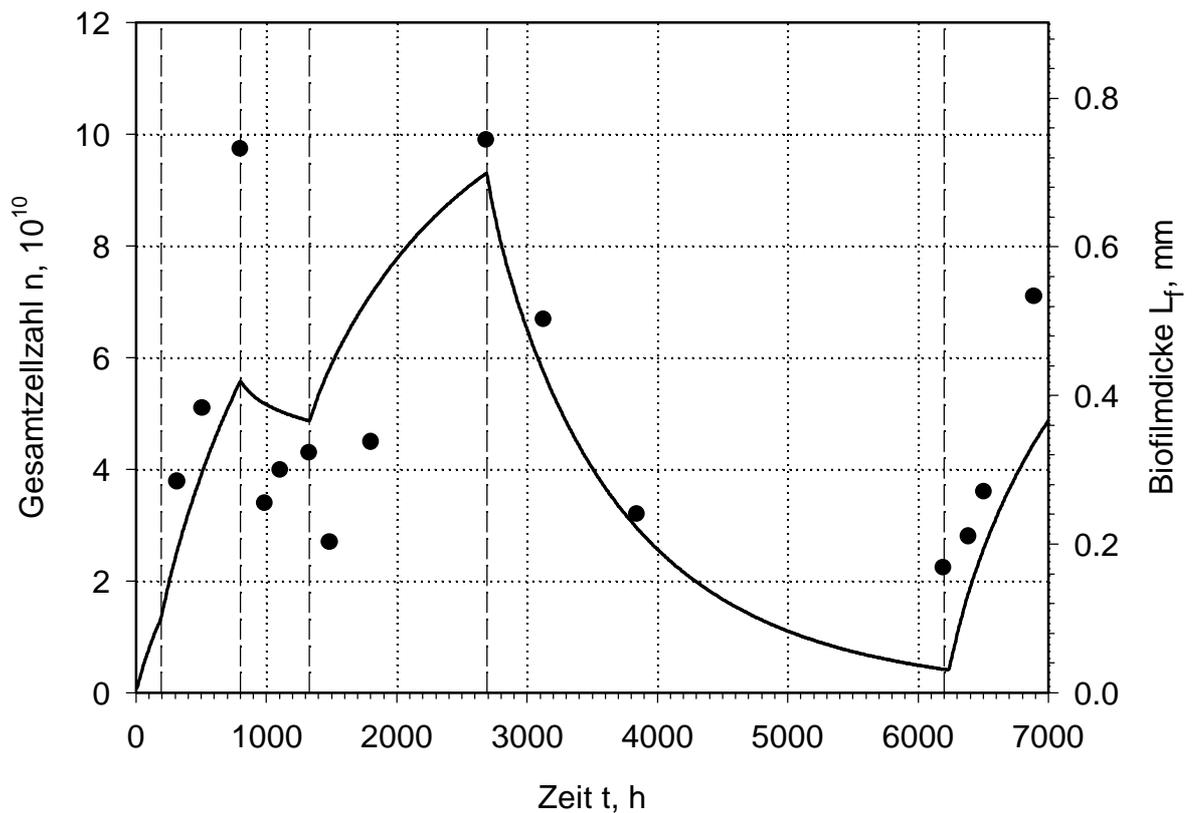


Abb. 5-11. Berechneter zeitliche Verlauf der Gesamtzellzahl für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen (— Simulationsrechnung; ● Meßwert). Die dargestellte Kurve entspricht zugleich der berechneten Biofilmdicke (rechte Ordinate) (2S2S-Modell mit Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell) (Bereiche konstanter Rohgaskonzentration sind durch senkrecht gestrichelt dargestellte Begrenzungen charakterisiert).

Aus den berechneten Reingaskonzentrationsverläufen resultierende Abbauraten und Umsätze sind in der Abb. 5-12 dargestellt. Die mittlere Abweichung von den experimentellen Daten beträgt für Eliminationskapazität und Umsatz jeweils 31,4 %. Die berechneten Verläufe liegen in allen Fällen unterhalb der experimentellen Werte. Mit Ausnahme des Wiederanfahrvorgangs nach der *starvation*-Phase reagiert das System stets innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums auf Veränderungen in der Rohgaskonzentration. Der berechnete Umsatz variiert zwischen 0,45 und 0,50 und liegt damit deutlich unter dem maximal möglichen Umsatz für den Grenzfall einer unendlich schnell erfolgenden Schadstoff-Umsetzung im Biofilm ($U_{\max} = 0,643$, Gl. (3-66), S.73). Weiterhin kann eine leichte Abhängigkeit vom physiologischen Zustand des Biofilms beobachtet werden. Der Umsatz reagiert auf eine sprunghafte Änderung in der Rohgaskonzentration mit einer entsprechend schnellen, der jeweiligen Konzentrationsänderung entgegengerichteten Bewegung um bis zu fünf Pro-

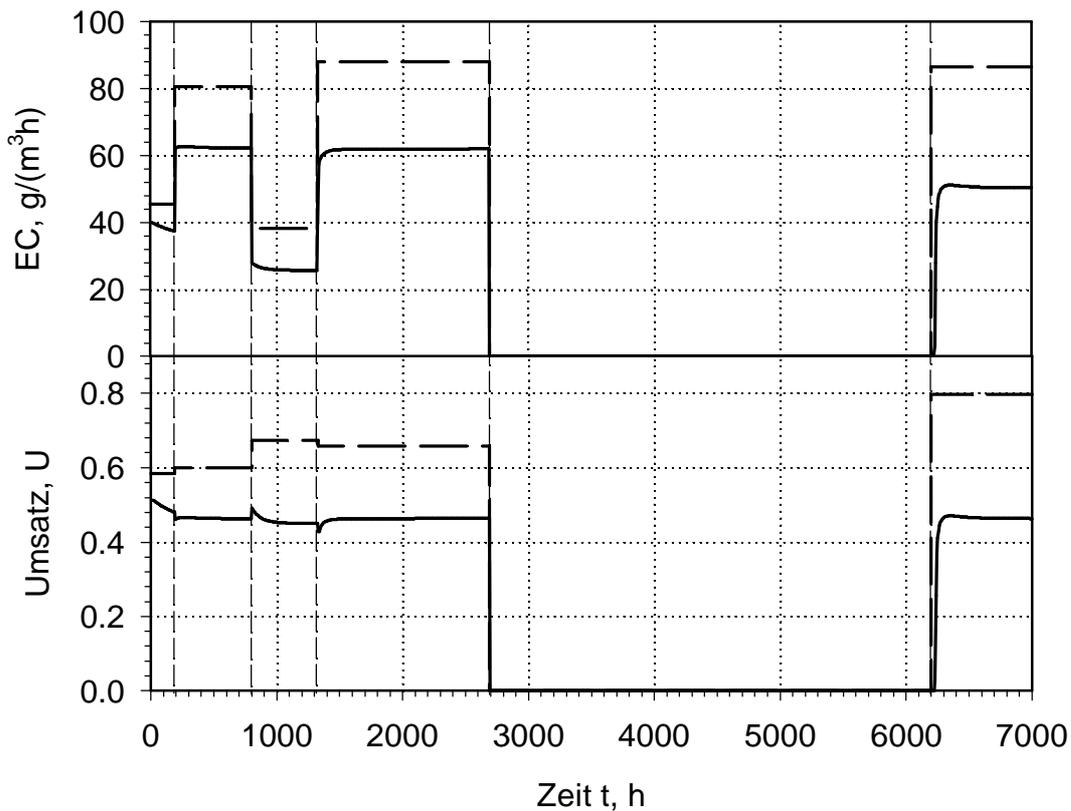


Abb. 5-12. Berechneter und experimentell bestimmter zeitliche Verlauf von Eliminationskapazität EC und Umsatz U für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen (— Modell; - - Experiment) (2S2S-Modell mit Reaktion-Diffusions-Biofilmmmodell) (Bereiche konstanter Rohgaskonzentration sind durch senkrecht gestrichelt dargestellte Begrenzungen charakterisiert).

zentpunkte, die in einer anschließenden, langsam verlaufenden Relaxationsphase mit einer gleichzeitig stattfindenden, kontinuierlichen Veränderung der Biofilmmzusammensetzung wieder abgebaut wird (Abb. 5-10 und Abb. 5-12).

Aufgrund der beim Reaktion-Diffusions-Modell angenommenen, endlichen Stofftransportwiderstände im Biofilm bilden sich entlang der Biofilmtiefe bereits kurze Zeit nach Anwachsen ausgeprägte Gradienten hinsichtlich der Substratkonzentrationen und der mikrobiellen Zusammensetzung aus. In der Abb. 5-13 ist die berechnete Biofilmmzusammensetzung entlang der dimensionslosen Biofilmtiefe ξ (Gl. (3-68), S.81) von der Aufwuchsfläche ($\xi = 0$) bis zur Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit ($\xi = 1$) für den jungen, substratversorgten Biofilm dargestellt ($t = 105$ h, $L_f = 0,063$ mm). Die Charakterisierung der lokalen, mikrobiellen Zusammensetzung des Biofilms erfolgt über die Volumenanteile f_i

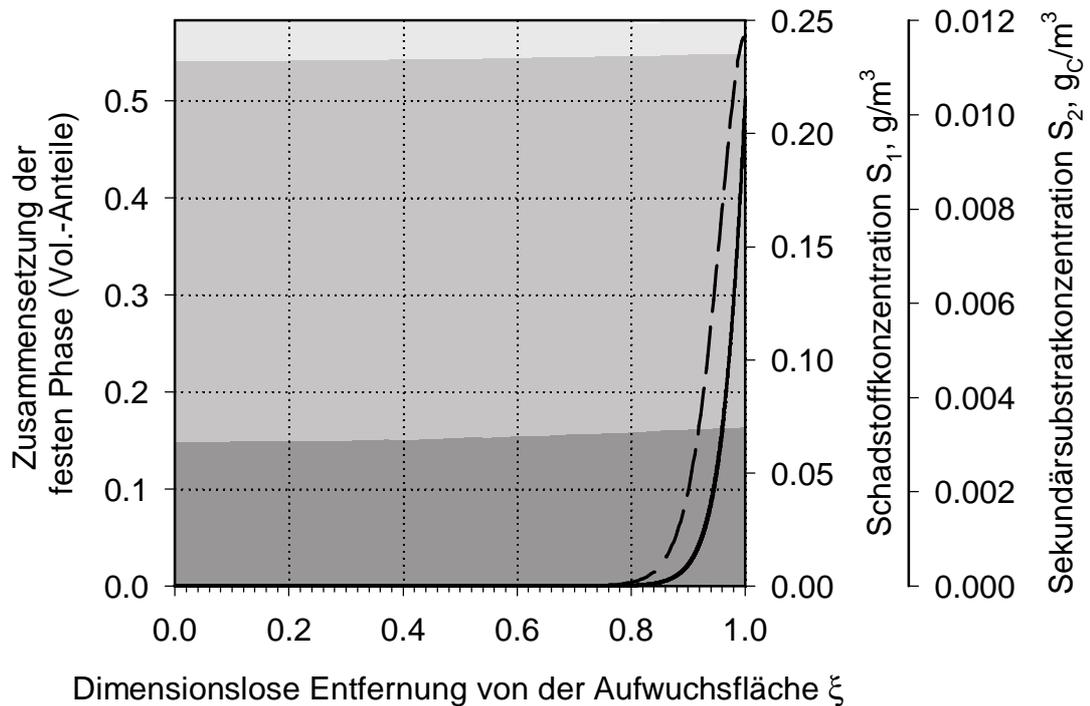


Abb. 5-13. Berechnete Biofilmzusammensetzung und Substratgradienten entlang der dimensionslosen Biofilmtiefe (Versuch mit extern aufgeprägten Störungen, $t = 105$ h, $L_f = 0,063$ mm) (■ Schadstoffabbauer; ■ Sekundärpopulation; ■ inaktive Zellen; — Schadstoffkonzentration; - - Sekundärsubstratkonzentration).

(Gl. (3-26), S.54) der jeweiligen Modellpopulation in der festen Phase. Die Summe der drei Feststoff-Volumenanteile ist dabei gemäß Gl. (3-27) (S.54) konstant ($(1 - f_t) \approx 58,3$ Vol.%). Die an der Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit anliegenden Grenzkonzentrationen betragen für den betrachteten Biofilm bei $t = 105$ h $S_1(\xi = 1) \approx 0,215$ g/m³ und $S_2(\xi = 1) \approx 0,012$ gC/m³.

Der in Abb. 5-13 von der rechten Seite bei $\xi = 1$ in den Biofilm eindringende Schadstoffstrom wird innerhalb einer Reaktionszone von rd. $13 \mu\text{m}$ ($0,8 \leq \xi \leq 1$) nahezu vollständig abgebaut. Der Konzentrationsverlauf des Sekundärsubstrates verläuft entsprechend. Zwischen der Aufwuchsfläche (bei $\xi = 0$) und der schadstoffabbauenden Schicht liegende Biofilmbereiche befinden sich aufgrund fehlender Schadstoffversorgung in einer Mangelsituation, so daß die Abnahme von Biomasse durch endogenen Metabolismus und Lyse die durch Wachstum auf Sekundärsubstrat neu gebildete Zellmasse deutlich überwiegt. Die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen im Biofilm führen zu einer variablen lokalen Ausdehnungsgeschwindigkeit. Der resultierende Verlauf der lokalen Advektions-

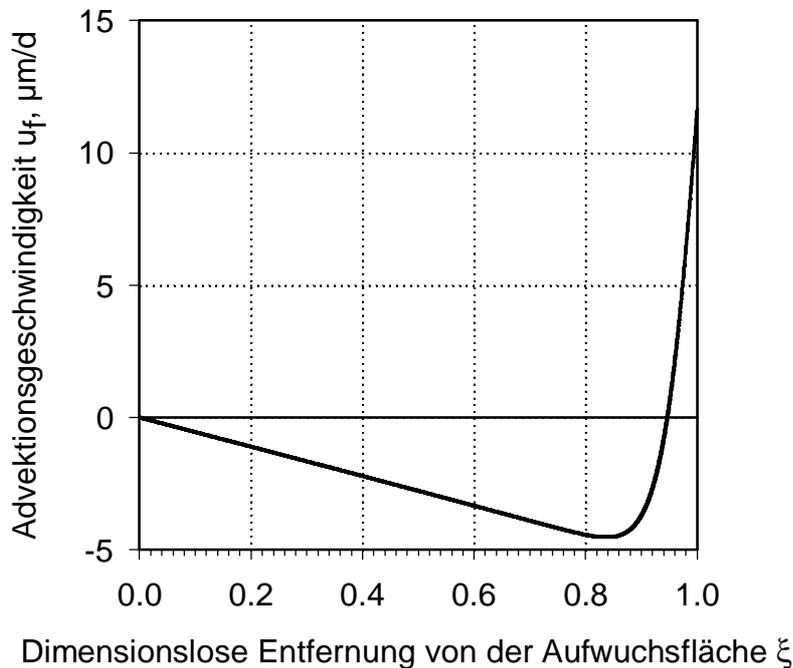


Abb. 5-14. Berechnete Advektionsgeschwindigkeit im Biofilm entlang der dimensionslosen Biofilmtiefe für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen ($t = 105$ h, $L_f = 0,063$ mm).

geschwindigkeit nach Gl. (3-37) (S.59) entlang der dimensionslosen Biofilmtiefe ξ ist in der Abb. 5-14 dargestellt. Man erkennt für die nicht schadstoffversorgten Biofilmbereiche eine, zur Aufwuchsfläche hin gerichtete Schrumpfungsgeschwindigkeit bis zu $-4,5 \mu\text{m/d}$. Erst ab einer Biofilmtiefe von $\xi \geq 0,85$ (Lage des Minimums in Abb. 5-14) überwiegt die Biomassezunahme durch mikrobielles Wachstum. Die Biomassezunahme in den oberen Biofilmschichten überkompensiert dabei im dargestellten Fall den darunterliegenden Schrumpfungsprozeß, so daß es zu einer effektiven Zunahme der Biofilmdicke um rd. $12 \mu\text{m/d}$ an der Phasengrenze von Biofilm und Umlaufflüssigkeit kommt.

Während des weiteren Biofilmwachstums bleibt die Dicke der schadstoffabbauenden Schicht von etwa $10 - 20 \mu\text{m}$ bestehen. In Abb. 5-15 ist die tiefenvariable Zusammensetzung eines älteren Biofilmzustandes dargestellt ($t = 2\,660$ h, $L_f = 0,7$ mm). Nur rd. 2 % des ausgebildeten Biofilms tragen nunmehr zum Schadstoffabbau bei, im übrigen Biofilm herrschen *starvation*-Bedingungen. Die für diesen Fall anliegenden Phasengrenz-Konzentrationen betragen $S_1 = 0,445 \text{ g/m}^3$ und $S_2 = 0,015 \text{ g}_C/\text{m}^3$. Der Verlauf der lokalen Advektionsgeschwindigkeit entlang der Biofilmtiefe ist in der Abb. 5-16 dargestellt. Mit Aus-

nahme der relativ dünnen, deutlich abgegrenzten, schadstoffversorgten Oberfläche erfolgt weiterhin überall sonst im Biofilm eine Biomassenabnahme, die in eine relativ zur Aufwuchsfläche stattfindende Schrumpfbewegung resultiert. Dabei kann auch hier der Biomassezuwachs in der dünnen, schadstoffabbauenden Schicht die gesamte, darunterliegende Biomasseabnahme noch überkompensieren ($u_f \approx 3 \mu\text{m/d}$ bei $\xi = 1$).

Für beide betrachteten Biofilmzustände ($t = 105 \text{ h}$ bzw. $2\,660 \text{ h}$) kommt es an der gut schadstoffversorgten Oberfläche aufgrund eines Selektionsvorteils zu einer Akkumulation von Schadstoffabbauern (Abb. 5-13 und Abb. 5-15). Der Selektionsvorteil beruht auf einer höheren, spezifischen Wachstumsrate μ_{A1} für das Wachstum der Schadstoffabbauer auf Schadstoff gegenüber dem spezifischen Wachstum μ_{B2} der Sekundärpopulation auf Sekundärsubstrat. Obgleich die maximale Wachstumsrate der Sekundärpopulation $\mu_{m,B2}$ um den Faktor drei größer ist als die maximale Wachstumsgeschwindigkeit der Schadstoffabbauer ($\mu_{m,A1}$), resultiert aufgrund der deutlich unterschiedlichen, oberflächennahen Substratkonzentrationen ($S_1 \approx 0,2 \dots 0,5 \text{ g/m}^3$, $S_2 \approx 0,01 \dots 0,02 \text{ gC/m}^3$) eine um den Faktor zwei höhere spezifische Wachstumsrate für die schadstoffabbauende Population. Das Wachstum der Schadstoffabbauer auf Sekundärsubstrat ist hierbei vernachlässigbar. Aufgrund der relativ hohen Schadstoffkonzentration in den oberflächennahen Biofilmbereich ist die Ratengleichungen für das Wachstum der Schadstoffabbauer bereits deutlich nicht-linear.

In Abb. 5-17 sind die betrachteten Einzelprozeßraten im Biofilm für das verwendete 2S2S-Modell bei $t = 2\,660 \text{ h}$ an der gut schadstoffversorgten Oberfläche bei $\xi = 1$ dargestellt. Die eingezeichneten Intensitäten repräsentieren hierbei die entsprechenden Reaktionsraten in $\text{gC}/(\text{m}^3\text{h})$ ¹⁾. An der Biofilmoberfläche ist für beide aktive Modellpopulationen der wachstumsbedingte Zuwachs jeweils größer als die Abnahme durch Inaktivierung oder endogenen Metabolismus. Der Vorgang der Inaktivierung ist gegenüber den hohen Wachstumsraten vernachlässigbar. Die an der Biofilmoberfläche eliminierte Schadstoffrate („ S_1 “) wird etwa zu gleichen Teilen zur Bildung von Biomasse sowie als Stoffwechsel-Intermediat zu Sekundärsubstrat umgesetzt (Rate „1“ \approx Rate „5“). Die direkte Umsetzung von Schadstoff zu Sekundärsubstrat erfolgt mit einem verhältnismäßig kleinen Ertragskoeffizienten ($Y_{PS} \approx 0,5 \text{ gC/g}$). Aufgrund des an der Oberfläche vorhandenen, relativ niedrigen Anteils

¹⁾ Aufgrund der tiefenvariablen Intensität der modellierten Prozesse beim Reaktion-Diffusions-Modell erfolgt die Darstellung lokaler Effekte in Form von Reaktionsraten statt in Massenströmen wie für den Fall des Biofilmmodells mit perfekter Rückvermischung. Die darüberhinaus getroffenen Annahmen sind auf S.105 dargestellt.

