

Diss. ETH Nr. 13313

Mikroaerobe Vorbehandlung biogener Abfälle

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

ADRIAN JOSS

Dipl.-Phil. II, Mikrobiologe, Universität Zürich

geboren am 7. März 1966

von Bern, Oberburg

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Fritz Widmer, Referent

Dr. Hansruedi Siegrist, Koreferent

Zürich 1999

Vorwort

Prof. Dr. Fritz Widmer möchte ich für die Übernahme des Referats, das entgegengebrachte Vertrauen sowie für die fachliche und finanzielle Unterstützung herzlich danken.

Dr. Hansruedi Siegrist sei für die Übernahme des Koreferats und die spannenden Diskussionen gedankt; aufgrund seiner Anregung und fachlichen Unterstützung konnten die Simulationen in der vorliegenden Form präsentiert werden.

Die Idee dieser Untersuchung ist im Gespräch mit Dr. Werner Edelmann entstanden. Er hat mich in das Thema Biogas eingeführt und mir, mit der von ihm geführten Firma arbi GmbH (Maschwanden), die Plattform für die Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung gestellt. Für die spannende Zeit und die sehr persönliche Betreuung, herzlichen Dank.

Martin Hinderling und das Bundesamt für Energie haben einen sehr grossen Teil der Finanzierung übernommen. Für die stets wohlwollende Unterstützung und für das entgegengebrachte Vertrauen herzlichen Dank.

Jürgen Kanitz sei von ganzem Herzen für die interessanten Gespräche, Exkursionen und die tatkräftige Unterstützung gedankt.

Frank P. van der Zee (Wageningen Institute of Agriculture) für interessante Gespräche und Hinweise.

Peter Egli hat mich in die Kunst des Nachweises kleinster Mengen flüchtiger Stoffe (sprich Gaschromatographie) eingeführt. Durch seine grosszügige Hilfsbereitschaft konnten einige besondere Probleme im Bereich Analytik behoben werden.

Monika Ilg und Karin Rottermann bin ich für tatkräftige Unterstützung im Labor und für die angenehme Zusammenarbeit verpflichtet.

Dr. Ueli Joss hat mir durch die Einführung in die Software IDL unzählige Aufgaben bei der Datenauswertung erleichtert.

Johannes Müller sei gedankt, für die angenehme Zeit und dafür, dass EDV-Probleme keine waren.

Für weitere Unterstützungen sei folgenden Personen gedankt:

Michael Winkelmann

Manuela Manni

meinem Vater, Dr. Jürg Joss

Hans Engeli, engeli engineering, Neerach

Konrad Schleiss, Kompostberatung, Baar

Dr. Arthur Wellinger, Nova Energie, Tänikon

Dr. Frank von Münchow-Pohl, Fresenius Umwelt Technik, Bochum

Dr. Julien Harf

Emilio Trigoso

Dr. Urs Baier, Hochschule Wädenswil

den Mitarbeitern des Instituts für Verfahrenstechnik, ETH Zürich

Jack Eugster, EAWAG, Dübendorf

Zusammenfassung

Im Vorfeld dieser Arbeit wurden durch die Firma arbi GmbH mehrere Studien zum Vergleich von ein- und zweistufigen Vergärungsverfahren durchgeführt (Edelmann *et al.*, 1996). Dabei wies die zweistufige Methode bei der Behandlung von leicht abbaubarem Substrat deutliche Vorteile im Bereich der Abbaugeschwindigkeit auf. Die Hydrolysestufe kann bedeutend einfacher gestaltet werden, wenn dieser erste Abbauschritt nicht unter Luftabschluss stattfinden muss. Diese Überlegung war unter anderem Anlass, ein Folgeprojekt über die Auswirkungen geringer Sauerstoffmengen auf die hydrolytische Spaltung des Substrats zu formulieren.

Gemäss einiger Literaturstellen (Zeng und Deckwer, 1996; Zitomer und Speece, 1993) sowie den Angaben der Hersteller von Gäranlagen, welche mit einer mikroaeroben Vorbehandlungsstufe ausgestattet sind, ist eine unterstützende Wirkung von Sauerstoff auf die Hydrolyse zu erwarten. Zur Zeit liegen aber keine systematischen Studien über entsprechende Wirkungsmechanismen mikroaerober Bedingungen im Bereich Biomüll vor. Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Deckung dieser Lücke zu leisten.

Im 10 Litermassstab wurde bei 35°C die Hydrolyse verschiedener Normsubstrate, welche der leichtabbaubaren Fraktion des Biomülls entsprechen, bei unterschiedlichen Bedingungen beobachtet. Die O₂-Zufuhr wurde im Bereich von anaerob bis knapp unterhalb typischer Belüftungsraten einer Mietenkompostierung variiert (<0.1 bis 6.0 kgO₂·m⁻³·d⁻¹). Im aktiven Reaktorvolumen lag die gelöste O₂-Konzentration immer unterhalb der Messgrenze (<0.1 g·m⁻³), was auf eine sehr rasche und weitgehende O₂-Zehrung hindeutet.

Bei gleichbleibender Temperatur konnte **keine für eine nachgeschaltene methanogene Stufe relevante Auswirkung von Sauerstoff auf die Hydrolyse beobachtet** werden. Es wurde eine zur O₂-Aufnahme stöchiometrische Steigerung der CO₂-Produktion beobachtet, was nahelegt, dass der Sauerstoff veratmet wurde. Die gemessenen Exoenzymaktivitäten sowie die Bildungsrate und Zusammensetzung des Hydrolysats zeigen, dass die O₂-zehrende Mikroorganismen keinen bedeutenden Beitrag zur hydrolytischen Spaltung von Makromolekülen geleistet haben.

Während bei den anaeroben Prozessen der grösste Teil, der im Rohsubstrat enthaltenen Energie chemisch gebunden bleibt (bei der Hydrolyse in den Gärprodukten und bei der Methanogenese im CH₄), **setzen die aeroben Prozesse bedeutende Mengen Wärme frei**: Bei der Atmung kann von einer Menge von 14.5±1.5 MJ·kgO₂⁻¹ ausgegangen werden. Eine Vorbehandlungsstufe mit Luftzugabe führt daher zu einer Substraterwärmung. Aufgrund der schnellen O₂-Zehrung entstehen dabei keine negativen Auswirkungen auf die hydrolytischen Prozesse. Da niedermolekulare, organische Verbindungen sowohl für die Atmung wie auch für die Methanbildung als Substrat dienen, ist zu erwarten, dass sich bei Luftzugabe die Energieausbeute in Form von Methan entsprechend der im Hydrolysats freigesetzten Atmungswärme verringert.

Daraus folgt, dass **die Luftzudosierung nur in dem Masse eine unterstützende Wirkung auf die Hydrolyse ausübt, wie eine Erwärmung stattfindet**, welche in der Re-

gel eine temperaturbedingte Beschleunigung der biochemischen Prozesse bewirken wird.

Ein dynamisches Modell für die gemischte anaerobe/aerobe Hydrolyse auf der Basis der Modelle ASM1 und ASM2 der IAWQ Task Group on Mathematical Modelling wird vorgeschlagen und anhand der Daten diskutiert.

Summary

Preceding the present work, several studies on one and two stage digestion of organic wastes have been done by Edelman and co-workers (Edelman *et al.*, 1996). For easily degradable substrate, significant advantages of the two stage process could be shown, specially concerning rate performance. Further, the hydrolytic 1st stage can be built much simpler, if a strictly anaerobic environment is not required. The aim of the present study is therefore to characterize the effect of oxygen in small amount on the hydrolytic brake down of organic substrate.

According to various reports from the literature (Zeng and Deckwer, 1996; Zitomer and Speece, 1993) as well as indications by the engineers of plants with microaerobic pre-treatment step, a positive effect of the oxygen addition on the hydrolysis is expected. To the authors knowledge no publication characterizing the effect of the oxygen addition at low concentrations to biowaste is available. The work presented here aims to help covering this gap.

In the experiments presented, substrate corresponding to the easily degradable fraction of biowaste are hydrolyzed at 35°C in lab scale reactors (10 liter) under controlled conditions. The amount of O₂ supplied has been varied in the range from anaerobic up to aeration rates typical for windrow composting (<0.1 to 6.0 kgO₂·m⁻³·d⁻¹). The concentration of O₂ in solution measured within the active volume was always below the threshold value (<0.1 g·m⁻³), indicating a prompt O₂ consumption.

At the set temperature of 35°C **no effect of oxygen on hydrolysis is observed, that might be relevant for the methanogenic post-treatment.** An increased CO₂ production stoichiometric to the O₂ addition is seen, suggesting that the oxygen has been used for respiration. The activity of exoenzymes, as well as the rate of hydrolysis and the composition of hydrolyzed substrate indicate that the oxygen consuming microorganisms do not play an important role in the hydrolytic breakdown of macromolecules.

While in anaerobic digestion the main part of the substrate energy is transferred to the products, significant amounts of heat are produced by aerobic metabolism: an average amount of 14.5±1.5 MJ·kgO₂⁻¹ is produced by respiration. The addition of air to a pre-treatment step leads therefore to the heating of the substrate. The prompt O₂ consumption keeps its concentration in solution at a low level, avoiding negative effects on the hydrolytic process. Since small organic molecules represent the substrate for both methanogenesis and respiration, a decreased methane yield is expected if air is to be added to a pretreatment step.

This leads to the conclusion, that **the supporting effect of the addition of air to the hydrolysis is limited to the heating caused by the aerobic metabolism:** below 65°C an increase in temperature normally correlates with a higher rate of the biochemical processes involved in hydrolysis.

A dynamic model for the mixed anaerobic/aerobic hydrolysis on the basis of ASM1 and ASM2 of the IAWQ task group on mathematical modelling is presented and discussed with the data of this study.

Inhalt

Vorwort.....	1
Zusammenfassung.....	2
Summary.....	4
Inhalt.....	5
Abkürzungen und Symbole.....	8
Abkürzungen der Modellierung.....	10
1. Einführung.....	12
1.1 Zielsetzung.....	13
1.2 Biochemie des anaeroben Abbaus.....	13
Ausgangsstoffe.....	13
Hydrolyse.....	14
Spezielle Gärungen.....	14
Partielle Oxidation.....	17
Methanogenese.....	18
Alternativen zur Methanogenese.....	18
Methanogene Stoffwechselketten.....	19
1.3 Einfluss von Sauerstoff auf den Abbau.....	22
Aerober Stoffwechsel.....	22
Mikroaerober Stoffwechsel.....	23
1.4 Anwendung und Erforschung mikroaerober Prozesse.....	27
Mikroaerober Abbau von Xenobiotika.....	27
Kostensenkung bei der kommunalen Abwasserbehandlung.....	28
Herstellung von Gärprodukten in mikroaerober Umgebung.....	29
Mikroaerober Stoffwechsel von Stickstoff.....	31
Mikroaerober Stoffwechsel von Schwefel.....	31
Mikroaerobe Verfahren zur Behandlung von Biomüll.....	32
2. Material und Methode.....	34
2.1 Versuchsaufbau.....	34
Laborreaktoren.....	34
Versuchsdurchführung.....	34
2.2 Substrate.....	37
2.3 Analysemethoden.....	37
Chemischer Sauerstoff Bedarf (CSB).....	37
Gesamtkohlenstoff (TC).....	37
Niedere organische Fettsäuren (VFA).....	38
Enzymanalytik.....	38
Gasanalytik.....	38
2.4 Numerische Berechnungen.....	39
O ₂ in Lösung.....	39
Methode zur Abschätzung der O ₂ -Werte.....	39
Sättigungsdampfdruck.....	40
Gelöste Carbonate.....	40
EDV.....	41

3. Resultate.....	42
3.1 Allgemeine Beschreibung der einzelnen Versuche.....	42
3.2 O ₂ -Konzentrationen und -Gradienten.....	50
O ₂ -Konzentration in der Anaerobkontrolle.....	50
O ₂ -Transferraten.....	50
K _L a Wert	52
3.3 Oxidationszahl des Kohlenstoffs in den Produkten der Hydrolyse.....	54
3.4 CO ₂ -Produktion.....	56
3.5 Abschätzung der Menge gebildeter Biomasse	58
3.6 CSB in der freien Suspension.....	59
3.7 pH.....	60
3.8 Enzymaktivität.....	62
3.9 Niedere organische Säuren	63
Gesamte Säuremenge.....	63
Einfluss des pH auf die Säureproduktion.....	63
Anteil der einzelnen Säuren	66
3.10 Wärmehaushalt.....	67
Numerische Berechnung	68
4. Modellierungen.....	73
4.1 Hydrolyse	73
4.2 Fermentation.....	75
4.3 Atmung.....	76
4.4 Sterberate.....	76
4.5 Gasaustausch	77
4.6 pH-Berechnung.....	77
4.7 Modell Parametrisierung	79
Monte Carlo Simulation.....	79
Iterative Optimierung der Parameter.....	80
Sensitivitätsanalyse	80
4.8 Schlussfolgerungen der Modellierungen.....	80
5. Diskussion und Schlussfolgerung.....	83
5.1 Diskussion	83
5.2 Schlussfolgerung	88
6. Anhang.....	90
6.1 Laboranleitung für die Enzymanalytik.....	90
Messung der Amylaseaktivität mit der Dinitrosalicylsäure Methode.....	90
Messung der Amylaseaktivität mit der RBB-Stärke Methode.....	93
Messung der Cellulaseaktivität mit der Cellulose-Azure Methode	95
Messung der Cellulaseaktivität mit Glucose-Hexokinase und NAD.....	97
6.2 Laboranleitung für die Analysen niederer organischer Säuren	99
Probenaufbereitung	99
Gaschromatograph	99
Substanzerkennung	99
Eichung	100
6.3 Rezepte für Nährstoff- und Spurenelementlösungen	101
Stickstoff und Phosphor.....	101
Fe, Mg und Ca.....	101
Spurenelemente.....	101

Quelle.....	101
6.4 Berechnungen für den Wärmehaushalt	102
O ₂ -Konzentration im Gas.....	102
Sättigungsdampfdruck	102
Wasserdampfgehalt in der Luft.....	102
Molmasse von trockener Luft	102
Dichte von trockener Luft.....	103
k-Wert der Isolation	103
Verdampfungsenthalpie von Wasser	103
6.5 Abschätzung der O ₂ -Zehrung innerhalb der Grenzschicht.....	104
Numerische Annahmen.....	104
6.6 Tableau für die pH-Berechnung	106
Die Gleichungen	107
6.7 Berechnung der durchschnittlichen VFA-Zusammensetzung.....	108
6.8 Daten der Modellierungen.....	109
7. Literatur.....	139
Lebenslauf.....	147

Abkürzungen und Symbole

Betreffend Wahl der Abkürzungen, siehe Grau *et al.*, 1982.

[...]	Konzentration eines Stoffes [$\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
A	Absorption, optische: Für die Enzymbestimmung; [-]
A	Oberfläche; [m^2]
Abb.	Abbildung
Abw.	Abweichung
ADP	Adenosindiphosphat: vergleiche ATP
AMP	Adenosinmonophosphat: vergleiche ATP
ASM1, ASM2 und ASM3:	Activated Sludge Model nr. 1 bis 3; Berechnungsmodell das durch die IAWQ Task Group on Mathematical Modelling für Prozesse in der Abwasserbehandlung entwickelt wurde (siehe Henze <i>et al.</i> , 1987; Gujer <i>et al.</i> , 1995; Gujer <i>et al.</i> , 1999)
ATP	Adenosintriphosphat: Dieses chemische Molekül hat die Bedeutung einer universellen „Energiewährung“
c	Spezifische Wärmekapazität; [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
C	Als Symbol: Konzentration eines Stoffes in Lösung oder im Gasgemisch; [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
C	In chemischen Formeln: Element Kohlenstoff
CoA	Coenzym-A: dient zur Substrataktivierung in vielen biochemischen Prozessen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf; [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ oder $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
cp	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck; [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
C_T	Konzentration gelöster Carbonatspezies; [$\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
D	Diffusionskoeffizient; [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
d	Schichtdicke; [mm]
d	Zeiteinheit: Tage
DNA	Desoxyribonucleotidsäure: biologisches Trägermolekül der Erbinformation
E	Energie
$E^{0'}$	Redox Potential bei Standard Bedingungen; [mV]
EGSB	Expanded Granular Sludge Bed Reactor: Ein Reaktor für die Abwasserbehandlung, bei dem die reinigende Biomasse in sogenannten Pellets agglomeriert (\varnothing einige mm) und durch Aufwärtsströmung in Suspension gehalten wird.
FAD	Flavinadeninucleotid: biochemischer Akzeptor von Wasserstoff und Reduktionsäquivalenten
FADH_2	Reduzierte Form von FAD
FS	Frischsubstanz; [kg]
ΔG^0	Freie Gibbs-Enthalpie bei Versuchsbedingungen; [$\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$]
$\Delta G^{0'}$	Freie Gibbs-Enthalpie bei Standardbedingungen; [$\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$]
H	Als Symbol: Henry-Konstante; Gleichgewichtskonstante an der Gas/Flüssig Grenzfläche; [-]
H	In chemischen Formeln: Element Wasserstoff
$\Delta\text{cH}^{0'}$	Verbrennungsenthalpie bei standard Bedingungen; [$\text{MJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$; bei Methan $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$]
h	Zeiteinheit: Stunde
h_v	Verdampfungsenthalpie für Wasser; [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]

IC	Anorganischer Kohlenstoff (inorganic carbon)
k	Wärmedurchgangskoeffizient; [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
k_a	Korrekturfaktor des Diffusionskoeffizienten in der Fickschen Formel, um chemischen Vorgänge rechnerisch zu tragen, welche schnell gegenüber der Diffusion sind [-]
K	Chemische Gleichgewichtskonstante; [-]
K_{La}	Belüftungskoeffizient; [d^{-1}]
K_m	Michaelis Menten Konstante: Grösse für die Charakterisierung von Enzymen; [$\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
L	Leistung; [$\text{MJ}\cdot\text{d}^{-1}$]
m	Masse; [kg]
M	Einheit: Molare Konzentration [$\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
mM	Einheit: Millimolar = 10^{-3} $\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}$
μM	Einheit: Mikromolar = 10^{-6} $\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}$
nM	Einheit: Nanomolar = 10^{-9} $\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}$
N	Element: Stickstoff
N_A	Flächenbezogener Stofftransfer ausgedrückt in Stoffmenge pro Oberfläche und Zeit; [$\text{Mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$]
NAD^+	Nicotinamidadenindinukleotid; biochemisches Molekül, das als Wasserstoffüberträger wirkt
NADH	Reduzierte Form von NAD^+
O	Element: Sauerstoff
OS	Organische Substanz, ausgedrückt als prozentualer Anteil der Trockensubstanz; [%]
OU	Beobachtete O_2 -Transferrate von der Begasung in das flüssige Medium (OU = oxygen uptake); [-]
P	Druck oder Partialdruck; [Pa]
p.	Angabe der Seitenzahl bei Literaturhinweisen
pK	= $-\log(K)$; [-]
PVC	Polyvinylchlorid: Kunststoff
Q	Fluss; [$\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$]
Q_{gas}	Absoluter Gasfluss [$\text{m}^3_{\text{Gas}}\cdot\text{d}^{-1}$]
q_{gas}	Volumenbezogener Gasfluss [$\text{m}^3_{\text{Gas}}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}\cdot\text{d}^{-1}$]
R	Universelle Gaskonstante; 8.3145 [$\text{J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
Rel.	Relativ
RNA	Ribonucleinsäure: biochemisches Molekül, dass die Erbinformation von der DNA zur Stelle der Proteinsynthese übermittelt
S	Element: Schwefel
Std.	Standard
STP	Standard Temperatur (25°C) und Druck (1 atm)
T	Absolute Temperatur; [K]
Δt	Zeitänderung; [d]
TC	Gesamtkohlenstoff (total carbon); [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ oder $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
TCA	Tricarbonsäure-Zyklus
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon); [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ oder $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
TS	Trockensubstanz, ausgedrückt als Prozentualer Anteil der Frischsubstanz; [%]
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactor; ein anaerober Reaktor für die Abwasserbehandlung, bei welchem die reinigende Biomasse in sogenannten Pellets

(\emptyset einige mm) agglomeriert und durch Aufwärtsströmung in Suspension gehalten wird.

U	Einheit: Umdrehung; [U·min ⁻¹]
V	Volumen; [m ³ oder l]
VFA	Niedere organische Säuren, auch flüchtige Fettsäuren genannt (volatile fatty acids)
w _S	Gehalt an Wasserdampf in der Luft bei Sättigung; [kg·m ⁻³]
x	Distanz; [m oder mm]
ΔY_{CH_4}	Methan Ausbeute; [m ³ _{CH4}]

Griechische Buchstaben

α	Empirischer Korrekturfaktor für die Abminderung des Diffusionskoeffizienten für reale Bedingungen; [-]
α	Wärmeübergangskoeffizient; [W·m ⁻² ·K ⁻¹]
β	Relative Luftfeuchtigkeit; [-]
ΔE	Änderung der Energie; [J, kJ oder MJ]
ΔT	Änderung der Temperatur; [K]
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient; [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
ρ	Dichte eines Stoffes; [kg·m ⁻³]

Abkürzungen der Modellierung

b _f	Zerfallskonstante der fermentierenden Biomasse; [d ⁻¹]
b _h	Zerfallskonstante der aeroben (=heterotrophen) Biomasse; [d ⁻¹]
Fa	Gewichtungsfaktor für VFA-Präferenz gegenüber Ss als Substrat für die aerobe Biomasse; [-]
Fp	Inerte Fraktion der Biomasse; [-]
F _{pH,f}	Faktor für die pH-Hemmung der fermentierenden Biomasse; [-]
F _{pH,h}	Faktor für die pH-Hemmung der aeroben Biomasse; [-]
Kh	Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse (Xs → Ss); [d ⁻¹]
KI _O	O ₂ -Inhibitionskonstante der fermentierenden Biomasse; [gO ₂ ·m ⁻³]
KS _O	O ₂ -Sättigungskonstante der aeroben Biomasse; [gO ₂ ·m ⁻³]
KS _{s,f}	Substratsättigungskonstante der fermentierenden Biomasse; [gCSB·m ⁻³]
KS _{s,h}	Substratsättigungskonstante der aeroben Biomasse; [gCSB·m ⁻³]
KS _X	Substratsättigungskonstante für die Hydrolyse; [gCSB·m ⁻³]
M _{„x“}	Molmasse der Substanz „x“; [g·Mol ⁻¹]
OU	Beobachtete O ₂ -Transferrate von der Begasung in das flüssige Medium (OU = oxygen uptake); [-]
P _{„x“}	Partialdruck der Gaskomponente „x“; [Pa oder atm]
pH _{I,f}	pH-Wert für 50% Säurehemmung der fermentierenden Biomasse; [-]
pH _{I,h}	pH-Wert für 50% Säurehemmung der aeroben Biomasse; [-]
r _{hyd}	Hydrolyserate (modellierte dynamische Grösse); [gCSB·m ⁻³ ·d ⁻¹]

$r_{st,f}$	Sterberate der fermentierenden Biomasse (modellierte dynamische Grösse); [gCSB·m ⁻³ ·d ⁻¹]
$r_{st,h}$	Sterberate der aeroben Biomasse (modellierte dynamische Grösse); [gCSB·m ⁻³ ·d ⁻¹]
Sa	Konzentration von VFA (modellierte dynamische Grösse); [gCSB·m ⁻³]
Scarb	Konzentration von gelösten Carbonaten (modellierte dynamische Grösse); [gCO ₂ ·m ⁻³]
Si	Konzentration von gelösten inerten Stoffen (modellierte dynamische Grösse); [gCSB·m ⁻³]
So	Konzentration von gelöstem O ₂ (modellierte dynamische Grösse); [gO ₂ ·m ⁻³ ·d ⁻¹]
Ss	Konzentration von gelösten organischen Stoffen (modellierte dynamische Grösse); [gCSB·m ⁻³ ·d ⁻¹]
Xb _f	Konzentration von fermentierender Biomasse (modellierte dynamische Grösse); [gCSB·m ⁻³ ·d ⁻¹]
Xb _h	Konzentration von aerober Biomasse (modellierte dynamische Grösse); [gCSB·m ⁻³ ·d ⁻¹]
Xi	Konzentration von partikulären inerten Stoffen (modellierte dynamische Grösse); [gCSB·m ⁻³ ·d ⁻¹]
Xs	Konzentration von festem Substrat (modellierte dynamische Grösse); [gCSB·m ⁻³ ·d ⁻¹]
Y _{CO₂,f}	Spezifische CO ₂ Ausbeute für fermentierende Biomasse; [-]
Y _{CO₂,h}	Spezifische CO ₂ -Ausbeute für aerobe Biomasse; [-]
Y _f	Spezifische Ausbeute für die fermentierende Biomasse, bezogen auf das Substrat; [-]
Y _h	Spezifische Ausbeute der aerobe Biomasse, bezogen auf das Substrat; [-]

Griechische Buchstaben

α	Empirischer Korrekturfaktor für die Abminderung des O ₂ -Transfer Gas-Flüssig bei realen Bedingungen; [-]
$\mu_{max,f}$	Maximale Wachstumsrate der fermentierenden Biomasse; [d ⁻¹]
$\mu_{max,h}$	Maximale Wachstumsrate der aeroben Biomasse; [d ⁻¹]

1. Einführung

Die rechtlichen Rahmenbedingungen für die Entsorgung biologischer Abfälle in der Schweiz werden durch die Stoffverordnung (Anhang 4.5, Anonymus 1986), die Technische Verordnung über Abfälle (Anhang 1, Anonymus 1990) und das Energiegesetz (Anonymus 1998) gegeben. Demzufolge dürfen biologische Abfälle nicht mehr in Deponien abgelagert werden, sondern müssen in hygienisiertem Zustand als marktfähiger Dünger soweit möglich wieder eingesetzt werden. Entsprechend dem Energiegesetz ist die Vergärung einer Kompostierung vorzuziehen, da erstere in der Regel mit einer netto Energieproduktion betrieben werden kann: Bei der Kompostierung ist mit einem Energieverbrauch von 30 bis über 100 kWh pro Tonne Biomüll zu rechnen, während bei der Vergärung eine extern nutzbare Energie von über 100 kWh·t⁻¹ produziert wird (Statistik des Kanton Zürich in Schleiss, 1997 und Schleiss, 1999; Edelmann, 1999). Ein Grund dafür, dass die Behandlung von Biomüll heute trotzdem hauptsächlich via Kompostierung erfolgt, liegt darin, dass das aerobe Verfahren die kleineren Anforderungen an die Prozesssteuerung stellt und bei diesem auch mehr Betriebserfahrung vorhanden ist.

Die ersten Gäranlagen für biogene Abfälle sind in den '80er Jahren entstanden. In den '90er Jahren wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Vergärungsverfahren vorgeschlagen (ein Überblick ist in Wiemer, 1995 zu finden), einige davon mit Luftzudosierung in der ersten Stufe: Die Verfahren Plauner, IMK, AN, BRV und BKS-Nordic. Obwohl einige dieser Verfahren mit mikroaerober Stufe im technischen Massstab seit 1987 in Betrieb sind, gibt es keine systematischen Untersuchungen über die Auswirkungen der Sauerstoffzudosierung. Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Deckung dieser Lücke zu leisten.

Entsprechend neuen mikrobiologischen Erkenntnissen sind viele Bakterienarten an mikroaerobe Bedingungen gut angepasst, zum Teil sogar darauf spezialisiert. Eine gewisse Sauerstofftoleranz konnte auch bei mehreren methanogenen Bakterien nachgewiesen werden, welche bisher als strikt anaerob galten. Dies wird zusammen mit den mikrobiologischen Prozessen des anaeroben Abbaus im 1. Kapitel behandelt.

Mit der aufgebauten Versuchsanordnung (Kapitel 2) soll im Labormassstab der Abbau von Biomüll nachvollzogen und der Einfluss von zudosiertem O₂ unter verschiedenen Bedingungen beobachtet werden. Es mussten Lösungen gefunden werden, um die ablaufenden Prozesse trotz heterogenem Substrat und sich ändernden Mischpopulationen beobachten zu können. Dazu wurden folgende Faktoren untersucht: Die produzierten Mengen an primären Metaboliten (CO₂, niedere organische Fettsäuren, lösliche Stoffe), zwei Exoenzyme (Amylase und Cellulase), der Gasaustausch und der chemische Sauerstoffbedarf (Kapitel 3).

Mit den erhobenen Messdaten werden die möglichen Auswirkungen des mikroaerob zugegebenen O₂ diskutiert (Kapitel 5). Folgende Hypothesen standen zur Auswahl:

- Der zu CO₂ veratmete Sauerstoff erlaubt eine **erhöhte Biomassenbildung** und dadurch eine erhöhte Umsatzrate in der Hydrolysestufe
- O₂ nimmt Einfluss auf die ablaufenden, speziellen Gärprozesse und Gärprodukte, kann somit als **Steuerparameter** gezielt eingesetzt werden

- O₂ wird im mikroaeroben Bereich dazu genutzt, um organisches Substrat zu CO₂ zu **oxidieren**, ohne dass dabei ein spürbarer Einfluss auf die Abbauprozesse erzeugt wird.

1.1 Zielsetzung

Die vorliegende Studie ist das Resultat eines Forschungsprojektes, welches zu einem namhaften Teil durch das Bundesamt für Energie, BFE, finanziert wurde. In diesem Projekt sollte untersucht werden, welche **Einflüsse durch unterschiedliche Luftzugabemengen auf die Hydrolyse** verschiedener Substraten bewirkt werden. Das Ziel ist, folgende offene Problemstellungen zu beantworten:

- Welche qualitativen und quantitativen Veränderungen der Hydrolyse von biogenen Abfallstoffen können durch die Zugabe von bestimmten Sauerstoffmengen im Vergleich zum rein anaeroben Betrieb erreicht werden?
- Wie wird der Abbaugrad des Substrates beeinflusst?
- Wie verändert sich die Geschwindigkeit der Freisetzung und die freigesetzte Gesamtmenge von Essigsäure und anderen Vorläufer-Stoffen von Biogas als Funktion der Luftzugabe, bzw. wie verändert sich die totale Biogasmenge?
- Wirkt sich die Zugabe von (unter Umständen sehr kleinen) Luftmengen spürbar auf das Aufwärmverhalten aus?
- Wo liegt das Optimum für die zuzugebende Luftmenge unter ganzheitlicher Betrachtungsweise?
- In welchen Größenordnungen wirkt sich eine allfällige Luftzugabe für ein Verfahren im technischen Masstab aus (Kosten bzw. Einsparungen)?