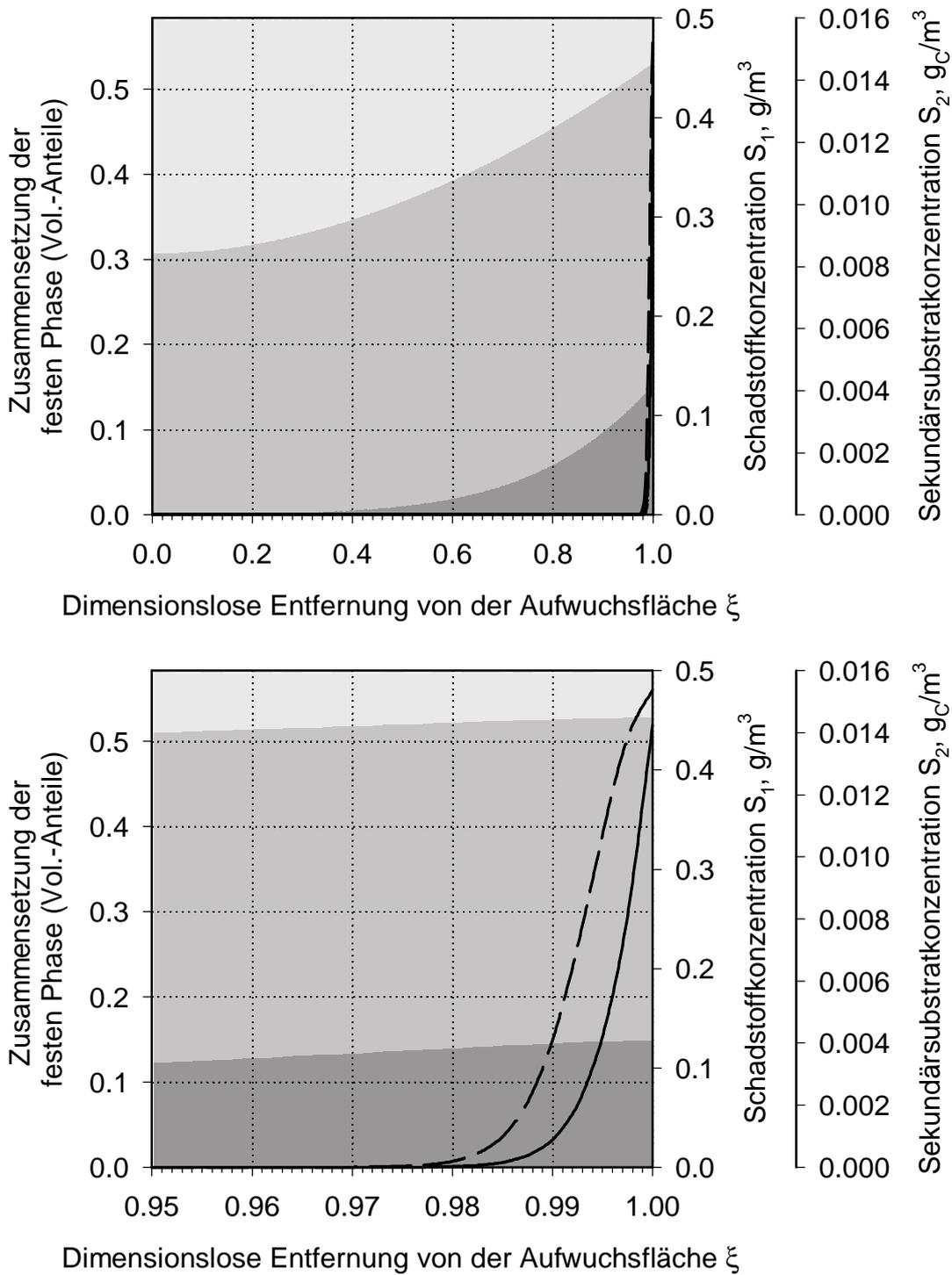


Abb. 5-15. Berechnete Biofilmzusammensetzung und Substratgradienten entlang der dimensionslosen Biofilmtiefe (oben) sowie ein vergrößert dargestellter Ausschnitt (unten) für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen ($t = 2\,660\text{ h}$, $L_f = 0,7\text{ mm}$) (■ Schadstoffabbauer; ■ Sekundärpopulation; ■ inaktive Zellen; — Schadstoffkonzentration; - - Sekundärsubstratkonzentration).

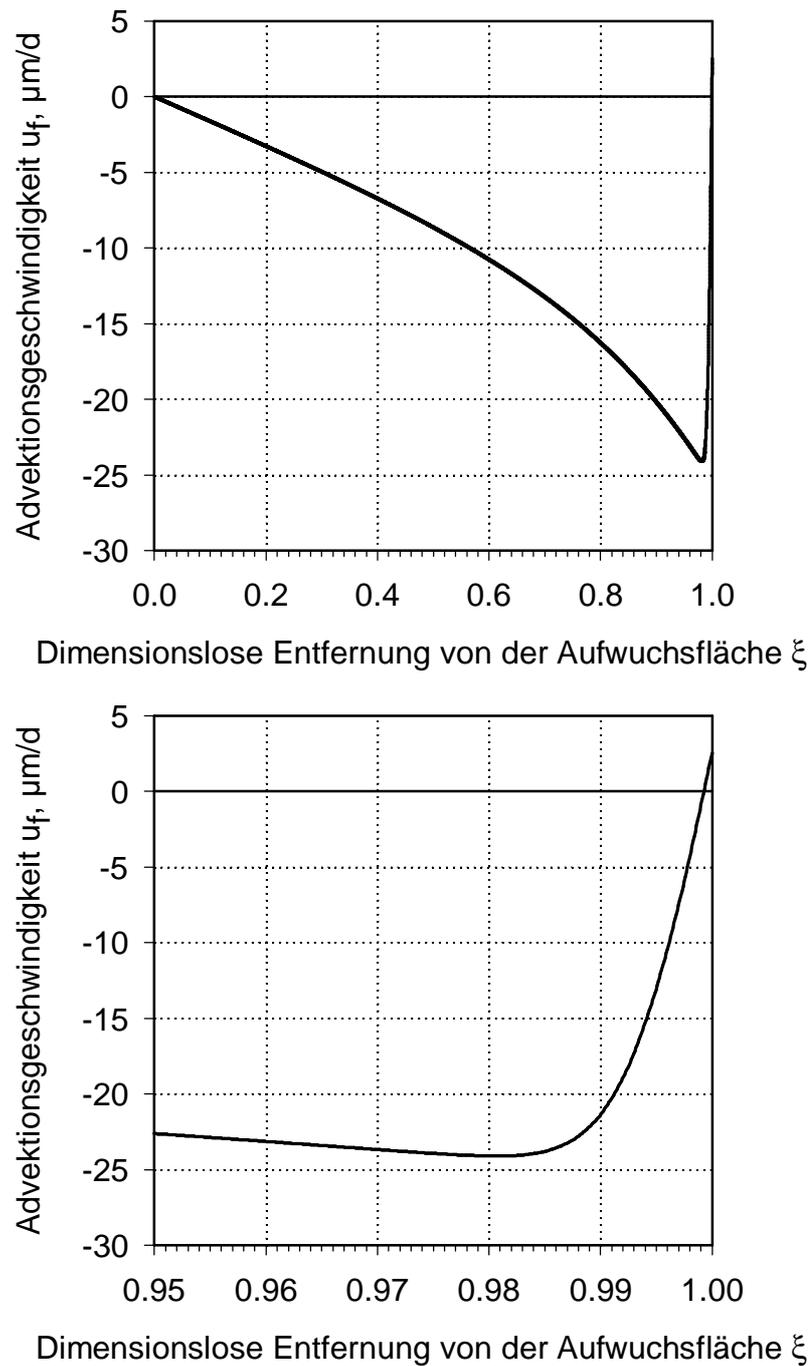


Abb. 5-16. Berechnete Advektionsgeschwindigkeit im Biofilm entlang der dimensionslosen Biofilmtiefe (oben) sowie ein vergrößert dargestellter Ausschnitt (unten) für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen ($t = 2\,660$ h, $L_f = 0,7$ mm).

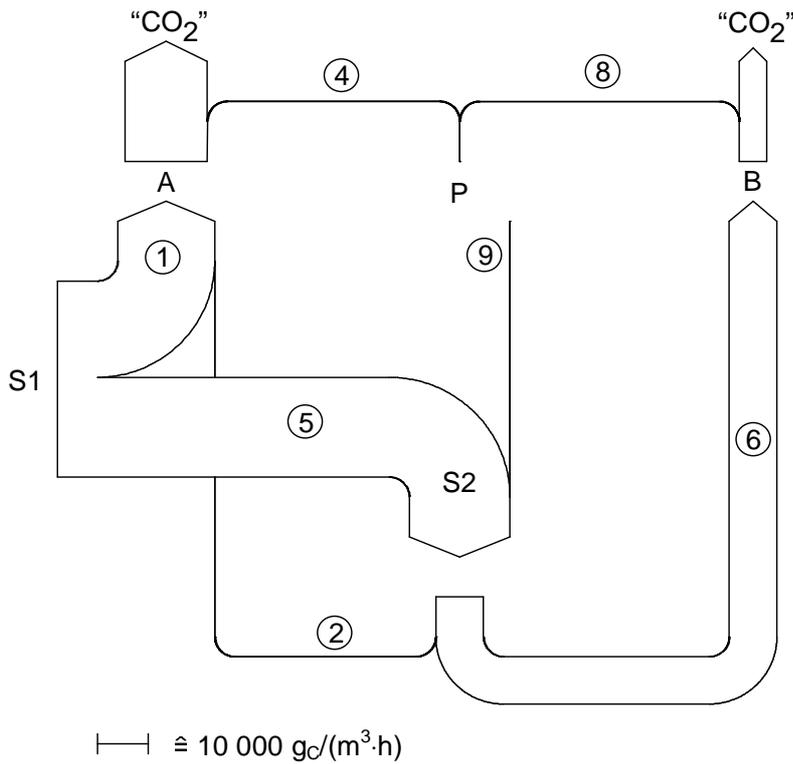


Abb. 5-17. Spezifische Reaktionsraten der betrachteten Einzelprozesse im Biofilm an der Phasengrenze Biofilm – Umlaufflüssigkeit ($\xi = 1$) für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen ($t = 2\,660$ h ; $L_f = 0,7$ mm) (2S2S-Modell mit Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell, die Numerierung der Stoffströme entspricht Tab. 3-1 (S.47), zur Bezeichnung der Bilanzgrößen siehe Abb. 3-2 (S.44)).

inaktiver Zellen ist die Sekundärsubstratbildung durch Lyse nur von untergeordneter Bedeutung. Das gebildete Sekundärsubstrat wird nahezu vollständig durch die Sekundärpopulation verbraucht ($\mu_{A2} \ll \mu_{A1}$).

Durch den Advektionsvorgang erfolgt ein kontinuierlicher Transport von an der Oberfläche gebildeten Schadstoffabbauern in die Tiefe des Biofilms hinein. In den nicht schadstoffversorgten Biofilmbereichen (ab etwa 20 μm Entfernung von der Phasengrenze) bildet die lyse-induzierte Sekundärsubstratbildung die einzige verfügbare Substratquelle. Unter Schadstoff-Abwesenheit kehrt sich der Selektionsvorteil zugunsten der Sekundärpopulation um, es erfolgt eine stete Abnahme der Schadstoffabbauer entlang der Advektionsbewegung aufgrund der etwa siebenfach höheren Decay- und Inaktivierungsraten im Vergleich zur Sekundärpopulation (bei vernachlässigbarem Sekundärsubstrat-Wachstum). Für

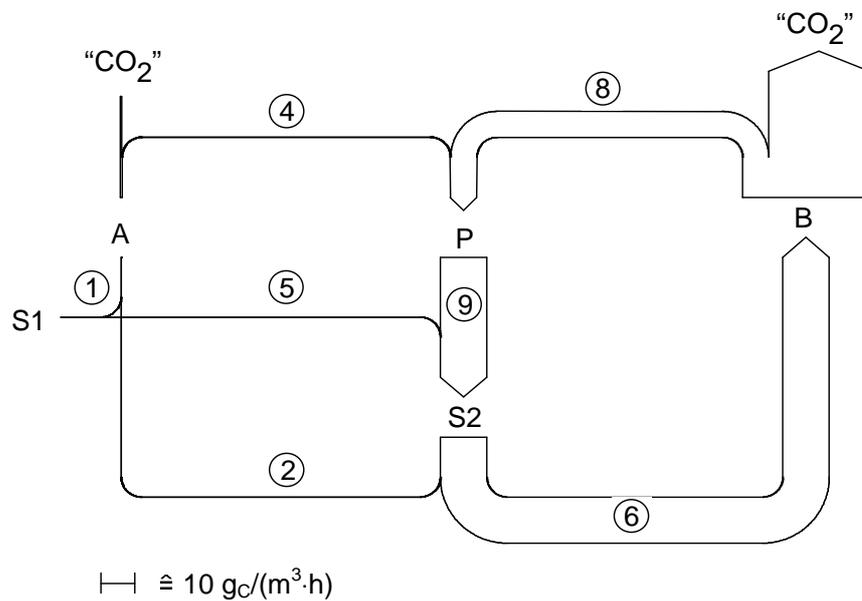


Abb. 5-18. Spezifische Reaktionsraten der betrachteten Einzelprozesse im Biofilm an der Aufwuchsfläche ($\xi = 0$) für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen ($t = 2\,660 \text{ h}$; $L_f = 0,7 \text{ mm}$) (2S2S-Modell mit Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell, die Numerierung der Stoffströme entspricht Tab. 3-1 (S.47), zur Bezeichnung der Bilanzgrößen siehe Abb. 3-2 (S.44)).

den betrachteten Biofilmzustand bei $t = 2\,660 \text{ h}$ (Abb. 5-15) hat die Sekundärpopulation die Schadstoffabbauer in den unteren Schichten des Biofilms ($0 \leq \xi \leq 0,4$) weitestgehend verdrängt.

In Abb. 5-18 sind die betrachteten Prozeßraten für den schadstoffarmen Biofilm, unmittelbar an der Aufwuchsfläche ($\xi = 0$) dargestellt. In der Nähe der Aufwuchsfläche erfolgen die Stoffumwandlungsprozesse nahezu ausschließlich durch die auf eigenem Zell-Lysat wachsende Sekundärabbauer-Population. Die Abnahme von aktiver Biomasse durch Inaktivierung und endogenem Stoffwechsel ist deutlich größer als die Neubildung durch Wachstum. Insgesamt stellt die volumenspezifische Substratumsetzung in der Tiefe des Biofilms nur einen Bruchteil der Reaktionsraten an der Biofilmoberfläche dar.

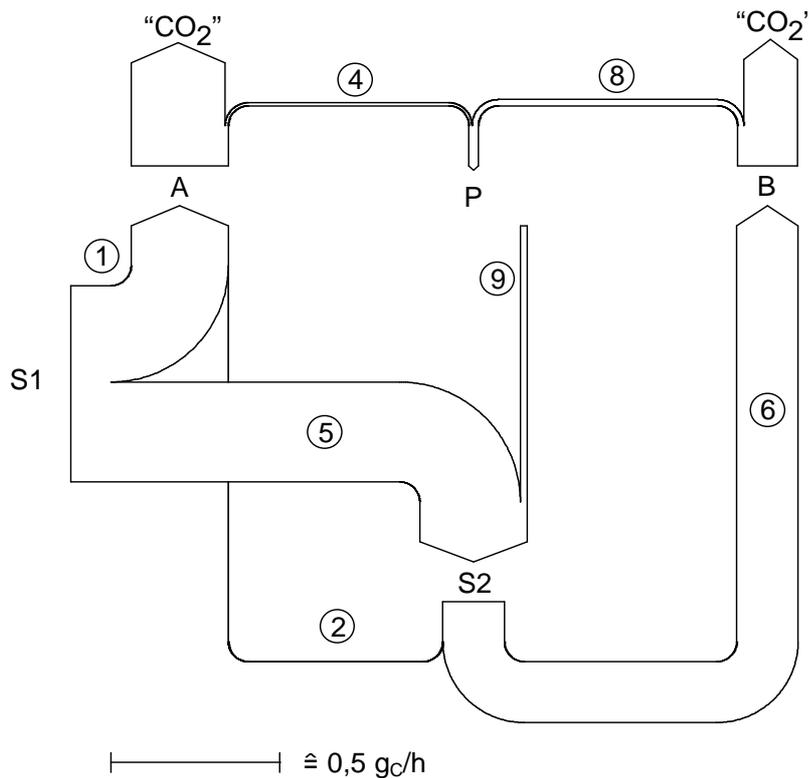


Abb. 5-19. Integral gemittelte Kohlenstoff-Massenströme im Biofilm aufgrund der modellierten Einzelprozesse für den Versuch mit extern aufgeprägten Störungen ($t = 2\,660\text{ h}$; $L_f = 0,7\text{ mm}$) (2S2S-Modell mit Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell, die Numerierung der Stoffströme entspricht Tab. 3-1 (S.47), zur Bezeichnung der Bilanzgrößen siehe Abb. 3-2 (S.44)).

Wie gezeigt, variieren die Intensitäten der betrachteten Einzelprozesse aufgrund der ausgeprägten Substrat- und Populationsgradienten entlang der Biofilmtiefe erheblich. Die aus den integralen Mittelwerten der entsprechenden Prozeßraten entlang der Biofilmtiefe berechneten Kohlenstoffströme (in gC/h) sind in Abb. 5-19 dargestellt¹⁾. Die resultierenden Stoffströme sind im wesentlichen vom gut schadstoffversorgten, oberflächennahen Reaktionsregime dominiert. Die unterhalb der schadstoffabbauenden Schicht herrschenden Reaktionsraten spielen für den Abbauprozess nur eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der berechneten, höheren spezifische Wachstumsrate der Schadstoffabbauer in Verbindung mit dem deutlich niedrigeren Ertragskoeffizienten im Vergleich zum Wachstum der Sekundärpopulation ($Y_{A1} \approx \frac{1}{3}Y_{B2}$) wird trotz einer deutlichen zahlenmäßigen Unterlegenheit gegen-

¹⁾ Details zur Art der Darstellung sowie der dabei getroffenen Annahmen sind auf S.105 dargestellt.

über der Sekundärpopulation insgesamt mehr Substrat-C im Biofilm durch die Schadstoffabbauer umgesetzt (Strom „1“ > Strom „6“).

Ein großer Anteil der im Biofilm vorhandenen Schadstoffabbauer ist aufgrund der geringen Eindringtiefe des Schadstoffes nicht direkt am Schadstoffabbau beteiligt. Dieser Anteil kann über den Katalysatorwirkungsgrad η charakterisiert werden, der das Verhältnis von tatsächlicher Reaktionsrate zu einer maximal möglicher Reaktionsrate für den Fall angibt, daß an jeder Stelle im Biofilm die anliegenden Randkonzentration $c_{f,Ph} = S_1(\xi = 1)$ herrscht (Abb. 3-7, S.71). Für das hier verwendete Modell erhält man¹⁾:

$$\eta = \frac{EC \cdot V_R (K_{M,A1} + c_{f,Ph})}{n_A m_{MO,A} \mu_{m,A1} c_{f,Ph} n_{Fk} \left(\frac{1}{Y_{A1}} + \frac{k_p}{Y_{PS}} \right)} \quad (5-1)$$

Für den in Abb. 5-13 (S.117) dargestellten Biofilmzustand wird mit der biofilmseitig anliegenden Schadstoffkonzentration von $S_1(\xi = 1) = 0,215 \text{ g/m}^3$ ein relativ kleiner Katalysatorwirkungsgrad von $\eta = 0,06$ berechnet, für den Biofilm in Abb. 5-15 (S.120) erhält man sogar nur $\eta = 0,034$ ($S_1(\xi = 1) = 0,445 \text{ g/m}^3$). Die im Verhältnis zur Biofilmdicke geringe Eindringtiefe des Schadstoffes (Abb. 5-13 und Abb. 5-15) kennzeichnet für den Fall $U < U_{\max}$ eine Diffusionslimitierung für den Schadstoffabbau im Biofilm.

Die nach einer Rohgaskonzentrationsänderung einsetzende, allmählich verlaufende Driftbewegung im Abbauverhalten (Abb. 5-12, S.116) ist auf eine, mit der Konzentrationsänderung einhergehende, kontinuierliche Verschiebungen in der oberflächennahen mikrobiellen Biofilmzusammensetzung zurückzuführen. Nach einer sprunghaften Erhöhung der Rohgaskonzentration (z.B. für $t \geq 1330 \text{ h}$) verändert sich erst allmählich die oberflächennahe Mischpopulations-Zusammensetzung zu Gunsten eines höheren Schadstoffabbauer-Anteils. Diese Verschiebung ist in einer geringen, zusätzlichen Steigerung der Eliminationskapazität in Abb. 5-12 sichtbar. Umgekehrt macht sich nach einer Verringerung der Rohgaskonzentration eine allmählich verlaufende, zusätzliche Abnahme in der Eliminationskapazität bemerkbar, die mit einer langsamen Abreicherung von schadstoffabbauenden Zellen in den oberflächennahen Bereichen des Biofilms einhergeht (Abb. 5-12 für $t \geq 800 \text{ h}$).

¹⁾ Die Herleitung von Gl. (5-1) erfolgt im Anhang in Abschnitt 8.6 (S.176).

5.2.2 Mischpopulationsdynamik und Abbauraten im Anfahrversuch

Zur Verifizierung der berechneten Modellparameter wurde auch für das Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell eine Vergleichsrechnung durchgeführt. Dazu wurde der Anfahrversuch (Abb. 4-2, S.89) mit, aus der Anpassung an die Versuchsreihe mit extern aufgeprägten Störungen gewonnenen Zahlenwerten nach Tab. 5-3 (S.113) nachgerechnet. Die berechneten Verläufe sind in der Abb. 5-20 dargestellt. Für eine Betrachtung des nach hinreichend langer Zeit asymptotisch erreichten Biofilmzustands wurde die Berechnung über die Dauer des Experiments von $t = 7\,000$ h auf $t = 10\,000$ h ausgedehnt¹⁾. Die berechnete Fehlerquadratsumme nach Gl. (3-67) (S.76) beträgt für den Anfahrversuch mit dem Parametersatz nach Tab. 5-3 $F = 193,6$.

Für alle drei Modellpopulationen erfolgt eine größenordnungsmäßig richtige und dem Verlauf nach tendenziell übereinstimmende Wiedergabe der experimentellen Zellzahlen. Das berechnete Verhältnis von Schadstoffabbauer-Zellzahl zur Sekundärpopulation beträgt bei $t = 10\,000$ h etwa 1 zu 13. Der berechnete Schadstoffumsatz beträgt nach einer Einlaufzeit von etwa 400 h rd. 0,68 ($U_{\max} = 0,865$), die Eliminationskapazität liegt bei $EC = 40,3$ g/(m³h). Für den Bereich $t \leq 400$ h werden zunächst leicht höhere Eliminationskapazitäten berechnet, die dann für zunehmende Zeiten langsam auf den angegebenen Wert abklingen (Ergebnisse nicht dargestellt).

Der für den Anfahrversuch berechnete, zeitliche Verlauf der Gesamtzellzahl ist zusammen mit den entsprechenden experimentellen Werten in Abb. 5-21 dargestellt. Bei einer in etwa vergleichbaren Größenordnung von Meßwert und Modell sind die Abweichungen gegen Ende der Versuchsreihe am größten. Wie im Falle des Biofilmmodells mit perfekter Rückvermischung ist die berechnete Gesamtzellzahl zugleich proportional zur simulierten Biofilmdicke, dargestellt an der rechten Ordinatenachse. Aufgrund der vernachlässigten Bildung von EPS und biologisch nicht weiter abbaubaren Inertia wächst der Biofilm wie für den Fall des Biofilmmodells mit perfekter Rückvermischung nicht über alle Grenzen an, sondern erreicht nach etwa 10 000 h eine maximale Dicke von rd. 0,54 mm. Der gesamte verfügbare Schadstoff wird in diesem Fall mittelbar allein für den Erhaltungsstoffwechsel der im Biofilm vorhandenen Populationen benötigt.

¹⁾ Im Gegensatz zum Biofilmmodell mit idealer Rückvermischung wird für das Reaktion-Diffusions-Modell bereits nach rd. 10 000 h hinreichende Übereinstimmung mit den asymptotischen Grenzwerten erreicht.

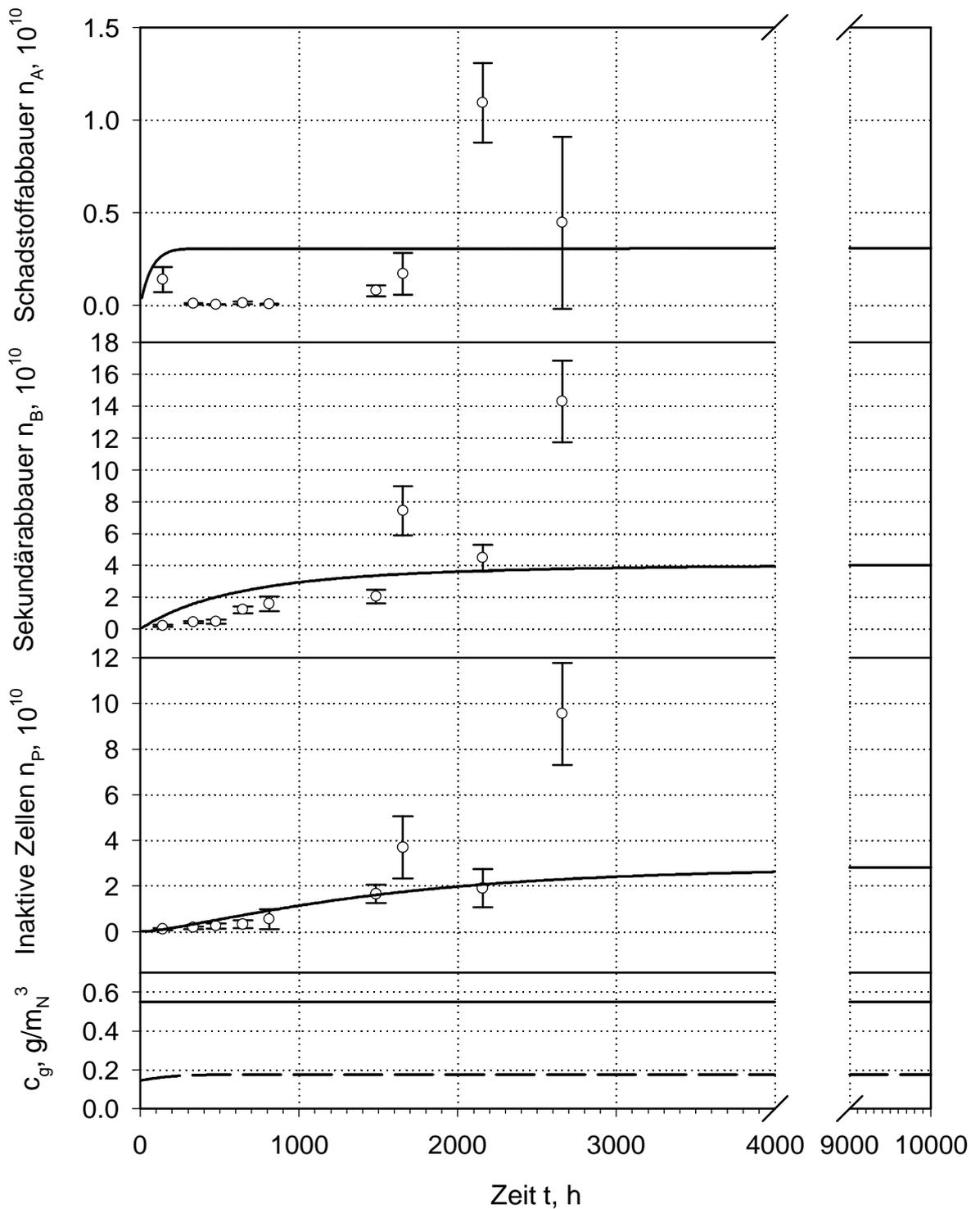


Abb. 5-20. Berechneter zeitliche Verlauf von Schadstoffkonzentration und Zellzahlen je Füllkörper für den Anfahrversuch mit Modellparametern nach Tab. 5-3 (S.113) (— Simulationsrechnungen bzw. Rohgaskonzentration; — — Reingaskonzentration; ○ Meßwert mit zweifacher, abgeleiteter Standardabweichung als Streumaß) (2S2S-Modell mit Reaktion-Diffusions-Biofilmmmodell).

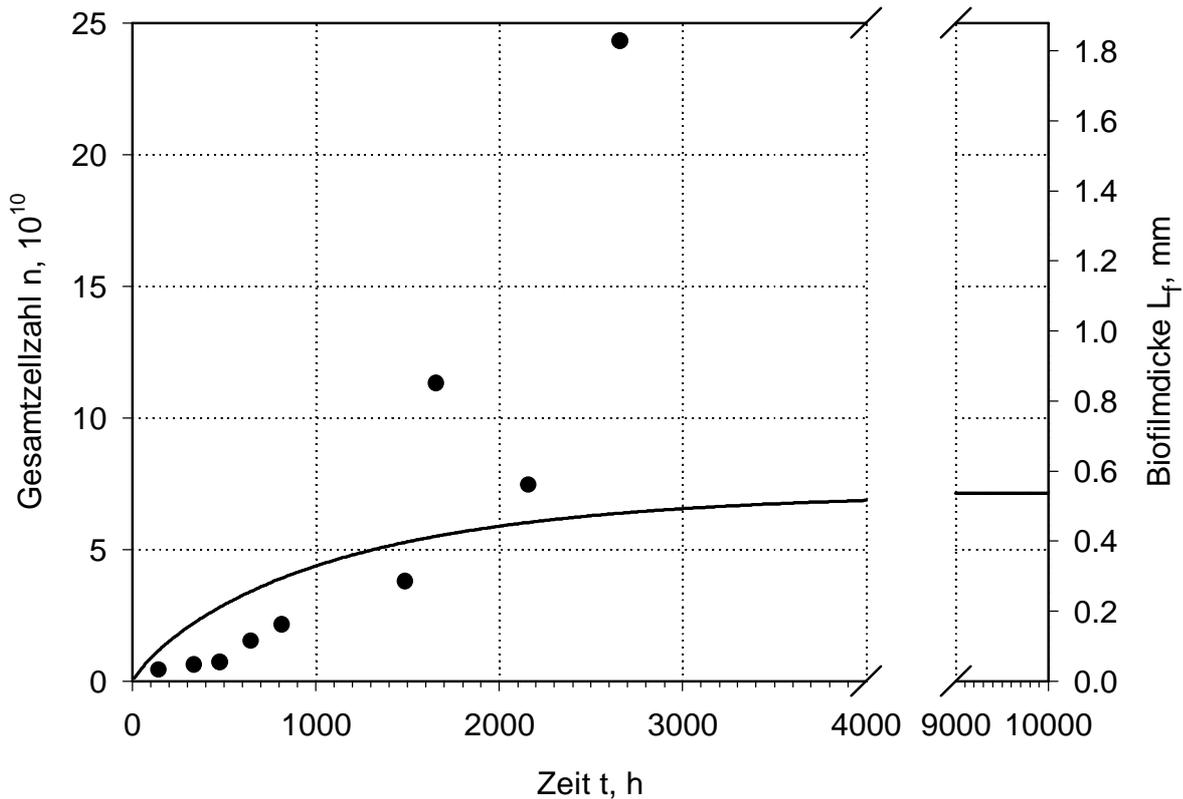


Abb. 5-21. Berechneter zeitliche Verlauf der Gesamtzellzahl für den Anfahrversuch (— Simulationsrechnung; ● Meßwert). Die dargestellte Kurve entspricht zugleich der berechneten Biofilmdicke (rechte Ordinate) (2S2S-Modell mit Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell).

5.3 Vergleichende Diskussion

Die experimentell bestimmten, zeitlichen Zellzahl-Verläufe der Versuchsreihe mit extern aufgeprägten Störungen werden hinsichtlich der Gesamtzellzahl sowie für alle drei modellierte Populationstypen gesondert von beiden Biofilmmodellen generell größenordnungsmäßig richtig und dem Verlauf nach übereinstimmend wiedergegeben (Abb. 5-1, S.101, Abb. 5-2, S.102, Abb. 5-10, S.114 und Abb. 5-11, S.115). Die größten Abweichungen ergeben sich dabei jeweils für den Bereich $t < 800$ h. Die Übertragung der angepaßten Parameter auf den Anfahrversuch führt in beiden Fällen zu einer der Größenordnung nach richtigen Wiedergabe aller drei Modellpopulationen mit ähnlichen charakteristischen Verläufen für beide Biofilmmodelle (Abb. 5-8, S.110, Abb. 5-9, S.111, Abb. 5-20, S.127, Abb. 5-21, S.128). Als Maß für die Übereinstimmung von Modellverlauf und experimentell bestimmten Zellzahlen kann die Fehlerquadratsumme Gl. (3-67) (S.76) herangezogen wer-

den. Auf Basis dieses Ähnlichkeitsmaßes ist die Wiedergabequalität der experimentell bestimmten Zellzahlen für beide untersuchte Biofilmmodelle vergleichbar gut.

Die berechneten Biofilmdicken bis 0,7 mm (Reaktion-Diffusions-Modell, Abb. 5-11, S.115) bzw. 5 mm (Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung, Abb. 5-2, S.102) bei der Versuchsreihe mit extern aufgeprägten Störungen stimmen mit dem Bereich der experimentellen Beobachtungen überein. Das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung liefert im vorliegenden Fall aufgrund der besseren Substratversorgung und dem größeren Flüssigkeits-Volumenanteil gegenüber dem Reaktion-Diffusions-Modell stets höhere Werte für L_f . Für den in dieser Arbeit untersuchten Biofilm stehen zwei Meßwerte der Biofilmdicke für einen quantitativen Vergleich zur Verfügung [65]. Die in Tab. 5-4 dargestellten Messungen wurden mittels konfokaler Laserscanning-Mikroskopie am 3. bzw. 28. Betriebstag nach Anfahren der Kolonne mit näherungsweise konstanter Rohgaskonzentration durchgeführt. Beide Messungen wiesen einen großen Schwankungsbereich auf. Den Meßwerten sind in der Tab. 5-4 die Ergebnisse der entsprechenden Simulationsrechnung gegenübergestellt.

Tab. 5-4. Vergleich von experimentell bestimmten und berechneten Biofilmdicken ($c_e = 0,56 \text{ g/m}^3$, $\tau_g = 17,2 \text{ s}$).

Biofilmdicke L_f , mm	$t = 72 \text{ h}$	$t = 670 \text{ h}$
Experiment ([65])	0,010 ¹⁾	0,08 – 0,96
Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung	0,5	2,9
Reaktion-Diffusions-Modell	0,07	0,38

¹⁾ Mittelwert.

Während für den jungen Biofilm bei $t = 72 \text{ h}$ beide Biofilmmodelle deutlich zu hohe Werte für L_f liefern, liegen zumindest für das Reaktion-Diffusions-Modell die berechnete Biofilmdicken bei $t = 670 \text{ h}$ im experimentell festgestellten Bereich. Das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung liefert hingegen auch für diesen Fall einen zu hohen Wert. Einschränkend ist zu beachten, daß die Aufwuchsfläche bei $t = 72 \text{ h}$ im Widerspruch zu den getroffenen Modellannahmen erst heterogen bewachsen und nur zu ca. 50 % mit Bakterienzellen besiedelt war ([65]).

Mit dem hergeleiteten 2S2S-Mischpopulationsmodell können weiterhin die experimentell beobachteten, unterschiedlichen Populationsdynamiken unabhängig vom verwendeten Biofilmmodell tendenziell richtig beschrieben werden. Für beide Biofilmmodelle folgt aus den entsprechend an experimentelle Zellzahlen angepassten Modellparametern für die Schadstoffabbauer die jeweils ausgeprägteste Dynamik in der Antwort auf sprunghafte Rohgaskonzentrationsänderungen. Die Unterschiede innerhalb der nicht schadstoffabbauenden Populationen sind weniger prägnant. Insgesamt führt das Reaktion-Diffusions-Modell zu deutlicheren Unterschieden in der Populationsdynamik als das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung. Zur Quantifizierung der unterschiedlichen Dynamiken können die Relaxationszeiten der mit einer schlagartigen Konzentrationsänderung jeweils einhergehenden Zellzahländerungen betrachtet werden. In der Tab. 5-5 sind die entsprechenden Zeiten, beginnend mit der Konzentrationsänderung bis zum Erreichen von 63,2 % ($= 1/e$) des neuen Endwerts dargestellt.

Tab. 5-5. Populationsspezifische Relaxationszeiten der durch einen *shift-up* ($0,3 \rightarrow 0,6 \text{ g/m}_N^3$) bzw. *shift-down* ($0,6 \rightarrow 0,3 \text{ g/m}_N^3$) hervorgerufenen Zellzahlveränderung bis Erreichen von 63,21 % vom Endwert (sonstige Betriebsparameter gemäß Tab. 4-5, S.91).

		$\tau_A, \text{ h}$	$\tau_B, \text{ h}$	$\tau_P, \text{ h}$
Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung	<i>shift-up</i>	248	1 211	1 285
	<i>shift-down</i>	300	1 052	1 129
Reaktion-Diffusions-Modell	<i>shift-up</i>	94	870	1 844
	<i>shift-down</i>	86	770	1 721

Die deutlich ausgeprägtere Aufwachsdynamik der Schadstoffabbauer bei einer Erhöhung der Schadstoffkonzentration im Rohgas resultiert im Modell aus einer um den Faktor zwei höheren, effektiven Wachstumsrate auf Schadstoff (im Reaktion-Diffusions-Modell) bzw. auf Sekundärsubstrat (Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung) gegenüber dem Wachstum der Nichtabbauer auf Sekundärsubstrat. Umgekehrt erfolgt die für den Fall einer schlagartigen Verringerung der Rohgaskonzentration wesentlich prägnanter ausgebildete Abnahmedynamik der Schadstoffabbauer aufgrund der für beide Biofilmmodelle etwa um den Faktor zwei bis sieben höher berechneten Inaktivierungsraten und Decay-Koeffizienten. Das Reaktion-Diffusions-Modell liefert dabei für die aktiven Populationen eine in

den Relaxationszeiten jeweils um den Faktor zwei bis drei ausgeprägtere Dynamik als das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung.

Beide aktive Populationstypen erreichen unter konstanter Rohgaskonzentration nach hinreichend langer Zeit einen Sättigungszustand, bei dem die Zellzahl nicht mehr weiter ansteigt (Abb. 5-8, S.110 und Abb. 5-20, S.127). Wachstum, Inaktivierung und Erhaltungstoffwechsel bilden dann einen Gleichgewichtszustand. Aufgrund der im Falle der Schadstoffabbauer stärker ausgeprägten Intensität von endogenem Metabolismus und Lyse, liegt der Sättigungszustand für diese Population im Vergleich zur Sekundärpopulation trotz der höheren effektiven Wachstumsrate auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Das Zellzahl-Verhältnis n_A/n_B beträgt für das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung im Mittel 0,03 und im Reaktion-Diffusions-Modell 0,08.

Die Dominanz nicht schadstoffabbauender Zellen im Biofilm wird in beiden Modellen darüber hinaus dadurch begünstigt, daß bei Schadstoffverfügbarkeit die Intermediat-Bildung der Schadstoffabbauer in beiden Fällen die Hauptquelle für das Sekundärsubstrat bildet. Die Lyse inaktiver Zellen spielt hierbei nur eine untergeordnete Rolle (Abb. 5-4, S.106, Abb. 5-5, S.107, Abb. 5-17, S.122 und Abb. 5-19, S.124). Die zu Sekundärsubstrat umgesetzte Menge Schadstoff kann dabei den für das Wachstum verwendeten Gesamtsubstratverbrauch der Schadstoffabbauer übertreffen (Abb. 5-17, S.122). Relativ wenige Schadstoffabbauer können dadurch eine wesentlich größere Anzahl Sekundärabbauer-Zellen beständig mit Sekundärsubstrat versorgen und deren Verbleib im Biofilm ermöglichen. Die experimentell beobachtete, auffällige Dominanz von nicht schadstoffabbauenden Organismen in aromaten-abbauenden Biofilmen ([65], [67], [68], [109]) kann damit erklärt werden.

Befindet sich die Modell-Mischpopulation im Biofilm aufgrund fehlender Schadstoffversorgung in einer Mangelsituation (*starvation*), so kann Sekundärsubstrat ausschließlich durch Lyse inaktiver Zellen gebildet werden (Abb. 5-6, S.108, Abb. 5-7, S.108 und Abb. 5-18, S.123). *Starvation*-Zustände können bei vernachlässigbarer Schadstoffkonzentration im Abluftstrom oder generell bei geringer Substratdurchdringung in hinreichender Entfernung von der Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit auftreten. Das unter *starvation*-Bedingungen erfolgende Wachstum auf eigenem Lysat („cryptic growth“) kann die Auslöschung der aktiven Populationen (Sekundärabbauer und auf Sekundärsubstrat wachsende Schadstoffabbauer) durch Bildung von „Reserven“ verzögern („Zellrecycling“). In einer Untersuchung anderer Autoren konnten eine verzögerte Umsetzung von bereits gebildeter Biomasse zu flüchtigem CO₂ für einen aquatischen, toluol-abbauenden Biofilm mit C14-

markiertem Substrat experimentell nachgewiesen werden [220]. Im vorliegenden Mischpopulationsmodell gewährleistet dieser Mechanismus die Erhaltung einer aktiven Population im Biofilm während der rd. 150 Tage andauernden Hungerphase und ermöglicht damit eine zügige Regeneration der Abbauleistung nach erneuter Schadstoffzufuhr, wie sie auch im eigenen Experiment beobachtet wurde (Abb. 5-12, S.116). Der auch von anderen Autoren experimentell beobachtete, nur unwesentliche Einfluß von länger anhaltenden *starvation*-Phasen auf das neuerliche Anfahren von Abluftreinigenden Biofiltern bzw. Biofilm-Rieselbettreaktoren ([19], [44], [45], [49], [53], [55]) könnte damit wesentlich auf den „cryptic growth“-Effekt zurückzuführen sein.

Der Schadstoffabbau ist für beide untersuchte Biofilmmodelle bereits sehr kurze Zeit nach Anfahren des Reaktors deutlich stofftransportlimitiert (Stoffübergangslimitierung Gas-Umlaufflüssigkeit im Fall des Biofilmmodells mit perfekter Rückvermischung bzw. Diffusionslimitierung im Biofilm für das Reaktion-Diffusions-Modell). Der Reaktor zeigt in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen trotz kontinuierlicher Zunahme aktiver Biomasse eine nahezu konstante Abbauleistung. Beim Reaktion-Diffusions-Modell werden kontinuierlich in der Nähe der Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit gebildete Schadstoffabbauer durch den Advektionsvorgang relativ zur Aufwuchsfläche in den Biofilm hinein transportiert. Dadurch sind im Fall des Reaktion-Diffusions-Modells eine zusätzliche Anzahl von Abbauern vorhanden, die nicht direkt am Schadstoffabbau beteiligt sind (Katalysatorwirkungsgrad $\eta \approx 0,03 \dots 0,06$) (Abb. 5-13, S.117 und Abb. 5-15, S.120). Erhöht sich das Schadstoffangebot über einen plötzlichen Anstieg in der Rohgaskonzentration, so steht sofort ein Teil der im Biofilm vorhandenen Schadstoffabbauer für den Abbau der zusätzlichen Schadstoffmenge zur Verfügung. Die resultierende Abbauleistung im Biofilms kann sich im Fall einer Konzentrationserhöhung somit schnell steigern, obwohl sich die spezifische Wachstumsrate der Schadstoffabbauer an der Biofilmoberfläche bereits im Sättigungsbereich befindet. Die Existenz von zusätzlichem, ungenutztem Abbaupotential in der Tiefe des Biofilms wurde bereits von anderen Autoren als eine mögliche Erklärung für experimentell beobachtete, instantane Steigerungen in der Abbauleistung nach einer Erhöhung der Rohgaskonzentration vermutet [151]. Für den Fall des Biofilmmodells mit perfekter Rückvermischung führt eine Konzentrationssteigerung nach Modellannahme sofort aufgrund der geringen Schadstoffkonzentration im Biofilm zu einer Erhöhung der Abbauleistung. Für den modellierten Reaktor folgt dadurch in beiden Fällen stets eine nahezu instantane Anpassung der Eliminationskapazität nach einer moderaten Erhöhung der Rohgaskonzentration, wie es auch experimentell in der vorliegenden Arbeit beobachtet, und von anderen Autoren gemessen wurde ([42], [43], [45-48], [51-54], [56], [151]).

Die als Antwort auf extern aufgeprägte Störungen in der Rohgaskonzentration einhergehende Änderung der Mischpopulation im Biofilm erfolgt deutlich langsamer (Tab. 5-5, s.o.). Der Einfluß der einsetzenden Mischpopulationsdynamik auf die Abbauleistung ist dabei gering (für das Reaktion-Diffusions-Modell, Abb. 5-12, S.116) bzw. im Rahmen der Modellgenauigkeit nicht vorhanden (Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung, Abb. 5-3, S.103). Die Beobachtung einer weitgehenden Funktionskonstanz bei gleichzeitig vorhandener, deutlicher Dynamik in der mikrobiellen Gemeinschaft wurde experimentell auch in anderen Biofilmsystemen festgestellt [221].

Die Anzahl der im Biofilm vorhandenen Schadstoffabbauer-Zellen kann für eine gleichbleibende, resultierende Eliminationskapazität unabhängig vom verwendeten Biofilmmodell stark variieren (Abb. 5-1, S.101, Abb. 5-8, S.110 und Abb. 5-10, S.114). Die Untergrenze bildet die, für die gezeigte Abbauleistung mindestens benötigte Abbauer-Zellzahl. Sie wird in den Modellrechnungen bereits nach sehr kurzer Zeit erreicht (wenige Stunden). Für hinreichend lange Zeiten ist die maximale Zellzahl der Schadstoffabbauer durch das Gleichgewicht von Wachstum, endogenem Decay und Inaktivierung charakterisiert (s.o.). In diesem Zustand wird nur ein kleiner Anteil des vorhandenen Abbaupotentials tatsächlich für den Schadstoffumsatz genutzt¹⁾. Für den durchgeführten Anfahrversuch liegt der berechnete Schwankungsbereich der Schadstoffabbauer, innerhalb dessen eine näherungsweise gleichbleibende Eliminationskapazität erreicht wird, für beide Biofilmmodelle etwa ähnlich zwischen 10^8 und $4 \cdot 10^9$ Zellen je Füllkörper ($c_{g,e} = 0,55 \text{ g/m}_N^3$) (Abb. 5-8, S.110 und Abb. 5-20, S.127).