1.2 Biochemie des anaeroben Abbaus

Ausgangsstoffe

Biomüll ist primär durch eine grosse Vielfalt in der Zusammensetzung gekennzeichnet (Krogmann, 1994). Mit den modernen Produktionsverfahren, wo zunehmend auch bei künstlich hergestellten Produkten auf die Abbaubarkeit geachtet wird, sind es längst nicht mehr ausschließlich Naturstoffe. Für den biochemischen Abbau sind hauptsächlich natürliche Polymere (Proteine, Polysaccharide, Lipide, Nukleinsäuren), deren niedermolekulare Bestandteile sowie einige anorganische Stoffe (Elektronenakzeptoren, -donatoren, Nährstoffe und Spurenelemente) von Bedeutung. Die Lignine bilden als natürliche Polymere eine Ausnahme, da diese durch ihre chemische Stabilität während der normalen Behandlungszeiten unverändert bleiben. Als inertes Volumen in einer Anaerobanlage werden Lignine hier nicht weiter besprochen (bei der Kompostierung kommt ihnen eine große Bedeutung als Strukturmaterial zu).

In der Regel wird das Substrat bei der Aufbereitung durch Anfeuchten in einen knapp pumpfähigen Zustand gebracht. Gemäß experimenteller Ergebnisse von Trösch wird bei

der anaeroben Vergärung ein Optimum bei 10 – 15 % Trockensubstanz beobachtet (Trösch, W., 1998, mündliche Mitteilung, Dechema Tagung Oktober 1998, Hamburg). Ein maßgebender Faktor soll dabei die Konvektion sein, welche bei diesem Feuchtegehalt den Stofftransport bedeutend unterstützt. Sogenannte Trockenfermentationsprozesse sind allgemein durch erhöhte Behandlungszeiten oder einen geringeren Abbaugrad charakterisiert. So beim ATF Verfahren, welches bei über 40% Trockensubstanz betrieben wird (Anaerobe Trocken Fermentation, Leikam *et al.*, 1998). Die schweizerischen Biomüllvergärungsanlagen werden bei 20% bis 30% TS gefahren (Kompogas: 5 Standorte; Allmig in Baar; Dranco in Aarberg). Zudem wird durch die Pumpbarkeit auch die Förderung des Substrates erleichtert.

Hydrolyse

Beim Abbau biogener Stoffe bezeichnet man mit Hydrolyse die Spaltung der natürlichen Polymere (Proteine, Lipide, Kohlenhydrate) durch Wassereinlagerung. Endprodukte sind Mono- und Oligomere (Abb. 1.1). Wegen der Größe der Substratmoleküle handelt es sich dabei um extrazellulär oder membrangebunden ablaufende Reaktionen. Für die beteiligte Biomasse sind hier keine direkt Energie bringenden Schritte beinhaltet (kein Beitrag zur Bildung von ATP). Die dafür verantwortlichen Enzyme werden den Hydrolasen zugeschrieben (dritte Enzymklasse nach der IUB Nomenklatur: hauptsächlich Amylasen, Cellulasen, Proteasen und Lipasen (McInerney, 1988).

Spezielle Gärungen

Für den weiteren Abbau werden die Edukte hydrolytischer Reaktionen sowie niedermolekulare organische Ausgangsstoffe durch die abbauenden Mikroorganismen aufgenommen und intrazellulär weiter verarbeitet. Pasteur hat den Begriff Gärung („Fermentation“) geprägt und als Leben unter Luftausschluss definiert. Heute unterscheidet man die Gärungen von der anaeroben Atmung (siehe dazu Schlegel, 1992, p. 285ff; Gottschalk, 1986, p. 208ff; Lengeler *et al.*, 1999, p. 278ff):

- Bei den **Gärungsprozessen** dienen organische Kohlenstoffverbindungen als Wasserstoffdonatoren und –akzeptoren. Die ATP-Bildung findet hauptsächlich durch Substratphosphorylierung bei Oxidationsreaktionen statt. Die reduktive Reaktionsschritte leisten meistens keinen direkten Beitrag zur ATP-Bildung.
- Bei der **anaeroben Atmung** dienen anorganische Verbindungen als Elektornenakzeptoren (oxidierte Stickstoffverbindungen, Sulfat, Carbonat). Die Regeneration von ATP wird vor allem durch elektrochemisches Membranpotential angetrieben. Da für die Bildung von einem ATP mehrere Protonen (oder Na⁺-Ionen) die Membran passieren müssen, können dazu auch Reaktionen genutzt werden, welche eine freie Gibbsenthalpie haben, die geringer ist als $-50 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$.

Gemeinsame Eigenschaft der Gärungen ist, dass im Vergleich zum aeroben Stoffwechsel pro Menge umgesetztem Substrat viel weniger Energie für biologische Prozesse zur Verfügung steht: So wird bei der Vergärung von 1 Mol Glucose 1 bis 4 Mol ATP gebildet, während es bei der Veratmung bis zu 38 sind. Wenn Sulfat oder Carbonat anstelle von organischem Kohlenstoff als Wasserstoffakzeptor dienen, ist die Energieausbeute

ähnlich wie bei der Gärung; sulfatatmende und gärende Mikroorganismen sind oft nebeneinander anzutreffen und konkurrenzieren sich für dasselbe Substrat. Die Reduktion von Nitrat oder Nitrit ist hingegen entsprechend der hohen Energieausbeute den aeroben Prozessen ähnlich: In Anwesenheit von Nitrat sind die gärende Mikroorganismen in der Regel nicht aktiv.

Anhand der Endprodukte wird die Vielfalt der Gärprozesse in verschiedene Gruppen aufgeteilt: Alkoholgärung, Milchsäuregärung, Propionatgärung, Buttersäuregärung, Ameisensäuregärung und Acetatgärung. Dabei werden jeweils nicht nur die Namen gebenden Endprodukte gebildet und oft sind diese auch mengenmässig nicht das Hauptprodukt. Die Vielfalt der biochemischen Möglichkeiten ist als flexible Anpassung und als optimale Nutzung der beschränkten Energie, welche beim anaeroben Stoffwechsel zur Verfügung steht, zu sehen. Trotz der vielen Ausgangsstoffe und Endprodukte sind für die Bildung von ATP nur wenige Enzyme zuständig, welche in zwei Gruppen aufgeteilt werden können:

- Die Kinasen sind in der Regel nicht membrangebunden und katalysieren die ATP-Bildung via Substratphosphorylierung: Dabei wird anorganisches Phosphat an ein Gärzwischenprodukt gebunden und nachträglich auf ADP überführt sodass ATP gebildet wird. Zu den wichtigeren Enzymen dieser Gruppe gehören Phosphoglycerat-Kinase, Pyruvat-Kinase, Acetat-Kinase und Butyrat-Kinase.
- Protonengetriebene ATP-Synthetasen sind transmembrane Enzyme, welche durch das chemoosmotische Membranpotential angetrieben werden. Zur Bildung eines ATPs ist die Translokation von 3 H⁺ erforderlich. Während bei der Substratphosphorylierung die Bildung von ATP in einem einzigen Schritt erfolgen muss, kann die Reaktion via Membranpotential in bis zu 3 Teilschritte aufgeteilt werden. Dies erlaubt es Reaktionen mit kleinerer Enthalpie energetisch zu nutzen: Die Synthese von ATP braucht etwa 55 kJ·Mol⁻¹; Reaktionen mit nur etwa 15 – 20 kJ·Mol⁻¹ können via H⁺-Gradienten auch für den Energiehaushalt der Zelle genutzt werden (Decarboxylierung, Dehydrierung und andere).

Da sich die verschiedenen Gärprodukte betreffend Eignung als Substrat für den weiteren Abbau zu den Endprodukten Methan und CO₂ sehr stark unterscheiden, ist es für den anaeroben Abbau von zentraler Bedeutung, welche der speziellen Gärungen stattfindet. Dementsprechend soll eine Anaerobanlage jene Bedingungen schaffen, welche den gewünschten Gärprozess bevorzugt. In der Folge werden die speziellen Gärungen kurz vorgestellt (siehe Gottschalk, 1986 für biochemische Details). Dabei soll nicht auf Einzelheiten eingegangen werden, sondern das Ziel verfolgt werden, einen Eindruck der mikrobiellen Überlebensstrategien zu vermitteln. Da in diesem Rahmen nicht mit Reinkulturen gearbeitet werden kann, geht es hier darum zu verstehen, inwiefern durch Rahmenbedingungen wie pH, Nährstoffe, Aufenthaltszeit, Temperatur die stattfindenden mikrobiologischen Prozesse trotzdem beeinflusst werden können.

Hefen sind die Hauptakteure, wenn es um Alkoholgärung geht. Wegen der geringen Energieausbeute vermögen diese unter anaeroben Bedingungen nur beschränkt zu wachsen (pro Mol Glucose werden 2 Mol ATP gebildet; die Anzucht von Hefe für die industrielle Alkoholgärung erfolgt mittels aerober Atmung). Der Glucoseabbau findet via Fructosebisphosphat-Weg statt, wobei das gebildete Pyruvat zu Acetaldehyd decarboxyliert und anschliessend zu Ethanol reduziert wird. Bei der bakteriellen Alkoholgä-

rung wird sowohl der Fructosebisphosphat-Weg wie auch der 2-keto-3-desoxy-6-phosphogluconat-Weg genutzt.

Die Milchsäuregärer sind schnell gärende Bakterien, die dank des tiefen pK-Wertes der Milchsäure (3.8; nur Ameisensäure hat mit 3.75 einen pK-Wert in diesem Bereich; die restlichen niederen organischen Säuren haben einen pK-Werte zwischen 4.7 und 4.9) bei Versäuerung tiefere pH-Werte erreichen als andere Gärer. Dadurch wird das Wachstum konkurrierender Mikroorganismen verhindert. Diese Eigenschaft macht man sich bei der Konservierung zunutze, so zum Beispiel bei der Herstellung von Silage, Milchprodukten und Sauerkraut. Schlegel (1992) bezeichnet die Milchsäurebakterien wegen ihres vielfältigen Bedarfes an Zuschlagstoffen (Wachstumsfaktoren) und Vitaminen als „Stoffwechselkrüppel“: Sie haben die gemeinsame Eigenschaft, dass sie viele Stoffwechselwege verloren haben. Die Milchsäuregärung findet deshalb nur in Komplexmedien wie Milch, Blut oder pflanzlichen Extrakten statt. Diese Bakterien sind anaerob sowie aerotolerant. Wenn Rohsubstrat in einer Anaerobanlage angeliefert wird, liegt es in der Regel schon in einem versauerten Zustand vor: pH-Werte unter 4 und erhöhter Lactat Gehalt deuten oft auf die verantwortlichen Mikroorganismen hin.

Die Gattung Propionibakterien umfasst Arten, welche Milchsäure zu Propionsäure oder zu Propionsäure und Essigsäure vergären (via Methylmalonyl-Weg wird 1 ATP pro Lactat gebildet oder via Acryloyl-CoA-Weg ohne ATP Bildung). Hexosen werden via Fructosebisphosphat-Weg abgebaut. Schlegel (1992, s. 305) bezeichnet sie als mikroaerotolerant. Dies bedeutet, dass diese Arten durch kontrollierte Sauerstoffzugabe erhöhte Wachstumsraten erzielen, messbare O_2 -Partialdrücke jedoch toxisch wirken. Wie später noch erläutert wird (Abschnitt 1.2, „Methanogene Stoffwechselketten“), ist die Anreicherung von Propionsäure in Anaerobanlagen unerwünscht, da dessen Methanisierung bei erhöhtem H_2 -Partialdruck aufgrund thermodynamischer Gegebenheiten endergonisch ist und Propionat daher nicht mehr abgebaut wird. Ab $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ wirkt Propionat für die Methanogenese hemmend.

Clostridien führen eine Buttersäuregärung durch. Dank des Ferredoxins (ein Protein dessen aktives Zentrum aus einem würfelförmigen Eisenschwefel-Cluster besteht, $E^{0'} = -0.41 \text{ V}$) sind diese Bakterien fähig elementaren Wasserstoff ($E^{0'} = -0.42 \text{ V}$) auch bei höheren H_2 -Partialdrücken zu produzieren. Dadurch kann Acetyl-CoA vermehrt mittels Phosphorylierung (verantwortliches Enzym ist die Phosphotransacetylase) und Acetat-Kinase zur ATP Bildung beitragen und muss nicht als Wasserstoffakzeptor wirken wie etwa bei der Alkoholgärung. Dementsprechend hoch ist die ATP-Ausbeute (bis zu 4 Mol ATP pro Mol Glucose). Diese empfindlichen Bakterien sind jedoch strikte Anaerobier und säureempfindlich (gedeihen nur bei neutralen oder leicht alkalischen pH). Aufgrund folgender Beobachtungen liegt die Vermutung nahe, dass die Buttersäuregärung beim anaeroben Abbau eine wichtige Rolle spielt: Buttersäure macht oft etwa $\frac{1}{4}$ der niederen organischen Fettsäuren aus und der pH im Gärgut wird durch Ammonium (aus Proteinen freigesetztes) und Bicarbonat oft deutlich über 7 angehoben.

Unter dem Namen Ameisensäuregärung werden Gärprozesse verschiedener Enterobacteriaceae zusammengefasst. Escherichia coli, Salmonella typhimurium, Vibrio cholerae, Yersinia pestis sind einige bekannte Vertreter dieser Gruppe. Es handelt sich um eine Gruppe mit vielseitigem Stoffwechsel, die auf einem Minimalnährmedium zu wachsen vermag. Weil meist eine Vielzahl Gärprodukte gleichzeitig entstehen werden sie auch

als Mischgärer bezeichnet. Die Produktion von Ameisensäure als Nebenprodukt gilt jedoch als charakteristische Eigenschaft dieser Gruppe. Oft wird Formiat weiter zu CO_2 und H_2 gespalten. Da die Vergärung als Hygienisierungsschritt gilt, ist es nicht zu erwarten, dass diese oft pathogenen Bakterien eine bedeutende Rolle bei der Biochemie des anaeroben Abbaus spielen.

Mit Homoacetatgärung bezeichnet man die Fähigkeit bei der Vergärung von Hexosen entstehendes CO_2 als Wasserstoffakzeptor zu verwenden und als Acetat auszuscheiden. Der Abbau geht mittels Fructosebisdiphosphat-Weg und bildet 3 Mol Acetat und 3 ATP pro abgebautem Mol Hexose. Im thermophilen Bereich wird über die Hälfte des Methans aus Essigsäure gebildet, welche seinerseits aus CO_2 und H_2 entstanden ist. Im mesophilen Bereich kommt diesem Prozess weniger Bedeutung zu (Dolfing, 1988).

Über den Abbau von Lipiden ist viel weniger bekannt als bei Kohlenhydraten (McInerney, 1988). Anschliessend an die Hydrolyse durch Lipasen sollen die Zwischenprodukte via einem der β -Oxidation ähnlichen Prozess (ohne molekularen Sauerstoff) zu Acetat vergoren werden.

Durch Proteasen gebildete Aminosäuren und Peptide werden anaerob einer raschen Gärung zu Ammonium sowie zu den Endprodukten der Kohlenhydratgärung unterzogen. Das $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ Gleichgewicht spielt beim anaeroben Abbau eine wichtige Rolle, weil es Einfluss auf den pH nimmt und weil in Gärreaktoren nicht selten NH_3 Konzentrationen im hemmenden Bereich ($3 - 4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) erreicht werden.

Partielle Oxidation

Mit diesem Begriff werden verschiedene industrielle mikrobiologische Prozesse bezeichnet, welche durch aerobe Bakterien durchgeführt werden. Eine Produktionssteigerung wird in der Regel dadurch erreicht, dass das Zellwachstum durch suboptimale Bedingungen oder genetische Eingriffe gedrosselt wird (Sahm, in Lengeler *et al.*, 1999):

- Essig: *Gluconobacter* und *Acetobacter* scheiden Acetat in grossen Mengen aus, weil es mangels Succinyldehydrogenase unfähig ist Acetyl-CoA im Tricarbonsäure-Zyklus zu oxidieren
- Die Glutamatproduktion wird durch *Corynebacterium glutamicum* unter Biotinmangel bewerkstelligt. Biotin ist eine prosthetische Gruppe der Acetyl-CoA-Carboxylase, welche bei der Bildung von Fettsäuren mitwirkt. Durch die verringerte Lipidbildung wird das Zellwachstum und damit den Bedarf an Aminosäuren beschränkt. Überschüssiges Glutamat wird aktiv ausgeschieden.
- Lysin ist für den Menschen und viele Tiere eine essentielle Aminosäure (muss also mit der Nahrung aufgenommen werden). Eine industrielle Produktion von über 300'000 t pro Jahr wird durch Mutanten von *C. glutamicum* erzeugt.

Die dabei entstehenden Reduktionsäquivalente werden via Atmungskette zur Bildung von ATP eingesetzt.

Es handelt sich in diesem Fall um Vorgänge, die für den Abbau von Biomüll nicht von Interesse sind, da diese meist nur unter sterilen Bedingungen über längere Zeit stabil ablaufen: Im normalen Konkurrenzkampf (das heisst unter nicht sterilen Bedingungen)

und bei unregelmässigen Umgebungsbedingungen (sich ändernde Substratzusammensetzung, pH, Redoxpotential, usw.) verschwinden diese Organismen in der Regel durch natürliche Selektion.

Methanogenese

Per Definition ist die Methanbildung eine Gärung. Da diese aber nur durch Archeabakterien¹⁾ bewerkstelligt wird, und da die verantwortlichen biochemischen Reaktionen anders aufgebaut sind, als die bisher beschriebenen Gärungen, wird diese oft getrennt abgehandelt. (Für biochemische Einzelheiten, siehe Vogels *et al.*, 1988).

Als Substrat werden nur C1 Verbindungen (Methanol, Methylamine, Formiat, CO₂) sowie Acetat als einzige C2 Verbindung unter strikt anaeroben Bedingungen verwertet. Man unterscheidet zwischen acetoklastischer Methanogenese, wo organische Verbindungen (Essigsäure, Methanol, Methylamine) umgesetzt werden, und hydrogenotropher, wo anorganischer Kohlenstoff mit H₂ reduziert wird. Im zweiten Fall wird der Wasserstoff entweder durch die Oxidation von Formiat oder CO gebildet oder aus der Umgebung aufgenommen (symbiontische Assoziation von H₂-Produzenten und Verbraucher). In beiden Fällen wird ATP via Membranpotential gebildet. Bei den in unserem Fall relevanten Anwendungen wird etwa 1/3 des Methans durch Hydrogenotrophe gebildet und 2/3 acetoklastisch.

Alternativen zur Methanogenese

Steht Nitrat oder Sulfat zur Verfügung, so müssen die Methanogenen mit Ammonifikanten und schwefelreduzierenden Bakterien um Reduktionsäquivalente konkurrieren. Unter substratlimitierenden Bedingungen ist die Thermodynamik der einzelnen Reaktionen ein massgebender Faktor (Cord-Ruwisch, 1986). Dieser liegt für die Elektronenakzeptoren Nitrat ($\Delta G^{0'} = -150$ kJ pro Mol H₂) oder Sulfat ($\Delta G^{0'} = -38$ kJ pro Mol H₂) besser als für CO₂ ($\Delta G^{0'} = -34$ kJ pro Mol H₂). Während Nitrat unter anaeroben Bedingungen in der Regel vollständig reduziert wird, bevor eine messbare Methanproduktion einsetzt, laufen Sulfatreduktion und Methanogenese oft gleichzeitig ab, indem die entsprechenden Organismen den selben Typ Elektronenakzeptor nutzen. In höheren Konzentrationen hat Nitrat eine toxische Wirkung auf die Methanogenese; möglicherweise ist dies eine Folge des mikrobiell entstehenden Nitrits, welches zur Bildung von Nitrosamin führt, die als mutagene und kanzerogene Agenzien gelten (Schlegel, 1992, p. 579).

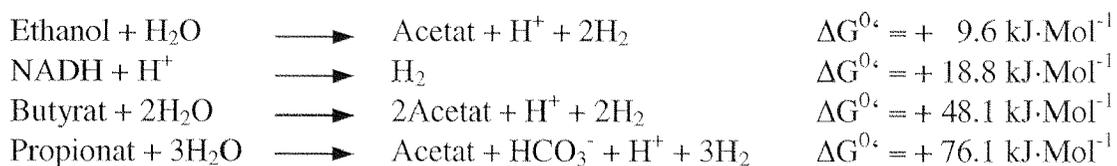
Die Carbonatatmung, das heisst die Bildung von Acetat aus CO₂ und H₂, gilt per Definition nicht als Gärung, da nicht eine organische Verbindung als Wasserstoffdonator wirkt. Es handelt sich jedoch um eine Reaktion, die aus biochemischen Gesichtspunkten den Gärungen nahe steht. ATP wird via Acetyl-CoA und Substratphosphorylierung gebildet. Betreffend der Verwertung von H₂ stehen Carbonatatmer in Konkurrenz zu den Methanogenen. Die Methanbildung ist nur knapp stärker exergonisch (Methanogenese: $\Delta G^{0'} = -34$ kJ pro Mol H₂; Carbonatatmung: $\Delta G^{0'} = -27$ kJ pro Mol H₂).

¹⁾ Anhand des biochemischen Aufbaus konnte erkannt werden, dass Archeabakterien phylogenetisch von den restlichen Lebewesen gleich weit entfernt sind wie Bakterien von den mehrzelligen Organismen.

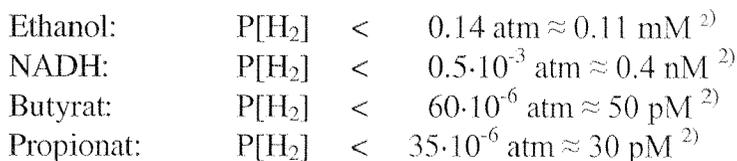
Einen weiteren Elektronenakzeptor alternativ zum Kohlenstoff stellt Fe^{3+} dar, das zu Fe^{2+} reduziert wird. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Fe^{3+} -Salze, ist dieser Prozess nur im Falle erhöhter Konzentrationen (Eisenerze und Sedimente) oder bei erhöhten Aufenthaltszeiten (Faultürme) von Bedeutung.

Methanogene Stoffwechselketten

Gärprozesse und Methanogenese sind aus biochemischer und mikrobiologischer Sicht unabhängige Abbauschritte. In Wirklichkeit sind diese jedoch so eng aneinander gekoppelt, dass man oft von Stoffwechselketten spricht: Hydrolytische Enzyme werden durch Gärer produziert und die hydrogenotrophe Methanogenese findet anhand einer sogenannten syntrophen Assoziation von Wasserstoffproduzenten und Verbrauchern statt. In dieser Assoziation zweier Organismen wurde der gärende Mikroorganismus lange Zeit übersehen und zusammen mit dem methanogenen Bakterium als ein einziges Lebewesen angesehen („*Methanobacillus omelianskii*“). Einige H_2 bildende Reaktionen sind nur dann exergonisch, wenn der H_2 -Partialdruck sehr tief gehalten wird, was die soeben beschriebene Syntrophie voraussetzt (Dolfing, 1988, p. 427; Gujer und Zehnder, 1983):



Der $\Delta G^{0'}$ -Wert entspricht Standardbedingungen (25°C, 1 bar und pH 7) und einer 1 molaren Aktivität von Edukten und Produkten. Entsprechend dem Prinzip von Le Châtelier steigt die freie Enthalpie mit sinkender Konzentration der Edukte. In anderen Worten, damit diese Reaktionen ablaufen ($\Delta G < 0$) müssen in der direkten Umgebung der beteiligten Bakterien folgende H_2 -Partialdrücke herrschen:



Dies entsprechend der Formel für die freie Gibbs-Enthalpie bei den gegebenen Bedingungen $\Delta G^{0'}$:

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^{0'} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} \right) \quad [\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}] \quad (1.1)$$

$$\Delta G^{0'} = -R \cdot T \cdot \ln (K_{eq}) \quad [\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}] \quad (1.2)$$

nach der allgemein formulierten Reaktion:

²⁾ Die H_2 -Löslichkeit lässt sich mit folgender Formel abschätzen (abgeändert nach Lide *et al.*, 1995), wobei P der H_2 -Partialdruck in Pa ist, und T die Temperatur in K:

$$C_{\text{H}_2} = \frac{1000 \cdot 55.55 \cdot P}{101325} \cdot e^{-48.1611 + \frac{5528.45}{T} + 168893 \cdot \ln \left(\frac{T}{100} \right)}$$



Dies erklärt, warum Propionat diejenige niedere organische Säure ist, welche als letzte abgebaut wird: Nämlich erst dann, wenn keine anderen Substrate mehr umgesetzt werden, welche eine Erhöhung des H_2 -Partialdrucks bewirken. Reichert sich in einem Reaktor Propionsäure an, so muss die Substratzufuhr unterbrochen werden, bis diese abgebaut ist, man spricht von „Aushungern“. Dies ist deshalb von Bedeutung, weil Propionsäure ab Konzentrationen zwischen 1.5 und 2 $g \cdot l^{-1}$ auf die Methanogenese hemmend wirkt.

Anaerobe Stoffwechselketten sind an verschiedenen natürlichen Standorten mit erhöhten Konzentrationen organischer Stoffe ohne freien Luftzugang anzutreffen: Seen, Böden, Verdauungstrakt, und anderes mehr. Im Pansen von Wiederkäuern wird hauptsächlich Essigsäure (50-70%), Propionsäure (17-21%) und Buttersäure (14-20%) gebildet (Schlegel, 1992, p.444).

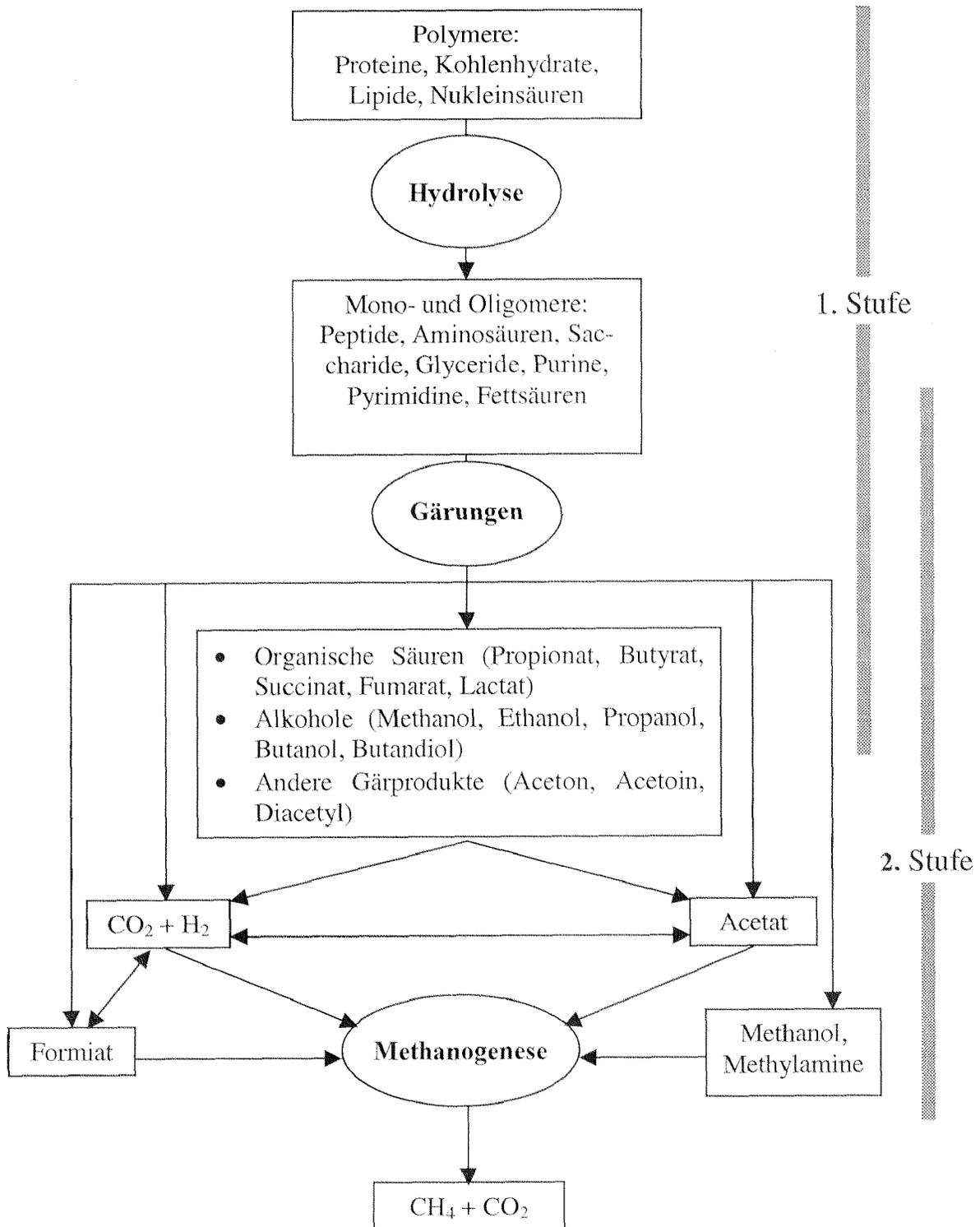
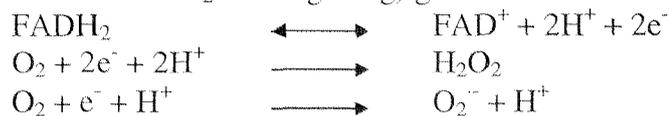


Abb. 1.1: Die methanogene Stoffwechselkette (abgeändert nach Gottschalk, 1986, p. 268; siehe auch Gujer und Zehnder, 1983)

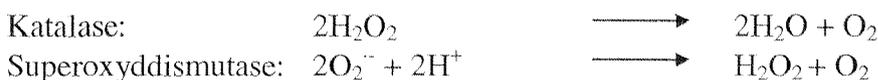
1.3 Einfluss von Sauerstoff auf den Abbau

Aerober Stoffwechsel

Molekularer Sauerstoff ist bei Raumtemperatur unter abiotischen Bedingungen ein stabiles Molekül. In Kontakt mit Enzymen, welche Elektronen übertragen, kommt es jedoch leicht zur Bildung hochreaktiver und energiereicher Verbindungen (Gottschalk, 1986, p. 35; Lengeler *et al.*, 1999; Madigan, 1997, p. 174f): So zum Beispiel mit Flavoproteinen, Chinonen, Thiolen und Eisenschwefelproteinen, welche wichtige biochemische Funktionen ausüben. Bei den meisten biologischen Oxidationen und Reduktionen werden 1 oder 2 Elektronen gleichzeitig übertragen; der Cytochromoxidasekomplex als terminaler Elektronenüberträger auf O_2 in der Atmungskette ist eines der wenigen Enzyme, das 4 Elektronen in einem Schritt übertragen kann. Trifft nun das stark elektrophile O_2 auf einen 1- oder 2-Elektronendonator, so wird spontan $O_2^{\cdot -}$ (einfach reduziert) oder H_2O_2 (doppelte Reduktion und H_2O Anlagerung) gebildet.



Die Toxizität dieser Produkte liegt an deren hohen Reaktivität. $O_2^{\cdot -}$ vermag alle organischen Moleküle zu oxidieren. Aerobe und fakultativ aerobe Organismen schützen sich deshalb durch die Enzyme Katalase und Superoxyddismutase, welche die jeweilige Rückreaktion katalysieren.



Das Fehlen der Superoxyddismutase wird als Hauptgrund für die Intoleranz anaerober Organismen gegenüber Sauerstoff erachtet.