Für beide Biofilmmodelle strebt die Abbauer-Zellzahl bei in etwa konstanter, resultierender Eliminationskapazität asymptotisch einem bestimmten Gleichgewichtswert zu. Der dann im einzelnen, jeweils für hinreichend lange Zeiten erreichte Endwert hängt dabei nicht wesentlich vom verwendeten Biofilmmodell ab. Die für beide Biofilmmodelle berechneten stationären Gleichgewichtszustände für lange Zeiten von Abbauer-Zellzahl und Eliminationskapazität sind in der Abb. 5-22 als durchgezogene Kurve gemeinsam mit den experimentell bestimmten Zellzahlen aus dem Anfahrversuch (Abschnitt 4.2.1, S.87) bzw. aus dem Versuch mit extern aufgeprägten Störungen (Abschnitt 4.2.2, S.90) dargestellt. Die eingezeichneten Verläufe entsprechen Betriebspunkten der Modellösungen nach 15 000 h Einlaufzeit mit jeweils konstant eingestellten Rohgaskonzentrationen von

¹⁾ Für das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung werden darüber hinaus zwischen diesen beiden Grenzfällen transiente Zustände berechnet, in denen die Zellzahl der Schadstoffabbauer teilweise zunächst sogar größer sein kann als die Gleichgewichtszellzahl für lange Zeiten (vergl. Abb. 5-8, S.110).

$c_{g,e} = 0,1$ bis $0,7 \text{ g/m}_N^3$ und zwei verschiedenen Gasverweilzeiten ($\tau_g = 17,2$ bzw. $33,3 \text{ s}$). Für die berechneten Verläufe folgt eine klare Abhängigkeit der asymptotisch erreichten Abbauer-Zellzahl von der resultierenden Eliminationskapazität. Der für das jeweilige Biofilmmodell ermittelte Verlauf ist im Rahmen der Modellgenauigkeit innerhalb des untersuchten Bereichs unabhängig von der Gasverweilzeit τ_g ; die mit unterschiedlichen Gasverweilzeiten berechneten Verläufe fallen auf der, für das entsprechende Biofilmmodell gültigen Kurve in Abb. 5-22 zusammen.

Der für hinreichend lange Zeiten asymptotisch erreichte Betriebspunkt charakterisiert ein Gleichgewichtszustand, bei dem der vom Biofilm aufgenommene Schadstoffstrom (und damit die resultierende Eliminationskapazität) mittelbar vollständig zur Erhaltung des Stoffwechsels der vorhandenen, aktiven Populationen benötigt wird (s.o.). Befindet sich die Mischpopulation im Biofilm in einem transienten Zustand zwischen der Anfahrphase und dem Erreichen der Lösungen für lange Zeiten, so läßt sich aus den Modellrechnungen noch kein eindeutiger Zusammenhang von Abbauer-Zellzahl und Eliminationskapazität ableiten. Für das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung beträgt dieser Zeitraum für eine konstante Rohgaskonzentration von $c_{g,e} = 0,55 \text{ g/m}_N^3$ nach Abb. 5-8 (S.110) etwa $5\,000 \text{ h}$, für das Reaktion-Diffusions-Modell etwa $300 - 500 \text{ h}$ (Abb. 5-20, S.127). Das Fehlen einer eindeutigen Korrelation von Schadstoffabbauer-Zellzahl und Eliminationskapazität, wie sie für den in dieser Arbeit untersuchten Reaktor mitgeteilt wird ([65] bzw. Meßwerte in Abb. 5-22) kann damit erklärt werden, daß die im Biofilm vorhandene Mischpopulation noch nicht in allen Fällen den asymptotischen Zustand für lange Zeiten erreicht hat.

Unabhängig von der möglichen Komplexität des realen Systems kann davon ausgegangen werden, daß es im vorliegenden, experimentell untersuchten Biofilm für eine vorgegebene Raumbelastung nur eine begrenzte, maximale Anzahl aktiver Zellen geben kann, oberhalb derer die angebotene Schadstoffmenge nicht mehr zur Deckung des Erhaltungsstoffwechsel ausreicht ([22], [151]). Fraglich ist, ob dieser Zustand in den vorliegenden Versuchsreihen bereits erreicht wurde. Die relativ kurze Einlaufzeit für das Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell von etwa 300 h kann experimentell nicht nachvollzogen werden. Der ausge dehnte Wertebereich der gemessenen Schadstoffabbauer-Zellzahlen in Abb. 5-22 läßt allerdings keine zuverlässigen Aussagen hinsichtlich möglicherweise erreichter Gleichgewichtslösungen mit asymptotisch verlaufenden Zellzahlen zu.

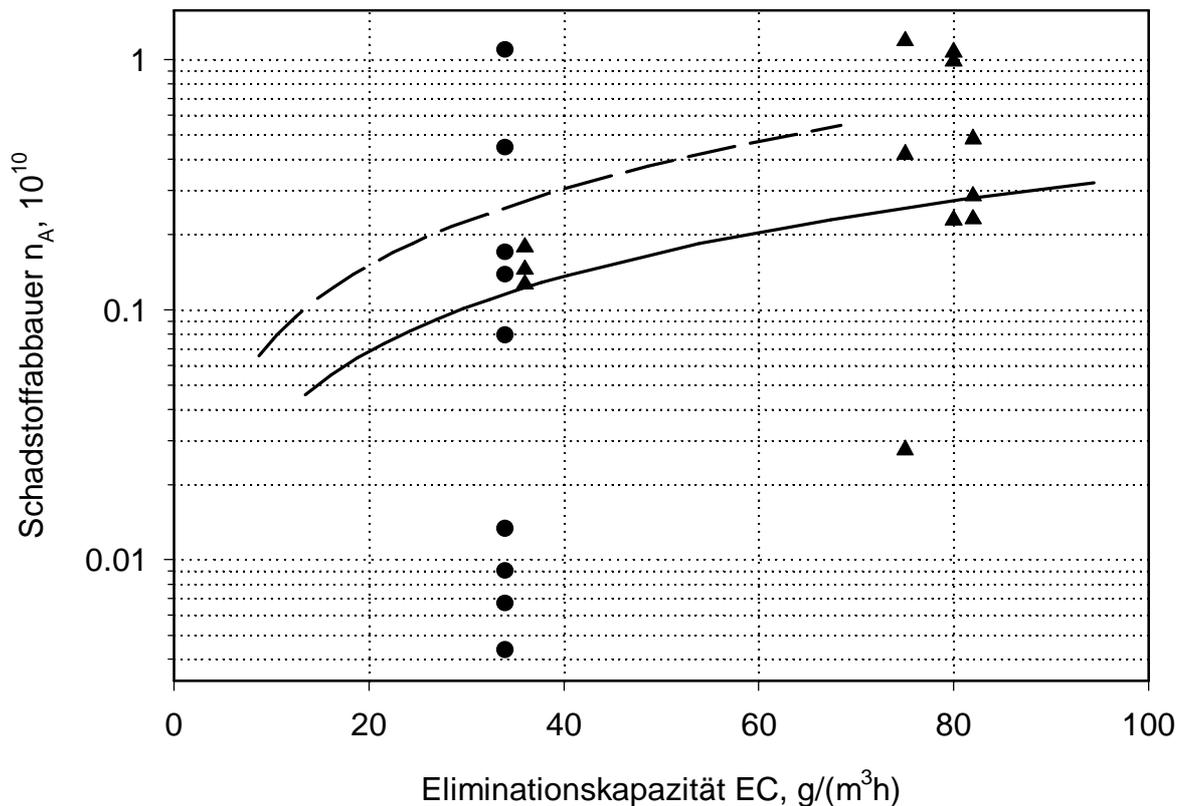


Abb. 5-22. Schadstoffabbauer-Zellzahl je Füllkörper in Abhängigkeit von der Eliminationskapazität im asymptotisch erreichten Gleichgewichtszustand für hinreichend lange Zeiten (— Biofilmmodell mit perfekter Vermischung; — — Reaktion-Diffusions-Modell, ● Anfahrversuch ($\tau_g = 33,3$ s); ▲ Versuch mit extern aufgeprägten Störungen ($\tau_g = 17,2$ s)). Die berechneten Verläufe für die zwei Gasverweilzeiten ($\tau_g = 17,2$ und $33,3$ s) fallen auf der jeweiligen Modellkurve zusammen. Die berechneten Verläufe sind gültig für $0,1 \leq c_{g,e} \leq 0,7$ g/m_N³.

Für beide Biofilmmodelle berechnete Eliminationskapazitäten sind für verschiedene Gasverweilzeiten in Abb. 5-23 gemeinsam mit den experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.3 (S.95) vergleichend gegenüber gestellt. Die dargestellten Verläufe sind für Rohgaskonzentrationen von $0,1$ bis $0,7$ g/m_N³ berechnet und entsprechen den asymptotischen Gleichgewichtszuständen nach jeweils $15\,000$ h Einlaufzeit. Aufgrund der, für eine feste Rohgaskonzentration schnell erreichten Konstanz in der Abbauleistung, gelten die berechneten Werte mit einem Fehler in der Eliminationskapazität von weniger als 5% auch für den Bereich $100\text{ h} \leq t \leq 15\,000\text{ h}$. Die auf Basis der Simulationsrechnungen bestimmten Eliminationskapazitäten liegen innerhalb des experimentell ermittelten Bereichs, die berechneten Schadstoffumsätze betragen $0,42$ bis $0,86$, wobei das Reaktion-Diffusions-Bio-

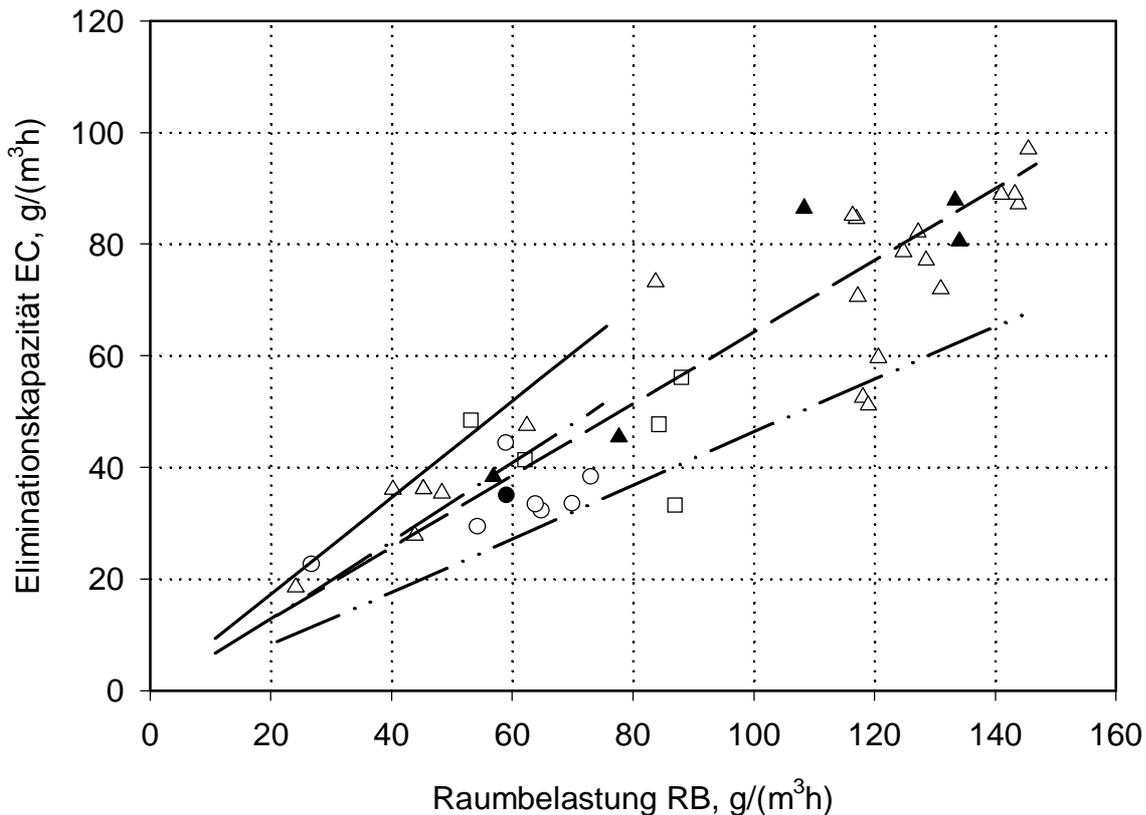


Abb. 5-23. Simulierte und experimentell bestimmte Eliminationskapazitäten in Abhängigkeit von der Raumbelastung für drei verschiedene Gasverweilzeiten (— — Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung ($\tau_g = 17,2$ s); — — Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung ($\tau_g = 33,3$ s); — · · — Reaktion-Diffusions-Modell ($\tau_g = 17,2$ s); — · · — Reaktion-Diffusions-Modell ($\tau_g = 33,3$ s); ● exp. (Anfahrversuch, $\tau_g = 33,3$ s); ▲ exp. (Versuch mit extern aufgeprägten Störungen, $\tau_g = 17,2$ s); weitere Meßwerte: $\Delta \tau_g = 17,2$ s; $\square \tau_g = 27,8$ s; $\circ \tau_g = 33,3$ s).

filmmodell für beide Verweilzeiten die niedrigeren Umsätze liefert. Der nahezu lineare Verlauf der Modellrechnung mit einem konzentrationsunabhängigen Umsatz entspricht qualitativ den experimentellen Ergebnissen auch anderer Autoren ([83], [222]). Ein merklich gekrümmter Verlauf der Eliminationskapazität in Abhängigkeit der Raumbelastung in Richtung abnehmender Umsätze wird für den Toluol-Abbau im Biofilm-Rieselbettreaktor erst ab einer Rohgaskonzentration oberhalb von 1 g/m^3 beobachtet ([83]). Im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen ergibt sich aus der Simulationsrechnung eine klare Gasverweilzeit-Abhängigkeit der Eliminationskapazität für konstante Raumbelastung. Die berechneten, verweilzeitabhängigen Unterschiede sind allerdings kleiner als der Streubereich der Meßwerte, so daß eine Verweilzeitabhängigkeit im Umfang der berechneten Abwei-

chungen für die experimentellen Daten nicht notwendigerweise ausgeschlossen werden kann.

Das hergeleitete 2S2S-Modell ist, bei teilweise deutlich unterschiedlichen Zahlenwerten für die Modellparameter, mit beiden untersuchten Biofilmmodellen in der Lage, die wesentlichen experimentellen Ergebnisse für Zellzahlen, Abbauraten und die Biofilmdicke größenordnungsmäßig richtig wiederzugeben. Der Einfluß von Mischpopulationsmodell und Biofilmmodell ist dabei aufgrund der simultan erfolgten Parameteranpassung nicht unabhängig voneinander zu beurteilen. Allerdings können wesentliche Eigenschaften des experimentell untersuchten Systems allein auf Basis des Mischpopulationsmodells, unabhängig vom verwendeten Biofilmmodell erklärt werden. Die Unterschiede in der Wiedergabe der experimentellen Daten ist zwischen beiden Biofilmmodellen nicht signifikant. Bemerkenswert ist, daß das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung bei einem deutlich geringeren Rechenaufwand jedenfalls nicht eindeutig schlechter ist hinsichtlich der Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse als das Reaktion-Diffusions-Modell. Die guten Ergebnisse beim Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung unterstützen die auch experimentell gerechtfertigte Vorstellung einer guten Substratdurchdringung bei verschwindenden Populationsgradienten.

6 Zusammenfassung

Zur betriebssicheren und kostengünstigen Reinigung organisch belasteter Abluftströme werden zunehmend biologische Verfahren eingesetzt. Von besonderem Interesse kann dabei der Einfluß von in der Praxis auftretenden, stark schwankenden Reststoffemissionen und Hungerphasen auf die abbauenden Mikroorganismen sowie deren Auswirkung auf die Abbauleistung sein. Zur Untersuchung der Dynamik eines aromaten-abbauenden Biofilm-Rieselbettreaktors wurden Messungen von Abbauraten und der mikrobieller Zusammensetzung des Biofilms im (ungestörten) Anfahrvorgang und mit aufgeprägten, externen Störungen in der Lösemittelkonzentration im Abluftstrom durchgeführt. Die Zeitkonstanten der instationär aufgeprägten Lösemittelversorgung lag dabei im Bereich von Tagen bis Wochen. Als Modellschadstoff wurde ein Gemisch aus mehrfach alkylierten Aromaten verwendet.

Für den Biofilm-Rieselbettreaktor wurden mit Rohgaskonzentrationen bis etwa $0,7 \text{ g/m}_N^3$ maximale Eliminationskapazitäten bis $100 \text{ g/(m}^3\text{h)}$ gemessen. Der Umsatz beträgt im Mittel etwa $0,6 \pm 0,25$ ohne eine eindeutig erkennbare Abhängigkeit von der Rohgaskonzentration oder der Gasverweilzeit (für $17,2 \leq \tau_g \leq 33,3 \text{ s}$). Sowohl nach Anfahren des Reaktors als auch nach einer sprunghaften Änderung in der Rohgaskonzentration stellte sich die Abbauleistung des Reaktors stets innerhalb eines kleinen Zeitbereichs von $t < 2 \text{ h}$ auf einen neuen, quasistationären Zustand ein.

Die von LINN [65] nach phylogenetischen Gesichtspunkten erfolgte Populationsanalyse des Biofilms ergab funktionale Unterschiede innerhalb der identifizierten Bakterienstämme hinsichtlich deren Fähigkeit, alleine auf dem (als einzige externe Kohlenstoff- und Energiequelle) angebotenen Schadstoff zu wachsen. Wählt man für die im einzelnen phylogenetisch bestimmten, aktiven Zellzahlen eine Zuordnung, bei der nur das potentielle Wachstum auf Schadstoff unterschieden wird, so erkennt man zwischen beiden Funktionsgruppen deutliche Unterschiede in der Zellzahl-Dynamik als Antwort auf schlagartige Veränderungen in der Schadstoffkonzentration. Die Zellzahländerung erfolgt für beide Populationstypen jeweils in Richtung der Konzentrationsänderung. Die Gruppe der Schadstoffabbauer zeigt dabei regelmäßig eine ausgeprägtere Änderungsrate mit steileren zeitlichen Verläufen. Die verschieden ausgebildeten Dynamiken können mit einer unterschiedlichen Schadstoff-Abbaufähigkeit zusammenhängen. Zur Beschreibung der Abbauprozesse und Charakterisierung der Populationsdynamik wird ein mathematisches Modell für den untersuchten Biofilm-Reaktor hergeleitet.

Ausgehend von zwei unterschiedlich agierenden, aktiven Modellorganismen (Schadstoffabbauer und Sekundärpopulation) wird ein Mischpopulationsmodell entwickelt, welches auf eine möglichst einfache Weise die wesentlichen, im Biofilm stattfindenden Prozesse berücksichtigt (Wachstum, Erhaltungsstoffwechsel, Inaktivierung und Lyse). Während die Schadstoffabbauer den angebotenen Schadstoff verwerten, ist die Sekundärpopulation auf ein alternatives Substrat angewiesen (Sekundärsubstrat). Zusätzlich zu den zwei aktiven Modellpopulationen wird eine dritte, inaktive Zellpopulation mit einbezogen, da die Lyse inaktiver Zellen unter Freisetzung biologisch verwertbarer Substanzen eine wesentliche Substratquelle für die im Biofilm vorhandenen, aktiven Populationen darstellen kann. Darüber hinaus kann Sekundärsubstrat auch im Zusammenhang mit dem Schadstoffabbau gebildet werden. Die mathematische Beschreibung der mikrobiellen Prozesse erfolgt mit einfachen, unstrukturierten Modellen. Das Mischpopulationsmodell wird mit einem Modell für den Biofilm und einem Kolonnenmodell verbunden, um den zu untersuchenden Gesamtapparat mathematisch zu beschreiben. Beim Biofilmmodell werden zwei Grenzfälle der Substratdurchdringung betrachtet.

Das Reaktion-Diffusions-Biofilmmodell entspricht der Vorstellung eines bioaktiven Katalysators mit ausgeprägten Konzentrationsgradienten von Edukten und Produkten entlang der Biofilmtiefe. Der Stofftransport des an der Phasengrenze Umlaufflüssigkeit-Biofilm eintretenden Substrates erfolgt im Inneren des Biofilms rein diffusiv mit überlagerter, mikrobieller Reaktion. Das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung beschreibt den für einige Biofilmsysteme experimentell festgestellten Zustand einer hohen Substratdurchdringung (z.B. durch konvektive Anteile in flüssigkeitsdurchströmten Poren und Kanälen) mit vernachlässigbaren Konzentrations- oder Populationsgradienten entlang der Biofilmtiefe. Es wird angenommen, daß das Ausmaß der Substratdurchdringung im vorliegenden Biofilm zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt. Als Kolonnenmodell wird eine einfache, quasistationäre Näherung mit einer idealisierten, entlang der Reaktorhöhe als einheitlichen angesehenen Flüssigkeitskonzentration verwendet. Die Bestimmung der Modellparameter erfolgt teilweise durch Anpassung an experimentelle Zellzahl-Verläufe.

Mit dem hergeleiteten Mischpopulationsmodell können die experimentell bestimmten Populationsdynamiken unabhängig vom verwendeten Biofilmmodell tendenziell richtig beschrieben werden. Mit an experimentelle Zellzahlen angepaßten Modellparametern werden die unterschiedlichen Dynamiken von Schadstoffabbauern und der Sekundärpopulation sowie die ungefähren Populationsanteile richtig wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden liefern die Simulationsergebnisse eine deutliche zahlenmäßige Dominanz der nicht schadstoffabbauenden Sekundärpopulation innerhalb der aktiven

Modellorganismen. Das Reaktion-Diffusions-Modell führt zu einer ausgeprägteren Dynamik als das Biofilmmodell mit perfekter Rückvermischung. Berechnete Abbauraten und Biofilmdicken stimmen im wesentlichen mit dem experimentell beobachteten Bereich überein. Mit den Zahlenwerten der Modellparameter, die durch Anpassung an die Versuchsreihe mit extern aufgeprägten Störungen bestimmt wurden, können die Populationsverläufe und Abbauraten des Anfahrversuchs richtig wiedergegeben werden. Auf Basis der Fehlerquadratsumme ist die Wiedergabequalität der experimentell bestimmten Zellzahlen für beide untersuchte Biofilmmodelle ähnlich. Die mittleren Abweichungen in der Eliminationskapazität liegen für beide Biofilmmodelle vergleichbar zwischen 10 und 50 %.