Neben diesen Gefahren für die Chemie des Lebens, bringt der aerobe Stoffwechsel aber auch bedeutende Vorteile: Das hohe Redoxpotential von O_2 bedeutet einerseits, eine hohe Energieausbeute bei der Oxidation organischer Stoffe, andererseits dass Stoffwechselwege begangen werden können, die anaerob nicht möglich (zu hohe Aktivierungsenergie) oder nicht energiebringend sind.

Die hohe Energieausbeute kann anhand der Anzahl gewonnenen ATPs beim Abbau von Zucker gezeigt werden: Aerob sind es bis zu 38 ATP, während es anaerob 2 bis 4 sind. Eine Folge davon ist, dass beim aeroben Stoffwechsel entsprechend mehr Biomasse gebildet wird. Man rechnet mit 55 bis 60 % der aerob umgesetzten Substratenergie, welche in der gebildeten Biomasse wiederzufinden ist (Henze *et al.*, 1995, p. 67), während es nur 5 bis 10 % beim anaeroben Stoffwechsel sind (Gallert und Winter, 1998). Bei der Entsorgung ist eine hohe Biomasseausbeute nachteilig, wie die hohen Kosten der Klärschlamm Entsorgung bezeugen. Die nicht in der Biomasse gebundene Energie (40% bis 45% der Substratenergie) fällt beim aeroben Stoffwechsel als Wärme an, während diese beim anaeroben Abbau (85% bis 90%) im Methan als Endprodukt chemisch gebunden bleibt.

Eine weitere Eigenschaft des aeroben Stoffwechsels ist, dass der gesamte Abbau bis zur Mineralisierung in einem einzigen Organismus abläuft. Man spricht im aeroben Bereich also nicht von Stoffwechselketten.

Die hohe Aktivierungsenergie spielt bei der Metabolisierung aromatischer Verbindungen sowie beim Abbau von Alkanen eine wichtige Rolle. So scheint es zwar möglich, dass Lignine, Phenolderivate und lineare gesättigte Kohlenwasserstoffe anaerob umgewandelt werden, dieses findet aber im zeitlichen Horizont einer Biomüllbehandlung nicht statt. Dazu ist die schnelle Aktivierung mit molekularem Sauerstoff notwendig.

Mikroaerober Stoffwechsel

Ungefähr vor 20 Jahren erwachte das Interesse der Biotechnologen für den Stoffwechsel unter O_2 -limitierenden Bedingungen. Als mikroaerob werden seither jene Bedingungen bezeichnet, wo der Sauerstoffpartialdruck deutlich unterhalb der atmosphärischen 0.21 atm liegt und dadurch für den biologischen Stoffwechsel limitierend wirkt. Zeng und Deckwer (1996) schlagen folgende Definition für mikroaerobe Bedingungen vor:

$$[O_2] < 4 K_{S_{O_2}}$$

$[O_2]$ ist die O_2 -Konzentration und $K_{S_{O_2}}$ die Sättigungskonstante der O_2 verbrauchenden Enzyme (in der Regel $0.01 - 0.1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

Mikroaerophile Bakterien sind dementsprechend an reduzierte Sauerstoffkonzentrationen angepasst. Einige Autoren unterscheiden Mikroaerobie und Semiaerobie: Bei semiaeroben Verhältnissen ist die Sauerstoffkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze (das heisst >0 aber $<1 \mu\text{M}$). Da diese Definition nicht allgemein anerkannt wird, wird in dieser Arbeit nur Anaerobie ($[O_2] = 0 \text{ M}$), Mikroaerobie ($0 < [O_2] \ll \text{Sättigung}$) und Aerobie ($[O_2]$ nicht geschwindigkeitsbegrenzend) unterschieden.

Taylor (1983) fasst einige Untersuchungen zum Thema Chemotaxis und Sauerstoffkonzentration zusammen, und kommt zum Schluss, dass aktive Bewegung bei einigen Mikroorganismen so gesteuert wird, dass eine optimale Sauerstoffkonzentration aufgesucht wird. Die Existenz des verantwortlichen O_2 -Sensors konnte noch nicht bewiesen werden, verschiedene Myoglobin-ähnliche Hämproteine (VGB oder VHB in *Vitreoscilla*, HMP in *E. coli*, YHB in *S. cerevisiae*) im Cytosol und Periplasma könnten aber diese Funktion ausüben (Poole 1994). Gemäss den Arbeiten von Tsai *et al.* (1996a und 1996b) sind die bakteriellen löslichen Hämproteine auch funktionell homolog zu Myoglobin: Dank deren Eigenschaft O_2 zu binden und an Cytochrom *o* Komplex weiterzuleiten soll die O_2 -Ausbeute unter limitierenden Bedingungen erhöht werden. Dadurch können vermehrt Reduktionsäquivalente ($\text{NAD(P)H}^+ + \text{H}^+$) via Atmungskette auf O_2 übertragen werden, und somit die ATP- und die Biomasseausbeute pro Menge Substrat erhöht werden.

Die Existenz von terminalen Oxidasen, die nur im mikroaeroben Bereich aktiv sind, wird in einer laufend steigenden Anzahl von Mikroorganismen nachgewiesen (Poole 1994; Tamegai 1994). In *E. coli* wurden zwei voneinander unabhängige terminale Oxidasen entdeckt (Poole 1994). Deren Aktivität hängt von der Sauerstoffkonzentration ab: Der Cytochrom *bo'* Komplex (homolog zum Cytochrom *aa₃* Komplex, die terminalen Oxidase in den Mitochondrien) hat ein K_m im μM O_2 -Bereich und der Cytochrom *bd* Komplex im nM Bereich. Da die Aktivität des Cytochrom *bd* Komplex oberhalb 70 nM O_2 zunehmend gehemmt wird, ist die Vermutung naheliegend, dass es sich jeweils um

die aerobe und die mikroaerobe Atmungskette handelt (nach Tsai *et al.* 1996 liegt die O_2 -Affinität bedeutend höher; die O_2 -Messung bei sehr niedrigen Konzentrationen ist jedoch nur indirekt möglich und dementsprechend schwierig; möglicherweise liegt darin die Ursache für die unterschiedlichen Werte).

Das steigende Interesse an der mikrobiellen Aktivität in mikroaerober Umgebung wird durch die Vielzahl neuer Publikationen belegt. Die beiden folgenden Themenkreise werden nur kurz erwähnt und in der Folge nicht weiter besprochen:

- Die Stoffwechselenergie für die symbiotische Stickstofffixierung durch *Rhizobium* in pflanzlichem Gewebe wird anhand mikroaerober Atmung gewonnen (Batut und Boistard 1994). Dabei ist der O_2 -Partialdruck unterhalb 30 nM. Die Sauerstoffversorgung bei diesem niedrigen Partialdruck ist dadurch möglich, dass das pflanzliche Gewebe den Bakterien O_2 nicht in der löslichen Form zur Verfügung stellt, sondern gebunden an Leghämoglobin. *Ex planta* (das heisst ausserhalb der symbiotischen Partnerschaft im pflanzlichen Gewebe) findet die bakterielle Stickstofffixierung sowohl mikroaerob wie anaerob statt. Bei der e^- -Übertragung ist ein Cytochrom vom Typ *bd* beteiligt.
- Eine Vielzahl von pathologisch relevanten Bakterien scheint nur mikroaerob züchtbar zu sein. So wurden einige Erfahrungen über mikroaeroben Stoffwechsel in dentalhygienischen Untersuchungen gewonnen: Im Mund befindet sich eine vielfältige Bakterienflora sowie das gesamte Spektrum von aerober (belüftete Oberflächen) bis anaerober Umgebung (geschützte Zonen, zum Beispiel zwischen Zahnfleisch und Zahn).

Im technischen Bereich erwachte das Interesse an mikroaeroben Bedingungen unter anderem dank der Einsicht, dass Aerobie und Anaerobie sich nicht gegenseitig ausschliessen. Anfänglich wurden anaerobe Bakterien im Belebungschlamm als ein Zeichen von schlechter Belüftung angesehen. Durch die Untersuchung der ablaufenden Prozesse wurden langsam die Vorteile der gemischten Biozönose bekannt. Eine der ersten Anwendungen davon war die Animpfung von Anaerobreaktoren in der Startphase mit Biomasse aus einem Belebungsbecken (Wu *et al.*, 1987, Noyola und Moreno, 1994). Lens *et al.* (1995b) haben Sulfat reduzierende sowie methanogene Bakterien in allen untersuchten belüfteten Abwasserbehandlungsverfahren beobachtet, ausser bei Begasung mit reinem O_2 . Auch bei mikrobieller Aktivität in Böden sind aerobe und anaerobe Prozesse nach ähnlichen Prinzipien wie in technischen Anlagen eng aneinander gekoppelt (Küsel 1996).

Die Koexistenz aerober und anaerober Bakterien wird durch folgende physikalisch-chemischen Eigenschaften ermöglicht (Hooijmans 1990): Die Löslichkeit von O_2 in Wasser (die Sättigung bei 20°C liegt bei 9.1 mg·l⁻¹) ist viel geringer als die Löslichkeit organischer Substrate für Atmung und Gärung (kommunales Abwasser enthält um 300 mg·l⁻¹ organische Verbindungen in Suspension, 10'000 bis 100'000 mg·l⁻¹ gelöste organische Stoffe ist eine häufig anzutreffende Konzentration bei industriellen Abwässern). Deshalb ist die Eindringtiefe von Sauerstoff in einen Biofilm viel kleiner als für organisches Substrat; dies obwohl die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff ($1.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, berechnet nach Burrow, 1996, p. 845) und gelösten organischen Stoffen (zum Beispiel Essigsäure mit $1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ oder Glucose mit $0.7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) vergleichbar sind. In der äussersten Schicht eines Biofilms wird deshalb der Sauerstoff komplett aufgebraucht und dadurch anaerobe Verhältnisse für die darunter liegenden Schichten geschaffen. Anhand Mikroelektrodenmessungen wurde die Eindringtiefe von Sauerstoff in einen Biofilm auf 50 bis 300 µm geschätzt (Kurosawa und Tanaka 1990; Kühl und Jorgensen

1992; Lens *et al.* 1995a und 1995b). Die Eindringtiefe hängt massgebend von der biologischen Aktivität im Biofilm ab und somit auch vom Substrat: Je leichter abbaubar das organische Substrat, desto steiler der O₂-Gradient (Lens *et al.* 1995b).

Allmählich häufen sich auch Beobachtungen, welche der ursprünglich angenommenen strikten Intoleranz methanogener Bakterien gegenüber O₂ widersprechen (Hungate, 1969; Whitman *et al.*, 1992). Gemäss Kiener und Leisinger (1983) beruht die Sauerstofftoleranz einiger Methanogenen auf einem Prinzip, dass nicht auf den Schutz durch Superoxyddismutase beruht: Diese Bakterien haben keine Superoxyddismutase, überleben aber trotzdem wenn Reinkulturen der Luft während mehr als 10 Stunden ausgesetzt werden. Neben Biofilmstrukturen (mit aktiven, sauerstoffzehrenden Organismen), werden Schutzfunktion durch Cluster-Bildung (passive Barriere für die O₂-Diffusion) sowie durch die Fähigkeit das Redoxpotential in der direkten Umgebung zu beeinflussen vermutet (Field *et al.* 1995).

Einige Arbeiten weisen darauf hin, dass unter mikroaeroben Bedingungen eine erhöhte Fermentationsaktivität beobachtet wird (Biagini *et al.* 1998; Zeng und Deckwer 1990, 1992, 1994 und 1996; Becker *et al.* 1997; Franzen *et al.* 1994, 1996, Liden *et al.* 1994). Dabei scheint es, dass ein Maximum an fermentativer Aktivität dadurch erreicht wird, dass die ATP-Bildung via Substratphosphorylierung stattfindet (nicht via Elektronentransportphosphorylierung), der NAD(P)-Pool im reduzierten Zustand vorliegt und dadurch der Tricarbonsäure-Zyklus gehemmt ist. Die optimale O₂-Konzentration in Lösung wird bei *Hexamita* sp. (einem mitochondrienlosen Diplomonaden) auf 15 µM geschätzt (Biagini *et al.* 1998). Zeng und Deckwer (1996) konnten bei Reinkultur von *Enterobacter aerogenes* ähnliches beobachten. Dabei lag das Optimum bei einer O₂-Aufnahmerate von 3.6 mMol pro g Biomassetrockengewicht und Stunde (leider ist aus den publizierten Daten keine O₂-Konzentration zu entnehmen). Ohta *et al.* (1996) konnten durch Untersuchungen an einem Chemostaten bei verschiedenen O₂-Konzentrationen *Actinobacillus actinomycetemcomitans* als Mikroaerobier beschreiben: Die Wachstumsrate konnte durch Sauerstoffzugabe bei einem Redoxpotential zwischen -300 und -200 mV maximiert werden. Dabei war wiederum Substratphosphorylierung und nicht Atmungskettenphosphorylierung für die ATP-Bildung zuständig. Auch konnte gezeigt werden, dass der Anteil der einzelnen produzierten Gärprodukte von der zugegebenen O₂-Menge abhängig war. Becker und Mitarbeiter (1997) haben die Synthese von Enzymen für den aeroben Stoffwechsel bei O₂-Konzentrationen C_{O2} > 5 µM beobachtet. Bei C_{O2} < 5 µM wird die Synthese von Fermentationsenzymen induziert; fermentative Prozesse werden jedoch erst bei C_{O2} < 1 µM beobachtet: Es wird vermutet, dass bei *E. coli* ein Enzym mit einer bedeutend höheren O₂-Affinität vorliegt mit einer K_m zwischen 10 und 100 nM O₂. Chu und Mitarbeiter (1994, 1996, 1997) haben die Klärschlammstabilisierung bei unterschiedlicher Sauerstoffzufuhr beobachtet. Im gesteten mikroaeroben Bereich konnten Gärprozesse und Atmungskette parallel ablaufend beobachtet werden. Singh *et al.* (1992) haben die Ethanol Produktionsrate bei der Hefe *Fusarium oxysporum* durch mikroaerobe Verhältnisse (im Vergleich zu aerob und anaerob) steigern können. Dabei haben Enzymmessungen gezeigt, dass der Sauerstoff zusammen mit dem Tricarbonsäure-Zyklus genutzt wird. Die freigesetzte Stoffwechselenergie ermöglichte ein (gegenüber anaeroben Bedingungen) erhöhtes Zellwachstum und somit einen erhöhten Substratumsatz. Im aeroben Regime konnten keine Gärprodukte gemessen werden, weil das Substrat totaloxidiert wurde. Auf die Biomasse bezogen wurden im anaeroben Bereich am meisten Gärprodukte gewonnen. Eine Veränderung der Anteile der einzelnen Gärprodukte konnte nicht festgestellt werden: O₂ wird in der

Atmungskettenphosphorylierung genutzt und führt deshalb nicht zu erhöhter Substratphosphorylierung (mikroaerober Stoffwechsel).

Abbildung 1.2 stellt ein mögliches Modell für die Unterschiede zwischen anaerobem, mikroaerobem und aerobem Abbau von Glucose dar.

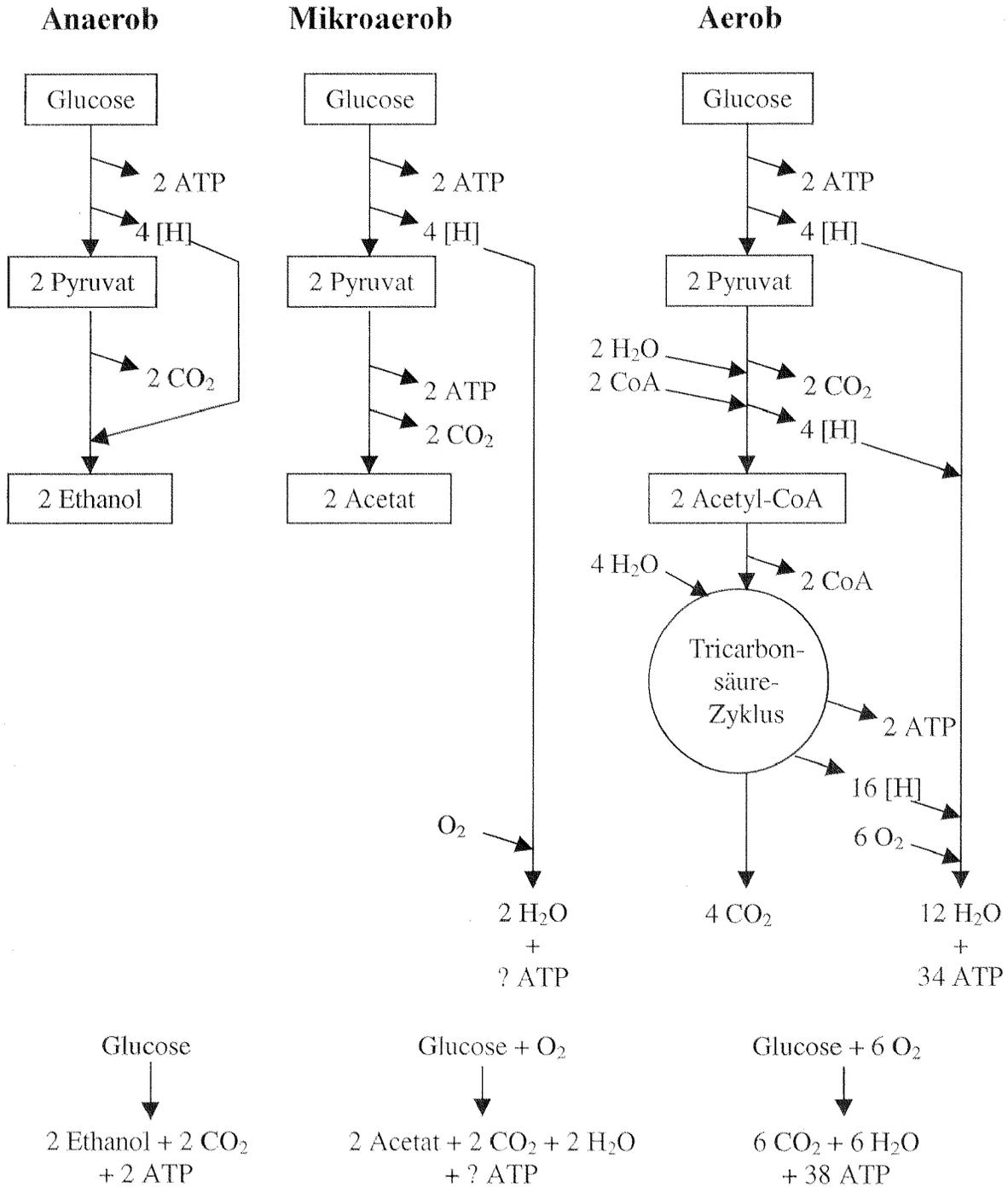


Abb. 1.2: Beispielhafter Vergleich des anaeroben, mikroaeroben und aeroben Abbaus von Glucose. Insgesamt wird beim anaeroben Stoffwechsel 2 bis 4 ATP gebildet, aerob 38. Im mikroaeroben Stoffwechsel wird O₂ als Elektronenakzeptor genutzt, vermutlich ohne dass dabei ATP gebildet wird (Lengeler et al., 1999); dadurch dass das NADH hauptsächlich in reduziertem Zustand vorliegt, wird der Tricarbonsäure-Zyklus gehemmt und Acetat wird als Endprodukt ausgeschieden.

1.4 Anwendung und Erforschung mikroaerober Prozesse

Die Forschung im mikroaeroben Bereich befasst sich zur Zeit mit dem mikrobiellen Stoffwechsel der Elemente Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Schwefel (S):

- C: Abbau von Xenobiotika durch gleichzeitig ablaufende aerobe und anaerobe Stoffwechselwege (Cometabolismus)
- C: Kostensenkung bei der traditionellen Abwasseraufbereitung durch Einsatz der Anaerobtechnik und Minimierung des Sauerstoffeinsatzes
- C: Optimierung der Herstellung von Gärprodukten durch coimmobilisierte Mischkulturen
- N: Simultane Nitrifizierung und Denitrifizierung
- S: Behandlung von sulfatreichem Abwasser
- S: Mikroaerobe Sulfidoxidation zu elementarem Schwefel bei der Biogasreinigung

Mikroaerober Abbau von Xenobiotika

Mehrfach halogenierte aromatische Stoffe sind ein wichtiges Thema bei der Bioremediation und der biologischen Abfallstoffbehandlung wegen der Toxizität, der Neigung zur spontanen Dioxinbildung, sowie der schlechten Abbaubarkeit (aerob wie anaerob; Zitomer und Speece, 1993; Field *et al.*, 1995). Die Ursache für die schlechte Abbaubarkeit liegt einerseits an der geringen Verfügbarkeit für die abbauenden Mikroorganismen, bedingt durch die schlechte Wasserlöslichkeit, andererseits aber auch an der doppelten Natur dieser Moleküle: Der aromatische Teil ist nucleophil, während substituierende Halogene, Nitro- und Azogruppen elektrophil wirken³⁾. Der aerobe Abbau von nicht substituierten aromatischen Stoffen ist gut bekannt und wird in der Regel mit einer Ringspaltung durch eine Mono- oder Dioxigenase eingeleitet. Sind jedoch elektrophile Substituenten vorhanden, verringern diese den nucleophilen Charakter des aromatischen Grundgerüsts und erschweren somit den enzymatischen Angriff (sprich: die Sauerstoffeinlagerung). Im Gegensatz dazu können elektrophile Substituenten bei den tiefen Redoxpotentialen der anaeroben Umgebung energiebringend reduziert und somit vom aromatischen Grundgerüst abgetrennt werden (allerdings nur als Cometaboliten⁴⁾). Der weitergehende anaerobe Abbau des nach der Reduktion zurückbleibenden nicht oder schwach substituierten aromatischen Stoffes ist theoretisch möglich, findet jedoch nur langsam statt, und wird in der Praxis nicht beobachtet. Mikroaerobe Biofilme, wo die anaeroben Mikroorganismen dicht neben den Aeroben liegen, sollen deshalb für den Abbau von halogenierten Aromaten gegenüber Verfahren mit einer zeitlichen oder räumlichen Trennung der beteiligten Organismen überlegen sein. Beunink und Rehm (1988 und 1990) haben so den Abbau von DDT sowie von chloro-nitro-Phenol im La-

³⁾ Man spricht dann von nucleophilem Charakter, wenn ein Molekül oder der Bereich eines Moleküls eine erhöhte Elektronendichte vorweist und dadurch bevorzugt mit elektronenarmen Substraten reagiert. Das Substrat gilt dann in der Regel als elektrophil. Die delokalisierten π -Elektronen in einem aromatischen Ring zum Beispiel haben nukleophilen Charakter. Der Sauerstoff einer substituierenden Ketogruppe (zum Beispiel im Benzochinon) ist elektrophil, weil die Elektronen stark in Richtung Benzolring delokalisiert sind.

⁴⁾ Als Cometaboliten bezeichnet man Substrate, welche nicht (oder nur beschränkt) alleine sondern nur bei gleichzeitigem Abbau weiterer Verbindungen metabolisiert werden können.

bormassstab gezeigt, Gerritse und Gottschal (1992) den Abbau von di- und tri-chloro-Benzoesäure.

Einige Aufmerksamkeit weckt zur Zeit das Enzym Methanmonooxygenase (MMO), welches bei methanotrophen Bakterien die Oxidation von Methan einleitet. Die Unspezifität des Enzyms erlaubt auch toxische sowie schlecht abbaubare Stoffe anzugreifen (Zitomer und Speece, 1993, Lee *et al.*, 1996, Shen *et al.*, 1996). In verschiedenen Projekten wird zur Zeit versucht die Bedingungen für eine mikroaerobe Cokultur von Methanogenen und Methanotrophen zu ermitteln, um eine möglichst hohe MMO-Produktion zu erzielen. Erste Ergebnisse zeigen aber, dass Methanotrophe eine geringere Sauerstoffaffinität haben, und somit gegenüber fakultativ Anaeroben meist unterlegen sind (Shen *et al.*, 1996; Gerritse und Gottschal, 1993).

Gerritse *et al.* (1995 und 1997) haben den Abbau von Polychlorethylen anhand eines sequentiell anoxisch/aeroben Reaktors getestet. Dabei hat sich herausgestellt, dass die anaerobe Chlorabspaltung und die nachträgliche aerobe Mineralisierung durch die Monooxygenase methanotropher Bakterien zwar möglich ist, jedoch die beobachtete Umsatzrate deutlich unterhalb jener liegt, welche bei *in situ* Remediationen beobachtet wurde (zuständige Organismen sind hier nicht bekannt). Es wird vermutet, dass spezielle dehaloatmende Bakterien dafür verantwortlich sind⁵⁾.

Kostensenkung bei der kommunalen Abwasserbehandlung

Die Kosten der traditionellen Behandlung des kommunalen Abwassers mit aeroben Verfahren werden heute zu einem bedeutenden Teil durch die Klärschlamm Entsorgung und durch die Luftförderung (Belüftung) verursacht. Anaerobe methanbildende Verfahren zeichnen sich durch eine 5 Mal kleinere Schlammproduktion sowie durch die Abwesenheit der energetisch aufwendigen Belüftung aus. Daher rührt das Bestreben, anaerobe Techniken auch im Bereich des kommunalen Abwassers anzuwenden. Aufgrund folgender Punkte ist dies heute noch nicht Stand der Technik:

- Es wird in der Regel die Ansicht vertreten, dass eine Mindestkonzentration der organischen Fracht von 1'500 – 2'000 mgCSB·l⁻¹ vorliegen sollte für die Anwendung von anaeroben Techniken. Die Konzentration liegt bei kommunalem Abwasser im Bereich 100 – 700 mgCSB·l⁻¹.
- Wegen des hohen Wasseranteils und der hohen Wärmekapazität des Wassers ist es zu teuer, das Abwasser für die Behandlung aufzuwärmen. Erste Erfahrungen mit Hochleistungsreaktoren bei Temperaturen unter 20°C werden zur Zeit gesammelt.
- Es muss davon ausgegangen werden, dass bedeutende Mengen gelösten Sauerstoffes im Abwasser enthalten sind (bei höher konzentrierten Abwässern kann man davon ausgehen, dass der Sauerstoff schon beim Transport und der physikalischen Vorbehandlung gezehrt wird). Ein anaerobes Behandlungsverfahren muss deshalb zumindest mikroaerotolerant sein.

⁵⁾ Als dehaloatmend bezeichnet man Bakterien, wenn diese durch die Abspaltung des Halogens Stoffwechselenergie freisetzen können (dieser Prozess wird von Lengeler *et al.*, 1999, als reduktive Chlorabspaltung bezeichnet). Dabei wird kein O₂ umgesetzt: Mit der Bezeichnung „atmend“ wird nur hervorgehoben, dass das Halogen eine ähnliche Rolle spielt wie O₂ in der echten Atmung.

Lettinga und Mitarbeiter (Lettinga *et al.*, 1998; Wang und Lettinga, 1994; Kato, 1994) sind zur Zeit dabei EGSB Reaktoren (Expanded Granular Sludge Bed) bei verdünnten Abwässern und Temperaturen bis unter 10°C anzuwenden. Erste Ergebnisse zeigen, dass anaerobe Hochleistungsreaktoren bei 20°C auch mit verdünntem Abwasser gute Abbauleistung erbringen: Bei einer Aufenthaltszeit von 8-12 h konnte im grösseren Labormassstab ein CSB-Abbau von 70-80% bei Trockenwetterabwasser erzielt werden. Damit wäre die Anwendung in subtropischen Gebieten denkbar. Bei tieferen Temperaturen, wo das Wachstum der Biomasse verlangsamt ist, scheint der Biomassenrückhalt von zentraler Bedeutung um gute Ablaufwerte zu erreichen. Gegenwärtige Untersuchungen konzentrieren sich auf Methoden zur Verringerung des Auswaschens der Biomasse.

Shen und Mitarbeiter (1995) haben den Langzeiteinfluss von gelöstem Sauerstoff im Zulauf eines UASB auf die abbauende Biomasse beobachtet. Die Ursache der beobachteten hohen Toleranz der Methanogenen gegenüber O₂ wurde primär in der Schichtung der verschiedenen Mikroorganismen vermutet. Die einzige beobachtete Folge der Langzeiteinwirkung waren eine etwas kleinere Aktivität mit Glucose als Substrat und eine weniger kompakt strukturierte Oberfläche, die sich auf die Sedimentierbarkeit geringfügig negativ auswirkt.

Kato (1994) hat die Sauerstofftoleranz von Methanogenen in mikroaerober Umgebung untersucht. Er kommt zum Schluss, dass diese stark von der oxidativen Aktivität der fakultativen Anaerobier abhängt, welche durch Atmung anaerobe Bedingungen schaffen, postuliert aber gleichzeitig einen Schutzmechanismus der Methanogenen, der unabhängig von Superoxyddismutasen ist.

Takahashi und Mitarbeiter (Sanjay *et al.* 1995; Takahashi und Kyosai 1991) untersuchen zur Zeit ein relativ aufwendiges mehrstufiges mikroaerobes Verfahren für die Behandlung verdünnter Abwässer (genannt Multi-Stage Reversing Flow Bioreactor, MRB und Microaerophilic Upflow Sludge Bed Reactor, MUSB). Dabei wechseln sich belüftete und nicht belüftete Becken ab. Schwefel spielt eine zentrale Rolle, indem es als Elektronenüberträger vom organischen Substrat zum Sauerstoff dient: So nutzen Sulfat reduzierende Bakterien Sulfat in der anaeroben Stufe als Elektronenakzeptor bei der Sulfat-Atmung. In der nachgeschalteten Belüftungsstufe wird Sulfid mit Sauerstoff wieder zu Sulfat oxidiert. Ob es sich bei dem im Pilotmassstab getesteten Verfahren um eine echte Alternative zur traditionellen Abwasserbehandlung mit Belebungsbecken handelt, kann zur Zeit noch nicht festgestellt werden: Es fehlen Daten um zu belegen, dass die Sauerstoffzudosierung in mehreren Stufen einen verringerten Belüftungsbedarf bewirkt. Auch betreffend Schlammanfall sind keine Werte bekannt.

Herstellung von Gärprodukten in mikroaerober Umgebung

John (1995) hat anhand einer belüfteten immobilisierten Mischkultur eines Pilzes (*Aspergillus awamori*, aerob) und einem Alkohol gärendem Bakterium (*Zymomonas mobilis*, anaerob) bei Belüftung, ausgehend von Stärke Ethanol gebildet. Aufgabe des Pilzes war es einerseits Amylase zu bilden, um die Stärke zu Glucose zu hydrolysieren, andererseits anaerobe Mikronischen für das Bakterium zu schaffen. Für die Umwandlung der Glucose zu Alkohol war das Bakterium zuständig. Die gebildete Pilzbiomasse konnte anhand der Sauerstoffzufuhr gesteuert werden (für weitere Untersuchungen zum Thema

Ethanolgärung in mikroaerober Umgebung siehe: Lee *et al.*, 1993a und 1993b; O'Reilly und Scott, 1995)⁶⁾.