Der Einfluß der als Antwort auf extern aufgeprägte Störungen in der Rohgaskonzentration einsetzenden Mischpopulationsdynamik auf die Abbauleistung ist gering bzw. im Rahmen der Modellgenauigkeit nicht vorhanden. Die Beobachtung einer weitgehenden Funktionskonstanz bei gleichzeitig vorhandener, deutlicher Dynamik in der mikrobiellen Gemeinschaft stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Für eine gleichbleibende, resultierende Eliminationskapazität kann die Anzahl der im Biofilm vorhandenen Schadstoffabbauer-Zellen stark variieren. Die Untergrenze bildet die für die gezeigte Abbauleistung mindestens benötigte Abbauer-Zellzahl. Sie wird in den Modellrechnungen in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen bereits nach sehr kurzer Zeit erreicht (wenige Stunden). Für hinreichend lange Zeiten ist die maximale Zellzahl der Schadstoffabbauer durch das Gleichgewicht von Wachstum, Erhaltungsstoffwechsel und Lyse charakterisiert. Der vom Biofilm aufgenommene Schadstoffstrom wird in diesem Fall mittelbar vollständig zur Erhaltung des Stoffwechsels der gesamten vorhandenen, aktiven Populationen benötigt. Befindet sich die Mischpopulation im Biofilm in einem transienten Zustand zwischen der Anfahrphase und dem Erreichen der Lösungen für lange Zeiten, so läßt sich aus den Modellrechnungen noch kein eindeutiger Zusammenhang von Abbauer-Zellzahl und Eliminationskapazität ableiten.

Der Schadstoffabbau ist für beide untersuchte Biofilmmodelle bereits sehr kurze Zeit nach Anfahren des Reaktors deutlich stofftransportlimitiert (Stoffübergangslimitierung Gas-Umlaufflüssigkeit im Fall des Modells mit ideal rückvermischem Biofilm bzw. Diffusionslimitierung im Biofilm für das Reaktion-Diffusions-Modell). In diesem Zustand wird nur ein Teil des vorhandenen Abbaupotentials tatsächlich für den Schadstoffumsatz genutzt. Erhöht sich das Schadstoffangebot über einen plötzlichen Anstieg in der Rohgaskonzentration, so steht sofort eine ergänzende Leistungsreserve für den Abbau der zusätzlichen Schadstoffmenge zur Verfügung. Für den modellierten Reaktor folgt dadurch eine nahezu

instantane Anpassung der Eliminationskapazität nach einer moderaten Erhöhung der Rohgaskonzentration, wie es auch experimentell in der vorliegenden Arbeit beobachtet wurde.

Befindet sich die Modell-Mischpopulation im Biofilm aufgrund fehlender Schadstoffversorgung in einer Mangelsituation (*starvation*), so kann Sekundärsubstrat nach Modellannahme ausschließlich durch Lyse inaktiver Zellen gebildet werden. Das unter *starvation*-Bedingungen erfolgende Wachstum auf eigenem Lysat („cryptic growth“) kann den Rückgang der aktiven Populationen verlangsamen und ermöglicht damit eine auch im Experiment beobachtete zügige Regeneration der Abbauleistung nach erneuter Schadstoffzufuhr.

Das hergeleitete Mischpopulationsmodell ist mit beiden untersuchten Biofilmmodellen in der Lage, die wesentlichen experimentellen Ergebnisse für Zellzahlen, Abbauraten und die Biofilmdicke größenordnungsmäßig richtig wiederzugeben. Der Einfluß von Mischpopulationsmodell und Biofilmmodell kann dabei aufgrund der simultan erfolgten Parameteranpassung nicht unabhängig voneinander beurteilt werden. Weitergehende Untersuchungen sind nötig, um Art und Ausmaß der mikrobiellen Prozesse im Biofilm unabhängig von strukturellen Modellannahmen zu bestimmen. Dies schließt eine mögliche Erweiterung der Biofilm-Modellierung auf die Berücksichtigung von EPS-Bildung und -Abbau ein. Die Berücksichtigung differenzierterer Stoffumwandlungswege, insbesondere der Abbauewege des verwendeten Schadstoffes sowie eine detailliertere Beschreibung von Struktur und Stofftransportvorgängen im Biofilm könnten das Prozeßverständnis weiter verbessern.

7 Zitierte Literatur

- [1] ANONYMOUS: Trendbericht Umwelttechnik. Dechema Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. März 2000.
- [2] ANONYMOUS: Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum BImSchG v. 27.2.1986 (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft). URL: <http://www.tu-chemnitz.de/~brhe/ufa/gesetze/taluft/ta0.html> [Stand 20.11.1998].
- [3] BÖRGER, G.-G.: Abscheidung organischer Dämpfe. In: Chem. Ing. Tech. 64(1992)10,905-914.
- [4] PEINEMANN, K.V.; OHLROGGE, K.: Kunststoffmembranen als Abluftfilter. AGF Jahresheft 1992,37-38.
- [5] FISCHER, K.; BARDTKE, D.: Abluftreinigung durch Biofilter. In: Entsorgungspraxis 15(1996),112-117.
- [6] SCHULTES, M.: Abgasreinigung. Springer-Verlag 1996.
- [7] BÖRGER, G.-G.; LAMP, G.; LISTNER, U.: Luftreinhaltung – Bericht ACHEMA. In: Chem. Ing. Tech. 69(1997)11,1617-1623.
- [8] OTTOW, J.C.G.; BIDLINGMAIER, W. (Hrsg.): Umweltbiotechnologie. Gustav Fischer Verlag Stuttgart 1997.
- [9] KIRCHNER, R.: Kostensenkung in der Abluftreinigung. In: ChemManager 10/1997.
- [10] ANONYMOUS: Biologische Abluft- und Abgasreinigung. Ein Überblick zu Verfahren und Einsatzmöglichkeiten. Transferstelle Umwelbiotechnologie der Ruhr-Universität Bochum (1996).
- [11] ANONYMOUS: Biotechnology for a clean environment: prevention, detection, remediation. OECD Report Code 931994051P1, Paris 1994.
- [12] RAFSON, H.J.: Odor and VOC control handbook. McGraw-Hill (1998).
- [13] GROENESTIJN, J.W.; HESSELINK, P.G.M.: Biotechniques for air pollution control. In: Biodegradation 4(1993),283-301.
- [14] KOBELT, G.: Biologische Abluftreinigung, Grundlagen-Planung-Betrieb. VDI-Verlag Düsseldorf (1995).
- [15] TREFFENFELD, W.; DIEHL, B.: Neues Biowäscherkonzept zur Minderung von Geruchs- und Schadstoffemissionen. In: Chem. Ing. Tech. 69(1997)9,1299-1300.
- [16] BRAMBACH, R.; RÄBIGER, N.: Reaktor zur Einstellung stoffspezifischer Verweilzeiten - Biologische Eliminierung schwer abbaubarer Stoffe. In: Chem. Ing. Tech. 66(1994)3,362-365.
- [17] BRAUER, H.: Biologische Abluftreinigung. In: Chem. Ing. Tech. 56(1984)4,279-286.
- [18] WAGNER, S.: Abluftreinigung im Biorieselbettreaktor. Dissertation TU München (1994).

- [19] GOSSEN, C.A.: Abluftreinigung mit fixierten Bakterien im Rieselbettreaktor. Dissertation TU München 1990.
- [20] HALFMEIER, H.: Reinigung Lösemittelhaltiger Abluft in einem Rieselfilm-Bioreaktor unter Einsatz eines aktivkohlehaltigen Trägermaterials. VDI Berichte Reihe 15, Nr. 150, VDI-Verlag Düsseldorf (1996).
- [21] REITZIG, R.; MENNER, M.: Untersuchungen zur Mikrobiologie und zur Abbauaktivität eines Biofilm-Tropfkörperwäschers mit dem schwer wasserlöslichen Luftschadstoff Toluol. VDI Berichte 1104 (1994), 149-160, VDI-Verlag Düsseldorf.
- [22] RITTMANN, B.E.; MANEM, J.A.: Development and experimental evaluation of a steady-state, multispecies biofilm model. In: *Biotechnol. Bioeng.* 39(1992),914-922.
- [23] WANNER, O.; GUJER, W.: A multispecies biofilm model. In: *Biotechnol. Bioeng.* 28(1986),314-328.
- [24] KISSEL, J.C.; MCCARTY, P. L.; STREET, R. L.: Numerical simulation of mixed-culture biofilm. In: *Jnl. Environ. Eng.* 110(1984)2,393-411.
- [25] FRUHEN, M.; CHRISTAN, E.; GUJER, W.; WANNER, O.: Significance of spatial distribution of microbial species in mixed culture biofilms. In: *Wat. Sci. Technol.* 23(1991),1365-1374.
- [26] WILDERER, P.A.: Technology of Membrane Biofilm Reactors Operated under Periodically Changing Process Conditions. In: *Wat. Sci. Technol.* 31(1995)1,173-183.
- [27] ZHANG, T.C.; FU, Y.-C.; BISHOP, P.L.: Competition in Biofilms. In: *Wat. Sci. Technol.* 29(1994),263-270.
- [28] HORNTVEDT, B.R.; RAMBEKK, M.; BAKKE, R.: Oscillating Conditions to influence the Compositions of Mixed Biological Cultures. Proc. 2nd Int. Conf. on Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes, Berkeley, CA July 21-23 (1997).
- [29] HORN, H.; HEMPEL, D.: Substrate Utilization and Mass Transfer in an Autotrophic Biofilm System: Experimental Results and Numerical Simulation. In: *Biotechnol. Bioeng.* 53(1997)4,363-371.
- [30] BATCHELOR, S.E.; COOPER, M.; CHHABRA, S.R.; GLOVER, L.A.; STEWART, G.S.A.B.; WILLIAMS, P.; PROSSER, J.I.: Cell Density-Regulated Recovery of Starved Biofilm Populations of Ammonia-Oxidizing Bacteria. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 63(1997)6,2281-2286.
- [31] OKABE, S.; HIRATA, K.; WATANABE, Y.: Dynamic Changes in Spatial Microbial Distribution in Mixed Population Biofilms: Experimental Results and Model Simulation. In: *Wat. Sci. Technol.* 32(1995)8,67-74.
- [32] WIK, T.; MATTSSON, A.; HANSSON, E.; NIKLASSON, C.: Nitrification in a Tertiary Trickling Filter at High Hydraulic Loads - Pilot Plant Operation and Mathematical Modelling. In: *Wat. Sci. Technol.* 32(1995)8,185-192.
- [33] OHASHI, A.; DE SILVA, D.G.V.; MOBARRY, B.; MANEM, J.A.; STAHL, D.A.; RITTMANN, B.E.: Influence of Substrate C/N Ratio on the Structure of Multi-Species Biofilms consisting of Nitrifiers and Heterotrophs. In: *Wat. Sci. Technol.* 32(1995)8,75-84.

- [34] BRYERS, J.D.: Evaluation of the Effectiveness Factor for a Multiple Species Biofilm. In: *Biofouling* 6(1993),363-380.
- [35] GUJER, W.; WANNER, O.: Modelling Mixed Population Biofilms. In: *Biofilms* (Eds. Characklis, W.G.; Marshall, K.C.). Wiley (1990).
- [36] WIK, T.; BREITHOLTZ, C.: Steady-State Solution of a Two-Species Biofilm Problem. In: *Biotechnol. Bioeng.* 50(1996),675-686.
- [37] GUJER, W.; BOLLER, M.: A Mathematical Modell for Rotating Biological Contactors. In: *Wat. Sci. Technol.* 22(1990)1/2,53-73.
- [38] WANNER, O.; GUJER, W.: Competition in Biofilms. In: *Wat. Sci. Technol.* 17(1984),27-44.
- [39] MASUDA, S.; WATANABE, Y.; ISHIGURO, M.: Biofilm Properties and Simultaneous Nitrification and Denitrification in Aerobic Rotating Biological Contactors. In: *Wat. Sci. Technol.* 23(1991), 1355-1363.
- [40] WILDERER, P.A.: Anwendung des Sequencing Batch Reactor (SBR)-Verfahrens zur biologischen Abwasserreinigung. *Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft* (1986).
- [41] DIKS, R.M.M.; OTTENGRAF, S.P.P.: Technology of Trickling Filters. *VDI Berichte* 1104 (1994),19-37, VDI-Verlag Düsseldorf.
- [42] TAUTZ, H.; BRONNENMEIER, R.; FRANK, P.; ZELLER, B.: Besonderheiten und Betriebsergebnisse eines Hochleistungsbiofilters. In: *Entsorgungspraxis* 11(1992),786-791.
- [43] ZEISIG, H.D.: Einsatzmöglichkeiten von Biofiltern zur Schadstoffminderung in Industrie und Gewerbe. *VFWL* 05/1988 (Brugg).
- [44] HARTMANS, S.; TRAMPER, J.: Dichlormethane Removal from Waste Gases with a Trickle-Bed Bioreactor. In: *Bioproc. Eng.* 6(1991),83-92.
- [45] DESHUSSES, M.A.; HAMER, G.; DUNN, I.J.: Transient-State Behavior of a Biofilter removing Mixtures of Vapors of MEK and MIBK from Air. In: *Biotechnol. Bioeng.* 49(1996)5,587-598.
- [46] DESHUSSES, M.A.; HAMER, G.; DUNN, I.J.: Behavior of Biofilters for Waste Air Biotreatment 1. Dynamic Model Development. In: *Environ. Sci. Technol.* 29(1995),1048-1058.
- [47] DESHUSSES, M.A.; HAMER, G.; DUNN, I.J.: Behavior of Biofilters for Waste Air Biotreatment 2. Experimental Evaluation of a Dynamic Model. In: *Environ. Sci. Technol.* 29(1995),1059-1068.
- [48] ADAMI, C.; KÜMMEL, R.: Mathematisches Modell zur Beschreibung Biologischer Abluftreinigungssysteme mit adsorptionsaktivem Trägermaterial. In: *Chem. Ing. Tech.* 68(1996)9,1151.
- [49] ARCANGELI, J.P.; ARVIN, E.: Toluene Biodegradation and Biofilm Growth in an Aerobic Fixed-Film Reactor. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37(1992),510-517.

- [50] ZAROOK, S.M.; SHAIKH, A.A.; ANSAR, Z.: Development, experimental validation and dynamic analysis of a general transient biofilter model. In: Chem. Eng. Sci. 52(1997)5,759-773.
- [51] ADAMI, C.; KÜMMEL, R.: Elimination of Organic Solvents at Fluctuating Concentrations with a Biotrickling Filter based on activated Carbon. In: Proc. 4. Intern. Symp. Biol. Waste Gas Clean. Maastricht.
- [52] ADAMI, C.; TSCHERNJAEW, J.; KÜMMEL, R.: Modellierung des Verhaltens von Bioadsorbentien für die Abluftreinigung. In: Chem. Ing. Tech. 69(1997)7,992-995.
- [53] HECKMANN, ROLF: Einsatz verschiedener Träger zur Immobilisierung einer selektierten Mischkultur und Reinigung lösungsmittelhaltiger Abluft mit Hilfe eines Rieselbettreaktors. Dissertation Universität Braunschweig (1992).
- [54] BRONNENMEIER, R.; FITZ, P.; TAUTZ, H.: Biologische Reinigung von Lackiererei-Abluft. In: Entsorgungstechnik (1995)1,44-47.
- [55] HEINZE, U.; FRIEDRICH, C.G.: Respiratory Activity of Biofilms: Measurement and its Significance for the Elimination of n-Butanol from Waste Gas. In: Appl. Microbiol. Biotechnol. 48(1997),411-416.
- [56] DESHUSSES, M.A.: Transient Behavior of Biofilters: Start-Up, Carbon Balances, and Interactions between Pollutants. In: Jnl. Env. Eng. 23(1997)6,563-568.
- [57] OKKERSE, W.J.H.; OTTENGRAF, S.P.P.; DIKS, R.M.M.; OSINGA-KUIPERS, B.; JACOBS, P.: Long Term Performance of Biotrickling Filters Removing a Mixture of Volatile Organic Compounds from an Artificial Waste Gas: Dichlormethane and Methylmethacrylate. In: Bioproc. Eng. 20(1999),49-57.
- [58] HEKMAT, D.; AMANN, R.; LINN, A.; STEPHAN, M.; STOFFELS, M.; VORTMEYER, D.: Biofilm Population Dynamics in a Trickle-Bed Bioreactor. In: Wat. Sci. Technol. 37(1998)4-5,167-170.
- [59] DE BEER, D.; MUYZER, G.: Multispecies Biofilms: Report from the Discussion Session. In: Wat. Sci. Technol. 32(1995)8,269-270.
- [60] ROSZAK, D.B.; COLWELL, R.R.: Survival Strategies of Bacteria in the Natural Environment. In: Microbiol. Rev. 51(1987)3,365-379.
- [61] AMANN, R.; LUDWIG, W.; SCHLEIFER, H.-K.: Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation. In: Microbiol. Rev. 59(1995),143-169.
- [62] AMANN, R.: In Situ-Identifizierung von Mikroorganismen mit r-RNS-gerichteten Oligonukleotidsonden. In: Biospektrum 2(1996)1,27-31.
- [63] MOLLER, S.; PEDERSEN, A.R.; POULSEN, L.K.; ARVIN, E.; MOLIN, S.: Activity and Three-Dimensional Distribution of Toluene-Degrading *Pseudomonas Putida* in a Multispecies Biofilm Assessed by Quantitative In Situ Hybridization and Scanning Confocal Laser Microscopy. In: Appl. Environ. Microbiol. 62(1996)12,4632-4640.
- [64] SCHLEGEL, H.G.: Allgemeine Mikrobiologie. Thieme-Verlag 7. Aufl. (1992).

- [65] LINN, A.: Populationsdynamik und Abbauverhalten einer immobilisierten mikrobiellen Mischkultur im Rieselbettreaktor zur biologischen Abluftreinigung. Dissertation TU München (1999).
- [66] STOFFELS, M.; AMANN, R.; LUDWIG, W.; HEKMAT, D.; SCHLEIFER, K.-H.: Bacterial Community Dynamics during Start-Up of a Trickle-Bed Bioreactor Degrading Aromatic Compounds. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 64(1998)3,930-939.
- [67] PEDERSEN, A.R.; ARVIN, E.: The Function of a Toluene-Degrading Bacterial Community in a Waste Gas Trickling Filter. In: *Wat. Sci. Technol.* 39(1999)7,131-137.
- [68] HEKMAT, D.; FEUCHTINGER, A.; STEPHAN, M.; VORTMEYER, D.: Microbial composition and structure of a multispecies biofilm of a trickle-bed bioreactor used for the removal of volatile aromatic hydrocarbons from waste gas. Zur Veröffentlichung in *Jnl.Chem.Tech.Biotech.* (2003).
- [69] DRAGT, A.J.; VAN HAM, J. (Eds.): *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies.* Elsevier (1992).
- [70] DIKS, R.M.M.; OTTENGRAF, S.P.P.: Verification studies of a simplified Model for the Removal of Dichloromethane from Waste Gases using a Biological Trickling Filter (part 1). In: *Bioproc. Eng.* 6(1991),93-99.
- [71] DIKS, R.M.M.; OTTENGRAF, S.P.P.: Verification studies of a simplified Model for the Removal of Dichloromethane from Waste Gases using a Biological Trickling Filter (part 2). In: *Bioproc. Eng.* 6(1991),131-140.
- [72] WOLFF, F.: Biologische Abluftreinigung mit einem intermittierend befeuchteten Tropfkörper. In: *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies.* In: *Stud. Environ. Science* Elsevier 1992.
- [73] OCKELOEN, H.F.; OVERCAMP, T.J.; GRADY, C.P.L.: A Biological Fixed-Film Simulation Model for the Removal of Volatile Organic Air Pollutants. In: *Proc. 85. Ann. Meet. Air-Waste Managem. Assoc.* 1992.
- [74] OTTENGRAF, S.P.P.; VAN DEN OEVER, A.H.C.: Kinetics of Organic Compound Removal from Waste Gases with a Biological Filter. In: *Biotechnol. Bioeng.* 25(1983),3089-3102.
- [75] HEKMAT, D.; VORTMEYER, D.: Modelling of Biodegradation Processes in Trickle-Bed Bioreactors. In: *Chem. Eng. Sci.* 49(1994)24A,4327-4345.
- [76] ZAROOK, S.M.; BALZIS, B.C.: Biofiltration of Toluene Vapor under Steady-State and Transient Conditions: Theory and Experimental Results. In: *Chem. Eng. Sci.* 49(1994)24A,4347-4360.
- [77] PEDERSEN, A.R.; ARVIN, E.: Toluene Removal in a Biofilm Reactor for Waste Gas Treatment. In: *Wat. Sci. Technol.* 36(1997)1,69-76.
- [78] DECRESSIN, O.; FORELL, C.; PRÜSS, J.; WARNECKE, H.-J.: Modellierung und Validierung eines styrolabbauenden Biofilters. In: *Chem. Ing. Tech.* 71(1999)6,619-624.
- [79] PEDERSEN, A.R.; ARVIN, E.: Removal of Toluene in Waste Gases using a Biological Trickling Filter. In: *Biodegradation* 6(1995),109-118.

- [80] ALONSO, C.; SUIDAN, M.T.; SORIAL, G.A.; SMITH, F.L.; BISWAS, P.; SMITH, P.J.; BRENNER, R.C.: Gas Treatment in Trickle-Bed Biofilters: Biomass, how much is enough?. In: *Biotechnol. Bioeng.* 54(1997)6,583-594.
- [81] OKKERSE, W.J.H., OTTENGRAF, S.P.P.; OSINGA-KUIPERS, B.; OKKERSE, M.: Biomass Accumulation and Clogging in Biotrickling Filters for Waste Gas Treatment. Evaluation of a Dynamic Model using Dichloromethane as a Model Pollutant. In: *Biotechnol. Bioeng.* 63(1999)4,418-430.
- [82] WÜBKER, S.-M.; LAURENZIS, A.; WERNER, U.; FRIEDRICH, C.: Controlled Biomass Formation and Kinetics of Toluene Degradation in a Biosrubber and in a Reactor with a Periodically Moved Trickle-Bed. In: *Biotechnol. Bioeng.* 55(1997)4,686-692.
- [83] LAURENZIS, A.; HEITS, H.; WÜBKER, S.-M.; HEINZE, U.; FRIEDRICH, C.: Continuous Biological Waste Gas Treatment in Stirred Trickle-Bed Reactor with Discontinuous Removal of Biomass. In: *Biotechnol. Bioeng.* 57(1998)4,497-503.
- [84] FLEMMING, H.C.: Biofilme und Wassertechnologie. Teil 1: Entstehung, Aufbau, Zusammensetzung und Eigenschaften von Biofilmen. In: *gwf* 132(1991)4,197-207.
- [85] GRADY, C.P.L.: Modeling of Biological Fixed Films - A State of the Art Review. In: 1st Int.Conf. Fixed-Film Biological Processes King's Island, Ohio. USA (1982).
- [86] SCHULTES, M.: Einfluß der Phasengrenzfläche auf die Stoffübertragung in Füllkörperkolonnen. VDI Berichte Reihe 3, Nr. 230, VDI-Verlag Düsseldorf (1990).
- [87] WIMPENNY, J.W.T.; KINNIMENT, S.: Biochemical Reactions and the Establishment of Gradients within Biofilms. In: *Microbial Biofilms* (Eds. Lappin-Scott, H. and Costerton, J.W). Cambridge University Press (1995).
- [88] ANONYMOUS: Produktbeschreibung für Solvesso 100. Deutsche Exxon Chemical GmbH.
- [89] DREWS, G.: *Mikrobiologisches Praktikum*. Springer Verlag New York (1976).
- [90] HEGEMANN, C.D.: Synthesis of Enzymes of the Mandalate Pathway in *Pseudomonas Putida*. In: *Jnl. Bacteriol.* 91(1966),1140-1151.
- [91] LEIBNITZ, E.; STRUPPE, H.G. (Hrsg.): *Handbuch der Gaschromatographie*. Verlag Chemie Weinheim 2. Aufl. (1970).
- [92] ANONYMOUS: VDI - Richtlinie 3490 Blatt 11: Messen von Gasen, Prüfgase - Herstellung nach der volumetrisch-statischen Methode unter Verwendung von Kunststoffbeuteln. VDI-Verlag Düsseldorf (1980).
- [93] ANONYMOUS: VDI-Richtlinie 3481 Blatt 1: Messung gasförmiger Emissionen: Messen der Kohlenwasserstoff-Konzentration / Flammen-Ionisations-Detektor (FID). VDI-Verlag Düsseldorf (1975).
- [94] ANONYMOUS: DIN 38407 Teil 9: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Gemeinsam erfäßbare Stoffgruppen (Gruppe F): Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F9). Deutsches Institut für Normung (1991).

- [95] ANONYMOUS: VDI - Richtlinie 3478 (Entwurf): Biologische Abgasreinigung, Biowäsche und Rieselbettreaktoren (11/1994). VDI-Verlag Düsseldorf (1994).
- [96] ONKEN, U.: Grundzüge der thermischen Verfahrenstechnik. In: Chemische Technologie Bd. 1 (Winnacker, Küchler). C. Hanser Verlag (1984).
- [97] RUTENFRANZ, C.; HOLLEY, W.; MENNER, M.: Einfluß des Wasser-Luft-Verteilungsgleichgewichts von Schadstoffen auf das Einsatzgebiet von Biofilter, Tropfkörper oder Biowäscher. VDI Berichte Nr. 1104, VDI-Verlag (1994).
- [98] RUTENFRANZ, C.: Einfluß des Luft-Wasser-Verteilungsgleichgewichts von Schadstoffen und weitere Parameter auf die Kinetik biologischer Abluftreinigungsverfahren. VDI Berichte Reihe 15, Nr. 160, VDI-Verlag Düsseldorf (1996).
- [99] KUTZER, S.: Zum Abwasserstrippen mit Füllkörperkolonnen. Dissertation TU München (1995).
- [100] SCHLÜNDER, E.-U.: Einführung in die Stoffübertragung. Vieweg Verlag 2. Aufl. (1996).
- [101] PEDERSEN, A.R.; ARVIN, E.: Effect of Biofilm Growth on the Gas-Liquid Mass Transfer in a Trickling Filter for Waste Gas Treatment. In: Wat. Res. 31(1997)8,1963-1968.
- [102] HORN, H.; HEMPEL, D.C.: Mass Transfer Coefficients for an Autotrophic and a Heterotrophic Biofilm System. In: Wat. Sci. Technol. 32(1995)8,199-204.
- [103] OKKERSE, W.J.H.; OTTENGRAF, S.P.P.: Change in Wetting Properties of a Structured PVC Packing due to Biofilm Growth. In: Proc. Intern. Symp. Environm. Biotechnol. Oostende, Belgium (April 21-23 1997).
- [104] MERSMANN, A.: Thermisch Verfahrenstechnik. Springer-Verlag (1980).
- [105] SHAH, Y.T.: Gas-Liquid-Solid Reactor Design. McGraw-Hill 1979.
- [106] PURANIK, S.S.; VOGELPOHL, A.: Effective Interfacial Area in Irrigated Packed Columns. In: Chem. Eng. Sci. 29(1974),501-507.
- [107] ROELS, J.: Energetics and Kinetics in Biotechnology. Elsevier (1983).
- [108] GRADY, C.P.L.; GUJER, W.; HENZE, M.; MARAIS, G.R.; MATSUO, T.: A Model for Single Sludge Wastewater Treatment Systems. In: Wat. Sci. Technol. 18(1986),47-61.
- [109] DESHUSSES, M.A.: Biological Waste Air Treatment in Biofilters. In: Curr. Opinion Biotechnol. 8(1997),335-339.
- [110] CHARACKLIS, W.G.: Biofilm Processes. In: Biofilms (Eds. Characklis, W.G.; Marshall, K.C.). Wiley (1990).
- [111] TRULEAR, M.G.; CHARACKLIS, W.G.: Dynamics of Biofilm Processes. In: Jnl. Wat. Poll. Contr. Fed. 54(1982)9,1288-1301.
- [112] NIELSEN, J.; VILLADSEN, J.: Bioreaction Engineering Principles. Plenum Press (1994).

- [113] NIELSEN, J.; VILLADSEN, J.: Modelling of Microbial Kinetics (Review). In: Chem. Eng. Sci. 47(1992)17-18,4225-4270.
- [114] KRUPPA, R.: Instationäre Wachstums- und Produktbildungskinetik von Essigsäurebakterien. Dissertation TU München (1997).
- [115] CHARACKLIS, W.G.: Process Analysis. In: Biofilms (Eds. Characklis, W.G.; Marshall, K.C.). Wiley (1990).
- [116] CHARACKLIS, W.G.; MCFETERS, G.A.; MARSHALL, K.C.: Physiological Ecology in Biofilm Systems. In: Biofilms (Eds. Characklis, W.G.; Marshall, K.C.). Wiley (1990).
- [117] MONOD, J.: Recherches sur la Croissance des Cultures Bactériennes. Hermann et Cie (1942).
- [118] CHAMPAGNE, P.; GEEL, VAN P.J.; PARKER, W.J.: A Proposed Transient Model for Comatabolism in Biofilm Systems. In: Biotechnol. Bioeng. 60(1998)5,541-550.
- [119] CHARACKLIS, W.G.; MARSHALL, K.C. (EDS.): Biofilms. Wiley (1990).
- [120] RITTMANN, B.E.; MCCARTY, P.L.: Model of Steady-State-Biofilm Kinetics. In: Biotechnol. Bioeng. 22(1980),2343-2357.
- [121] ALVAREZ, P.J.J.; ANID, P.J.; VOGEL, T.M.: Kinetics of Aerobic Biodegradation of Benzene and Toluene in Sandy Aquifer Material. In: Biodegradation 2(1991),43-51.
- [122] GLASER, R.: Biophysik. Gustav Fischer 3. Aufl. (1986).
- [123] HAMER, G.: Lysis and Cryptic Growth in Wastewater and Sludge Treatment Processes. In: Acta Biotechnol. 5(1985)2,117-127.
- [124] TEMPEST, D.W.; NEISSEL, O.M.: The Status of YATP and Maintenance Energy as Biologically Interpretable Phenomena. In: Ann. Rev. Microbiol. 38(1984),459-486.
- [125] STOUTHAMER, A.H.; BETTENHAUSSEN, C.: Utilisation of energy for growth and maintenance in continuous and batch culture of microorganisms. A reevaluation of the method for the determination of ATP production by measuring molar growth yields. In: Biochim. Biophys. Acta 301(1977), 53-70.
- [126] BRYERS, J.D.; CHARACKLIS, W.G.: Biofilm Accumulation and Activity: a Process Analysis Approach. In: Biofilms - Science and Technology (Eds. Melo, L.F.; Bott, T.R.; Fletcher, M.; Capdeville, B.). NATO ASI Ser. E Vol. 223 (1992).
- [127] BRYERS, J.D.; MASON, C.A.: Biopolymer Particulate Turn-over in Biological Waste Treatment Systems: a Review. In: Bioproc. Eng. 2(1987),95-109.
- [128] DAWES, E.A.: Endogenous Metabolism and the Survival of Starved Prokaryotes. In: Symp. Soc. Gen. Microbiol. 26(1976),19-53.
- [129] HERBERT, D.: Some Principles of Continuous Culture. In: Recent Prog. Microbiol. 7(1959),381-396.
- [130] MASON, C.A.; HAMER, G.; BRYERS, J.D.: The Death and Lysis of Microorganisms in Environmental Processes. In: FEMS Microbiol. Reviews 39(1986),373-401.

- [131] PIRT, S.J.: The Maintenance Energy of Bacteria in Growing Cultures. In: Proc. Royal Soc. London Ser. B 163(1965),224-231.
- [132] CHARACKLIS, W.G.: Kinetics of Microbial Transformations. In: Biofilms (Eds. Characklis, W.G.; Marshall, K.C.). Wiley (1990)
- [133] SINCLAIR, C.G.; TOPIWALA, H.H.: Model for Continuous Culture which considers the Viability Concept. In: Biotechnol. Bioeng. 12(1970),1069-1079.
- [134] SKOWLUND, C.T.: Effect of Biofilm Growth on Steady-State Biofilm Models. In: Biotechnol. Bioeng. 35(1990),502-510.
- [135] WIMPENNY, J.: Discrete Modelling and Microbial Communities. SFB 411 Aerobic Biological Wastewater Treatment Workshop Garching, 9.-10.11.1998.
- [136] ZHANG, W.; BOUWER, E.; WILSON, L.; DURANT, N.: Biotransformation of Aromatic Hydrocarbons in Subsurface Biofilms. In: Wat. Sci. Technol. 31(1995)1,1-14.
- [137] WIESMANN, U.; HERBST, B.: Biologischer Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe. In: Chem. Ing. Tech. 71(1999)6,568-579.
- [138] LEENEN, E.J.T.M.; BOOGERT, A.A.; VAN LAMMEREN, A.A.M.; TRAMPER, J.; WIJFFELS, R.H.: Dynamics of Artificially Immobilized *Nitrosomonas Europea*: Effect of Biomass Decay. In: Biotechnol. Bioeng. 55(1997),631-641.
- [139] DALEY, R.J.: Direct Epifluorescence Enumeration of Native Aquatic Bacteria - Uses, Limitations, and Comparative Accuracy. In: Native Aquatic Bacteria: Enumeration, Activity and Ecology (Eds.: Costerton, J.W.; Colwell, R.R.). In: Amer. Soc. Testing Materials STP 695 (1979).
- [140] POSTGATE, J.R.; HUNTER, J.R.: The Survival of Starved Bacteria. In: Jnl. gen. Microbiol. 29(1962),233-263.
- [141] POSTGATE, J.R.; HUNTER, J.R.: The Survival of Starved Bacteria. In: Jnl. appl. Bacteriol. 26(1963)3,295-306.
- [142] RYAN, F.J.: Bacterial Mutation in a Stationary Phase and the Question of Cell Turnover. In: Jnl. gen. Microbiol. 21(1959),530-549.
- [143] HAMER, G.; BRYERS, J.D.: Aerobic Thermophilic Sludge Treatment - Some Biotechnological Concepts. In: Conservation & Recycling 8(1985)1/2,267-284.
- [144] DROZD, J.W.; LINTON, J.D.; DOWNS, J.; STEPHENSON, R.J.: An In Situ Assessment of the Specific Lysis Rate in Continuous Cultures of *Methylococcus* Sp. (NCIB 11083) grown on Methane. In: FEMS Microbiology Letters 4(1978),311-314.
- [145] MASON, C.A.; BRYERS, J.D.; HAMER, G.: Activity, Death and Lysis during Microbial Growth in a Chemostat. In: Chem. Eng. Comm. 45(1986),163-176.
- [146] MASON, C.A.; HAMER, G.: Cryptic Growth in *Klebsiella pneumoniae*. In: Appl. Microbiol. Biotechnol. 25(1987),577-584.
- [147] BANKS, M.K.; BRYERS, D.: Cryptic Growth within a Binary Microbial Culture. In: Appl. Microbiol. Biotechnol. 33(1990),596-601.

- [148] ARCANGELI, J.P.; ARVIN, E.: Modelling of Toluene Biodegradation and Biofilm Growth in a Fixed Biofilm Reactor. In: *Wat. Sci. Technol.* 26(1992)3-4,617-626.
- [149] HENZE, M.; GRADY, C.P.L.; GUJER, W.; MARAIS, G.R.; MATSUO, T.: Activated Sludge Model No. 1. IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1 (1987).
- [150] KOCH, A.L.: Death of Bacterial in Growing Culture. In: *Jnl. Bacteriol.* 77(1959),623-629.
- [151] DIKS, R.M.M.; OTTENGRAF, S.P.P.; VRIJLAND, S.: The Existence of a Biological Equilibrium in a Trickling Filter for Waste Gas Purification. In: *Biotechnol. Bioeng.* 44(1994),1279-1287.
- [152] PEDERSEN, A.R.; MOLLER, S.; MOLIN, S.; ARVIN, E.: Activity of Toluene-Degrading *Pseudomonas Putida* in the Early Growth Phase of a Biofilm for Waste Gas Treatment. In: *Biotechnol. Bioeng.* 54(1997)2,131-141.
- [153] ROCHER, M.; GOMA, G.; PILAS BEGUE, A.; LOUVEL, L.; ROLS, J.L.: Towards a reduction in excess sludge production inactivated sludge processes: biomass physicochemical treatment and biodegradation. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51(1999)6,883-890.
- [154] TEMPEST, D.W. et al.: Studies on the Growth of *Aerobacter Aerogenes* at low Dilution Rates in a Chemostat. In: *Microbial Physiology and Continuous Culture* (Eds. Powell, E.O.; Evans, C.G.T.; Strange, R.E.; Tempest, D.W.). In: *Proc. 3rd Int. Symp.* HMSO London (1967).
- [155] BILBO, C.M.; ARVIN, E.; HOLST, H.; SPLIID, H.: Modelling the Growth of Methane-Oxidizing Bacteria in a Fixed Biofilm. In: *Wat. Res.* 26(1992)3,301-309.
- [156] WANNER, O.; DEBUS, O.; REICHERT, P.: Modelling the Spatial Distribution and Dynamics of a Xylene-Degrading Microbial Population in a Membrane-Bound Biofilm. In: *Wat. Sci. Technol.* 29(1994)10-11,243-251.
- [157] MIRPURI, R.; SHARP, W.; VILLAVERDE, S.; JONES, W.; LEWANDOWSKI, Z.; CUNNINGHAM, A.: Predictive Model for Toluene Degradation and Microbial Phenotypic Profiles in Flat Plate Vapor Phase Bioreactor. In: *Jnl. Env. Eng.* 123(1997),586-592.
- [158] ROBINSON, J.A.; TRULEAR, M.G.; CHARACKLIS, W.G.: Cellular Reproduction and Extracellular Polymer Formation by *Pseudomonas Aeruginosa* in Continuous Culture. In: *Biotechnol. Bioeng.* 26(1984),1409-1417.
- [159] CHARACKLIS, W.G.: Energetics and Stoichiometry. In: *Biofilms* (Eds. Characklis, W.G.; Marshall, K.C.). Wiley (1990).
- [160] WUERTZ, S.: Persönliche Mitteilung. Lehrstuhl und Prüfamnt für Wassergüte- und Abfallwirtschaft der TU München (2000).
- [161] COWAN, S.E.; GILBERT, E.; LIEPMANN, E.; KEASLING, J.D.: Commensal Interactions in a Dual-Species Biofilm Exposed to Mixed Organic Compounds. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 66(2000)10,4481-4485.

- [162] MOLLER, S.; KORBER, D.R.; WOLFAARDT, G.M.; MOLIN, S.; CALDWELL, D.E.: Impact of Nutrient Composition on a Degradative Biofilm Community. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 63(1997)6,2432-2438.
- [163] MOLLER, S.; STERNBERG, C.; ANDERSEN, J.B.; CHRISTENSEN, B.B.; RAMOS, J.L.; GIVSKOV, M.; MOLIN, S.: In Situ Gene Expression in Mixed-Culture Biofilms: Evidence of Metabolic Interactions between Community Members. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 64(1998)2,721-732.
- [164] KUNZ, D.A.; CHAPMAN, P.J.: Catabolism of Pseudocumene and 3-Ethyltoluene by *Pseudomonas putida* (arvilla) mt-2: Evidence for new Functions of the TOL (pWWO) Plasmid. In: *Jnl. Bacteriol.* 146(1981)1,179-191.
- [165] FIELD, J.A.; STAMS, A.J.M.; KATO, M.; SCHRAA, G.: Enhanced Biodegradation of Aromatic Pollutants in Cocultures of Anaerobic and Aerobic Bacterial Consortia. In: *A.van Leeuwenhoek Int.Jnl.Gen.Mol.Mircob.*67(1995),47-77.
- [166] BOUCHEZ, M.; BLANCHET, D.; VANDECASTEELE, J.-P.: Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Pure Strains and by Defined Strains Associations: Inhibition Phenomena and Cometabolism. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43(1995),156-164.
- [167] FRIES, M.R.; FORNEY, L.J.; TIEDJE, J.M.: Phenol- and Toluol-Degrading Microbial Populations from an Aquifer in wich successful Trichloroethene Cometabolism Occurred. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 63(1997)4,1523-1530.
- [168] WOLFAARDT, G.M.; LAWRENCE, J.R.; ROBARTS, R.D.; CALDWELL, S.J.; CALDWELL, D.E.: Multicellular Organization in a Degradative Biofilm Community. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 60(1994)2,434-446.
- [169] EDWARDS, E.; EDWARDS, A.M.; GRBIC-GALIC, D.: A Method for Detection of Aromatic Metabolites at very low Concentrations: Application to Detection of Metabolites of Anaerobic Toluene Degradation. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 60(1994)1,323-327.
- [170] SMITH, M.R.: The Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons by Bacteria. In: *Biodegradation* 1(1990),191-206.
- [171] DEBUS, O.; WANNER, O.: Degradation of Xylene by a Biofilm Growing on a Gas-Permeable Membrane. In: *Wat. Sci. Technol.* 26(1992)3-4,607-616.
- [172] TSAO, C.-W.; SONG, H.-G.; BARTHA, R.: Metabolism of Benzene, Toulene and Xylene Hydrocarbons in Soil. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 64(1998)12,4924-4929.
- [173] LUEDEKING, R.; PIET, E.L.: A Kinetic Study of the Lactic Acid Fermentation. Batch Process at Controlled pH. In: *Jnl. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.* 1(1959),393-412.
- [174] LINN, A.: Persönliche Mitteilungen. Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der TU München (1998).
- [175] BROWER, J.B.; BARFORD, C.C.: Biological Fixed-Film Systems. In: *Wat. Env. Res.* 69(1997)4,487-500.

- [176] WANNER, O.: The Best Biofilm Model. SFB 411 Aerobic Biological Wastewater Treatment Workshop Garching, 9.-10.11.1998.
- [177] ZHANG, T.C.; BISHOP, P.L.: Density, Porosity and Pore Structure of Biofilm. In: *Wat. Res.* 28(1994)11,2267-2277.
- [178] DE BEER, D.; STOODLEY, P.; ROE, F.; LEWANDOWSKI, Z.: Effects of Biofilm Structures on Oxygen Distribution and Mass Transport. In: *Biotechnol. Bioeng.* 43(1994)11,1131-1138.
- [179] MASSOL-DEYA, A.A.; WHALLON, J.; HICKEY, R.F.; TIEDJE, J.M.: Channel Structures in Aerobic Biofilms of Fixed-Film Reactors Treating Contaminated Groundwater. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 61(1995)2,769-777.
- [180] BISHOP, P.L.; ZHANG, T.C.; FU, Y.-C.: Effects of Biofilm Structure, Microbial Distributions and Mass Transport on Biodegradation Processes. In: *Wat. Sci. Technol.* 31(1995)1,143-152.
- [181] OKABE, S.; YASUDA, T.; WATANABE, Y.: Uptake and Release of Inert Fluorescence Particles by Mixed Population Biofilms. In: *Biotechnol. Bioeng.* 53(1997)5,459-469.
- [182] VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; EIKELBOOM, D.; GJALTEMA, A.; MULDER, A.; TIJHUIS, L.; HEIJNEN, J.J.: Biofilm Structures. In: *Wat. Sci. Technol.* 32(1995)8,35-43.
- [183] COSTERTON, J.W.; LEWANDOWSKI, Z.; DE BEER, D.; CALDWELL, D.; KORBER, D.R.; JAMES, G.: Biofilms, the Customized Microniche. In: *Jnl. Bacteriol.* 176(1994)8,2137-2142.
- [184] DE BEER, D.; STOODLEY, P.: Relation between the Structure of an Aerobic Biofilm and Transport Phenomena. In: *Wat. Sci. Technol.* 32(1995)8,11-18.
- [185] STOODLEY, P.; DE BEER, D.; LEWANDOWSKI, Z.: Liquid Flow in Biofilm Systems. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 60(1994)8,2711-2716.
- [186] LEWANDOWSKI, Z.; STOODLEY, P.; ALTOBELLI, S.; FUKUSHIMA, E.: Hydrodynamics and Kinetics in Biofilm Systems – Recent Advances and New Problems. In: *Wat. Sci. Technol.* 29(1994)10-11,223-229.
- [187] DE BEER, D.; STOODLEY, P.; LEWANDOWSKI, Z.: Liquid Flow in Heterogeneous Biofilms. In: *Biotechnol. Bioeng.* 44(1994), 636-641.
- [188] DRURY, W.J.; CHARACKLIS, W.G.; STEWART, P.S.: Interactions of 1 μ m Latex Particles with *Pseudomonas Aeruginosa* Biofilms. In: *Wat. Res.* 27(1993)7,1119-1126.
- [189] LEWANDOWSKI, Z.; STOODLEY, P.; ALTOBELLI, S.: Experimental and Conceptual Studies on Mass Transport in Biofilms. In: *Wat. Sci. Technol.* 31(1995)1,153-162.
- [190] DE BEER, D.; SCHRAMM, A.: Micro-Environments and Mass Transfer Phenomena in Biofilms studied with Microsensors. In: *Wat. Sci. Technol.* 39(1999)7,173-178.
- [191] COSTERTON, J.W.; LAPPIN-SCOTT, H.: Introduction to Microbial Biofilms. In: *Microbial Biofilms* (Eds. Lappin-Scott, H. and Costerton, J.W). Cambridge University Press (1995).
- [192] WANNER, O.; REICHERT, P.: Mathematical Modelling of Mixed-Culture Biofilms. In: *Biotechnol. Bioeng.* 49(1996)2,172-184.