Zeng und Deckwer (1990, 1992, 1994 und 1996) konnten mit *Enterobacter aerogenes* den relativen Anteil einzelner Gärprodukte durch die O₂-Aufnahmerate gezielt beeinflussen. Sie haben gezeigt, dass die 2,3-Butandiold-Gärung durch Mikroaerobie beschleunigt werden kann, ohne die Oxidation zu CO₂ zu fördern. Schlüsselrolle spielt dabei möglicherweise der Redox-Zustand von NAD⁺/NADH₂⁺. NADH₂⁺ wird sowohl durch Gärprozesse wie auch bei der Oxidation zu CO₂ im Tricarbonsäure-Zyklus (TCA) gebildet. Nun wird aber der TCA durch erhöhte NADH₂⁺-Konzentration gehemmt. Eine maximale Bildungsrate von Gärprodukten wird demnach dadurch erreicht, dass eine möglichst grosse Menge NADH₂⁺ mit O₂ veratmet wird, ohne dass dabei die NADH₂⁺-Konzentration abnimmt (für eine Diskussion zur Reaktorsteuerung, siehe auch Franzen *et al.*, 1996). Es ist zu erwarten, dass durch den mikroaeroben Metabolismus zusätzliche Biomasse gebildet wird: Sowohl eine erhöhte Substratphosphorylierung sowie die hypothetische Kopplung der NAD(P)H-Oxidation mit der ATP-Bildung sollten eine erhöhte Ausbeute an Stoffwechselenergie zur Folge haben. Die beobachtete erhöhte Bildungsrate von Gärprodukten muss aber nicht zwingend durch zusätzliche Biomasse erklärt werden: Auch nur die prompte Regeneration von NAD⁺ kann zu einer höheren Umsatzrate führen. In den erwähnten Arbeiten wird dieser Punkt im Detail nicht diskutiert. Bei weiter steigender Belüftung wird Sauerstoff vermehrt dazu eingesetzt Substrat im TCA zu CO₂ zu oxidieren. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Ethanolgärung auf Molke durch die Hefe *Candida pseudotropicalis* erzielt (Ghaly und El-Taweel, 1995). Auch sie konnten in Reinkultur eine Maximierung der Ethanol Ausbeute sowie der Produktionsrate durch mikroaerobe Verhältnisse erreichen. Durch eine weitere Steigerung der O₂-Zugabe konnte nur erhöhtes Zellwachstum und entsprechender Substratverbrauch erzielt werden.

Gerritse *et al.* (1992 und 1990) haben den Stoffwechsel einer Mischkultur des aeroben *Comomonas testosteroni* und des anaeroben *Veillonella alcalescens* unter mikroaeroben Bedingungen anhand mathematischer Modellierung nachvollzogen. Lactat (als Substrat) wurde zu Propionat, Acetat und H₂ vergoren. Der aerobe Organismus nutzte Lactat, Propionat und Acetat gleichzeitig, nicht aber H₂. Es konnte gezeigt werden, dass sich unter mikroaeroben Bedingungen im volldurchmischten Chemostaten eine Mischkultur der beiden Organismen einstellt, und dass die Konzentration der Zwischenprodukte abhängig von der O₂-Zudosierung ist. Die unterschiedliche Zusammensetzung ergab sich durch verschiedene Gewichtung der einzelnen Stoffwechselwege (Atmung beziehungsweise Gärung). Da anhand der zugegebenen Menge Sauerstoff die Konkurrenzlage der beiden Organismen verlagert werden konnte, deuten diese Ergebnisse daraufhin, dass Sauerstoff für die Steuerung der produzierten Zwischenprodukte eingesetzt werden kann. In darauffolgenden Arbeiten (Gerritse und Gottschal, 1993) konnte die erhöhte O₂-Empfindlichkeit der Methanogenen gegenüber den beobachteten anaeroben Gärern beobachtet werden. Dabei lag die vermutete maximale O₂-Konzentration unterhalb der Messgrenze und wird im Bereich von 10 – 60 nM geschätzt.

Der Engpass des Sauerstofftransports wurde in der mikrobiellen Produktion einiger Stoffe umgangen, indem gärende Bakterien mit photosynthetischen zusammen immobi-

⁶⁾ Normalerweise hat die Zufuhr von O₂ in die Alkoholgärung eine erhöhte Säurebildung zur Folge (der Wein wird zu Essig). Leider wird dieser Punkt im Detail nicht diskutiert; in Material und Methode wird jedoch erwähnt, dass während des Versuches Base zugeführt werden musste um eine Versäuerung zu verhindern.

lisiert wurden (O'Reilly und Scott, 1995). Durch Beleuchtung wurde der benötigte Sauerstoff direkt im Biofilm gebildet.

Mikroaerober Stoffwechsel von Stickstoff

Im Abfall- und Abwassersektor sind jene N-Umwandlungsprozesse von Interesse, welche zu einer Stickstoffreduktion durch N_2 -Produktion führen. Leider hat die Vielfalt an neuen Publikationen nicht nur Klarheit gebracht, und es wird vermutlich noch einige Jahre dauern, bis sich aus der Vielfalt der Möglichkeiten und Vorschläge die besten Prozesse herauskristallisiert haben. Gemäss der Zusammenfassung von Loosdrecht und Jetten (1998) handelt es sich bei den in der Folge kurz vorgestellten um erfolgversprechende Ansätze:

- Die simultan ablaufende autotrophe Nitrifikation und Denitrifikation: Bei der Nitrifikation wird Ammonium (NH_4^+) mit O_2 zu Nitrit (NO_2^-) oder Nitrat (NO_3^-) oxidiert und bei der Denitrifikation Nitrit oder Nitrat zu elementarem Stickstoff (N_2) reduziert. Unter O_2 limitierenden Bedingungen läuft der Prozess deshalb optimal, weil der Stickstoff dann nicht bis zum Nitrat oxidiert wird, sondern nur bis zum Nitrit, das dann direkt denitrifiziert wird.
- Die anaerobe Ammoniumoxidation wird durch sehr langsam wachsende Organismen durchgeführt, die jedoch eine höhere Denitrifikationsrate aufweisen sollen als von herkömmlichen Prozessen mit Sauerstoff bekannt ist (bis über $4 \text{ kgN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$).

Das Interesse an diesem Bereich ist naheliegend, wenn man sich die Aufwendungen vor Augen hält, welche bei der kommunalen Abwasserreinigung für die Stickstoffelimination aufgebracht werden müssen.

Mikroaerober Stoffwechsel von Schwefel

Dannenberg *et al.* (1992) zeigen den vielseitigen Einfluss von O_2 in niederen Konzentrationen auf die Umsetzung verschiedener Schwefelverbindungen: Sulfid, Sulfit und Thiosulfate und sogar die Sulfatreduktion können ATP-bringend durch Verbrauch von O_2 ablaufen. Der Sauerstoff wurde dabei in Raten zwischen 0.06 und 1.5 $\text{mMol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Biomasse}}$ übertragen und wirkte in höheren Konzentrationen hemmend.

Bei der Biogasproduktion ist vor allem die mikroaerobe Entschwefelung von Bedeutung: Der im Substrat gebundene oder als Sulfat gelöst enthaltene Schwefel wird beim anaeroben Abbau zu Sulfid reduziert. Als Schwefelwasserstoff ist er deshalb ein konstanter Bestandteil des Biogases (im Konzentrationsbereich von 100 bis 2'000 ppm). Die selektive Oxidation zu elementarem Schwefel erfolgt durch die stöchiometrische Zugabe von Sauerstoff. Dabei könnte es sich sowohl um einen chemischen wie um einen biologischen Prozess handeln; praktische Beobachtungen deuten jedoch darauf hin, dass der biologische Prozess um 10 bis 100 Mal schneller abläuft (Lens *et al.* 1995b; Dannenberg *et al.* 1992). Da dabei der reaktionslimitierende Sauerstoff sehr schnell gezehrt wird, läuft die Reaktion im Gasraum von Biogasanlagen mikroaerob ab und kann gleichzeitig zum anaeroben Stoffwechsel stattfinden. Die Schichttiefe, in welcher die H_2S -Oxidation in belüfteten Biofilmen stattfindet, zeigt, dass dieser Prozess auch in

der Natur mikroaerob abläuft (Kühl und Jorgensen 1992): Nämlich in einer Tiefe des Biofilms, wo der O_2 -Partialdruck teilweise nicht mehr im messbaren Bereich liegt.

Die Bedeutung des S-Kreislaufes für den Abbau der organischen Fracht von Abwässern wird bei sulfatreichem Abwasser deutlich (Sanjay *et al.* 1995; Takahashi und Kyosai 1991; Kühl und Jorgensen 1992): Sulfat wird anaerob zu Sulfid reduziert und kann (mikroaerob) wieder mit O_2 oxidiert werden. Der Schwefelkreislauf kann somit als Elektronenüberträger vom Sauerstoff zur anaeroben Oxidation von organischen Stoffen dienen. Andererseits wirkt Schwefelwasserstoff sowohl für aerobe wie für anaerobe Organismen toxisch. In Konzentrationen höher als $100 \text{ mgH}_2\text{S}\cdot\text{l}^{-1}$ wird die Methanogenese stark gehemmt (Märkl und Pietsch 1998). Bei der anaeroben Behandlung von sulfatreichem Abwasser muss deshalb Sulfid aus dem Reaktor entfernt werden. Mikroaerobe Bedingungen sind eine Möglichkeit dafür.

Mikroaerobe Verfahren zur Behandlung von Biomüll

Die Entsorgung von Biomüll kann via Kompostierung, Vergärung, Pyrolyse, Vergasung oder Kehrlichtverbrennung erfolgen. Wichtigste Entsorgungswege sind die Kompostierung und die Verbrennung. Der Kehrlichtverbrennung sollte aus ökologischen (Edelmann *et al.* 1999) und rechtlichen Überlegungen (Energiegesetz, Anonymus, 1998) heute möglichst wenig Biomüll zugeführt werden.

Die ersten anaeroben Biomüllbehandlungsverfahren gingen in den späten 80er Jahre in Betrieb: 1988, Valorga Verfahren in Amiens; 1991, BTA Verfahren in Helsingor; 1992, Kompogas Verfahren in Bülach (Wiemer und Kern, 1995). In der Schweiz laufen heute rund ein Dutzend anaerobe Biomüllvergärungsanlagen, welche über 100'000 Jahrestonnen biogenen Abfall verarbeiten. Bei den heute in Europa angewendeten Verfahren handelt es sich hauptsächlich um strikt anaerobe ein- oder zweistufige Verfahren.

Mindestens fünf Behandlungsverfahren mit mikroaerober Behandlungsstufe sind im technischen Massstab realisiert worden (Wiemer und Kern 1995; Firmenangaben):

- Das zweistufige Plauener-Verfahren umfasst eine Grobzerkleinerung gefolgt durch eine erste mikroaerobe Hydrolysestufe (3 bis 5 Tage Aufenthaltszeit, Umgebungstemperatur) und eine zweite anaerobe Stufe (12 Tage Aufenthaltszeit, mesophile Temperatur). Die Firma ORGA-TECH GmbH in Gross Mühlingen (Deutschland) betreibt 2 Anlagen (mit $20'000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ in Plauen und $40'000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ in Magdeburg).
- Beim IMK-Verfahren wird das zerkleinerte Substrat in der mikroaeroben ersten Stufe bei geeignetem Feuchtegehalt 3 Tage lang hydrolysiert. Das mehrmals abgepresste Hydrolysat wird der Methanisierung zugeführt. Der Gärrückstand wird einer Nachrotte zugeführt. Die Firma BEG in Bochum betreibt eine $20'000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ Anlage.
- Beim Verfahren der Firmen BRV-Linde (Böle, Schweiz) und BKS (BKS Nordic, Borlänge, Schweden) wird der Biomüll in einer Rottebox 1 bis 2 Tage zwangsbelüftet und danach einem thermophilen Anaerobreaktor (Aufenthaltszeit rund 20 Tage) zugeführt. Eine Nachrotte von etwa 35 Tage ist nachgeschaltet. Anlagen sind in Baar (Schweiz) und Borlänge (Schweden) in Betrieb (Kapazität: je $6'000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$).
- Das AN-Verfahren versteht sich als eine Vorbehandlung für die Kompostierung: Nach einer Grobzerkleinerung wird der Biomüll während weniger Stunden mit Prozesswasser perkoliert. Das Prozesswasser wird über eine Anaerobstufe gereinigt und

rezirkuliert. Der Sauerstoffeintrag findet nur passiv während des Waschprozesses statt. Eine 6'000 t-a⁻¹ Anlage ist in Ganderkesee (Deutschland) in Betrieb.

- Wellinger und Widmer (1998) haben in Kahlenberg (Deutschland) ein interessantes Verfahren zur Vorbehandlung von Restmüll realisiert: Der Abfall wird in einer Siebtrommel während 1 bis 6 Tagen perkoliert, um das Substrat zu hydrolysieren. Anschliessend an diese Vorbehandlung lässt sich das Substrat bedeutend besser entwässern, mit entsprechend positiver Auswirkung auf die nachträgliche Kehrlichtverbrennung. Das Perkulationswasser wird über einen Anaerobfilter gereinigt und rezirkuliert. Versuche im Pilotmassstab haben gezeigt, dass die hydrolytischen Prozesse durch den Zusatz von Luft beschleunigt werden.
- Das 3A-Verfahren entspricht einer Mietenkompostierung, welche teilweise aerob und teilweise anaerob betrieben wird: Die Zwangsbelüftung ist nicht konstant eingeschalten, sondern nur während einer Anfangs- und einer Endphase der etwa 2 Monate dauernden Behandlung. Die mittlere anaerobe Phase dauert etwa anderthalb Monate. Entwicklung und Anlagebau durch Dr. Ing. Steffen Ingenieurgesellschaft GmbH in Essen.

Die zum Teil stark unterschiedlichen Verfahren haben gemeinsam, dass in der ersten Stufe Luft zudosiert wird, in Mengen, welche um Grössenordnungen kleiner sind als es für eine Kompostierung erforderlich wäre: Der Abbau findet hauptsächlich in nachgeschalteten Stufen statt. Die jeweiligen Hersteller preisen unterschiedliche Vorteile der Luftzudosierung an:

- Die Luftzudosierung erhöht die hydrolytische Aktivität.
- Das Rohsubstrat wird durch die aeroben Prozesse aufgewärmt.
- Durch den Luftdurchsatz lässt sich Schwefelwasserstoff strippen. Das nachträglich gebildete Biogas ist dann entsprechend weniger mit dem korrosiven Stoff beladen.

Dies sind Aussagen der Hersteller und Betreiber: Ausführliche Dokumentationen über die Aufgaben, welche der Sauerstoffzudosierung zukommt, liegen keine vor. Das Ziel dieser Arbeit ist, einen Beitrag in dieser Richtung zu leisten.

2. Material und Methode

2.1 Versuchsaufbau

Laborreaktoren

Die Versuche wurden in 3 bzw. 4 gleichzeitig betriebenen Laborreaktoren durchgeführt (Material: PVC transparent, 4 mm Wandstärke; Abb. 2.1 und 2.2). Das Gesamtvolumen von 10.8 Liter (615 mm Höhe, \varnothing 150 mm) war während der Versuche wie folgt aufgeteilt:

- Gasraum, 2.8 Liter (160 mm Höhe, oberer Bereich)
- Beschickungsvolumen für das Substrat, 6.6 Liter (375 mm Höhe, mittlerer Bereich)
- Unterhalb der Fest-/Flüssigtrennung (Polypropylen Netz mit Maschenweite von 0.5 oder 0.85 mm), 1.4 Liter (80 mm Höhe, unterer Bereich)

Die erhobenen Daten wurden auf ein aktives Reaktorvolumen von 8 Liter bezogen. Das Reaktorvolumen oberhalb der Fest-/Flüssigtrennung wurde mit 1 oder 60 U·min⁻¹ gerührt.

Mittels verschiedener Schlauchanschlüsse können flüssige und gasförmige Medien von oben und von unten zugeführt werden (siehe Abbildungen 2.1 und 2.2). Für die Schlauchverbindungen wurde Weich-PVC (Tygon, innen- \varnothing 9 mm, Wandstärke 1.5 mm) verwendet.

Ein abnehmbarer Deckel ermöglicht die Substratzugabe vor Versuchsbeginn. Weitere Zugaben während des Versuches (pH-Korrektur, Nährstoffe) wurden durch eine, unter das Füllniveau abgetauchte Öffnung eingeführt.

Je nach Versuch wurde N₂ (99.95% rein), Luft (21% O₂), N₂/Luft Gemisch oder reiner O₂ (95%) für die Begasung verwendet. Beim N₂/Luft Gemisch wurde eine Mischbatterie mit Rotameterdurchflussmesser verwendet.

Versuchsdurchführung

Die durchgeführten Versuche können in zwei Gruppen unterteilt werden:

- **Perkolationsversuche** (Versuchsaufbau gemäss Abb. 2.1): Mittels perkolierendem Wasser wird die flüssige Phase im aktiven Reaktorvolumen laufend ausgetauscht. Dadurch werden die gelösten und partikulären Bestandteile ausgewaschen. Die Aufenthaltszeit der Flüssigphase liegt bei knapp zwei Tagen. Das feste Substrat wird mit der Fest-/Flüssigtrennung im Reaktor zurückgehalten. Die ausgewaschene Fracht gilt als Grösse, anhand welcher der Abbauprozess verfolgt werden kann. Die Versuche 1 bis 10 (mit je 4 oder 5 Einzelbatchen) wurden nach diesem Aufbau durchgeführt; die Versuche 1 bis 7 dienten hauptsächlich zum Test des Versuchsaufbaus (Daten nicht aufgeführt).
- **Versäuerungsversuche** (Abb. 2.2): In diesem Fall durchströmt nur Gas das aktive Reaktorvolumen (keine Perkolation). Der hydrolytische Abbau wird durch Probenahmen aus dem aktiven Reaktorvolumen verfolgt. Abgesehen von einer unbedeutenden Probemenge für die Analysen wird kein Medium aus dem aktiven Reaktorvolumen entfernt: Ein Absinken des pH ist Folge der Bildung niederer organischer

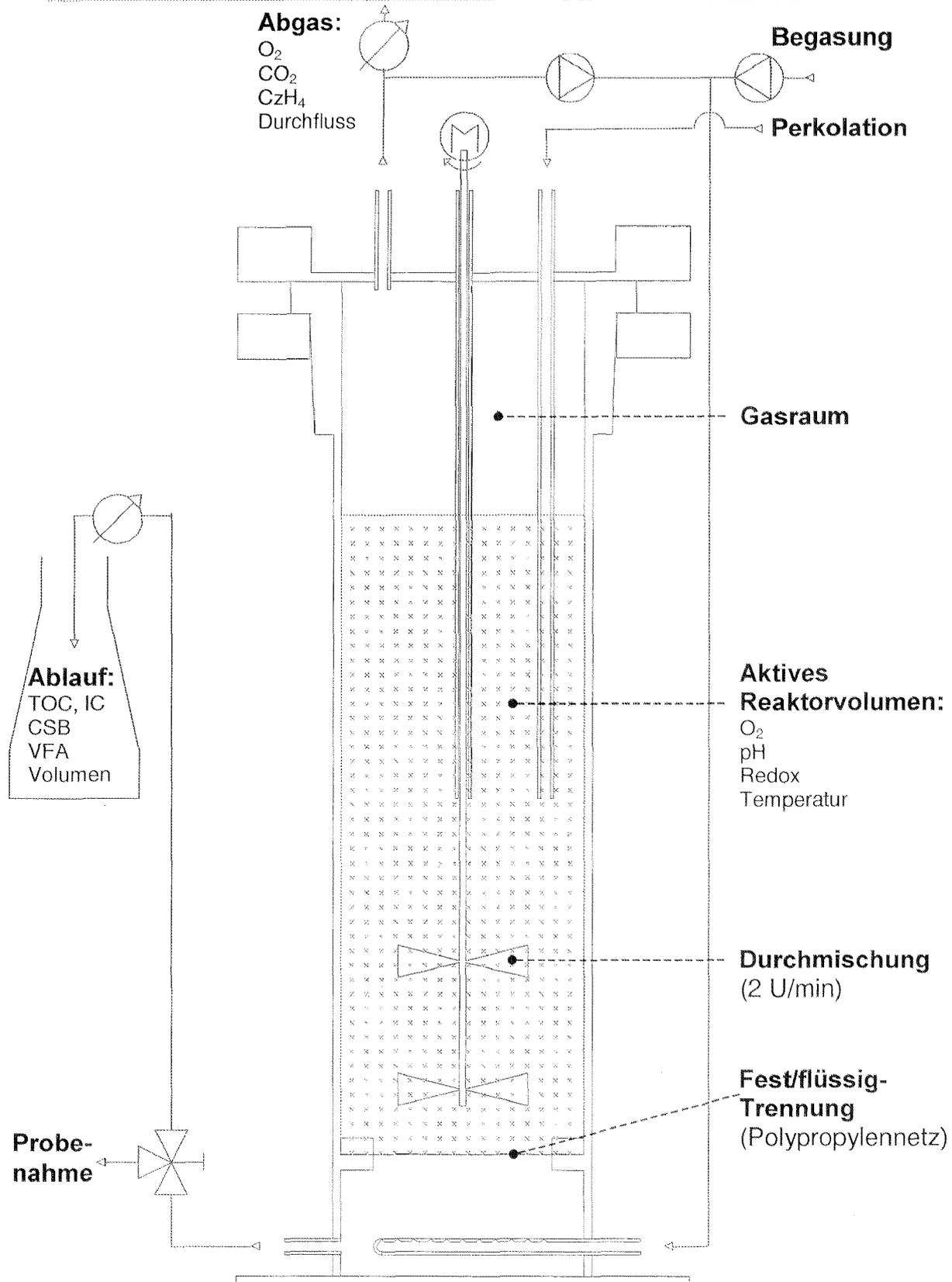


Abb. 2.1: Darstellung eines Querschnitts durch einen Laborreaktor, wie er für die Perkulationsversuche eingesetzt wurde. Der Reaktor ist in einem Massstab von etwa 1:3.8 dargestellt. Das Füllvolumen für das Substrat (kleine Kreuze) beträgt 6.6 Liter; das aktive Reaktorvolumen (inkl. Bereich unterhalb der Fest-/Flüssigtrennung) beträgt 8 Liter. Die peripheren Elemente für Zudosierung und Stoffentnahme sind schematisch dargestellt. Die Beschriftungen bezeichnen die erfassten Messparameter.

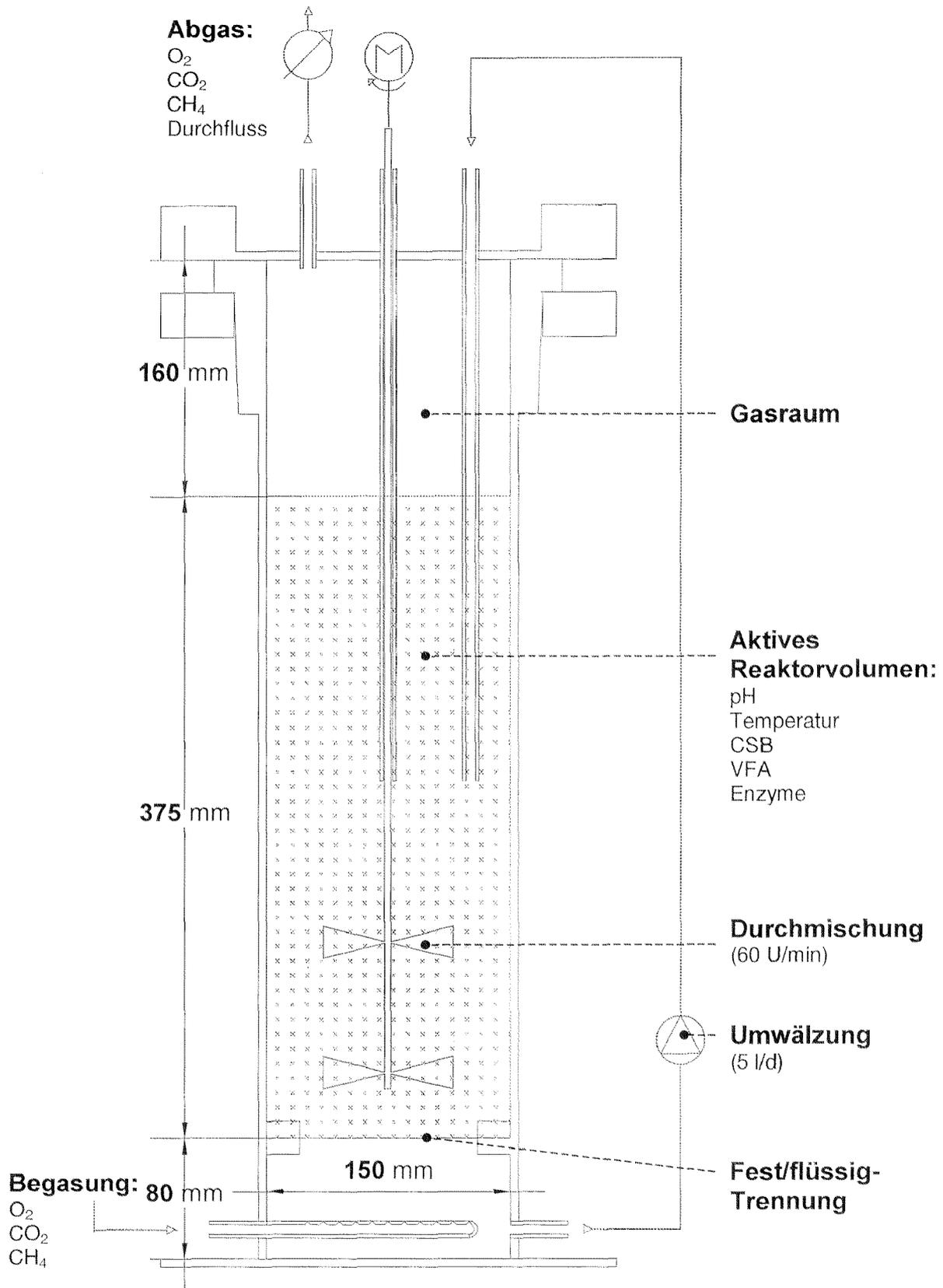


Abb. 2.2: Darstellung eines Querschnitts durch einen Laborreaktor, wie er für die Versäuerungsversuche eingesetzt wurde. Der Reaktor ist in einem Massstab von etwa 1:3.8 dargestellt. Das Füllvolumen für das Substrat (kleine Kreuze) beträgt 6.6 Liter; das aktive Reaktorvolumen (inkl. Bereich unterhalb der Fest-/Flüssigtrennung) beträgt 8 Liter. Die peripheren Elemente für Zudosierung und Stoffentnahme sind schematisch dargestellt. Die Beschriftungen bezeichnen die erfassten Messparameter.

Säuren, und kann zur Hemmung der mikrobiologischen Aktivität führen. Der Vorteil dieses Versuchsaufbaus besteht darin, dass gebildete Exoenzyme und Biomasse nicht laufend ausgewaschen werden und somit in höheren Konzentrationen gemessen werden. Die Versuche 11 bis 15 (mit je 3 Einzelbatchen) wurden auf diese Weise durchgeführt.

Die Versuche wurden solange durchgeführt, bis das Substrat komplett solubilisiert wurde oder bis eine pH-Hemmung (Versäuerung durch gebildete organische Säuren) eintrat.

2.2 Substrate

Es wurden zwei verschiedene Mischsubstrate eingesetzt. Beide entsprechen der abbaubaren Fraktion im Biomüll (Anfangskonzentration $250 \text{ kgFS} \cdot \text{m}_{\text{Reaktor}}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$):

- **Kohlenhydratreiches Gemüse** (Versuche 8, 11, 12, 13, 14 und 15): Je 400g Frischgewicht an Kartoffeln, Karotten, Kohl, Sellerie und Blumenkohl
- **Protein- und fettreiches Substrat** (Versuche 9 und 10): Jeweils 400g Wurstware, Speck, Kartoffeln, Karotten und Blumenkohl

Das Ausgangssubstrat/Wasser-Gemisch hatte eine Trockensubstanz zwischen 5% und 8% und davon 95% organische Substanz. Perkulationsversuche wurden mit beiden Substraten durchgeführt; Versäuerungsversuche nur mit kohlenhydratreichem Substrat.

Die Substrate wurden zu Würfeln mit einer Kantenlänge von 1 cm zerkleinert. Je 5.5 Vol.% Medium aus der Belüftung und aus dem Schlammstapelraum der örtlichen Kläranlage (Knonau, Kanton Zürich) wurden als mikrobielle Startkultur zugegeben. Perkoliert wurde mit Leitungswasser, das mit Nährstoffen und Spurenelementen angereichert war: Ein CSB:N:P Mindestverhältnis von 800:5:1 sowie Nährstoffe nach Schlegel (1992, p.76) und Bischofsberger (1993, p. 93) wurden zudosiert (detaillierte Rezeptur in Anhang 6.3).

2.3 Analysemethoden

Chemischer Sauerstoff Bedarf (CSB)

Die CSB-Messung wurde photometrisch durch Oxidation mit Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Methode Merck 14541) bestimmt. Die photometrische Messung wurde auf einem Hach DR 2000 bei 620 nm durchgeführt. Im Bereich $100 - 1'500 \text{ mgCSB} \cdot \text{l}^{-1}$ konnte eine relative Messgenauigkeit von $\pm 5\%$ gezeigt werden. Höher konzentrierte Proben wurden vor der Messung verdünnt. Gemessen wurde der CSB in der freien Suspension nach einer Grobfiltration ($<0.5 \text{ mm}$).

Gesamtkohlenstoff (TC)

Gesamtkohlenstoff und organischer Kohlenstoff wurden mit einem Dormann DC 90 TC Analyzer gemessen. Dazu wurden die Proben bei 900°C mit reinem Sauerstoff total

oxidiert und das gebildete CO₂ photometrisch bestimmt. Die Proben wurden direkt eingespritzt. Zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs wurden die Proben vor dem Einspritzen mit 5 Volumenprozent Phosphorsäure 85% angesäuert und der anorganische Kohlenstoff durch Begasung ausgeblasen (die Verdünnung durch die Säurezugabe wurde rechnerisch berücksichtigt). Die beobachtete Messgenauigkeit der Kohlenstoffmessungen beträgt $\pm 3.5\%$.

Niedere organische Fettsäuren (VFA)

Die Messung der niederen organischen Fettsäuren (Acetat, Propionat, Butyrat, Isobutyrat, Valerat und Isovalerat) wurden mit einem Gaschromatographen des Typs Carlo-Erba Mod. G1 mit Flammenionisationsdetektor und HP 3395 Integrator durchgeführt. Für die chromatographische Auftrennung wurde eine 20m Kapillarsäule ($\varnothing=0.53\text{mm}$) mit 25 μm BGB-FFAP Beschichtung der Firma BGB Analytik Zürich verwendet. Das Temperaturprogramm startete bei 50°C (ohne Anfangszeit) mit einer Aufheizrate von 16°C·min⁻¹ bis auf 230°C. Isotherme Zeit bei 230°C: 4 min. Trägergas war H₂ bei 1 bar Überdruck (Messgenauigkeit $\pm 10\%$). Betreffend Substanzerkennung, Eichmethode, Berechnungsfaktoren und detaillierter Methodenbeschreibung siehe Anhang 6.2.