- [193] STEWART, P.S.: A Review of Experimental Measurements of Effective Diffusive Permeabilities and Effective Diffusion Coefficients in Biofilms. In: *Biotechnol. Bioeng.* 59(1998)3,261-272.
- [194] BISHOP, P.L.: Biofilm Structure and Kinetics. In: *Wat. Sci. Technol.* 36(1997)1,287-294.
- [195] WOOD, B.D.; WHITAKER, S.: Diffusion and Reaction in Biofilms. In: *Chem. Eng. Sci.* 53(1998)3,397-425.
- [196] WANNER, O.: New Experimental Findings and Biofilm Modelling Concepts. In: *Wat. Sci. Technol.* 32(1995)8,133-140.
- [197] BIRD, B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N.: *Transport Phenomena*. Wiley (1960).
- [198] RILEY, M.R.; MUZZIO, F.J.; BUETTNER, H.M.: Diffusion in Heterogeneous Media: Application to Immobilized Cell Systems. In: *AIChE Jnl.* 41(1995)3,691-700.
- [199] DU PLESSIS, J.P.; MASLIYAH, J.H.: Flow through Isotropic Granular Porous Media. In: *Transp. Porous Media* 6(1991),207-221.
- [200] FROMMENT, G; BISCHOFF, K.: *Chemical Reactor Analysis and Design*. Wiley (1990).
- [201] MATSON, J.V.; CHARACKLIS, W.G.: Diffusion into Microbial Aggregates. In: *Wat. Res.* 10(1976),877-885.
- [202] RILEY, M.R.; MUZZIO, F.J.; BUETTNER, H.M.: The Effect of Structure on Diffusion and Reaction in Immobilized Cell Systems. In: *Chem. Eng. Sci.* 50(1995)21,3357-3367.
- [203] ZHANG, T.C.; BISHOP, P.L.: Evaluation of Tortuosity Factors and Effective Diffusivities in Biofilms. In: *Wat. Res.* 28(1994)11,2279-2287.
- [204] HORN, H.; HEMPEL, C.: Simulationsrechnungen zur Beschreibung von Biofilmsystemen. In: *Chem. Ing. Tech.* 72(2000)10,1234-1237.
- [205] BURGHARDT, A.; BARTELMUS, G.; GANCARCZYK, A.: Hydrodynamics of Pulsing Flow in Tree-Phase Chemical Reactors. In: *Chem. Eng. Proc.* 38(1999),411-426.
- [206] KORBER, D.R.; LAWRENCE, J.R.; LAPPIN-SCOTT, H.M.; COSTERTON, J.W.: Growth of Microorganisms on Surfaces. In: *Microbial Biofilms* (Eds. Lappin-Scott, H. and Costerton, J.W). Cambridge University Press (1995).
- [207] PRESS, W.H.; FLANNERY, B.P.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T.: *Numerical Recipes in Pascal*. Cambridge University Press (1989).
- [208] LINN, A.: Persönliche Mitteilungen. Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der TU München (1999).
- [209] CHRISTENSEN, B.E.; CHARACKLIS, W.G.: Physical and Chemical Properties of Biofilms. In: *Biofilms* (Eds. Characklis, W.G.; Marshall, K.C.). Wiley (1990).
- [210] JONES, W.L.; DOCKERY, J.D.; VOGEL, C.R.: Diffusion and Reaction within Porous Packing Media: A Phenomenological Model. In: *Biotechnol. Bioeng.* 41(1993),947-956.

- [211] ANONYMOUS: NAG Fortran 77 Library Mark 18. Numerical Algorithms Group, Oxford.
- [212] FRAUHAMMER, J.; KLEIN, H.; EIGENBERGER, G.; NOWAK, U.: Solving Moving Boundary Problems with an Adaptive Moving Grid Method: Rotary Heat Exchangers with Condensation and Evaporation. In: Chem. Eng. Sci. 53(1998)19,3393-3411.
- [213] PFENNIG, A.: Zur Entwicklung einer Dreiparametrischen, auf der genauen Beschreibung des Hartkugelsystems aufbauenden Zustandsgleichung. VDI Berichte Reihe 3, Nr. 153, VDI-Verlag Düsseldorf (1988).
- [214] MACKAY, D.; SHIU, W.Y.: A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest. In: Jnl. Phys. Chem. Ref. Data 10(1981)4,1175-1199.
- [215] FREDENSLUND, A.; JONES R.L.; PRAUSNITZ, J.M.: Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. In: AIChE Jnl. 21(1975),1086-1099.
- [216] ANONYMOUS: CRC Handbook of Chemistry and Physics (Ed. by Weast, R.C.). CRC Press (1977) 58th Edition.
- [217] RANZ, W.E.; MARSHALL, W.R.: Evaporation from drops. In: Chem. Eng. Prog. 48(1952),173-180.
- [218] LYDERSON, A.L.: Mass transfer in engineering practice. Wiley (1983).
- [219] ARCANGELI, J.P.; ARVIN, E.: Biodegradation Rates of Aromatic Contaminants in Biofilm Reactors. In: Wat. Sci. Technol. 31(1995)1,117-128.
- [220] BOUWER, E.J.; CHEN, C. T.; LI, Y.-H.: Transformation of a Petroleum Mixture in Biofilms. In: Wat. Sci. Technol. 26(1992)3-4,637-646.
- [221] FERNANDEZ, A.; HUANG, S.; SESTON, S.; XING, J.; HICKEY, R.; CRIDDLE, C.; TIEDJE, J.: How Stable is Stable? Function versus Community Composition. In: Appl. Environ. Microbiol. 65(1999)8,3697-3704.
- [222] HAUKE, G.: Abgasreinigung mit fixierten Bakterienkulturen. Dissertation TU München (1987).
- [223] WEBER, F.J.; HARTMANS, S.: Prevention of Clogging in a Biological Trickle-Bed Reactor Removing Toluene from Contaminated Air. In: Biotechnol. Bioeng. 50(1996)1,91-97.
- [224] WEBER, F.J.; HARTMANS, S.: Toluene Degradation in a Trickle-Bed Reactor - Prevention of Clogging. VDI Berichte 1104 (1994), 161-168, VDI-Verlag Düsseldorf.
- [225] KIARED, K.; FUNDENBERGER, B.; BRZEZINSKI, R.; VIEL, G.; HEITZ, M.: Biofiltration of Air Polluted with Toluene under Steady-State Conditions: Experimental Observations. In: Ind. Eng. Chem. Res. 36(1997)11,4719-4725.
- [226] ANONYMOUS: DIN-Sicherheitsdatenblatt Solvesso 100. Deutsche Exxon Chemical GmbH.
- [227] ANONYMOUS: VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. VDI-Verlag Düsseldorf (1994), 7. Aufl.

- [228] ANONYMOUS: Air Emissions Models for Waste and Wastewater. United States Environmental Protection Agency Report-Nr. EPA/453/R-94/080A, North-Carolina (1994).
- [229] HARREMOES, P.: Theoretische und Experimentelle Grundlagen der Biofilm Kinetik. In: Gwf-Wasser/Abwasser 127(1986),16-25.
- [230] MIRPURI, R.; JONES, W.; BRYERS, J.D.: Toluene Degrading Kinetics for Planktonic and Biofilm-Grown Cells of *Pseudomonas Putida* 54G. In: Biotechnol. Bioeng. 53(1997)6,535-546.
- [231] JENKINS, D.: Activated Sludge Floc Structure and its Relation to Process Performance. Nat. Sc. Found. Final Report CME-7684422, Washington, D.C. (1980).
- [232] LEFEBVRE, J.; VINCENT, J.-C.: Diffusion-Reaction-Growth Coupling in Gel-Immobilized Cell Systems: Model and Experiment. In: Enzyme Microb. Technol. 17(1995),276-284.
- [233] MARR, A.G.; NILSON, E.H.; CLARK, D.J.: The Maintenance Requirement of *Escherichia Coli*. In: Ann. New York Acad.Sci. 102(1963),536-548.
- [234] TEMPEST, D.W.; STRANGE, R.E.: Variation in Content and Distribution of Magnesium, and its Influence on Survival, in *Aerobacter aerogenes* Grown in a Chemostat. In: Jnl. gen. Microbiol. 44(1966),273-279.
- [235] LINTON, J.D.; BUCKEE, J.C.: Interactions in a Methane-utilizing Mixed Bacterial Culture in a Chemostat. In: Jnl. Gen. Microbiol. 101(1977),219-225.
- [236] DOWNS, J.; DROZD, J.W.; KHOSROVI, B.; LINTON, J.D.; BARNES, L.J.: An Analysis of Growth Energetics in *Methylococcus* NCIB 11083. In: Proc. Soc. Gen. Microb. 5(1978),45.
- [237] LINTON, J.D.; STEPHENSON, R.J.: A Preliminary Study on the Growth Yields in Relation to the Carbon and Energy Content of Various Organic Growth Substrates. In: FEMS Microbiology Letters 3(1978),95-98.
- [238] OBAYASHI, A.W.; GAUDY, A.F.: Aerobic Digestion of Extracellular Microbial Polysaccharides. In: Jnl. Wat. Poll. Contr. Fed. 45(1973),1584-1594.
- [239] NORBERG, A.B.; ENFORS, S.: Production of Extracellular Polysaccharide by *Zooglea Ramigea*. In: Appl. Environ. Microbiol. 44(1982),1231-1237.
- [240] TURAKHIA, M.H.: The Influence of Calcium on Biofilm Processes. Ph.D Thesis, Montana State University (1986).
- [241] ARCANGELI, J.P.; ARVIN, E.: Growth of an Aerobic and an Anoxic Toluene-Degrading Biofilm - A comparative Study. In: Wat. Sci. Technol. 32(1995)8,125-132.
- [242] NEU, T.: Persönliche Mitteilungen. Institut für Mikrobiologie, TU München (1997).
- [243] HORN, H.; NEU, T.R.; WULKOW, M.: Modeling the Structure and Function of Extracellular Polymeric Substances in Biofilms with New Numerical Techniques. In: Wat. Sc. Technol. 43(2001)6,121-127.
- [244] HOZALSKI, R.M.; BOUWER, E.J.: Non-Steady State Simulation of BOM Removal in Drinking Water Biofilters: Model Development. In: Wat. Res. 35(2001)1,198-210.

-
- [245] HORN, H.; HEMPEL, D.C.: Simulationsrechnungen zur Beschreibung von Biofilmsystemen. In: Chem. Ing. Tech. 72(2000)10,1234-1237.
- [246] ANONYMOUS: Skriptum zur Vorlesung Wassergütewirtschaft. Lehrstuhl für Wassergüte und Abfallwirtschaft, TU München. (2001).

8 Anhang

8.1 Verwendete Stoffwerte

Tab. 8-1. Physikalische Eigenschaften und verwendete Stoffwerte von Solvesso-100[®].

Summenformel	C_9H_{12}	Gültig für die identifizierten Hauptkomponenten (Abschnitt 4.1.1, S.83)
Molekulargewicht	120 g/mol	Zahlenwert für die identifizierten Hauptkomponenten
Schmelzpunkt	$< -50\text{ °C}$	nach [226]
Siedebereich	155 – 181 °C	nach [226]
spezifische Dichte der Flüssigkeit (15°C)	0,88 kg/L	nach [226]
Dampfdruck (38°C)	1200 Pa	nach [226]
Kinematische Viskosität der Flüssigkeit (25 °C)	$9,2 \cdot 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$	nach [226]
Wärmeausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit (25 °C)	$0,79 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$	nach [226]
Verteilungskoeffizient Luft / Mineralsalzlösung (30 °C) (Mittelwert der sechs Hauptkomponenten)	0,4	diese Arbeit (Abschnitt 4.1.2, S.83)
Diffusionskoeffizient in Wasser (Bestimmt als Trimethylbenzol bei 30 °C)	$3,6 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2/\text{h}$	Bestimmt nach der Methode von WILKE und CHANG [227]. Für 25 °C werden Meßwerte von $2,9 \cdot 10^{-6}$ bis $3,2 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2/\text{h}$ mitgeteilt [228]

Tab. 8-1. (Fortsetzung).

Diffusionskoeffizient in Luft (Bestimmt als Trimethylbenzol bei 30 °C)	$24,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{h}$	Bestimmt als Mittelwert der berechneten Diffusionskoeffizienten nach der Methode von FULLER, SCHEDDLER und GIDDINGS [227] ($25,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{h}$) und der Methode von CHAPMAN und ENSKOG [197] ($22,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{h}$). Für 25 °C werden Meßwerte von $22,2 \cdot 10^{-3}$ bis $23,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{h}$ mitgeteilt [228]
---	---	---

Tab. 8-2. Verwendete Stoffwerte für Sekundärsubstrat.

Molekulargewicht	180 g/mol	Zahlenwert für den Modellstoff Glucose
Diffusionskoeffizient von Sekundärsubstrat im Biofilm D_2	$2,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$	Zahlenwert für den Modellstoff Glucose in Wasser (25 °C) [15], [216]. HARREMOES teilt für lösliches organisches Substrat ein Zahlenwert von $2,37 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$ mit [229]

Tab. 8-3. Verwendete Stoffwerte von Luft (bei 30°C und 1,013 bar).

Dichte	1,149 kg/m ³	Zahlenwert für trockene Luft [227]
dyn. Viskosität	$18,7 \cdot 10^{-6} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$	Zahlenwert für trockene Luft [227]

Tab. 8-4. Verwendete Stoffwerte der Mineralsalzlösung.

Dichte (30°C)	1000 kg/m ³	Zahlenwert für Wasser
dyn. Viskosität	$8,0 \cdot 10^{-4} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$	Zahlenwert für Wasser [227]
Oberflächenspannung	$70,0 \cdot 10^{-3} \text{ N}/\text{m}$	Zahlenwert für Wasser [216]

8.2 Koordinatentransformierte Modellgleichungen

Die Transformation der Modellgleichungen Gl. (3-32) (S.57), Gl. (3-35) (S.58) und Gl. (3-37) (S.59) mit den Randbedingungen Gl. (3-40) bis Gl. (3-44) (S.61) und den Anfangsbedingungen Gl. (3-46) bis Gl. (3-48) (S.62) in ein mitbewegtes Koordinatensystem erfolgt durch die Substitution

$$\xi\langle t \rangle = \frac{z}{L_f\langle t \rangle} \quad (8-1)$$

$$f\langle t, z \rangle = g\langle t, \xi \rangle \quad (8-2)$$

$$\left(\frac{\partial f\langle t, z \rangle}{\partial z} \right)_t = \frac{\partial g}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial z} = \frac{1}{L_f} \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_t \quad (8-3)$$

$$\left(\frac{\partial f\langle t, z \rangle}{\partial t} \right)_z = \frac{\partial g}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial t} + \frac{\partial g}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial t} = \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_\xi - \xi \frac{\dot{L}_f}{L_f} \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_t \quad (8-4)$$

Die transformierten Modellgleichungen, die für die Simulationsrechnungen verwendet wurden, ergeben sich durch Einsetzen von Gl. (8-1) bis Gl. (8-4) in die entsprechenden Gleichungen in (x, t) . Für die gelösten Substrate im Biofilm erhält man unter Vernachlässigung der Ausgleichströmung der Biofilm-Advektion

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = -\frac{1}{L_f f_\ell} \frac{\partial J_i}{\partial \xi} + \xi \frac{\dot{L}_f}{L_f} \frac{\partial S_i}{\partial \xi} + \frac{r_i}{f_\ell} \quad (8-5)$$

mit

$$J_i = -\frac{D_i f_\ell}{L_f} \frac{\partial S_i}{\partial \xi} \quad (8-6)$$

und den Rand- bzw. Anfangsbedingungen

$$\frac{\partial S_i}{\partial \xi} \langle \xi = 0, t \rangle = 0 \quad (8-7)$$

$$S_1 \langle \xi = 1, t \rangle = c_{f,ph} \langle t \rangle \quad (8-8)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial \xi} \langle \xi = 1, t \rangle = 0 \quad (8-9)$$

$$S_i \langle \xi, t = 0 \rangle = S_i^{(0)} \langle \xi \rangle \quad (8-10)$$

Für die partikulären Substanzen (Zellmasse) erhält man

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = -\frac{1}{L_f} \frac{\partial J_i}{\partial \xi} + \xi \frac{\dot{L}_f}{L_f} \frac{\partial X_i}{\partial \xi} + r_i \quad (8-11)$$

mit

$$J_i = u_f X_i - \frac{D_i^{(s)}}{L_f} \frac{\partial X_i}{\partial \xi} \quad (8-12)$$

und den Rand- bzw. Anfangsbedingungen

$$\frac{\partial X_i}{\partial \xi} \langle \xi = 0, t \rangle = 0 \quad (8-13)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial \xi} \langle \xi = 1, t \rangle = 0 \quad (8-14)$$

$$X_i \langle \xi, t = 0 \rangle = X_i^{(0)} \langle \xi \rangle \quad (8-15)$$

Die Berechnung der lokalen Biofilm-Advektionsgeschwindigkeit erfolgt mit der Näherung identischer Partikel-Diffusionskoeffizienten aus

$$u_f = \frac{L_f}{1-f_\ell} \int_0^\xi \left(\sum_i^s \frac{r_i}{\rho_i} \right) d\xi \quad (8-16)$$

mit der Randbedingung

$$u_f \langle \xi = 0, t \rangle = 0 \quad (8-17)$$

Die Biofilmdicke ergibt sich schließlich durch zeitliche Integration der Biofilm-Advektionsgeschwindigkeit an der Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit

$$L_f = L_f^{(0)} + \int_0^t \frac{L_f}{1-f_\ell} \int_0^1 \sum_i^s \frac{r_i}{\rho_i} d\xi dt \quad (8-18)$$

8.3 Literaturübersicht für die verwendeten Modellparameter

Tab. 8-5. Maximale Wachstumsraten und Halbsättigungskonstanten für das mikrobielle Wachstum auf Schadstoffkomponenten oder vergleichbaren Substraten (MONOD-Kinetik). Die Halbsättigungskonstante bezieht sich auf das jeweils angegebene Substrat.

Autor	μ_m, h^{-1}	$K_M, \text{g/m}^3$	Substrat	Bemerkungen
ARCANGELI und ARVIN (1992) [148]	0,15 – 0,3	0,2	Toluol	Aus Wachstumsmessungen an einem aquatischen Biofilm durch Anpassung bestimmt (20 °C)
DEBUS und WANNER (1992) [171]	1,67	0,3 – 0,6	Xylole	Enzymkatalysierte Umsetzung von Xylol in Methylbrenzcatechin. Durch Anpassung an experimentelle Daten eines xylole-abbauenden, aquatischen Membran-Biofilms bestimmt (25 °C)
ANONYMOUS (1994) [228]	0,128	-	4-Ethyltoluol	Abgeschätzt aus Arbeiten anderer Autoren (25 °C)
ANONYMOUS (1994) [228]	0,128	-	1,2,3-Trimethylbenzol	Abgeschätzt aus Arbeiten anderer Autoren (25 °C)
ANONYMOUS (1994) [228]	0,26	-	1,3,5-Trimethylbenzol	Abgeschätzt aus Arbeiten anderer Autoren (25 °C)
MIRPURI et al. (1996) [230]	0,1	4	Toluol	Mit Aktivitätsmessungen am Biofilm und Wachstumsraten für die Submerskultur für <i>P. Putida</i> 54G bestimmt (24 °C) (Aus Parameteranpassung an experimentelle Daten)

Tab. 8-5. (Fortsetzung).

ALONSO et al. (1997) [80]	0,125	0,16	Toluol	Aus Meßwerten für Biomasseproduktion und Abbauraten an einem Biofilm-Rieselbettreaktor durch Anpassung bestimmt (32 °C)
PEDERSEN et al. (1997) [152]	0,1	0,1	Toluol	Auf Grundlage von Aktivitätsmessungen für den Biofilm abgeschätzte Zahlenwerte aus experimentell bestimmter Wachstumsrate einer Submerskultur von <i>Pseudomonas putida</i> R1 (26 °C)
PEDERSEN und ARVIN (1999) [67]	0,113	0,1	Toluol	Aus Parameteranpassung an experimentelle Daten von Biofilmuntersuchungen an einem toluol-abbauenden Rieselbettreaktor (junger Biofilm, 26 °C). Der Wert für K_M wurde übernommen von [152]

Tab. 8-6. Maximale Wachstumsraten und Halbsättigungskonstanten für das mikrobielle Wachstum auf Sekundärsubstrat bzw. auf dem Modellsubstrat Glucose (MONOD-Kinetik). Die Zahlenwerte für die Halbsättigungskonstante sind für eine bessere Vergleichbarkeit auf den Kohlenstoffanteil des jeweils angegebenen Substrat bezogen.

Autor	μ_m, h^{-1}	$K_M, g_C/m^3$	Substrat	Bemerkungen
JENKINS (1980) [231]	0,38	2	Glucose	Experimentelle Bestimmung an einer Submerskultur von <i>Pseudomonas spec.</i> im Chemostaten (25 °C)
ROBINSON et al. (1984) [158]	0,4	2	Glucose	Experimentelle Bestimmung an einer Submerskultur von <i>Pseudomonas aeruginosa</i> im Chemostaten (25 °C)

Tab. 8-6. (Fortsetzung).

HAMER (1985) [123]	0,5	0,2	org. Material	Aus Meßwerten für ein natürliches Konsortium (Belebtschlamm) im Chemostaten abgeschätzt (ohne Temperaturangabe)
MASON und HAMER (1987) [146]	0,69 – 1,46	20	Lyseprodukte	Experimentelle Bestimmung an einer Submerskultur von <i>Klebsiella pneumonia</i> bei Wachstum auf eigenen, löslichen Lyseprodukten (35 °C)
BANKS et al. (1990) [147]	0,53	4	Glucose	Experimentelle Bestimmung an einer Submerskultur von <i>Hyphomicrobium spec.</i> im Chemostaten (28 °C)
ARCANGELI und ARVIN (1992) [148]	0,1	1,6 ¹⁾	org. Material	Aus Wachstumsmessungen an einem aquatischen, toluol-abbauenden Biofilm durch Anpassung bestimmt (natürliches Konsortium) (20 °C)
DEBUS und WANNER (1992) [171]	0,29	0,95	4-Methyl- brenzcatechin	Durch Anpassung an experimentelle Daten eines xylol-abbauenden aquatischen Membran-Biofilms bestimmt (Stoffwechsel-Intermediat beim Xylolabbau) (25 °C)
PEDERSEN und ARVIN (1999) [67]	0,02	1,6	org. Material	Aus Parameteranpassung an experimentelle Daten von Biofilmuntersuchungen an einem toluol-abbauenden Rieselbettreaktor (junger Biofilm, 26 °C). Der Wert für K_M wurde übernommen von [148]

¹⁾ Umgerechnet mit einem COD für Biomasse von 0,4 g/g_{O2} und einem Kohlenstoffanteil von 50 Gew.% C.