Enzymanalytik

Die Amylaseaktivität wurde anhand der 3,5-Dinitro-Salicylsäure-Methode gemessen (nach Bernfeld 1955, abgeändert, siehe Anhang 6.1): Dazu werden Enzymproben mit einem Überschuss an Stärke inkubiert. Die Farbreaktion der Dinitro-Salicylsäure mit der gebildeten Maltose wird photometrisch bei 540 nm gemessen. Es wurde eine Messgenauigkeit von $\pm 10\%$ beobachtet.

Die Cellulaseaktivität wurde entweder anhand der Cellulase-Azure-Methode (abgeändert nach Rinderknecht *et al.* 1967; siehe Anhang 6.1) oder der Glucose-Hexokinase-Methode (abgeändert nach Worthington 1988; vergleiche Anhang 6.1) bestimmt.

Gasanalytik

Der gelöste Sauerstoff wurde mit einer polarisierten Membranelektrode (Typ Clark) im Medium gemessen. Es wurde ein Messgerät des Typs WTW Oxi 91 eingesetzt. Das temperatur- und umgebungsdruckkompensierte Messgerät hat eine untere Nachweisgrenze von 0.1 mgO₂·l⁻¹. Im Zu- und Ablaufgas wurde mit einem airTOX Gas-Photometer (Fresenius Umwelttechnik GmbH, Herten, Deutschland) die CO₂-, CH₄- und O₂-Konzentration gemessen. Dabei wurden CO₂ und CH₄ photometrisch gemessen (Messgenauigkeit $\pm 2\%$) und die O₂-Messung anhand einer chemischen Zelle bestimmt (Messgenauigkeit $\pm 2\%$; GS Oxygen Sensor KE-25, Japan Storage Battery Co. Ltd.). Das 5-Kanal Messgerät enthält einen internen Datenspeicher, so dass stündliche Messungen jedes einzelnen Kanals automatisch durchgeführt und gespeichert werden konnten. Für die vergleichende Auswertung der Gasdaten mit den restlichen Labordaten (zeitgleiche Werte) wurden fließende Mittelwerte berechnet.

Das Gasvolumen auf der Ausgangsseite wurde mit einer Schwenkgasuhr (Accent Engineering Consultant Ltd., Ontario) gemessen (Messgenauigkeit $\pm 5\%$).

Das Perkolationsmedium wurde zur Volumenbestimmung und Probenahme bei 4°C quantitativ gesammelt (Genauigkeit der Volumenmessung: $\pm 1\%$).

2.4 Numerische Berechnungen

O₂ in Lösung

Die O₂-Löslichkeit ($C_{O_2, \text{Sättigung}}$) im Gleichgewicht mit der O₂-Konzentration in der Luft wurde mit folgender empirischer Formel berechnet (APHA, 1995, p. 4-99, vereinfacht):

$$\ln C_{O_2, \text{Sätt}} = -139.34411 + \frac{1.57501 \cdot 10^5}{T} - \frac{6.642308 \cdot 10^7}{T^2} + \frac{1.2438 \cdot 10^{10}}{T^3} - \frac{8.621949 \cdot 10^{11}}{T^4} \quad [\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (2.1)$$

dabei ist $C_{O_2, \text{Sätt}}$ die O₂-Sättigungskonzentration in $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$
 T die absolute Temperatur in K

Methode zur Abschätzung der O₂-Werte

Wegen technischen Fehlern konnten die O₂- und CO₂-Konzentrationen im Zu- und Abaufgas bei den Versuche 8,9,10 und 15 nicht gemessen werden. Für die Abschätzung der zugeführten und aufgenommenen Mengen O₂ dieser Versuche wurden folgende Annahmen getroffen:

- Über einen gesamten Versuch wird $33 \pm 7\%$ des zugeführten O₂ aufgenommen (Durchschnittswert der Versuche 11 bis 14; siehe Abb. 2.3)
- Die O₂-Konzentration in der Luft beträgt 21 %
- Bei Versuch 15 wurde ein N₂/Luft Gemisch mit durchschnittlich 11.5 % O₂ zudosiert (eingestellter Sollwert bei der Mischbatterie).

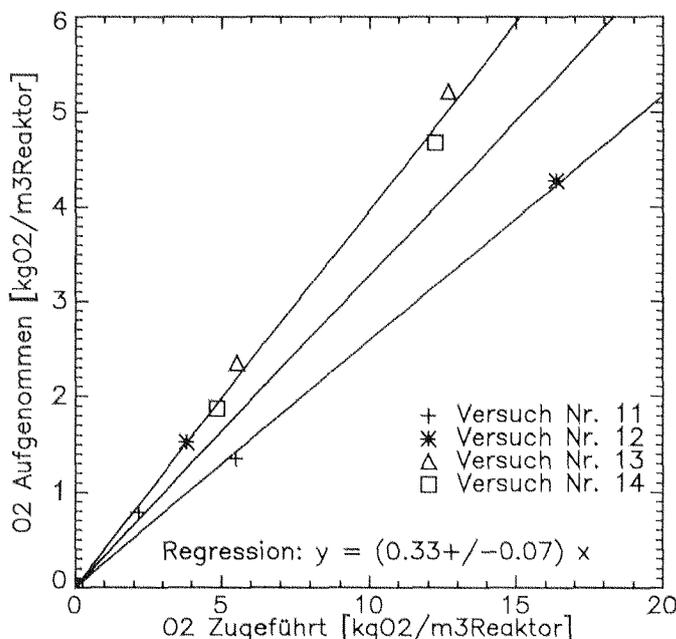


Abb. 2.3: O₂-Mengen, welche im Verlauf der Versuche 11 bis 14 aufgenommen wurden, in Funktion der zudosierten O₂-Menge.

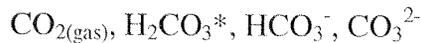
Sättigungsdampfdruck

In Anlehnung an die Clausius-Clapeyron-Gleichung wird folgendes empirisches Modell zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks eingesetzt (die Temperatur T wird in °C eingesetzt; Siegrist, 1988):

$$P_{\text{Dampf}} = 613 \cdot e^{\frac{19,35 \cdot T}{T+273,1}} \quad [\text{Pa}] \quad (2.2)$$

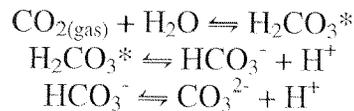
Gelöste Carbonate

In Anlehnung an Stumm und Morgan (1996, p.151ff und p.981). Kann gasförmiges CO_2 in wässrige Lösung übergehen und umgekehrt, bildet sich unter folgenden Carbonatspezies ein Gleichgewicht:



Mit H_2CO_3^* wird die Summe von gelöstem CO_2 (wird auch mit $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ bezeichnet) und H_2CO_3 bezeichnet.

Die beteiligten chemischen Reaktionen sind:



Für quantitative Berechnungen bedient man sich folgender Gleichgewichtskonstanten:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{P_{\text{CO}_2}} \quad [\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}] \quad (2.3)$$

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad [\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (2.4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad [\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (2.5)$$

Die Gesamtmenge der gelösten Carbonatspezies C_T wird definiert als:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad [\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (2.6)$$

und kann anhand des CO_2 -Partialdruckes, des pH und der Gleichgewichtskonstanten (K , K_1 und K_2) gemäss folgender Formel berechnet werden (aus den Formeln 2.3, 2.4, 2.5 und 2.6 hergeleitet):

$$C_T = K \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} \right) [\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (2.7)$$

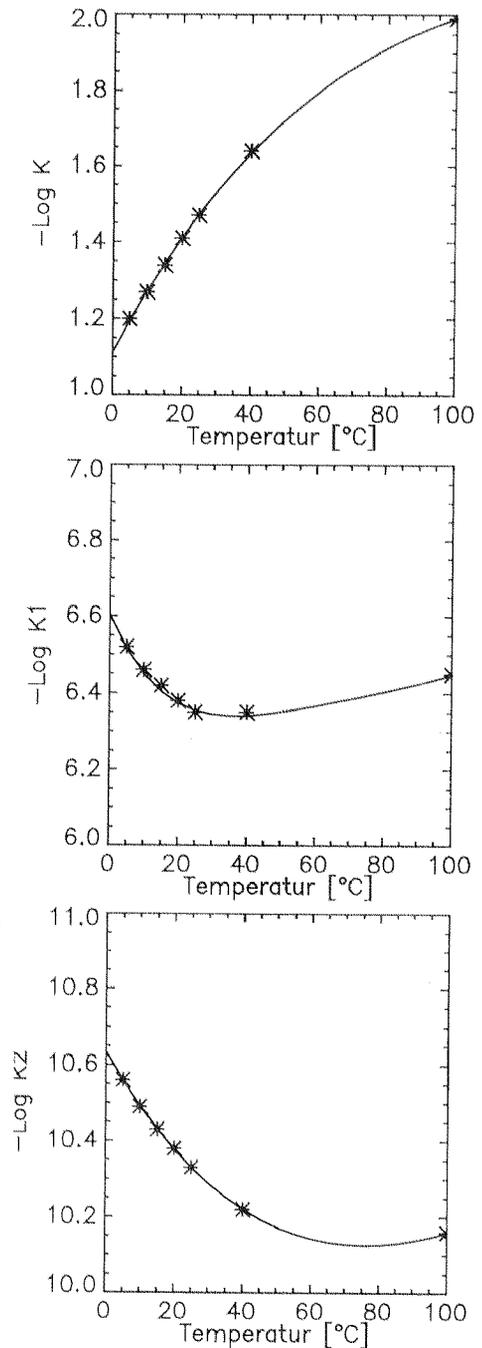


Abb. 2.2: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für gelöste Carbonate.

Die Gleichgewichtskonstanten wurden nach folgenden Formeln temperatur kompensiert (Regressionsformel aus Lide, 1994, p. 6-3; Daten aus Stumm und Morgan, 1996, p. 152):

$$\ln K = -53.2983 + \frac{8394.3}{T} + 19.9101 \cdot \ln \frac{T}{100} \quad [-] \quad (2.8)$$

$$\ln K_1 = 2597.04 - \frac{557180}{T} - 958.807 \cdot \ln \frac{T}{100} + 6004.83 \cdot e^{\frac{-T}{100}} \quad [-] \quad (2.9)$$

$$\ln K_2 = 57.3633 - \frac{12515.3}{T} - 35.8576 \cdot \ln \frac{T}{100} \quad [-] \quad (2.10)$$

EDV

Die Datenauswertung wurde mit den Programmen IDL (Version 5.0.2, Research System Inc.) und EXCEL (Microsoft Corporation) durchgeführt. Die graphischen Darstellungen wurden mit Hilfe von IDL (Version 5.0.2, Research System Inc.) erstellt.

3. Resultate

3.1 Allgemeine Beschreibung der einzelnen Versuche

Versuch 8: Perkolationsversuch mit kohlenhydratreichem Substrat (als 1 cm Würfel zugegeben). Als Substrat wurden Kartoffeln, Kohl, Chinakohl, Blumenkohl, und Karotten zu gleichen Gewichtsanteilen verwendet; Reaktoraufbau gemäss Abb. 2.1. Während den 8 Versuchstage wurde das gesamte Substrat hydrolysiert und mit dem Perkolat (teilweise in Suspension) ausgetragen. Untereinander unterscheiden sich die einzelnen Versuche durch das verwendete Zulaufgas sowie deren Menge (siehe Tab. 3.1). Die O₂-Aufnahmerate wurde aufgrund von Erfahrungswerten der Versuche 11 bis 14 abgeschätzt (siehe Abschnitt 2.4).

Reaktor Nr.		1	2	3	4	
Versuchsbedingungen	Menge Frischsubstrat	kg·m ⁻³	250	250	250	250
	Dauer Versuch	d	8.06	8.06	8.06	8.06
	Temperatur Mittelwert	°C	33.0	33.5	33.5	33.1
	Perkolationsrate Mittel.	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	0.55	0.62	0.58	0.56
	Belüftungsrate	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	4.03	1.44	4.99	6.20
	Verwendetes Zulaufgas		N ₂	Luft	Luft	Luft
	O ₂ -Gehalt im Zulauf Mittelwert	%	<0.1	21	21	21
	O ₂ -Zufuhr rate Mittelwert	kg·m ⁻³ ·d ⁻¹	<0.001	0.438	1.516	1.881
	O ₂ -Menge zugeführt	kg·m ⁻³	<0.01	3.53	12.22	15.16
	Resultate	O ₂ -Menge aufgenommene	kg·m ⁻³	<0.003	1.17	4.03
pH Mittelwert			5.6	4.9	5.3	5.1

Tab. 3.1: Einige Messgrößen von Versuch 8.

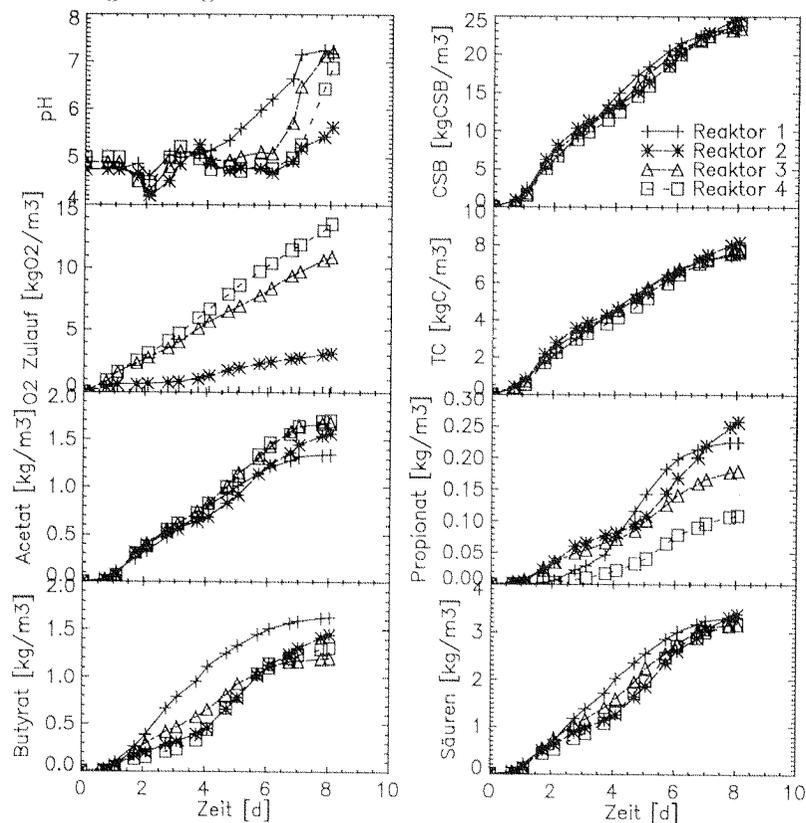


Abb. 3.1: Messgrößen von Versuch 8. Die dargestellten Werte sind im Perkolat aufsummiert (ausg. pH).

Versuch 9: Perkoliert

Gemischtes Fett- und Kohlenhydratreiches Substrat wurde dem Batchreaktor als 10 mm Würfel zugegeben. Als Substrat wurden Speck, Brühwurst (Cervelat), Kartoffeln, Kohl und Karotten zu gleichen Gewichtsanteilen verwendet; Reaktoraufbau gemäss Abb. 2.1. Während den 13 Versuchstage wurde das gesamte Substrat hydrolysiert und mit dem Perkolat ausgetragen (teilweise in suspendierter Form). Untereinander unterscheiden sich die einzelnen Versuche durch das verwendete Zulaufgas sowie deren Menge (Tab. 3.2). Die O₂-Aufnahmerate wurde aufgrund von Erfahrungswerten der Versuche 11 bis 14 abgeschätzt (Abschnitt 2.4).

Reaktor Nr.		1	2	3	4	
Versuchsbedingungen	Menge Frischsubstrat	kg·m ⁻³	267.5	266	269	267.5
	Dauer Versuch	d	12.77	12.77	12.77	12.77
	Temperatur Mittelwert	°C	35	35	35	35
	Perkolationsrate Mittel.	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	0.61	0.57	0.59	0.57
	Belüftungsrate	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	5.88	0.46	4.87	9.57
	Verwendetes Zulaufgas		N ₂	Luft	Luft	Luft
	O ₂ -Gehalt im Zulauf Mittelwert	%	<0.1	21	21	21
	O ₂ -Zufuhr rate Mittelwert	kg·m ⁻³ ·d ⁻¹	<0.002	0.142	1.50	2.94
	O ₂ -Menge zugeführt	kg·m ⁻³	<0.03	1.81	19.13	37.55
	Resultate	O ₂ -Menge aufgenommene	kg·m ⁻³	<0.01	0.60	6.31
pH Mittelwert			5.5	5.3	5.3	5.3

Tab. 3.2: Einige Messgrößen von Versuch 9.

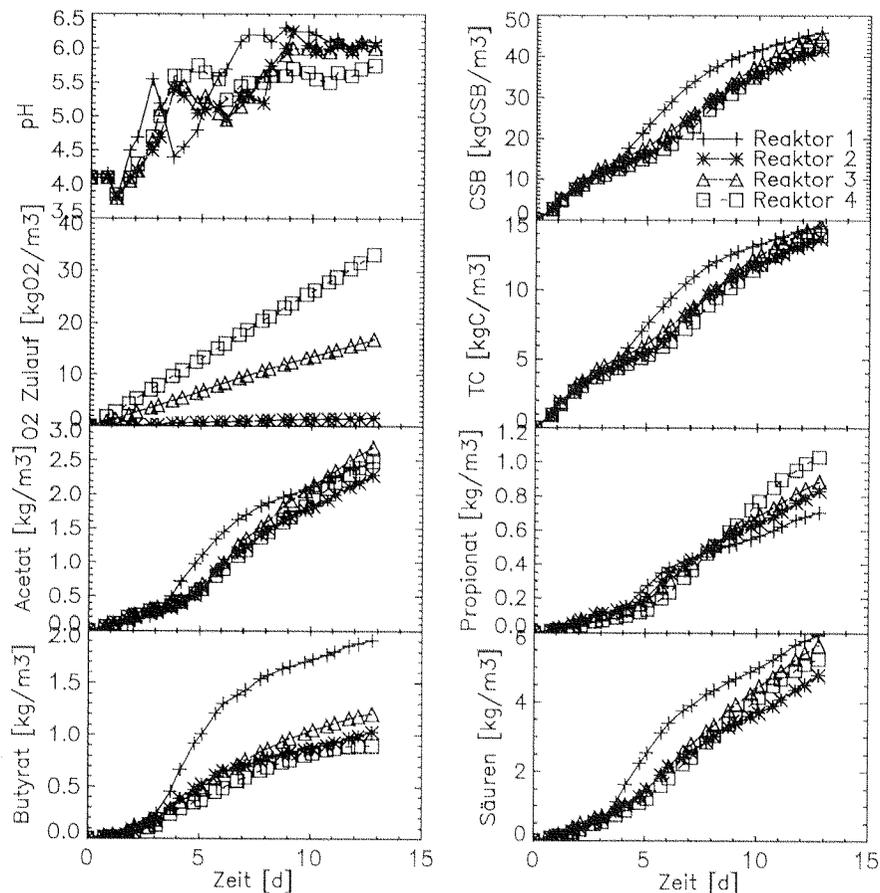


Abb. 3.2: Einige Messgrößen von Versuch 9. Die dargestellten Werte sind im Perkolat aufsummiert (ausg. pH).

Versuch 10: Perkoliert

Gemischtes Fett- und Kohlenhydratreiches Substrat wurde dem Batchreaktor als 10 mm Würfel zugegeben. Als Substrat wurden Speck, Brühwurst (Cervelat), Kartoffeln, Kohl und Karotten zu gleichen Gewichtsanteilen verwendet; Reaktoraufbau gemäss Abb. 2.1. Während den 12 Versuchstage wurde das gesamte Substrat hydrolysiert und mit dem Perkolat ausgetragen (teilweise in suspendierter Form). Untereinander unterscheiden sich die einzelnen Versuche durch das verwendete Zulaufgas sowie deren Menge (Tab. 3.3). Die O₂-Aufnahmerate wurde aufgrund von Erfahrungswerten der Versuche 11 bis 14 abgeschätzt (Abschnitt 2.4).

Reaktor Nr.		1	2	3	4	
Versuchsbedingungen	Menge Frischsubstrat	kg·m ⁻³	250	250	250	250
	Dauer Versuch	d	12.06	12.06	12.06	12.06
	Temperatur Mittelwert	°C	35	35	35	35
	Perkolationsrate Mittel.	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	0.60	0.60	0.59	0.60
	Belüftungsrate	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	11.75	1.20	3.67	10.85
	Verwendetes Zulaufgas		N ₂	Luft	Luft	Luft
	O ₂ -Gehalt im Zulauf Mittelwert	%	<0.1	21	21	21
	O ₂ -Zufuhr rate Mittelwert	kg·m ⁻³ ·d ⁻¹	<0.004	0.375	1.143	3.38
	O ₂ -Menge zugeführt	kg·m ⁻³	<0.05	4.52	13.79	40.73
	O ₂ -Menge aufgenommene	kg·m ⁻³	<0.02	1.49	4.55	13.44
Resultate	pH Mittelwert		5.6	5.5	5.5	5.8

Tab. 3.3: Einige Messgrößen von Versuch 10.

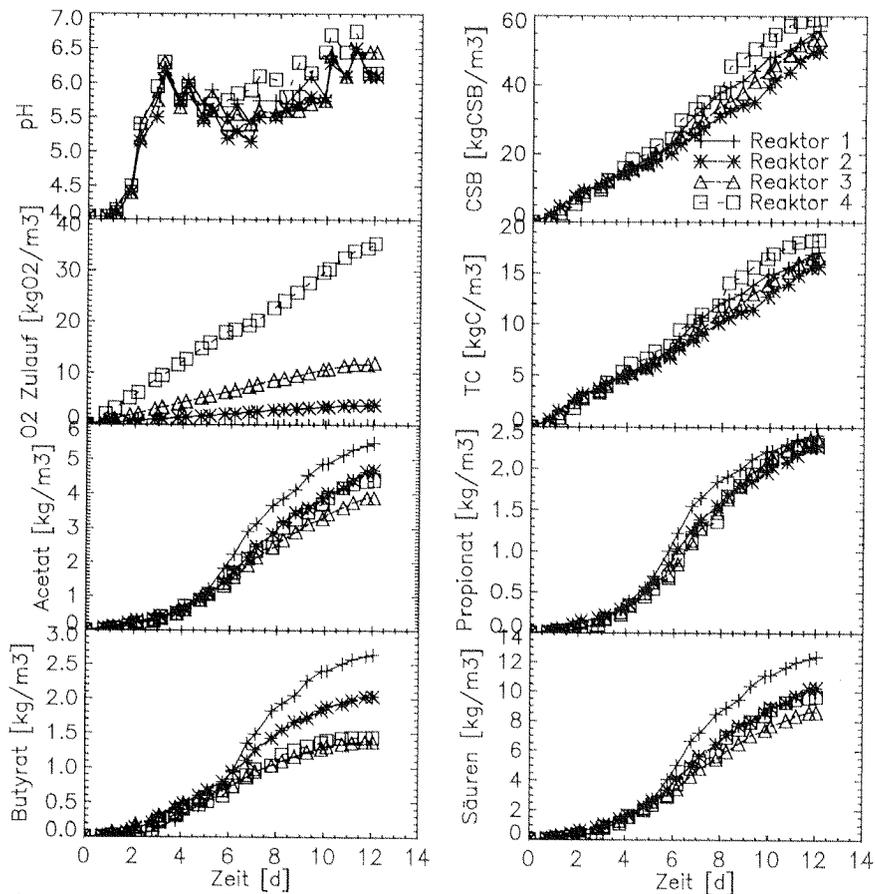


Abb. 3.3: Messgrößen von Versuch 10. Die dargestellten Werte sind im Perkolat aufsummiert (ausg. pH).

Versuch 11: Keine Perkolation.

Kohlenhydratreiches Substrat wurde dem Batchreaktor als 10 mm Würfel zugegeben. Als Substrat wurden Kartoffeln, Kohl, Chinakohl, Blumenkohl, und Karotten zu gleichen Gewichtsanteilen verwendet; Reaktoraufbau gemäss Abb. 2.2 (keine Perkolation). Der Versuch wurde beendet als eine deutliche Abnahme der Bildungsrate von CSB_{susp} beobachtet wurde; da zu dieser Zeit das Substrat noch nicht ganz aufgelöst war, wird von einer Säurehemmung ausgegangen. Untereinander unterscheiden sich die einzelnen Versuche durch das verwendete Zulaufgas sowie deren Menge (Tab. 3.4). Die O₂-Aufnahmerate wurde anhand der Konzentrationsdifferenz von Zu- und Ablauf, sowie dem Gasvolumen berechnet.

Reaktor Nr.		1	2	3	
Versuchsbedingungen	Menge Frischsubstrat	kg·m ⁻³	252.5	252.5	252.5
	Dauer Versuch	d	1.95	1.95	1.95
	Temperatur Mittelwert	°C	34.9	35.0	34.6
	Perkolationsrate Mittel.	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	0	0	0
	Belüftungsrate	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	17.65	6.24	9.09
	Verwendetes Zulaufgas		N ₂	N ₂ /Luft	Luft
	O ₂ -Gehalt im Zulauf Mittelwert	%	<0.1	13.4	21.9
	O ₂ -Zufuhr rate Mittelwert	kg·m ⁻³ ·d ⁻¹	<0.005	1.051	2.52
	O ₂ -Menge zugeführt	kg·m ⁻³	<0.01	2.05	4.92
Resultate	O ₂ -Menge aufgenommene	kg·m ⁻³	<0.003	0.67	0.77
	pH Mittelwert		5.1	4.7	4.7

Tab. 3.4: Einige Messgrößen von Versuch 11.

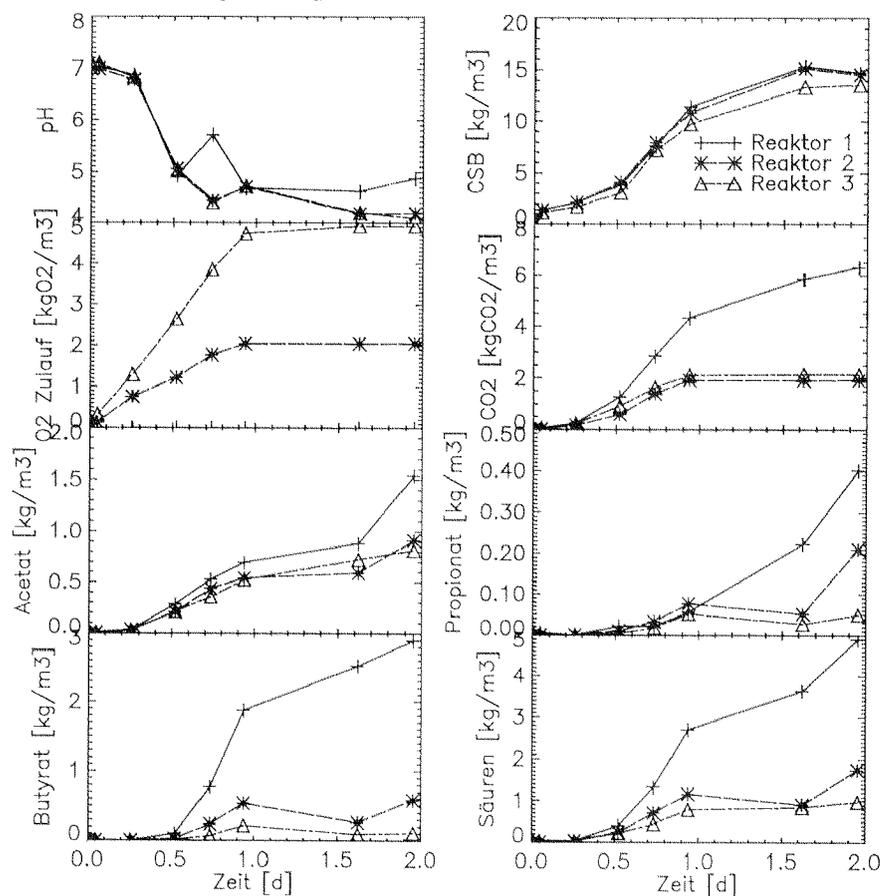


Abb. 3.4: Messgrößen von Versuch 11 in der freien Suspension. Ab Tag 1 keine Begasung (Störung).

Versuch 12: Keine Perkolation

Wiederholung von Versuch 11 zwecks Kontrolle der Reproduzierbarkeit.

Kohlenhydratreiches Substrat wurde dem Batchreaktor als 10 mm Würfel zugegeben. Als Substrat wurden Kartoffeln, Lauch, Chinakohl, Blumenkohl, und Karotten zu gleichen Gewichtsanteilen verwendet; Reaktoraufbau gemäss Abb. 2.2. Der Versuch wurde beendet als eine deutliche Abnahme der Bildungsrate von $CSB_{\text{suspendiert}}$ beobachtet wurde; da zu dieser Zeit das Substrat noch nicht ganz aufgelöst war, wird von einer Säurehemmung ausgegangen. Untereinander unterscheiden sich die einzelnen Versuche durch das verwendete Zulaufgas sowie deren Menge (siehe Tab. 3.5). Die O_2 -Aufnahmerate wurde anhand der Konzentrationsdifferenz von Zu- und Ablauf, sowie dem Gasvolumen berechnet.

Reaktor Nr.		1	2	3	
Versuchsbedingungen	Menge Frischsubstrat	$kg \cdot m^{-3}$	252.5	252.5	254
	Dauer Versuch	d	2.63	2.63	2.63
	Temperatur Mittelwert	$^{\circ}C$	35.6	35.4	36.2
	Perkolationsrate Mittel.	$m^3 \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$	0	0	0
	Belüftungsrate	$m^3 \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$	11.45	10.44	19.95
	Verwendetes Zulaufgas		N_2	$N_2/Luft$	Luft
	O_2 -Gehalt im Zulauf Mittelwert	%	<0.1	10.6	22.5
	O_2 -Zufuhr rate Mittelwert	$kg \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$	<0.004	1.338	5.54
	O_2 -Menge zugeführt	$kg \cdot m^{-3}$	<0.01	3.52	14.56
	Resultate	O_2 -Menge aufgenommene	$kg \cdot m^{-3}$	<0.003	1.22
pH Mittelwert			4.6	4.6	4.5

Tab. 3.5: Einige Messgrößen von Versuch 12.

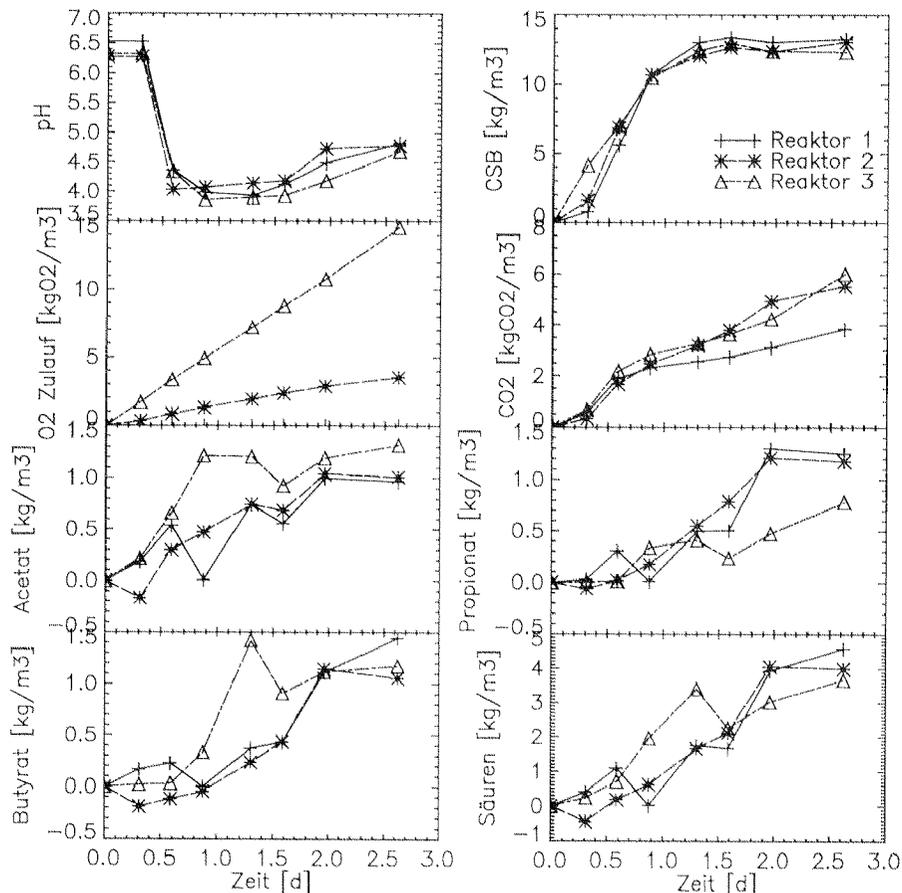


Abb. 3.5: Einige Messgrößen von Versuch 12 in der freien Suspension.

Versuch 13: Keine Perkolation. Erster Versuch wo die Aktivität von Amylase und Cellulase systematisch erfasst wurde; es wurden jedoch nur sehr kleine Werte gemessen (Abschnitt 3.8). Die Versuchsdauer wurde gegenüber den Versuche 11 und 12 etwas verlängert, um die beobachtete Hemmung am Ende des Versuchs zu bestätigen (Abschnitt 3.7; betreffend Acetatbildung siehe Abschnitt 3.9).

Kohlenhydratreiches Substrat wurde dem Batchreaktor als 10 mm Würfel zugegeben. Als Substrat wurden Kartoffeln, Lauch, Chinakohl, Blumenkohl, und Karotten zu gleichen Gewichtsanteilen verwendet; Reaktoraufbau gemäss Abb. 2.2. Nachdem eine deutliche Abnahme der Bildungsrate von $CSB_{\text{suspendiert}}$ beobachtet wurde, wurde der Versuch noch 2½ Tage weiterverfolgt. Untereinander unterscheiden sich die einzelnen Versuche durch das verwendete Zulaufgas sowie deren Menge (Tab. 3.6).

Reaktor Nr.		1	2	3	
Versuchsbedingungen	Menge Frischsubstrat	kg·m ⁻³	270	270	270
	Dauer Versuch	d	3.83	3.83	3.83
	Temperatur Mittelwert	°C	34.3	34.8	35.2
	Perkolationsrate Mittel.	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	0	0	0
	Belüftungsrate	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	9.50	9.53	10.21
	Verwendetes Zulaufgas		N ₂	N ₂ /Luft	Luft
	O ₂ -Gehalt im Zulauf Mittelwert	%	<0.1	11.7	22.0
	O ₂ -Zufuhr rate Mittelwert	kg·m ⁻³ ·d ⁻¹	<0.003	1.360	2.86
	O ₂ -Menge zugeführt	kg·m ⁻³	<0.01	5.21	10.96
	Resultate	O ₂ -Menge aufgenommene	kg·m ⁻³	<0.003	2.06
pH Mittelwert			3.9	4.0	4.1

Tab. 3.6: Einige Messgrößen von Versuch 13.

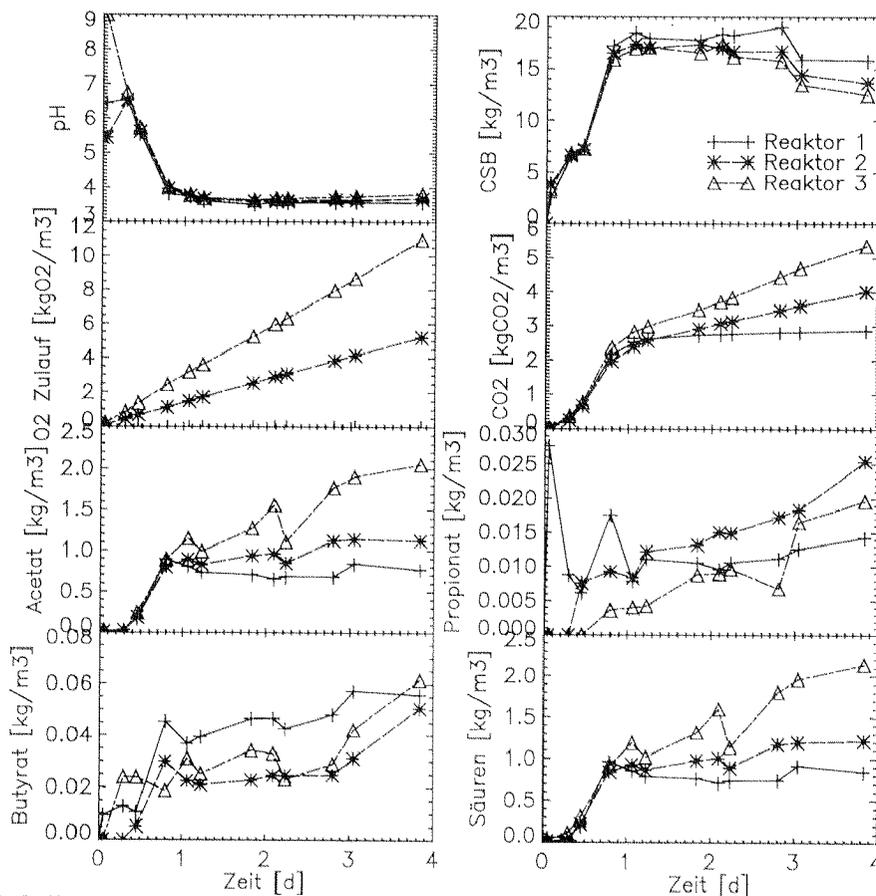


Abb. 3.6: Einige Messgrößen von Versuch 13 in der freien Suspension.

Versuch 14: Keine Perkolation. Bei diesem Versuch wurde eine pH Hemmung anhand einem 100 mM Phosphatpuffer verhindert (Abschnitt 3.7). Dadurch sinkt der pH nicht unterhalb 4.5 und die Bildungsrate von $CSB_{\text{suspendiert}}$ nimmt erst dann ab, wenn das Substrat komplett hydrolysiert ist. Im Gegensatz zu Versuch 13 wird eine deutliche Amylaseaktivität beobachtet (Abschnitt 3.8).

Kohlenhydratreiches Substrat wurde dem Batchreaktor als 10 mm Würfel zugegeben. Als Substrat wurden Kartoffeln, Lauch, Chinakohl, Blumenkohl, und Karotten zu gleichen Gewichtsanteilen verwendet; Reaktoraufbau gemäss Abb. 2.2. Der Versuch wurde beendet, nachdem eine deutliche Abnahme der Bildungsrate von $CSB_{\text{suspendiert}}$ beobachtet wurde. Untereinander unterscheiden sich die einzelnen Versuche durch das verwendete Zulaufgas sowie deren Menge (Tab. 3.7).

Reaktor Nr.		1	2	3	
Versuchsbedingungen	Menge Frischsubstrat	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	266	266	266
	Dauer Versuch	d	2.96	2.96	2.96
	Temperatur Mittelwert	$^{\circ}\text{C}$	35.4	35.9	35.9
	Perkolationsrate Mittel.	$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$	0	0	0
	Belüftungsrate	$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$	11.22	11.84	13.01
	Verwendetes Zulaufgas		N_2	N_2/Luft	Luft
	O_2 -Gehalt im Zulauf Mittelwert	%	<0.1	10.6	23.0
	O_2 -Zufuhr rate Mittelwert	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$	<0.003	1.503	3.68
	O_2 -Menge zugeführt	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	<0.01	4.45	10.88
	Resultate	O_2 -Menge aufgenommene	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	<0.003	1.47
pH Mittelwert			5.1	5.1	5.2

Tab. 3.7: Einige Messgrößen von Versuch 14.

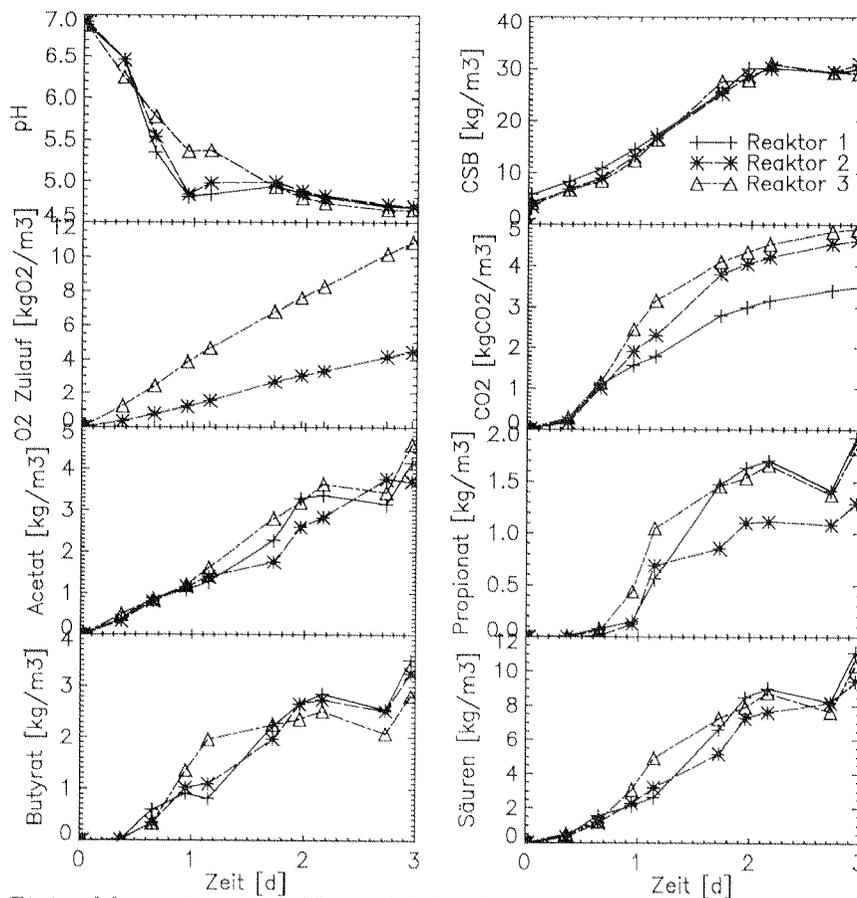


Abb. 3.7: Einige Messgrößen von Versuch 14 in der freien Suspension.

Versuch 15: Keine Perkolations

Durch gezielte Zugabe von Salzsäure und Natronlauge wurde eine pH Hemmung anfänglich hervorgerufen und nachträglich wieder behoben (Abschnitt 3.7).

Kohlenhydratreiches Substrat wurde dem Batchreaktor als 10 mm Würfel zugegeben. Als Substrat wurden Kartoffeln, Lauch, Chinakohl, Blumenkohl, und Karotten zu gleichen Gewichtsanteilen verwendet; Reaktoraufbau gemäss Abb. 2.2. Der Versuch wurde beendet, nachdem eine deutliche Abnahme der Bildungsrate von CSB_{suspendiert} beobachtet wurde. Untereinander unterscheiden sich die einzelnen Versuche durch das verwendete Zulaufgas sowie deren Menge (Tab. 3.8). Die O₂-Aufnahmerate wurde aufgrund von Erfahrungswerten der Versuche 11 bis 14 abgeschätzt.

		Versuchsbedingungen			
		1	2	3	
Resultate	Reaktor Nr.		1	2	3
	Menge Frischsubstrat	kg·m ⁻³	271	271	271
	Dauer Versuch	d	8.97	8.97	8.97
	Temperatur Mittelwert	°C	34.7	35.5	36.1
	Perkolationsrate Mittel.	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	0	0	0
	Belüftungsrate	m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	12.38	11.28	11.58
	Verwendetes Zulaufgas		N ₂	N ₂ /Luft	Luft
	O ₂ -Gehalt im Zulauf Mittelwert	%	<0.1	11.5	21
	O ₂ -Zufuhrrate Mittelwert	kg·m ⁻³ ·d ⁻¹	<0.004	1.674	3.14
	O ₂ -Menge zugeführt	kg·m ⁻³	<0.04	15.02	28.15
O ₂ -Menge aufgenommene	kg·m ⁻³	<0.01	4.96	9.29	
pH Mittelwert		4.6	4.5	4.5	

Tab. 3.8: Einige Messgrößen von Versuch 15.

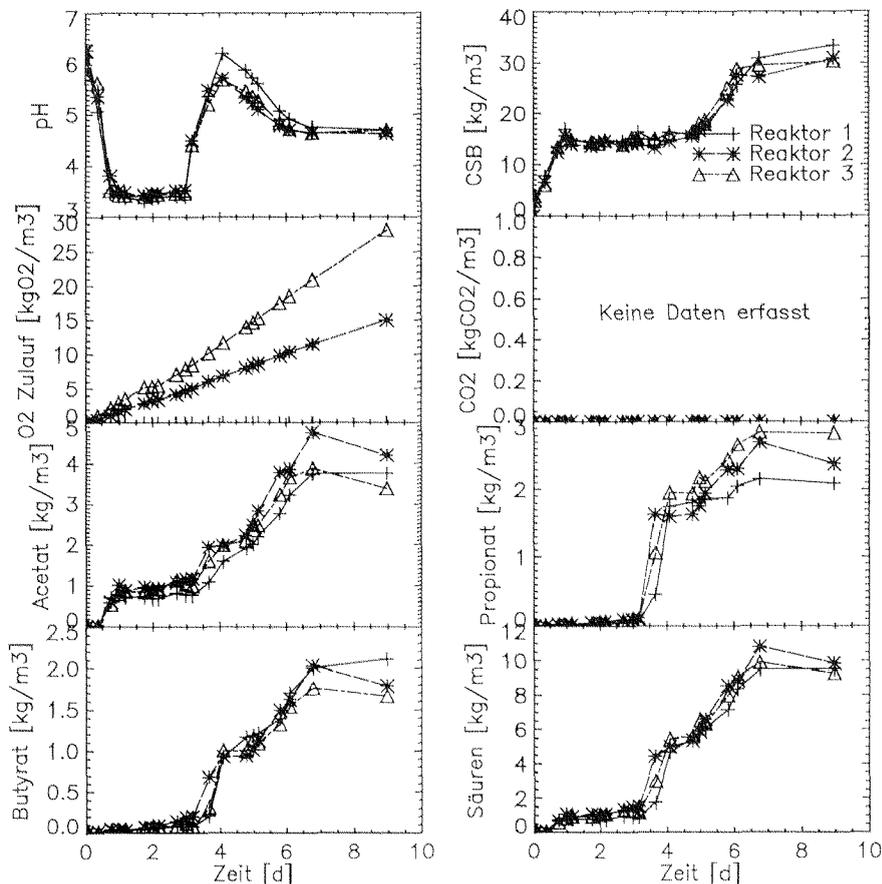


Abb. 3.8: Einige Messgrößen von Versuch 15 in der freien Suspension.

3.2 O₂-Konzentrationen und -Gradienten

O₂-Konzentration in der Anaerobkontrolle

Da die Batchreaktoren aus PVC-Kunststoff bestehen, ist mit einer geringen Menge an eindiffundierendem Sauerstoff zu rechnen. Die folgende Abschätzung zeigt aber, dass der entsprechende O₂-Eintrag unbedeutend ist.

Gemäss der Sauerstoffdurchlässigkeit der eingesetzten Materialien⁷⁾ diffundiert beim anaeroben Kontrollreaktor während eines Versuches 33 $\mu\text{MolO}_2\cdot\text{h}^{-1}$ durch die Behälterwände. Die maximale Sauerstoffzufuhr durch die N₂-Begasung (99.95% reines Gas, die restlichen 0.05% werden als O₂ angenommen, mittlere Gaszufuhr rate 100 l·d⁻¹) und durch das Perkulationsmedium (Durchfluss der Perkolation: 5 l·d⁻¹; maximaler O₂-Gehalt: 10 mg·l⁻¹) liegt bei 80 respektive 65 $\mu\text{MolO}_2\cdot\text{h}^{-1}$. Dies entspricht einer Gesamtmenge hineindiffundierenden Sauerstoffs von 180 $\mu\text{MolO}_2\cdot\text{h}^{-1}$ (oder 0.017 $\text{kgO}_2\cdot\text{m}^{-3}\text{Reaktor}\cdot\text{d}^{-1}$). Bei der geschätzten Biomasse im anaeroben Kontrollreaktor von mindestens 0.4 – 2 $\text{kgFS}\cdot\text{m}^{-3}\text{Reaktor}$ (siehe Abschnitt 3.5) liegt dieser Maximalwert mit $<55 \mu\text{MolO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{Biomasse}\cdot\text{h}^{-1}$ unterhalb des in der Literatur angegebenen Wertes für mikroaeroben Stoffwechsel (60 bis 3'600 $\mu\text{MolO}_2\cdot\text{gBiomasse}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ gemäss Dannenberg 1992 sowie Zeng und Deckwer 1996). Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass im anaeroben Kontrollversuch eine ausreichend tiefe O₂-Konzentration vorlag.

Ein Überdruck von 10 bis 20 mbar im Gassystem verhindert das Einfließen von Falschluff durch unbemerkte Lecke: entstandene Lecke haben sich durch eine plötzliche Abnahme des Gasflusses bemerkbar gemacht und konnten so frühzeitig korrigiert oder rechnerisch kompensiert werden.

O₂-Transferraten

In den einzelnen Batchgärungen wurden O₂-Aufnahmeraten im Bereich des oben berechneten Minimalwertes von <0.1 bis zu $3.0 \text{ kgO}_2\cdot\text{m}^{-3}\text{Reaktor}\cdot\text{d}^{-1}$ gemessen (dieser Wert entspricht der biologisch umgesetzten Menge); der Zulauf (das heisst die im Zulaufgas enthaltene O₂-Menge) liegt etwa doppelt so hoch und damit knapp unterhalb des erwarteten Sauerstoffeintrags bei der Mietenkompostierung (gemäss Krogmann, 1994, p. 157ff, zwischen 7.5 und 10 $\text{kgO}_2\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$). Die in Abbildung 3.9 eingezeichneten Linien zeigen, dass jeweils 12% bis 60% des zugeführten O₂ aufgenommen wurde. Für eine Säulenhöhe von 0.4 m sind dies sehr hohe Werte: Der Erwartungsbereich für Belebungsbecken ist gemäss Tschui *et al.* (1996) 2 bis 5 % pro Meter Wassersäule. Es wird erwartet, dass die erhöhte Blasenaufenthaltszeit eine Hauptursache für die unterschiedlichen Gasaustauschwerte ist (der eingefüllte Feststoff verringert die Blasenaufstiegs geschwindigkeit verglichen mit der freien Wassersäule in einem Belebungsbecken).

⁷⁾ O₂ Durchlässigkeit von Tygon $124\cdot 10^{-11} (\text{cm}^3\text{O}_2\cdot\text{cm}_{\text{Wandstärke}}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Oberfläche}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mmHg}^{-1})$, Angabe Katalog der Firma Ismatec, Glattbrugg und von PVC $60\cdot 10^{-11} (\text{cm}^3\text{O}_2\cdot\text{cm}_{\text{Wandstärke}}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Oberfläche}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mmHg}^{-1})$, mündliche Angabe der Firma Angst+Pfister, Dübendorf.

Da in der Flüssigphase immer O_2 -Konzentrationen $<0.1 \text{ mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$ gemessen wurden, wird davon ausgegangen, dass der in Lösung übergegangene O_2 weitgehend biologisch umgesetzt wurde. Entsprechend den Gesetzen von Henry und Fick wird der Stofftransfer zwischen Gas und Flüssigkeit durch das Gleichgewicht an der Grenzfläche sowie durch Diffusionsprozesse in den Grenzschichten beiderseits der Grenzfläche bestimmt (siehe Stumm und Morgan, 1996, p. 214ff und 241ff). Das Gesetz von Henry beschreibt das Gleichgewicht an der Grenzfläche:

$$C=H\cdot P \quad [\text{Mol}\cdot\text{l}^{-3}] \quad (3.1)$$

dabei ist C die Stoffkonzentration in der Flüssigphase in $\text{Mol}\cdot\text{l}^{-3}$

H die Henry-Konstante; für O_2 und Wasser bei 35°C $H = 1.25\cdot 10^{-8} \text{ Mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (Lide *et al.*, 1994, p. 6-3f)

P der Partialdruck des Stoffes in der Gasphase in atm

Der Zusammenhang zwischen Konzentrationsgefälle und Stofffluss in der Grenzschicht beschreibt das Ficksche Gesetz:

$$N = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad [\text{Mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (3.2)$$

dabei ist N der Stofftransferrate in $\text{Mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

D der Diffusionskoeffizient; für O_2 in Wasser $D = 2.5\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$

dC/dx der Konzentrationsgradient in $\text{Mol}\cdot\text{cm}^{-4}$

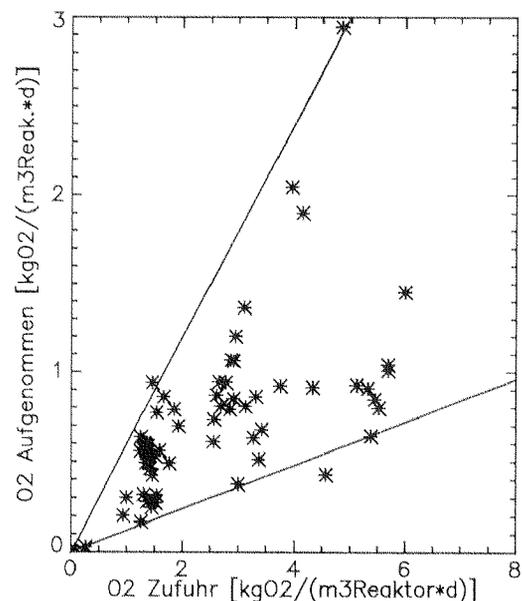
Dieses Gesetz ist dort massgebend, wo die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist und die Konvektion vernachlässigt werden kann. Da der Diffusionskoeffizient von O_2 in der Luft ($0.178 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) etwa 7'000 Mal grösser ist als im Wasser ($2.5\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), kann der Stoffübergang in der Blase gegenüber demjenigen in der Flüssigkeit vernachlässigt werden.

Findet innerhalb der Grenzschicht eine konzentrationsunabhängige O_2 -Zehrung statt, welche schnell gegenüber dem Diffusionsprozess ist, so muss der Diffusionskoeffizient in der Fickschen Formel mit einem Korrekturfaktor k_α multipliziert werden (Stumm und Morgan, 1996, p. 244):

$$N = -k_\alpha \cdot D \cdot \frac{dC}{dx} \quad [\text{Mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (3.3)$$

In der Regel muss der Faktor k_α nur bei gleichzeitig ablaufenden chemischen Reaktionen eingeführt werden; biologische Vorgänge sind meistens langsam gegenüber der Diffusion.

Abb. 3.9: O_2 -Aufnahmerate in Funktion der Zufuhr rate bei den Versuchen 11 bis 14. Jeder einzelne Messwert entspricht der durchschnittlichen Aufnahmerate während einer Messperiode von 6 bis 12 Stunden. Die eingezeichneten Linien verdeutlichen den Bereich der O_2 -Nutzung: 12% bis 60%.



In Tschui *et al.* (1996) werden anhand von Daten aus Belebungsbecken kommunaler Kläranlagen die Faktoren diskutiert, welche einen Einfluss auf den Sauerstoffeintrag nehmen:

- Grösse der Grenzfläche: Hängt von Gasdurchsatz, Blasengrösse (Oberflächen/Volumen), Temperatur und Druck ab
- Übergangswiderstand an der Grenzfläche: Hängt von Temperatur, oberflächenaktiven Stoffen (zum Beispiel Tensiden), gelösten Stoffen im Wasser ab
- Diffusion in der Wasserphase: Hängt von der Temperatur, gelösten Stoffen, herrschendem Partialdruck ab
- Strömungsverhältnisse in der Wasserphase: Relative Geschwindigkeit der Blasen zur Flüssigphase (Mammutpumpe Effekt), Aufstiegs geschwindigkeit der Blasen im Wasser,
- Aufenthaltszeit der Gasblasen in der Flüssigkeit: Behinderung der Beweglichkeit durch Feststoff, Blasengrösse, Viskosität des Mediums, Höhe der Wassersäule

K_{La} Wert

Die vielen Einfluss nehmenden Faktoren und die Schwierigkeiten bei deren quantitativen Bestimmung unter praxisrelevanten Bedingungen haben dazu geführt, dass bei der Charakterisierung des Stofftransportes zwischen Gas und Flüssigkeit die zugrundeliegenden physikalischen Gesetze nicht im einzelnen angewendet werden, sondern als empirisch ermittelter K_{La} Wert zusammengefasst werden (Edwards, 1984; Royce und Thornhill, 1991):

$$N = K_{La} \cdot (C_{S,T} - C_{\beta}) \quad [\text{Mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (3.4)$$

- dabei ist N Stofftransferrate pro Reaktorvolumen in $\text{Mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$
 K_{La} beobachteter Belüftungskoeffizient in d^{-1}
 C_S Sättigungskonzentration des Stoffes entsprechend den herrschenden Bedingungen (Druck und Temperatur); $\text{Mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 C_{β} Konzentration des Stoffes in Lösung $\text{Mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Für den Sauerstoffeintrag bei Kläranlagen hat sich folgende Formel für den Wert von K_{La} bewährt (Siegrist, persönliche Mitteilung):

$$K_{La} = \frac{q_{\text{gas}} \cdot \alpha \cdot OU'_{he}}{C'_S} \cdot \left(\frac{D_T}{D_{10^\circ\text{C}}} \right)^{0.5} \quad [\text{d}^{-1}] \quad (3.5)$$

- dabei ist K_{La} beobachteter Belüftungskoeffizient in d^{-1}
 q_{gas} der spezifische Luftdurchsatz pro m^2 Becken; $\text{Nm}^3_{\text{Luft}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
 α der Abminderungskoeffizient für Belebtschlamm im Vergleich zu Reinstwasser; [-]
 OU'_{he} O_2 -Ausnutzungskoeffizient bei Standardbedingungen (der Indices he bedeutet, dass der Wert auf die Beckenhöhe bezogen ist); $\text{Mol} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Luft}} \cdot \text{m}^{-1}_{\text{Beckenhöhe}}$
 C'_S Sättigungskonzentration unter Standardbedingungen (1013 mbar, 10 °C); $\text{Mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$D_T/D_{10^\circ\text{C}}$ Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffübergangs aus der Gasblase in die Wasserphase; $\approx 1.019^{(T-10^\circ\text{C})}$ [-]

D_T molekularer Diffusionskoeffizient von O_2 bei der Temperatur T bzw. 10°C

Das heisst, der numerische Wert des Belüftungskoeffizienten K_La hängt von der Gasbeaufschlagung (q_{gas}), vom Stoffübergangswiderstandes über der Grenzfläche (α ; siehe auch Tschui *et al.*, 1996), vom empirischen Wert OU_{he} der Löslichkeit (C_S) und der Diffusion ($D_T/D_{10^\circ\text{C}}$) ab.

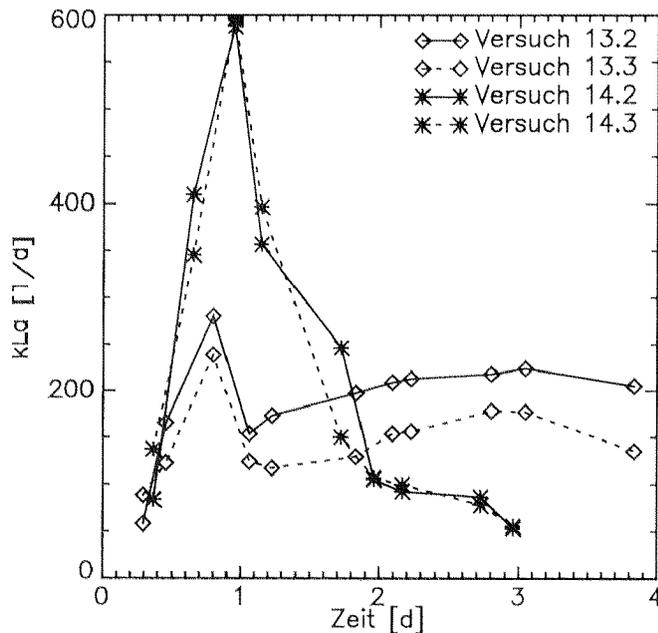


Abb. 3.10: K_La Wert als Funktion der Zeit bei Versuch 13 und 14. Die Batches 13.1 und 14.1 (Anaerobkontrollen, keine O_2 -Zugabe) sind nicht dargestellt. Ein deutlicher Einfluss der biologischen Aktivität auf den Belüftungskoeffizienten ist eindeutig: Bei Versuch 13 verursachten die produzierte Säure eine Hemmung des Abbaus, während bei Versuch 14 dies anhand eines pH-Puffers verhindert wurde (siehe Text für weitere Details).