Tab. 8-7. Zahlenwerte für Absterberaten (Irreversible Transformation von aktiver Biomasse in inaktive, partiell biodegradative Biomasse) als Inaktivierungskoeffizienten.

Autor	I, h^{-1}	Bemerkungen
RYAN (1959) [142]	0,001 – 0,01	Aus experimenteller Bestimmung an einer Submerskultur von <i>Escherichia coli</i> auf Glucose bzw. Lactose (37 °C)
POSTGATE und HUNTER (1962) [140]	0,0367	Berechnet aus experimentell bestimmten Zellzahlen einer glyzerin-limitierten Submerskultur von <i>Aerobacter aerogenes</i> (30 °C)
SINCLAIR und TOPIWALA (1970) [133]	0,005	Experimentelle Bestimmung aus Wachstumsversuchen einer Submerskultur von <i>Aerobacter aerogenes</i> auf Glucose im Chemostaten (25 °C, pH 7,1)
DROZD et al. (1978) [144]	0,01 – 0,04	Aus experimenteller Bestimmung an einer Submerskultur von <i>Methylococcus spec.</i> auf Methan im Chemostaten in Abhängigkeit der Verdünnungsrate (42 °C)
KISSEL (1984) [24]	0,0017	Abgeschätzter Zahlenwert für einen aquatischen Autotroph-Heterotroph-Biofilm (20 °C)
WANNER und GUJER (1984) [38]	0,00417	Schätzwert für einen aquatischen Autotroph-Heterotroph-Biofilm (20 °C)
HAMER (1985) [123]	0,01 – 0,04 ¹⁾	Abgeschätzter Zahlenwert für Belebtschlamm im Chemostaten (abhängig von der Verdünnungsrate) (ohne Temperaturangabe)
MASON und HAMER (1987) [146]	0,02	Aus experimenteller Bestimmung an einer Submerskultur von <i>Klebsiella pneumonia</i> auf eigenen Lyseprodukten (35 °C)

¹⁾ Vermutlich wurden die Zahlenwerte von DROZD et al. [144] verwendet.

Tab. 8-7. (Fortsetzung).

ARCANGELI und ARVIN (1992) [148]	0,025	Aus experimenteller Bestimmung an einem aquatischen, toluol-abbauenden Biofilm (20 °C) (natürliches Konsortium)
BILBO et al. (1992) [155]	0,0025 ± 0,0029	Aus Parameteranpassung an experimentelle Daten eines methan-abbauenden, aquatischen Biofilms (20 – 24 °C)
DEBUS und WANNER (1992) [171]	0,0042 – 0,0125	Durch Anpassung an experimentelle Daten eines xylo-abbauenden aquatischen Membran-Biofilms bestimmt (25 °C)
RITTMANN und MANEM (1992) [22]	0,00042	Aus Anpassung an experimentelle Daten für einen aquatischen, Autotroph-Heterotroph-Biofilm (ohne Temperaturangabe)
LEFEBVRE et al. (1995) [232]	0,0072	Aus experimentellen Daten durch Modellanpassung bestimmt für einen glucose-abbauenden Biofilm von <i>Escherichia coli</i> (37 °C)
WIK et al. (1995) [32]	0,0042	Abschätzung für einen nitrifizierenden Biofilm (11 °C)
PEDERSEN und ARVIN (1999) [67]	0,01 (für Heterotrophe) 0,08 (für Toluolabbauer)	Aus Parameteranpassung an experimentelle Daten von Biofilmuntersuchungen an einem toluol-abbauenden Rieselbettreaktor (junger Biofilm, 26 °C)

Tab. 8-8. Zahlenwerte für Zerfallsraten von Zellen unter Freisetzung löslicher, bioverwertbarer Substrate (Lyseraten).

Autor	I_p, h^{-1}	Bemerkungen
MASON und HAMER (1987) [146]	0,05	Aus experimenteller Bestimmung an einer Submerskultur von <i>Klebsiella pneumonia</i> auf eigenen Lyseprodukten (35 °C)
ARCANGELI und ARVIN (1992) [148]	0,003 – 0,04	Aus experimenteller Bestimmung an einem aquatischen, toluol-abbauenden Biofilm (20 °C)
BILBO et al. (1992) [155]	0,0025 ± 0,0029	Aus Parameteranpassung an experimentelle Daten eines methan-abbauenden, aquatischen Biofilms (20 – 24 °C)
PEDERSEN und ARVIN (1999) [67]	0,08	Aus Parameteranpassung an experimentelle Daten von Biofilmuntersuchungen an einem toluol-abbauenden Rieselbettreaktor (junger Biofilm, 26 °C)

Tab. 8-9. Zahlenwerte für endogenen Decay.

Autor	k_e, h^{-1}	Bemerkungen
POSTGATE und HUNTER (1962) [140]	0,081	Berechnet aus experimentell bestimmten Zellzahlen einer glyzerin-limitierten Submerskultur von <i>Aerobacter aerogenes</i> (30 °C)
MARR et al. (1963) [233]	0,028	Experimentelle Bestimmung aus Wachstumsversuchen einer Submerskultur von <i>Escherichia coli</i> auf Glucose im Chemostaten (30 °C)

Tab. 8-9. (Fortsetzung).

PIRT (1965) [131]	0,0418	Experimentelle Bestimmung aus Wachstumsversuchen einer Submerskultur von <i>Heterobacter aerogeneses</i> auf Glyzerin im Chemostaten (37 °C)
PIRT (1965) [131]	0,0414	Experimentelle Bestimmung aus Wachstumsversuchen einer Submerskultur von <i>Aerobacter cloacae</i> auf Glucose im Chemostaten (37 °C)
TEMPEST et al. (1966) [234]	0,02	Nach Modellgleichungen von SINCLAIR und TOPIWALA [133] aus exp. Daten der Autoren an einer Submerskultur von <i>Aerobacter aerogenes</i> im Chemostaten berechnet (35 °C)
SINCLAIR und TOPIWALA (1970) [133]	0,07	Experimentelle Bestimmung aus Wachstumsversuchen einer Submerskultur von <i>Aerobacter aerogenes</i> auf Glucose im Chemostaten (25 °C)
DROZD et al. (1978) [144]	0,015	Berechnet aus experimentellen Daten anderer Autoren (LINTON et al. [235] und DOWNS et al. [236]) für eine Submerskultur von <i>Methylococcus spec.</i> auf Methan (45 °C)
KISSEL (1984) [24]	0,0067	Abgeschätzter Zahlenwert für einen aquatischen Autotroph-Heterotroph-Biofilm (20 °C)
WANNER und GUJER (1984) [38]	0,00833	Schätzwert für einen aquatischen Autotroph-Heterotroph-Biofilm (20 °C)
HAMER (1985) [123]	0,04 – 0,08	Aus Meßwerten für ein natürliches Konsortium (Belebtschlamm) im Chemostaten abgeschätzt (keine Temperatur angegeben)

Tab. 8-9. (Fortsetzung).

ARCANGELI und ARVIN (1992) [49]	0,0061	Bestimmt aus Meßwerten an einem aquatischen, Toluol abbauenden Biofilms (25 °C)
DEBUS und WANNER (1992) [171]	0,00275	Durch Anpassung an experimentelle Daten eines xylol-abbauenden aquatischen Membran-Biofilms bestimmt (25 °C)
RITTMAN und MANEM (1992) [22]	0,0017	Aus Anpassung an experimentelle Daten für einen aquatischen, Autotroph-Heterotroph-Biofilm (ohne Temperaturangabe)
WIK et al. (1995) [32]	0,00125	Abschätzung für einen nitrifizierenden Biofilm (11 °C)
ZHANG et al. (1995) [136]	0,001	Experimentelle Bestimmung an einer auf suspendierten Erdpartikeln immobilisierten Mischkultur auf Naphthalin (22 °C)
ALONSO et al. (1997) [80]	0,018	Aus Meßwerten für Biomasseproduktion und Abbauraten an einem Biofilm-Rieselbettreaktor durch Anpassung bestimmt (32 °C)
PEDERSEN et al. (1997) [152]	0,0048	Experimentelle Bestimmung aus Wachstumsversuchen einer Submerskultur von <i>Pseudomonas putida R1</i> auf Toluol (26 °C)

Tab. 8-10. Zahlenwerte für Ertragskoeffizienten bei Wachstum von Schadstoffabbauern auf Schadstoff (in Gramm Trockenmasse je Gramm Schadstoff).

Autor	$Y, \text{g}_{\text{TM}}/\text{g}$	Bemerkungen
LINTON et al. (1978) [237]	1,4	Aus verallgemeinerter Korrelation für maximale Ertragskoeffizienten in der Submerskultur als Funktion des Substrate-Brennwerts (berechnet für Trimethylbenzol)
PEDERSEN et al. (1997) [152]	0,18	Aus experimenteller Bestimmung an einem toluol-abbauenden Biofilm (Mischkultur) (26 °C)

Tab. 8-11. Zahlenwerte für Ertragskoeffizienten bei Wachstum auf Sekundärsubstrat (in Gramm Trockenmasse je Gramm Kohlenstoff im Substrat).

Autor	$Y, \text{g}_{\text{TM}}/\text{g}_{\text{C}}$	Bemerkungen
OBAYASHI und GAUDY (1973), [238]	0,67 – 1,0 ¹⁾	Aus experimenteller Bestimmung des Wachstums einer Mischpopulation auf inaktivem Belebtschlamm
LINTON (1978) [237], NORBERG (1982) [239]	0,56	Allgemeiner Zahlenwert für das submerse, aerobe Wachstum von heterotroph lebenden Mikroorganismen auf Kohlenhydraten
TURAKHIA (1986) [240]	0,83	Experimentelle Bestimmung an einer immobilisierten Kultur von <i>Pseudomonas aeruginosa</i> auf Glucose (ohne Temperaturangabe)
HAUK (1987) [222]	0,44	Rieselbett, Abbau von Propionaldehyd
MASON und HAMER (1987) [146]	0,8 – 0,98 ¹⁾	Aus experimenteller Bestimmung an einer Submerskultur von <i>Klebsiella pneumonia</i> auf eigenen Lyseprodukten (35 °C)
BANKS und BRYERS (1990) [147]	0,13	Wachstum einer Submerskultur von <i>Pseudomonas putida</i> auf Zelldebris und Zell-Lyseprodukten im Chemostaten (28 °C)
ARCANGELI und ARVIN (1992) [148]	0,8	Schätzwert für das heterotrophe Wachstum in einem aquatischen, toluol-abbauenden Biofilm (20 °C)
RITTMANN und MANEM (1992) [22]	0,29	Aus Anpassung an experimentelle Daten für einen aquatischen, Autotroph-Heterotroph-Biofilm für Wachstum auf Acetat (ohne Temperaturangabe)
ALONSO et al. (1997) [80]	0,84	Aus Meßwerten für Biomasseproduktion und Abbauraten an einem Biofilm-Rieselbettreaktor durch Anpassung bestimmt (32 °C)

¹⁾ Umgerechnet über einen Kohlenstoffanteil in der Zell-Trockenmasse von 53,2 Gew.% C [112].

Tab. 8-12. Zahlenwerte für Ertragskoeffizienten bei Sekundärsubstratbildung durch Lyse inaktiver Zellen (in Gramm Trockenmasse je Gramm Kohlenstoff im Substrat).

Autor	Y_P g _{TM} /g _C	Bemerkungen
HAMER (1985) [123]	2,0	Aus Schätzwert für die Bildung von verwertbarem Substrat aus lysierten Zellen in einem natürliches Konsortium (Belebtschlamm) im Chemostaten (ohne Temperaturangabe)
MASON und HAMER (1987) [146]	2,01 ¹⁾	Abschätzung für die Bildung von löslichem Substrat aus toten Zellen und Zellfragmenten durch Lyse beim Wachstum von <i>Klebsiella pneumonia</i> in einer Submerskultur auf eigenen Lyseprodukten (35 °C)

¹⁾ Umgerechnet über einen Kohlenstoffanteil in der Zell-Trockenmasse von 53,2 Gew.% C [112].

Tab. 8-13. Zahlenwerte für Volumenanteile der Flüssigphase im Biofilm (Porenwasser).

Autor	f_l	Bemerkungen
DEBUS und WANNER (1992) [171]	0,8	Durch Anpassung an experimentelle Daten eines xylool-abbauenden, aquatischen Membran-Biofilms bestimmt (25 °C)
DE BEER et al. (1994) [178]	0,5	aerober, aquatischer Biofilm
ZHANG und BISHOP (1994) [177]	0,6 – 0,93	Experimentelle Bestimmung an einem aquatischen, heterotrophen Biofilm (20 °C)
ARCANGELI und ARVIN (1995) [241]	0,7	Experimentelle Bestimmung an einem aquatischen, toluol-abbauenden Biofilm (20 °C)
WIK et al. (1995) [32]	0,3	Abschätzung für einen nitrifizierenden Biofilm (11 °C)

Tab. 8-13. (Fortsetzung).

WIK und BREITHOLTZ (1996) [36]	0,3	Abschätzung für Autotroph-Heterotroph-Biofilm
Diese Arbeit	0,75 – 0,99	Rechnerischer Bereich mit Biofilm-Trockenmasseanteil von 0,01 – 0,15 Gew.% ([152], [209], [242] und eigene Messungen), Zell-Trockenmasseanteil von 0,15 – 0,3 Gew.% ([64], [158]) und EPS-Zellen-Trockenmasseverhältnis von 0,9 – 0,95 ([65],[242])

8.4 Experimentell bestimmte Zellzahlen für das 2S2S-Modell

Tab. 8-14. Aus experimentell bestimmten, phylogenetisch definierten Populationen nach [65] berechnete Zellzahlen in der 2S2S-Systematik nach Abschnitt 3.3.2 für den Anfahrversuch.

Zeit t , h	n_A 10^{10}	$\sigma_A \cdot n_A$ 10^{10}	n_B 10^{10}	$\sigma_B \cdot n_B$ 10^{10}	n_P 10^{10}	$\sigma_P \cdot n_P$ 10^{10}
142	0,13837	0,06786	0,19081	0,07203	0,10682	0,04754
334	0,00903	0,00472	0,42873	0,07485	0,17024	0,05898
478	0,00435	0,00191	0,46784	0,12439	0,23681	0,11557
646	0,01330	0,00654	1,19999	0,22363	0,31671	0,17702
814	0,00669	0,00329	1,58229	0,46729	0,54102	0,43366
1486	0,07899	0,03033	2,04537	0,42065	1,65564	0,40577
1656	0,16988	0,11270	7,43841	1,54199	3,69171	1,35584
2158	1,09386	0,21527	4,46682	0,83840	1,89932	0,83012
2661	0,44599	0,46444	14,31140	2,57385	9,54261	2,23529

Tab. 8-15. Aus experimentell bestimmten, phylogenetisch definierten Populationen nach [65] berechnete Zellzahlen in der 2S2S-Systematik nach Abschnitt 3.3.2 für den Versuch mit externen Störungen.

Zeit t , h	n_A 10^{10}	$\sigma_A \cdot n_A$ 10^{10}	n_B 10^{10}	$\sigma_B \cdot n_B$ 10^{10}	n_P 10^{10}	$\sigma_P \cdot n_P$ 10^{10}
315	0,02755	0,01046	2,69632	0,45511	1,05613	0,34715
508	0,41837	0,17861	3,49231	0,63069	1,18932	0,51537
796	1,18758	0,58956	6,44078	1,31568	2,11163	1,11139
983	0,12676	0,07361	2,29200	0,46250	0,98124	0,40314
1101	0,17808	0,05536	2,54071	0,51875	1,27121	0,47220
1324	0,14499	0,04199	2,85125	0,56072	1,30376	0,49127
1486	0,28452	0,11570	1,86954	0,29793	0,54594	0,19978
1800	0,23049	0,16682	2,78410	0,53842	1,47541	0,45811
2685	0,48205	0,46517	6,98651	1,30608	2,43144	0,99607
3123	0,02288	0,01010	3,18163	0,78758	3,48549	0,81008
3840	0,00841	0,00422	1,32887	0,40363	1,86272	0,43495
6190	0,00000	0,00000	0,75219	0,23218	1,48781	0,27863
6384	0,24905	0,11234	1,43767	0,30259	1,11328	0,29816
6502	1,07060	0,29988	1,44580	0,34089	1,08360	0,31928
6890	0,98443	0,29575	2,89927	0,46402	3,21630	0,43711

8.5 Experimentell bestimmte Abbauraten

Tab. 8-16. Zusammenstellung der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Betriebspunkte mit Reingaskonzentrationen $c_{g,a}$ als Funktion von Gasverweilzeit τ_g und Rohgaskonzentration $c_{g,e}$ sowie berechnete Raumbelastungen RB , Eliminationskapazitäten EC und Umsätze U .

τ_g , s	$c_{g,e}$, g/m _N ³	$c_{g,a}$, g/m _N ³	RB , g/(m ³ h)	EC , g/(m ³ h)	U	Versuchsreihe
17,2	0,371	0,154	77,6	45,4	0,585	2)
17,2	0,641	0,256	134,1	80,5	0,600	2)
17,2	0,272	0,088	56,8	38,3	0,674	2)
17,2	0,637	0,217	133,4	87,9	0,659	2)
17,2	0,518	0,105	108,3	86,4	0,798	2)
17,2	0,115	0,027	24,1	18,5	0,770	3)
17,2	0,559	0,155	117,0	84,6	0,723	3)
17,2	0,687	0,271	143,8	87,2	0,606	3)
17,2	0,614	0,246	128,6	77,1	0,599	3)
17,2	0,695	0,231	145,5	97,0	0,667	3)
17,2	0,626	0,282	131,0	72,0	0,549	3)
17,2	0,556	0,149	116,4	85,1	0,731	3)
17,2	0,298	0,071	62,4	47,5	0,760	3)
17,2	0,231	0,062	48,3	35,4	0,732	3)
17,2	0,216	0,044	45,3	36,1	0,797	3)
17,2	0,684	0,260	143,3	88,9	0,621	3)
17,2	0,674	0,249	141,0	88,9	0,631	3)
17,2	0,596	0,220	124,8	78,7	0,630	3)
17,2	0,400	0,050	83,7	73,3	0,875	3)
17,2	0,209	0,077	43,8	27,8	0,634	3)
17,2	0,192	0,020	40,2	36,0	0,897	3)
17,2	0,560	0,223	117,3	70,7	0,603	3)
17,2	0,564	0,313	118,1	52,6	0,445	3)
17,2	0,569	0,324	119,0	51,1	0,429	3)
17,2	0,576	0,291	120,7	59,7	0,495	3)
17,2	0,608	0,215	127,2	82,1	0,646	3)
27,8	0,679	0,245	88,0	56,2	0,639	3)
27,8	0,479	0,160	62,0	41,3	0,666	3)

Tab. 8-16. (Fortsetzung).

27,8	0,672	0,415	87,0	33,2	0,382	3)
27,8	0,650	0,282	84,2	47,7	0,567	3)
27,8	0,410	0,035	53,1	48,5	0,914	3)
33,3	0,550	0,230	59,0	35,0	0,580	1)
33,3	0,602	0,302	64,8	32,2	0,497	3)
33,3	0,649	0,338	69,9	33,5	0,479	3)
33,3	0,593	0,283	63,9	33,4	0,522	3)
33,3	0,503	0,231	54,3	29,4	0,542	3)
33,3	0,677	0,322	73,0	38,3	0,525	3)
33,3	0,248	0,039	26,8	22,6	0,844	3)
33,3	0,547	0,135	58,9	44,4	0,753	3)

¹⁾ Mittlere Werte für den Anfahrversuch.

²⁾ Abschnittsweise gemittelte Werte für die Versuchsreihe mit extern aufgeprägten Störungen.

³⁾ Zusätzlich vermessene Betriebspunkte.

8.6 Katalysatorwirkungsgrad für das Reaktion-Diffusions-Modell

Der Katalysatorwirkungsgrad η kennzeichnet das Verhältnis von tatsächlicher Reaktionsrate r zu einer maximal möglichen Reaktionsrate r^{\max} für eine vorgegebene Randkonzentration S , um z.B. den Ausnutzungsgrad einer chemisch aktiven Katalysatorschicht zu quantifizieren:

$$\eta = \frac{r}{r^{\max}} \quad (8-19)$$

Im vorliegend untersuchten Fall entspricht die im Biofilm umgesetzte Schadstoffmenge genau der Eliminationskapazität EC . Da die Eliminationskapazität nach Gl. (3-56) (S.68) auf das Reaktorvolumen bezogen ist, erhält man für die auf das Biofilmvolumen bezogene, je Zeiteinheit umgesetzte Schadstoffmenge:

$$r_1 = EC \frac{V_R}{L_f a V_R} = \frac{EC}{L_f a} \quad (8-20)$$

Der maximale Schadstoffabbau im Biofilm wird erreicht, wenn die an der Phasengrenze Biofilm-Umlaufflüssigkeit anliegende Konzentration $c_{f,Ph}$ (Abb. 3-7, S.71) an jeder Stelle im Biofilm herrscht. Aus Gl. (3-20) (S.45) folgt für diesen Fall:

$$r_1^{\max} = \mu_{m,A1} \frac{c_{f,Ph}}{K_{M,A1} + c_{f,Ph}} X_A \left(\frac{1}{Y_{A1}} + \frac{k_p}{Y_{PS}} \right) \quad (8-21)$$

wobei hier nur die Beträge der Reaktionsraten interessieren. Die Trockenmasse-Konzentration X_A ergibt sich aus der gesamten, im Reaktor vorhandene Schadstoffabbauer-Trockenmasse bezogen auf das vollständige Biofilmvolumen:

$$X_A = \frac{n_A m_{MO,A} n_{Fk}}{L_f a V_R} \quad (8-22)$$

Einsetzen von Gl. (8-20), Gl. (8-21) und Gl. (8-22) in Gl. (8-19) ergibt

$$\eta = \frac{EC \cdot V_R (K_{M,A1} + c_{f,Ph})}{n_A m_{MO,A} \mu_{m,A1} c_{f,Ph} n_{Fk} \left(\frac{1}{Y_{A1}} + \frac{k_p}{Y_{PS}} \right)} \quad (8-23)$$