In Abb. 3.10 wurde der berechnete K_La -Wert während der Versuche 13 (tiefer pH, Hemmung des Abbaus) und 14 (pH gepuffert, ungehemmter Abbau) aufgetragen. Da die O_2 -Konzentration im flüssigen Medium immer $<0.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (unterhalb der Messgrenze) lag, wird $C_{fl} = 0$ gesetzt. Nach Formel 3.4 gilt in diesem Fall:

$$K_La = N / C_S \quad [\text{d}^{-1}] \quad (3.6)$$

Für die Berechnung der O_2 -Sättigungskonzentration C_S wurde das Modell von APHA (1995) verwendet (Gleichung 2.1). N wurde anhand der gemessenen O_2 -Konzentration im Zu- und im Ablaufgas sowie dem Gasfluss berechnet:

$$N = q_{\text{Gas}} \cdot \frac{(P_{\text{O}_2, \text{zu}} - P_{\text{O}_2, \text{ab}})}{R \cdot T} \quad [\text{Mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.7)$$

Dabei ist N Stoffferrate pro Reaktorvolumen in $\text{Mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$

- q_{gas} die gemessene Begasungsrate ($\text{m}^3_{\text{gas}}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}\cdot\text{d}^{-1}$)
- $P_{\text{O}_2, \text{zu}}$ der gemessene O_2 -Partialdruck im Gaszulauf (Pa)
- $P_{\text{O}_2, \text{ab}}$ der gemessene O_2 -Partialdruck im Gasablauf (Pa)
- R die universelle Gaskonstante: $8.3145 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- T die Temperatur in K

Obwohl es nicht möglich ist, die Veränderung des K_La -Werts in Abb. 3.10 quantitativ zu diskutieren, ist anzunehmen, dass folgende Faktoren massgebend sind:

- Der Einfluss gelöster Stoffe auf die Viskosität und die Oberflächenspannung des Mediums. Dadurch werden die Blasengrösse und die Strömungsverhältnisse an der Blasenoberfläche beeinflusst.
- Die Behinderung der Blasenbeweglichkeit durch Feststoffe (Substrat) im aktiven Reaktorvolumen. Dadurch wird die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen vermindert, und somit die Zeit für den Gasaustausch erhöht. Bei Versuch 14 wurde das gesamte Substrat in die suspendierte Form überführt. Es ist deshalb anzunehmen, dass das Absinken von K_La nach Tag 1.0 auf den sinkenden Feststoffanteil im Reaktor zurückzuführen ist. In Versuch 13 wird dies nicht beobachtet: Der Abbau war hier pH gehemmt, und das Substrat blieb grösstenteils als Feststoff erhalten.

Entsprechend der Abschätzung in Anhang 6.5 ist nicht zu erwarten, dass innerhalb der Grenzschicht bedeutende Mengen O_2 veratmet wurden. Unter den folgenden Annahmen, wird innerhalb der Grenzschicht $<0.1 \text{ kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}$ gezehrt:

- Grenzschichtdicke bei geringer Blasengeschwindigkeit: 100 μm
- Aufenthaltszeit der Blasen: 40 s
- Blasendurchmesser: 1 mm
- Biomassekonzentration: $0.3 \text{ kgCSB}_{\text{Biomasse}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$

3.3 Oxidationszahl des Kohlenstoffs in den Produkten der Hydrolyse

Aufgrund der mikrobiologischen Vielfalt stehen für die Fermentation unterschiedliche biochemische Abbauege zu Verfügung (siehe Abschnitt 1.2, „Hydrolyse“ und „Spezielle Gärungen“). Dementsprechend können auch unterschiedliche Fermentationsprodukte gebildet werden. Da sich die Oxidationszahl des Kohlenstoffs in den verschiedenen Fermentationsprodukten unterscheidet, ist zu erwarten, dass sich der mittlere Oxidationszahl des Kohlenstoffs im Hydrolysat entsprechend der stattfindenden Fermentation ändert⁸⁾. Wenn die O_2 -Zugabe einen Einfluss auf die hydrolytische Mischpopulation hat, so wäre ein Einfluss auf die mittlere Oxidationszahl des Kohlenstoffs denkbar. Wie die folgenden Ergebnisse zeigen, konnte keine solche Abhängigkeit beobachtet werden (Abb. 3.11).

Gemessen wird die mittlere Oxidationszahl anhand dem Verhältnis CSB zu TC: Wegen des tiefen pH und des Gasaustausches während der Versuche ist die Menge an anorganischem Kohlenstoff in Lösung vernachlässigbar gegenüber der Menge an organischem Kohlenstoff. Der TC-Wert (Total Carbon) ist deshalb ein Mass für die organische Fracht. Der CSB (der Sauerstoffbedarf, um eine chemische Totaloxidation durchzuführen) seinerseits ist ein Mass für die Menge der Reduktionsäquivalente in Suspension. Aus dem Verhältnis dieser beiden Grössen kann deshalb die mittlere Oxidationszahl des

⁸⁾ Die C-Oxidationszahl einiger Verbindungen im Vergleich: Zucker C^0 , Essigsäure C^0 , Milchsäure C^0 , Propionsäure $C^{-2/3}$, Buttersäure C^{-1} , Ethanol C^{-2} , Methan C^{-4} (Loll, 1974; Lengeler *et al.*, 1999).

Kohlenstoffs abgeschätzt werden (Ammonium wird bei der CSB-Messung nicht erfasst):

- Eine Steigung der Regressionsgerade in Abb. 3.11 von 0.31 ± 0.04 gC pro gCSB entspricht einem Verhältnis von 0.83 ± 0.11 Mol C pro Mol O_2 -Bedarf
- Da nur Kohlenstoff für den gemessenen CSB verantwortlich ist, stammen die 4 Mole Elektronen pro Mol O_2 aus den 0.83 ± 0.11 Mol C
- Somit werden bei der Totaloxidation 4.8 ± 0.6 Mole Elektronen pro Mol C freigesetzt
- Da total oxidiertes Kohlenstoff (CO_2) die Oxidationszahl +4 hat, muss der Kohlenstoff im ablaufenden Perkolat eine Oxidationszahl von -0.8 ± 0.6 haben.

Grundsätzlich wird die mittlere Oxidationszahl des organischen Kohlenstoffs im Perkolat erst dann durch die Hydrolysebedingungen beeinflusst, wenn diese mit unterschiedlicher Zufuhr oder Abtrennung bestimmter Stoffe verbunden sind:

- Wird O_2 zugeführt, so können je 4 Elektronen auf ein O_2 übertragen werden. Dementsprechend liegen dann die organischen Verbindungen stärker oxidiert vor.
- Da CO_2 ausgas, wird maximal oxidiertes Kohlenstoff aus dem flüssigen Medium entfernt während die Reduktionsäquivalente der Edukte im Medium zurück bleiben. Bei der Ethanolgärung, zum Beispiel, wird Zucker (C^0) zu Ethanol (C^{-2} ; bleibt im Medium) und CO_2 (C^{+4} ; im Abgas) aufgespalten.
- Durch ausgasen von H_2 oder CH_4 verlassen Reduktionsäquivalente ($2 e^-$ pro H_2) bzw. maximal reduzierter Kohlenstoff (C^{-4}) das flüssige Medium.
- Durch selektiven Substratabbau zum Beispiel bei der Phasentrennung einer Fettfraktion und dem Medium: Die schlechte Verfügbarkeit der aufschwimmenden Schicht führt dazu, dass diese nicht abgebaut wird. Da dieses zurückbleibende Fett eine relativ tiefe C-Oxidationszahl hat ($C^{-1,9}$, nach Loll, 1974), wird durch dessen Rückhalt im Reaktor die mittlere C-Oxidationszahl im Perkolat entsprechend höher sein.

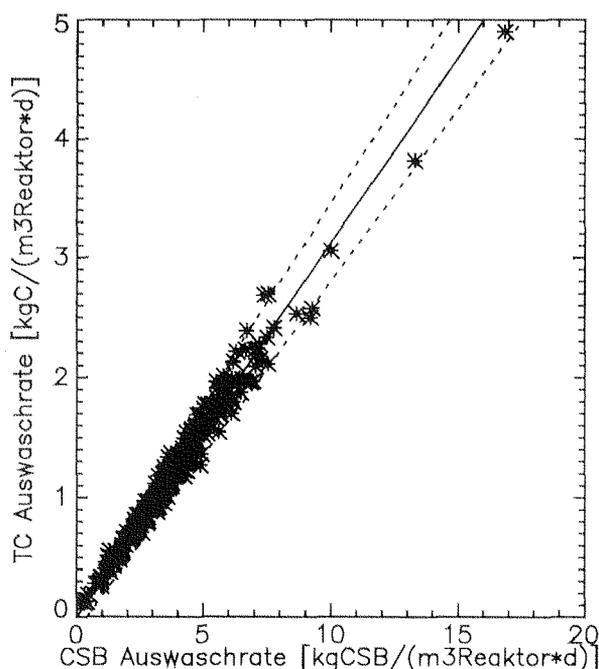


Abb. 3.11: Vergleich der Auswaschrate von Kohlenstoff und $CSB_{\text{Suspensidiert}}$ (gemessen im ablaufenden Perkolat). Es sind alle Messpunkte der Versuche 8, 9 und 10 dargestellt. Die O_2 -Aufnahmerate variierte zwischen <0.1 bis $3.0 \text{ kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3} \text{Reaktor} \cdot \text{d}^{-1}$. Lineare Regression (durchgezogene Linie) und erwarteter Streubereich (gestrichelte Linie) sind eingezeichnet (relativer Gesamtfehler $\pm 8.5\%$). Die eingezeichnete Regressionsgerade entspricht der Formel (Korrelationskoeffizient $R^2=0.97$):

$$TC = (0.312 \pm 0.027) \cdot (CSB \pm 0.4)$$

Da in den durchgeführten Versuchen das aktive Reaktorvolumen mit vergleichbaren Mengen Gas beschickt wurde, kann angenommen werden, dass die gelösten Gase (CO_2 , H_2 , CH_4) in vergleichbarem Mass gestrippt wurden. O_2 konnte im Hydrolysat nicht nachgewiesen werden, weil dessen Zehrung schon zuvor stattgefunden hatte. Das gemessene TC:CSB-Verhältnis kann deshalb den Produkten der Hydrolyse zugeschrieben werden. Somit ist ein konstantes TC:CSB-Verhältnis ein Hinweis auf die unveränderte Zusammensetzung des Hydrolysats.

Bei den erhobenen Messdaten variierte die O_2 -Aufnahmrates von <0.1 bis $3.0 \text{ kgO}_2\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, ohne einen Einfluss auf das TC:CSB-Verhältnis zu nehmen.

3.4 CO_2 -Produktion

Beim anaeroben Abbau wird ein Teil des Substratkohlenstoffs als CO_2 abgespalten; der grösste C-Anteil bleibt in den Fermentationsprodukten organisch gebunden, und nur ein kleiner Anteil dient zur Bildung von Biomasse. Bei der aeroben Atmung wird etwa eine Hälfte des Kohlenstoffs zu CO_2 oxidiert, während die andere Hälfte in der Biomasse gebunden wird. Das gebildete CO_2 wird in beiden Fällen als gelöstes Carbonat an das Medium abgegeben. Durch den Stripeffekt der Begasung kann das CO_2 quantitativ im Abgas gemessen werden (während eines Versuches wird das flüssige Medium mit einem vielfach an Gasvolumen durchsetzt; Tab. 3.1 bis 3.8).

Abbildung 3.12 zeigt, dass CO_2 sowohl durch Fermentation wie auch durch Oxidation gebildet wird: Bei den Anaerobkontrollen (Batchgärungen ohne O_2 -Zugabe) wird CO_2 nur fermentativ gebildet. Mit zunehmender O_2 -Zufuhr steigt auch die CO_2 -Produktion durch den Beitrag der Oxidation von Substrat. Die Zunahmerate des durch Oxidation gebildeten CO_2 (Steigung der Kurven in Abb. 3.12) weist mit $0.51\pm 0.32 \text{ molCO}_2\cdot\text{molO}_2^{-1}$ eine hohe Variabilität auf (der erwartete relative Gesamtfehler in der Messgenauigkeit ist mit $\pm 14\%$ ⁹⁾ oder $\pm 0.1 \text{ MolCO}_2\cdot\text{MolO}_2^{-1}$ weit unterhalb der beobachteten Variabilität). Auch die geringe Carbonatlöslichkeit bei den herrschenden Bedingungen (35°C , pH 4, 10% CO_2 in der Gasphase, Reaktorvolumen von 8 Liter) von $0.04 \text{ Mol Carbonatkohlenstoff}$ ist in diesem Fall von geringer Bedeutung.

In Abbildung 3.13 sind die einzelnen Messwerte der CO_2 - und O_2 -Umsatzraten dargestellt, welche durch Kumulierung über die Zeit zu den Daten von Abbildung 3.12 geführt haben. Die Streuung der Werte ist auf die soeben beschriebenen Gründe zurückzuführen: Das heisst, es ist nicht möglich bei jedem einzelnen Messpunkt der fermentativ gebildeten CO_2 -Anteil vom oxidativ gebildeten zu unterscheiden. Da der CO_2 -Anteil, welcher dem anaeroben Prozess entspringen ist, nicht mit der zugegebenen O_2 -Menge abhängt, besteht eine schlechte Korrelation der CO_2 -Gesamtmenge zu dem zugegebenen O_2 -Menge. Bei gehemmter Gärung fällt der fermentative CO_2 -Anteil weg: Die gebildete Mindestmenge von 0.5 Mol CO_2 pro $\text{Mol O}_{2,\text{aufgenommen}}$ (eingezeichnete Gerade) entspricht Messpunkten, wo keine Fermentation stattgefunden hat und ist in guter Übereinstimmung mit der oxidativen CO_2 -Ausbeute, welche aus Abb. 3.12 hergeleitet wurde.

⁹⁾ Messgenauigkeit der O_2 und CO_2 Konzentration: 2%; Messgenauigkeit des Gasdurchflusses: 5%.

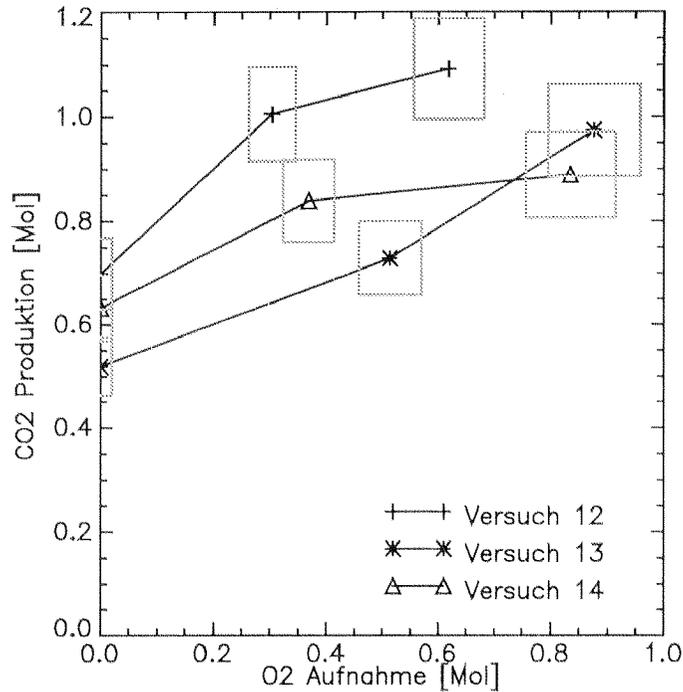


Abb. 3.12: Gemessene CO_2 -Produktion in Funktion der aufgenommenen Menge Sauerstoff. Zur Berechnung dieser Werte wurde der Konzentrationsunterschied von Zu- und Abgas mit dem Gasfluss verrechnet und kumuliert (die einzelnen Messwerte sind in Abb. 3.13 dargestellt). Der grau umrandete Bereich um die einzelnen Punkte deutet den erwarteten Messfehler an (7%).

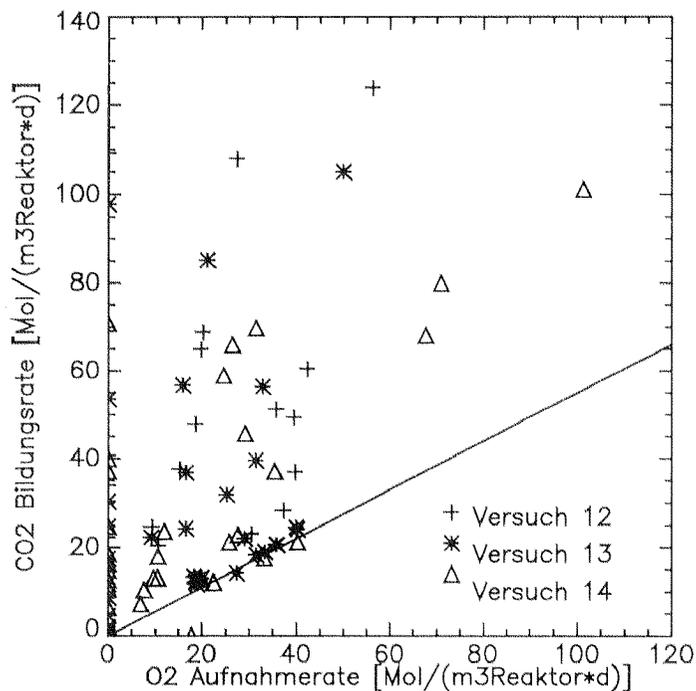


Abb. 3.13: Momentane CO_2 -Bildungsrate in Funktion der O_2 -Aufnahmerate. Siehe Text weiter unten.

Beim aeroben Metabolismus wird eine Ausbeute von 50-55% des umgesetzten Kohlenstoffs für die Bildung von Biomasse beschrieben (Gottschalk, 1986 p.12; Henze *et al.*, 1995 p. 75; Tanaka und Hvitved, 1998). Bei der Modellierung biologischer Abbauprozesse werden Biomassewachstum und Basismetabolismus als zwei unabhängige Prozesse mit unterschiedlicher Stöchiometrie behandelt (Tanaka und Hvitved, 1998). Es wird deshalb erwartet, dass der Biomassezuwachs einen bedeutenden Einfluss auf das Verhältnis $\text{CO}_{2,\text{produziert}}:\text{O}_{2,\text{aufgenommen}}$ ausübt. Dies erklärt einen Teil der beobachtete Streuung der Werte in Abb. 3.12 und 3.13.

3.5 Abschätzung der Menge gebildeter Mikroorganismen

Um die Bedeutung der mikroaerob gebildeten Mikroorganismen mit der durch Fermentation gebildeten vergleichen zu können, wäre eine Biomassebestimmung von Interesse. Leider konnten keine zuverlässigen direkten Messmethoden gefunden werden: Dazu müssten quantitative Methoden vorliegen, um die aktive Mischpopulation vom Substrat zu unterscheiden (ATP-, RNA- oder DNA-Bestimmungsmethoden eignen sich deshalb nicht). Anhand von Erfahrungswerten bezüglich der Ausbeute und der beobachteten Mengen an umgesetzttem Substrat, kann eine Abschätzung trotzdem durchgeführt werden: bei der aerob gebildeten Mikroorganismen anhand der O_2 -Aufnahme, bei den Fermentativen durch die gebildeten Fermentationsprodukte. Allgemein anerkannt ist, dass bei der Atmung die Hälfte des Substrats als aktive Biomasse fixiert wird (Gallert und Winter, 1998, p. 20; Gottschalk, 1986, p. 37 und 222; Henze *et al.*, 1995, p. 75; siehe auch Goel *et al.*, 1998 sowie Majone *et al.*, 1998 für eine Diskussion der Bildung von Biomasse und Reservestoffe). Geht man von durchschnittlich $1 \text{ kgCSB} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Substrat}$ sowie von einem CSB der Bakterien von $1.4 \text{ kgCSB} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Bakterien}$ aus, so beträgt die aerobe Ausbeute $0.7 \text{ gBakterien} \cdot \text{gO}_2, \text{aufgenommen}^{-1}$ (Abb. 3.14). Fermentativ kann die Menge gebildeter Bakterien anhand des umgesetzten Substrats abgeschätzt werden: Gemäss Gottschalk (1986) werden mit 1 Mol Glucose 22 g Hefe gebildet; der entsprechende Wert von $0.1 \text{ gBakterien} \cdot \text{gCSB}^{-1} \text{hydrolysiert}$ soll als Richtwert auch für andere Monomere gelten. Abb. 3.15 zeigt die abgeschätzten Bakterienmengen in den durchgeführten Versuche. Fermentativ wurden bis zu $3 \text{ kgBakterien} \cdot \text{m}^{-3} \text{Reaktor}$ gebildet, während es aerob bis etwa $0.3 \text{ kgBakterien} \cdot \text{m}^{-3} \text{Reaktor}$ waren.

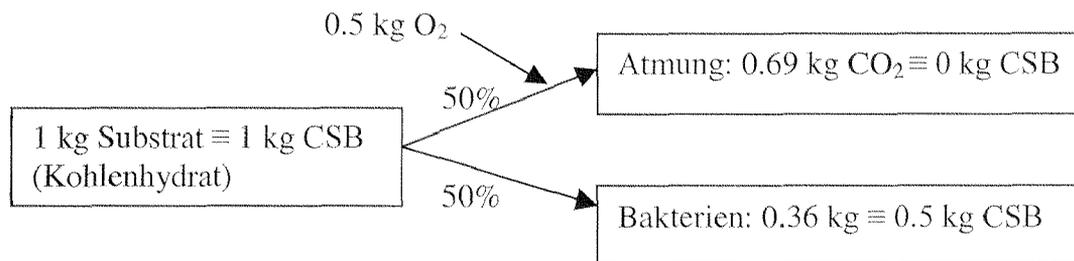


Abb. 3.14: Schematische Darstellung des aeroben Abbaus von Kohlenhydrate zur Abschätzung der gebildeten Bakterienbiomasse.

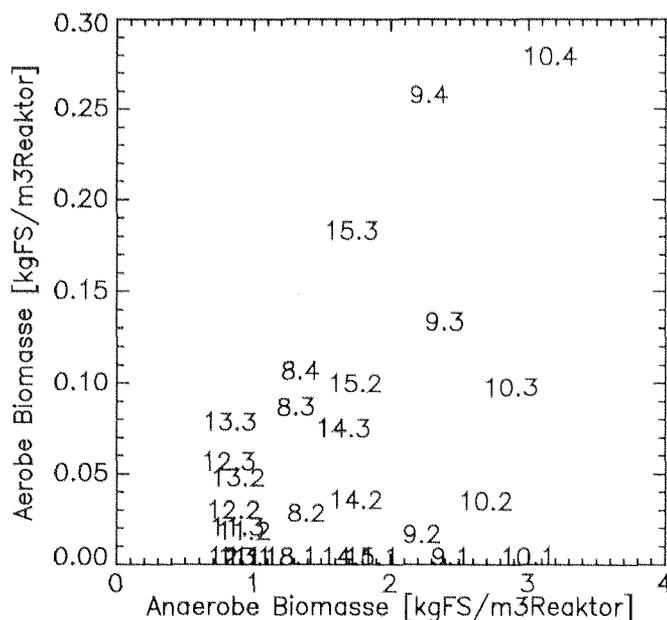


Abb. 3.15: Geschätzte Mengen an aeroben und anaeroben Bakterien während der einzelnen Batchgärungen. Auf den entsprechenden Koordinaten wird die Nummer des jeweiligen Versuchs (Ganzzahl) und Reaktors (Dezimalstelle) aufgeführt. Innerhalb eines Versuchs nimmt die zugeführte O_2 -Menge mit steigender Reaktornummer zu; Reaktor 1 entspricht der Anaerobkontrolle (kein O_2 zugegeben).

3.6 CSB in der freien Suspension

Der CSB der freien Suspension ist ein Mass für die Menge organisch gebundener Reduktionsäquivalente, welche aus festem Substrat in Lösung oder in partikulärer Form (Partikelgrösse $<0.5\text{mm}$) überführt worden sind. Ziel der Optimierung einer Hydrolysestufe ist eine maximale Solubilisierungsrate des Substrats.

Die gemessenen Daten zeigen, dass die hydrolytische Aktivität mit der zugegebenen O_2 -Menge nicht messbar korreliert: Sowohl bei den Versäuerungsversuchen (Abb. 3.16) wie auch bei den Perkulationsversuchen (Daten nicht dargestellt weil analog zu Abb. 3.17) hängen die beobachteten Hydrolyseraten von Grössen ab, welche unabhängig von der Sauerstoffzugabe sind. Auch unter Mitberücksichtigung weiterer unabhängiger Grössen wie pH, biologischer Aktivität oder CO_2 -Produktion kann keine O_2 -Abhängigkeit der Hydrolyserate gezeigt werden. Die Abb. 3.16 und 3.17 sollen dies beispielhaft darstellen: Weder die Menge an $\text{CSB}_{\text{suspendiert}}$ (Abbildung 3.16, während einer Batchgärung kumuliert) noch die fortlaufende Bildungsrate von $\text{CSB}_{\text{suspendiert}}$ (Abb. 3.17) werden durch die O_2 -Zufuhr bedeutend beeinflusst.

Diese Datenanalyse wurde sowohl anhand Klassenbildung (Unterteilung der Datenpunkte in Gruppen nach verschiedenen Kriterien), wie auch anhand mehrdimensionaler Darstellungen durchgeführt (Daten nicht aufgeführt). Die Abbildungen 3.16 und 3.17 sollen dies beispielhaft darstellen: Weder die Menge an $\text{CSB}_{\text{suspendiert}}$ (Abb. 3.16, während einer Batchgärung kumuliert) noch die fortlaufende Bildungsrate von $\text{CSB}_{\text{suspendiert}}$ (Abb. 3.17) werden durch die O_2 -Zufuhr bedeutend beeinflusst.

Die Bildung von CSB und TC in den einzelnen Versuchen wird im Abschnitt 3.3 dargestellt. Diese Abbildungen belegen die vergleichbare hydrolytische Aktivität unabhängig von der O_2 -Zudosierung sowohl bei den Perkulationsversuchen wie auch bei den Versäuerungsversuchen.

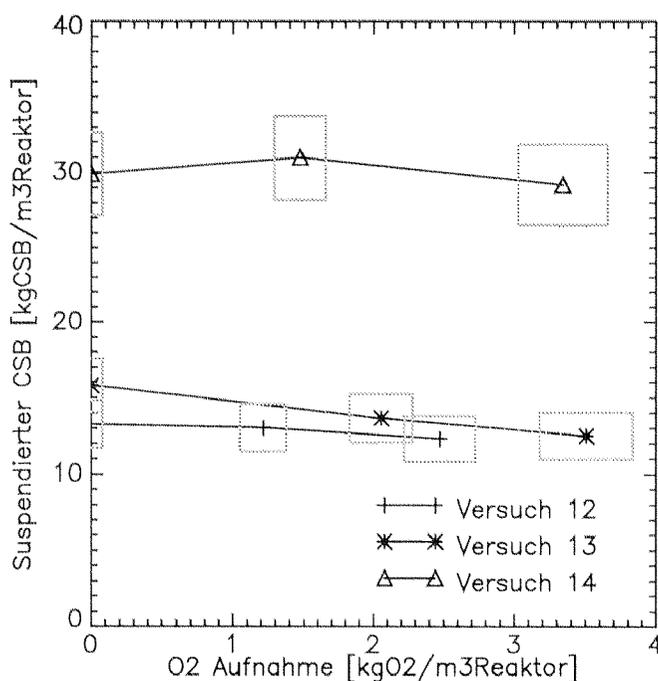


Abb. 3.16: $\text{CSB}_{\text{suspendiert}}$ in Funktion der O_2 -Zugabe. Der grau umrandete Bereich um die einzelnen Punkte gibt den erwarteten Messfehler an (7% bei der O_2 -Messung und 5% bei der CSB-Messung). Abgesehen von einer beschränkten Abnahme (Oxidation) bei den Versuchen 12 und 13 wird kein bedeutender O_2 -Einfluss beobachtet. Die beobachtete CSB-Abnahme entspricht erwartungsgemäss der O_2 -Aufnahme.

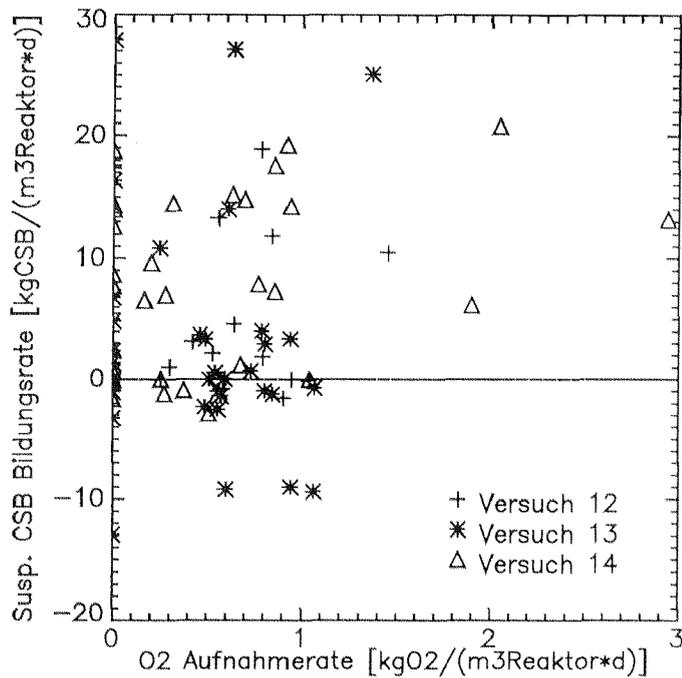


Abb. 3.17: Bildungsrate von $CSB_{\text{suspendiert}}$ in Funktion der O_2 -Aufnahmerate bei den Perkolationsversuchen. Auch wenn weitere unabhängige Größen mitberücksichtigt werden (wie pH, Bildungsrate organischer Säuren, CO_2 -Produktion), kann keine Korrelation festgestellt werden.

Die negativen CSB-Bildungsrate widerspiegeln einen oxidativen Abbau: Diese wurden vor allem bei gehemmter Hydrolyse (pH-Hemmung bei Versuch 13) beobachtet.

3.7 pH

Die folgenden drei Versuche (Abb. 3.18) zeigen, dass im Gegensatz zum O_2 der pH einen deutlichen Einfluss auf die hydrolytischen Prozesse ausübt:

- Versuch 13: Durch ungehinderte Versäuerung sinkt der pH auf Werte unterhalb 3.9 und bedingt dadurch eine Hemmung der hydrolytischen Prozesse und der Amylaseaktivität.
- Versuch 14: Durch Phosphatpuffer sinkt der pH nicht unterhalb 4.5. Das Substrat wird komplett hydrolysiert und eine deutliche Amylaseaktivität wird beobachtet.
- Versuch 15: Gezielte pH-Regelung: Anhand Säurezugabe wird in einer ersten Phase eine pH-Hemmung hervorgerufen (Tage 0 bis 2); nachträglich wird die Hemmung durch Basezugabe wieder aufgehoben, so dass das Substrat in der zweiten Phase vollständig hydrolysiert wird (Tage 3 bis 10). Damit konnte gezeigt werden, dass es sich um einen Effekt der H^+ -Konzentration handelt.

Die CSB Kurven in der Abb. 3.18 zeigt, dass die Hydrolyse des Substrats nur dann stattfindet, wenn der pH > 3.9 ist. Das Verschwinden der Abbauhemmung durch das Anheben des pH in Versuch 15 zeigt, dass es sich um eine pH-Hemmung handelt und nicht um eine Produktinhibition.

In Abb. 3.18 wird eine Lag-Phase zwischen dem Anheben des pH (Tag 3.0) und dem erneuten Anstieg des $CSB_{\text{suspendiert}}$ (Tag 4.6) beobachtet. Es wird angenommen, dass diese Trägheit die Anpassungszeit der Mikroorganismen darstellt (die Amylaseaktivität belegt, dass die Enzymsynthese unmittelbar einsetzt, die Mengen jedoch anfangs gering sind) sowie auch dadurch bewirkt wird, dass im Medium schon eine bedeutende Menge $CSB_{\text{suspendiert}}$ vorhanden ist; die hydrolytische Aktivität wird erst dann beobachtet, wenn Feststoff in suspendierte Form überführt wird.

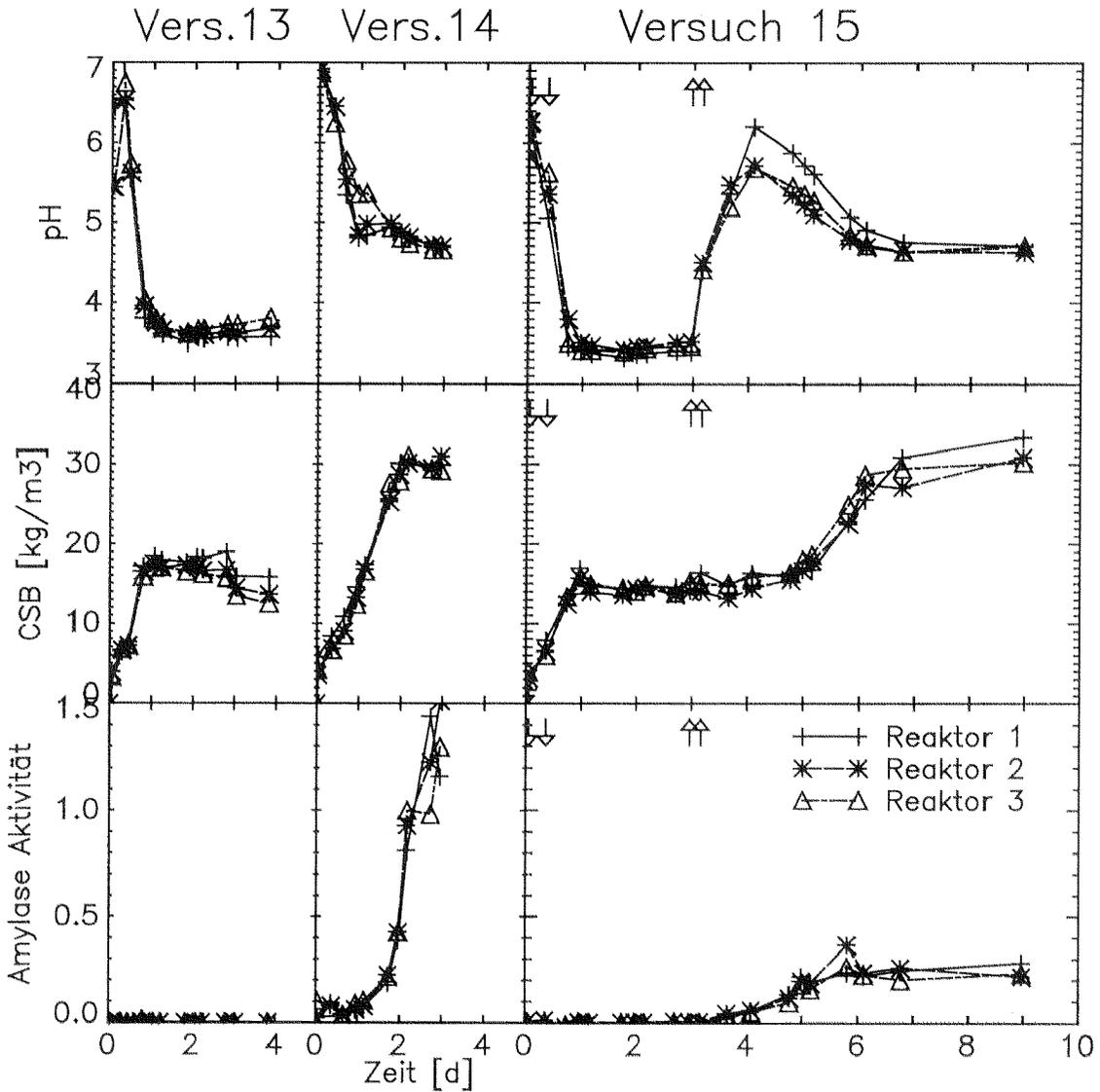


Abb. 3.18: Zeitlicher Verlauf von pH, $CSB_{\text{suspendiert}}$ und Amylaseaktivität in den Versuchen 13, 14 und 15. Bei Versuch 13 führt die Bildung organischer Säuren zu dem Absinken des pH unterhalb 3,9: Dies führt zu einer Hemmung der Hydrolyse und der Amylaseaktivität. Bei Versuch 14 hingegen werden die gebildeten Säuren durch Phosphat gepuffert (minimaler pH = 4,5): Das Substrat wird vollständig hydrolysiert und nach dem ersten Versuchstag kann eine deutliche Amylaseaktivität gemessen werden. Bei Versuch 15 wurden die Beobachtungen von Versuch 13 und 14 durch gezielte pH-Veränderung wiederholt: Die Pfeile zeigen den Zeitpunkt der Zugabe von Säure (\Downarrow Salzsäure) und Base (\Uparrow Natronlauge) an. Damit konnte gezeigt werden, dass es sich um einen Effekt der H^+ -Konzentration handelt. (Einheit der Amylaseaktivität: $\mu\text{Mol}\cdot\text{ml}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.8 Enzymaktivität

Die erste hydrolytische Spaltung des festen Substrats geschieht ausserhalb der Zellen durch Exoenzyme. Die anschliessende biochemische Umwandlung der freigesetzten niedermolekularen Stoffe geschieht intrazellulär.

Bei den Versäuerungsversuchen wurden Messungen der Aktivität von Amylase und Cellulase durchgeführt. Während eine deutliche Amylaseaktivität gemessen werden konnte, blieb die Cellulaseaktivität immer unterhalb der Nachweisgrenze (Daten nicht dargestellt). Abbildung 3.18 zeigt, dass die gemessene Aktivität des stärke-spaltenden Enzyms von der verbrauchten O_2 -Menge unabhängig ist. Hingegen sind andere Faktoren massgebend für die Bildung der Exoenzyme, wie zum Beispiel der pH.

Die pH-Charakteristik der beobachteten Amylase (Abb. 3.19) weist ein Aktivitätsmaximum bei pH 5.5 auf. Da bei pH 3.5 immer noch mindestens 50% Enzymaktivität beobachtet wird, ist es nicht möglich, dass der Unterschied der Amylaseaktivitäten, welche in den Versuchen 13, 14 und 15 beobachtet wurden, auf eine direkte pH-Hemmung des Enzyms zurückzuführen ist. Es wird deshalb angenommen, dass die gemessene Enzymaktivität deren Synthese oder Regulation entspricht.

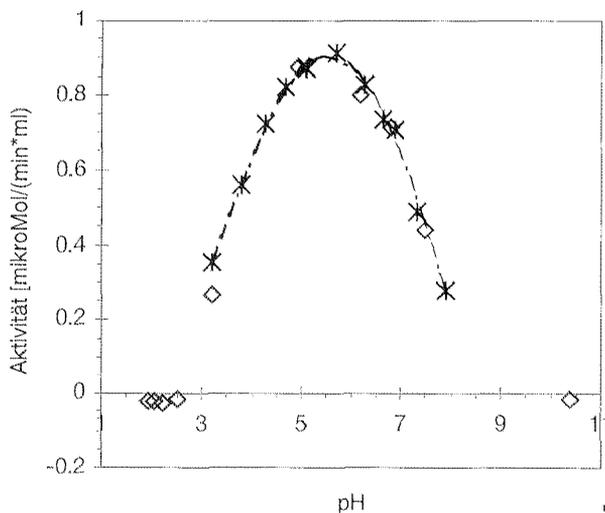
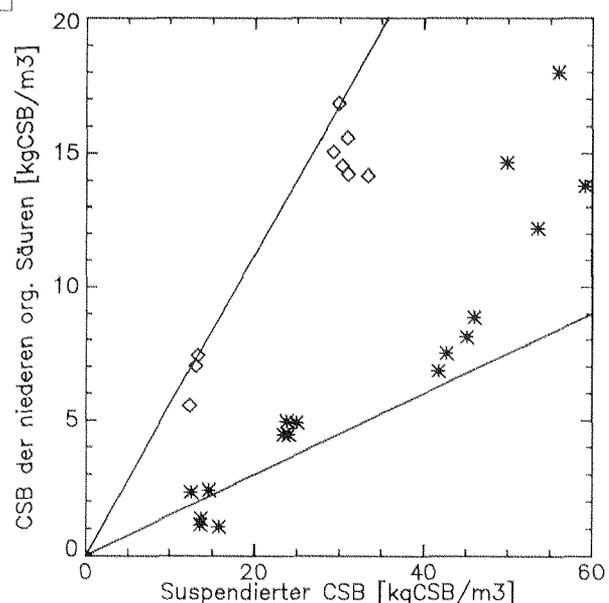


Abb. 3.19: pH-Charakteristik der beobachteten Amylase. Die Daten stammen aus Proben der Versuche 13 (\diamond) und 14 (*). Die Aktivität wird ausgedrückt als $\mu\text{Mol Maltose}$, die pro Minute und ml Probevolumen gebildet werden.

Abb. 3.20: Vergleich des CSB der niederen organische Säuren mit dem gesamten CSB in Suspension in den einzelnen Batchgärungen. Mit * werden Perkolationsversuche sowie durch tiefen pH-Wert gehemmte Versuche (Nr. 8, 9, 10, 11.2, 11.3 und 13) gekennzeichnet; \diamond kennzeichnet die Versuche, in denen keine Hemmung und kein Auswaschen von Biomasse und Enzymen stattgefunden hat (11.1, 12, 14 und 15). Die eingezeichneten Linien geben den Bereich 15% bis 60% an.



3.9 Niedere organische Säuren

Die niederen organischen Säuren (Acetat, Propionat, Butyrat, Isobutyrat, Valerat und Isovalerat) sind Produkte der Fermentation. Aus zwei Gründen wird ihnen bei der Vergärung grosse Bedeutung zugeschrieben: Einerseits wird ein bedeutender Anteil der umgesetzten Stoffe über diese Zwischenprodukte abgebaut (der nachträgliche methanogene Abbau geschieht durch verschiedene Mikroorganismen, die meist eng aneinander gekoppelt sind und deshalb als methanogene Gemeinschaft angesehen werden können). Andererseits können die VFA in den entsprechenden Konzentrationen sowohl durch das Abgeben des Säureprotons wie auch in der protonierten Form hemmend auf die Methanogenese wirken (siehe „Methanogene Stoffwechselketten“ in Abschnitt 1.2).

Bedingung für einen gut funktionierenden methanogenen Abbau ist deshalb, dass grosse Mengen an niederen organischen Fettsäuren umgesetzt werden, ohne dass diese in der methanogenen Stufe angereichert werden: Die hemmende Grenze liegt bei pH 6.0¹⁰⁾ und bei VFA-Konzentrationen von 2 bis 5 kg·m⁻³. Weil der Abbau von Propionsäure thermodynamisch weniger günstig ist als bei den anderen VFA, wird diese als letzte methanisiert und entfaltet am ehesten hemmende Wirkung. Nach Möglichkeit wird deshalb ein Hydrolyseprozess mit möglichst geringer Propionatbildung angestrebt. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt, konnte kein Einfluss des Sauerstoffs auf den Mengenanteil der einzelnen VFA gezeigt werden: Im mikroaeroben Bereich scheint O₂ kein geeigneter Steuerparameter zu sein, mit welchem die stattfindenden speziellen Gärungen beeinflusst werden können.

Gesamte Säuremenge

Über den gesamten Versuch machten die niederen organischen Säuren 15% bis 60% des hydrolytisch gebildeten CSB aus (Abb. 3.20). Dabei wurden die kleineren Säureausbeuten in den Perkulationsversuchen (Nr. 8, 9, und 10) sowie in den durch Säurehemmung schlecht hydrolysierenden Versuchen (Nr. 11.2, 11.3 und 13) erreicht. Es ist zu erwarten, dass die beobachtete unvollständige Vergärung eine Folge der pH-Hemmung oder des Auswaschens von Zwischenprodukten ist.

Einfluss des pH auf die Säureproduktion

Auf die Produktionsrate wirkte sich wohl der pH (Abb. 3.21), nicht aber der Sauerstoff aus. Das pH-Optimum der Säureproduktion kann anhand der durchgeführten Batchversuche nicht bestimmt werden: Um dies zu tun, müsste die Fermentationsleistung auf die anwachsende Biomasse bezogen werden. Es konnte jedoch keine Bestimmungsmethode für die Biomasse der aktiven Mischpopulation gefunden werden: da sich im Medium ein Überschuss an biogenem Substrat befindet, versagen Standardmethoden, wie ATP-, DNA- oder RNA-Bestimmung. Molekularbiologische Methoden standen nicht zur Verfügung. Alternativ könnte das Aktivitätsmaximum anhand des Substratumsatzes be-

¹⁰⁾ Liegen die Methanogenen geschützt in einem Biofilm vor, so können bei guter Methanisation in der freien Suspension auch tiefere pH Werte gemessen werden (eigene Beobachtungen).

stimmt werden; dazu müsste aber die Biomasse anhand eines Chemostaten konstant gehalten werden.

Die Hemmung der Säureproduktion durch den sinkenden pH kann trotzdem abgeschätzt werden: Es wird nur Säure freigesetzt und keine bedeutenden Mengen an Base.

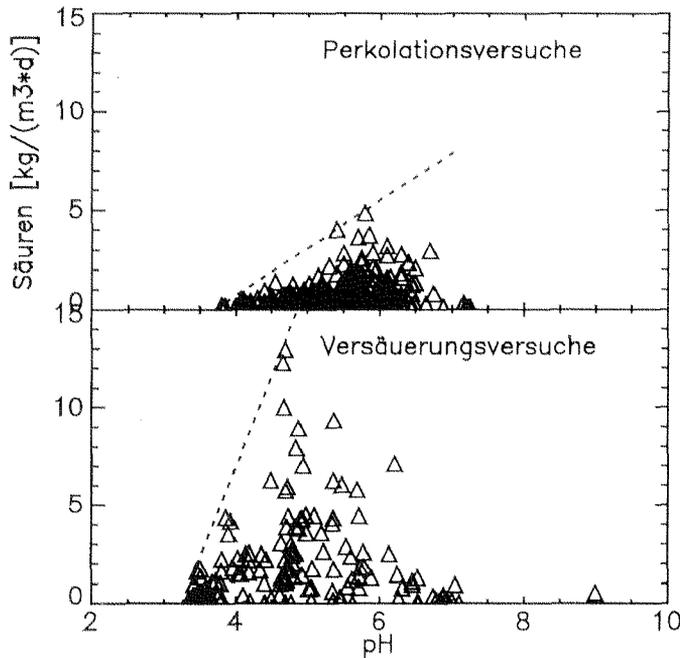


Abb. 3.21: Säureproduktionsrate in Funktion des pH. Die eingezeichnete Linie zeigt die Hemmung der Säurebildung bei $pH < 5.5$. Der Unterschied zwischen den Perkolationsversuchen und den Versäuerungsversuchen ist auf das Auswaschen der abbauenden Biomasse und der Exoenzyme zurückzuführen. Die kleiner werdenden Raten bei $pH > 6.0$ sind Folge der schwachen Pufferkapazität im Medium: Sobald durch die Fermentation organische Säuren freigesetzt werden, sinkt der pH ab; die Hemmung durch zu hohen pH kann deshalb in einem Batchversuch nicht ermittelt werden, sondern muss im Chemostat beobachtet werden.

Dass bei $pH < 4$ ausschliesslich Essigsäure gebildet wird, zeigen die Abb. 3.22 und 3.23. Das konstante Verhältnis der gebildeten Menge Acetat und der Gesamtmenge produzierter Säuren (Abb. 3.22) bedeutet, dass in diesem Fall die gebildete Essigsäure nicht aus einer Spaltung von Valerat oder Butyrat hervorgeht: Wäre letzteres der Fall, so müsste die Gesamtmenge der Säuren konstant bleiben, statt in gleichem Mass zuzunehmen wie das Acetat.

Da bei $pH < 4$ die Gesamtmenge $CO_{2,Produziert} = 0.55 \cdot O_{2,aufgenommen}$ ist (Daten nicht dargestellt), muss angenommen werden, dass der Hauptanteil des gebildeten CO_2 in diesem Fall durch Atmung entstanden ist. In anderen Worten ist die Gärung ohne Netto CO_2 -Produktion abgelaufen. Demzufolge ist mindestens einen Teil des Acetats hydrogenotroph gebildet worden, das heisst aus H_2 und CO_2 entstanden (wie zum Beispiel bei der Homoacetatgärung, siehe Abschnitt 1.2, Spezielle Gärungen).

Bei $pH < 3.5$ wurde keine Säurebildung mehr beobachtet. Die gebildeten Mengen und der jeweilige relative Anteil zeigten keine Abhängigkeit von der aufgenommenen Sauerstoffmenge.

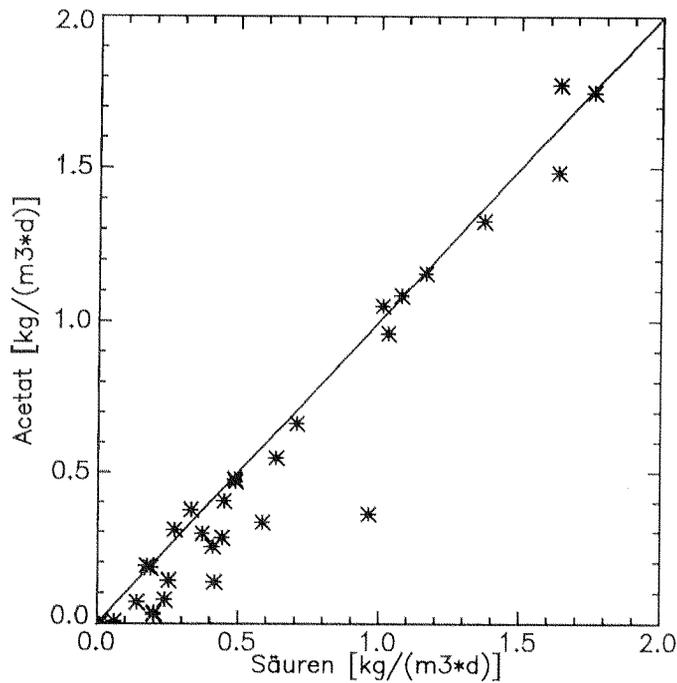


Abb. 3.22: Vergleich der Bildungsrate der gesamten niederen organischen Säuren mit der Essigsäurebildungsrate. Dargestellt wurden nur die Datenpunkte der Versäuerungsversuche bei $\text{pH} < 3.9$. Das konstante Verhältnis der beiden Werte bedeutet, dass die gebildete Essigsäure nicht durch Spaltung einer anderen niederen organischen Säure entstanden ist (zum Beispiel aus Butyrat).

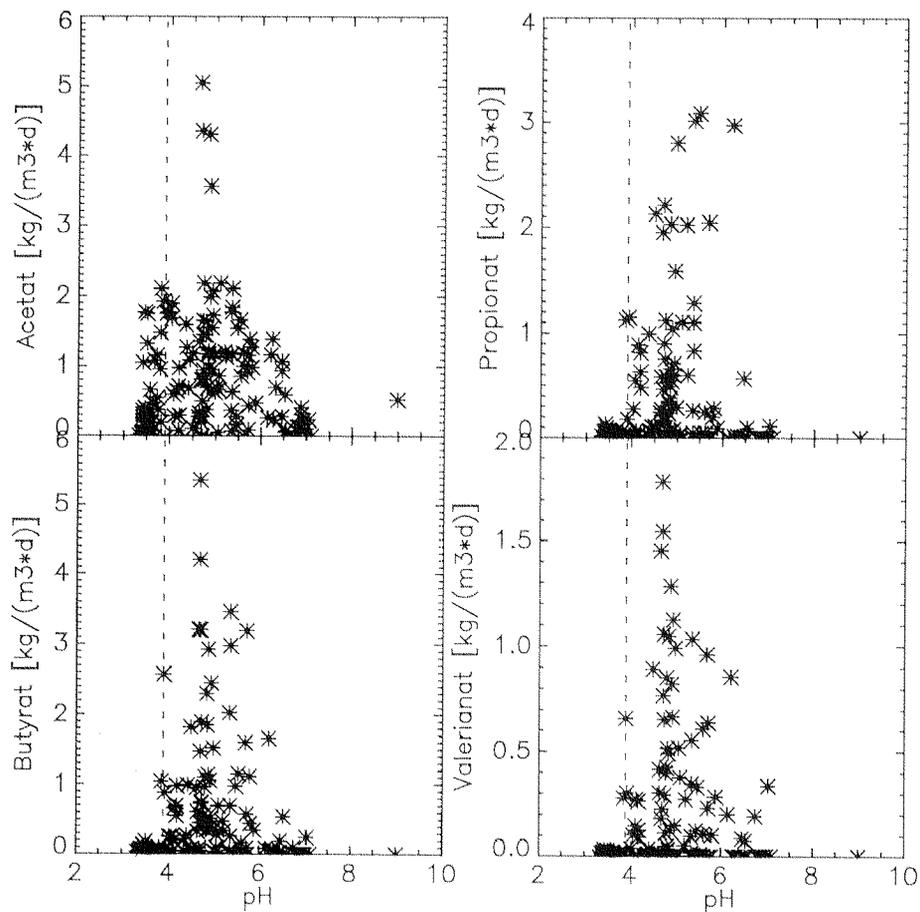


Abb. 3.23: Produktionsrate der einzelnen Säuren als Funktion des pH bei den Versäuerungsversuchen. Eindeutig konnte gezeigt werden, dass bei $\text{pH} < 3.9$ (links der gestrichelten Linie) nur noch Essigsäure in bedeutenden Mengen gebildet wird. Bei den Perkolationsversuchen wurde nie $\text{pH} < 3.9$ erreicht.

Anteil der einzelnen Säuren

Der jeweilige Anteil der einzelnen Säuren ist in Abb. 3.24 dargestellt: Essigsäure machte $42\pm 5\%$ der Summe niederer organischer Säuren aus, Buttersäure $24\pm 6\%$, Propionsäure $20\pm 6\%$ und Valeriansäure $9\pm 5\%$. Isobutyrat und Isovalerat wurden nur bei fettreichem Substrat (Versuche 9 und 10) beobachtet; diese machten jedoch zusammen weniger als 5% der Säuren aus.

Die Verteilung der einzelnen Punkte zeigt, dass sich die einzelnen Versuche untereinander stärker unterscheiden als die einzelnen Reaktoren eines Versuchs (innerhalb eines Versuchs nimmt mit steigender Reaktorzahl die zudosierte O_2 -Menge zu; Reaktor 1 entspricht der Anaerobkontrolle). Dies bedeutet, dass der jeweils gebildete Säureanteil durch die O_2 -Zugabe nur in untergeordnetem Masse abhängig ist.

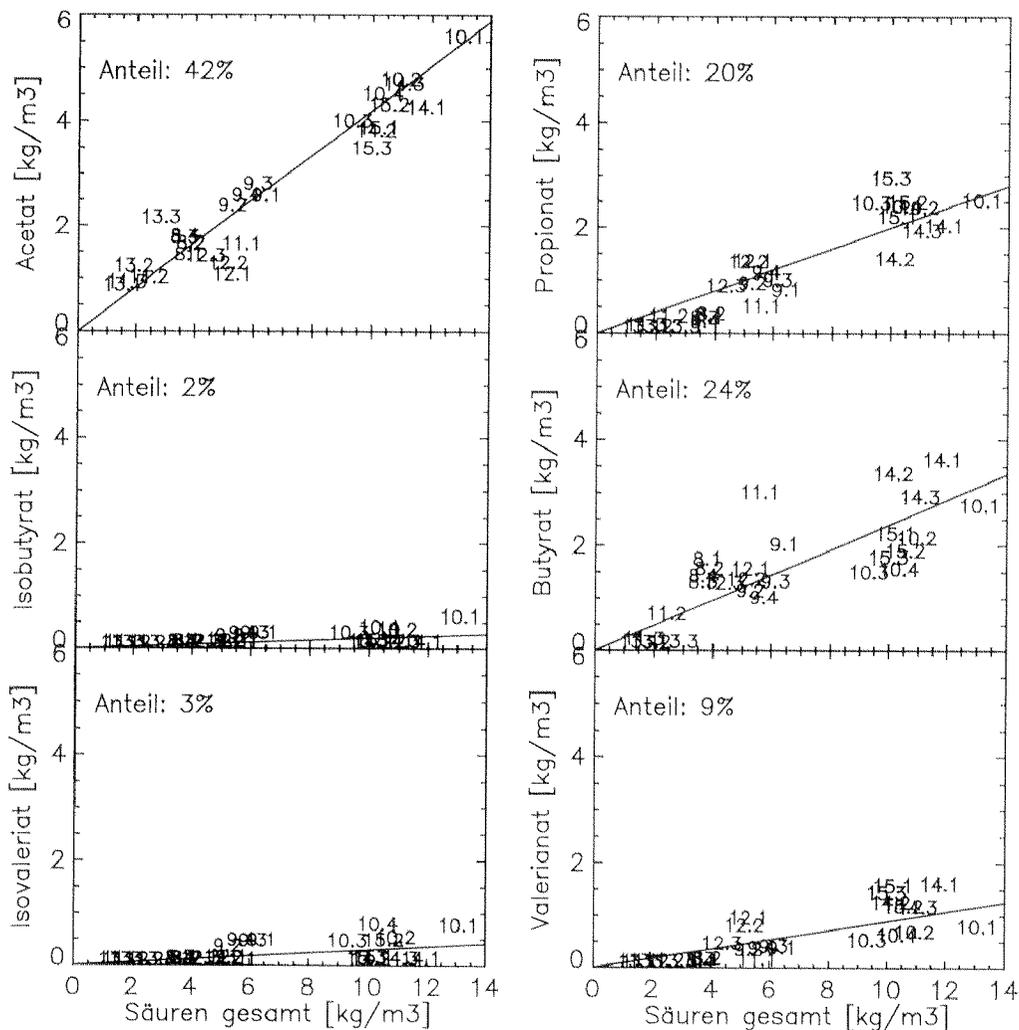


Abb. 3.24: Relativer Anteil der einzelnen niederen organischen Säuren. Dargestellt sind die während einer kompletten Batchgärung gebildeten Säuren. An der entsprechenden Position wurde jeweils die Versuchsnummer (Ganzzahl) und die Reaktornummer (Dezimalzahl) eingetragen. Deutlich ist, dass hauptsächlich Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure gebildet wird. Isobuttersäure und Isovaleriansäure wurden in geringen Mengen nur bei der Vergärung von fettreichem Substrat (Versuche 9 und 10) gemessen. Innerhalb eines Versuchs nimmt mit steigender Reaktornummer die zugeführte O_2 -Menge zu; Reaktor 1 entspricht der Anaerobkontrolle (kein O_2 zugegeben).

3.10 Wärmehaushalt

Sowohl der hydrolytische Substrataufschluss als auch die Methanogenese laufen bei höheren Temperaturen schneller ab. Die obere Grenze liegt bei 60°C – 65°C (eine Hygienisierung findet in der Regel bei >70°C statt). Die Methanogenese weist ein mesophiles Aktivitätsmaximum auf bei 30°C-35°C und ein thermophiles bei 50°C-55°C¹¹⁾. Das in der Regel mit Umgebungstemperatur angelieferte Substrat wird deshalb meist auf mesophile oder thermophile Temperaturen erwärmt.

Im Gegensatz zu anaeroben Prozessen, setzt die Oxidation von organischem Substrat bedeutende Mengen Wärme frei (Siegrist, 1988; Krogmann, 1994). Der Wärmehaushalt wird bei der O₂-Zudosierung durch folgende Faktoren beeinflusst (die in der Folge beschriebenen Leistungen werden implizit auf das Reaktorvolumen bezogen):

Wärmezufuhr (geht mit positivem Vorzeichen in die Bilanz ein)

- Biochemisch freigesetzte Wärme (L_{bio})
- Wärmeeintrag durch die Gasförderung ($L_{f\ddot{o}r}$)

Wärmeumsetzung (geht mit negativem Vorzeichen in die Bilanz ein)

- Erwärmung des Substrats (c)
- Wasserverdampfung (L_{verd})
- Erwärmung des Gasstroms (L_{gas})
- Wärmeverlust durch Abstrahlung über die Reaktorwände (L_{abs})

Die biochemische Atmungswärme entspricht circa der freien Verbrennungsenthalpie von Kohlenhydraten (Siegrist, 1988; Krogmann, 1994, p. 105ff):

$$L_{bio} = E_{ox} \cdot q_{gas} \cdot C_{O_2} \cdot OU \quad [\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (3.8)$$

Mit E_{ox} Atmungswärme; $14.5 \pm 1.5 \text{ MJ}_{\text{thermisch}} \cdot \text{kgO}_2, \text{umgesetzt}^{-1}$
 q_{gas} Gasfluss ($\text{m}^3_{\text{Gas}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}$)
 C_{O_2} O₂-Konzentration im Zulaufgas ($\text{kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gas}}$)
 OU Nutzungsgrad des Sauerstoffs (siehe Abschnitt 2.4); [-]

Bei der Gasförderung wird davon ausgegangen, dass die dazu eingesetzte externe Energie (erfahrungsgemäss Strom für $0.02 \text{ MJ} \cdot \text{m}_{\text{gef\ddot{o}rdert}}^{-3}$) in Form von Wärme auf das geförderte Gas übertragen wird:

$$L_{f\ddot{o}r} = 0.02 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{gef\ddot{o}rdert}} \cdot q_{gas} \quad [\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (3.9)$$

Der Wärmeverlust durch verdampfendes Wasser ist:

$$L_{verd} = q_{gas} \cdot (\beta_{ab} \cdot w_{S,ab} - \beta_{zu} \cdot w_{S,zu}) \cdot h_V \quad [\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (3.10)$$

Mit q_{gas} Gasfluss ($\text{m}^3_{\text{Gas}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}$)

¹¹⁾ Im dazwischenliegenden Bereich liegt die Aktivität etwas tiefer: Eine Aktivität gleich Null im Bereich zwischen 40°C und 45°C wird in der Literatur oft beschrieben, konnte aber in der Praxis nicht bestätigt werden (eigene Beobachtungen; Henze *et al.*, 1995, p. 107; Bischofsberger *et al.*, 1993, p. 63; Wellinger *et al.*, 1991, p. 35).

- β_{zu} relative Luftfeuchtigkeit der Rohluft [-]
 β_{ab} relative Luftfeuchtigkeit der Abluft [-]
 $w_{S,zu}$ Sättigungsfeuchtigkeit im Zulaufgas ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Gas}}$)¹²⁾
 $w_{S,ab}$ Sättigungsfeuchtigkeit im Abgas ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Gas}}$)¹²⁾
 h_V Verdampfungsenthalpie von Wasser ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)¹²⁾

Folgende Leistung geht an die Erwärmung des Gases (ohne enthaltene Feuchtigkeit):

$$L_{gas} = q_{gas} \cdot \rho_{gas} \cdot cp_{gas} \cdot (T_{Reaktor} - T_{aussen}) \quad [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.11)$$

- Mit ρ_{gas} Dichte des trockenen Zulaufgases (ohne Wasserdampf; $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)¹²⁾
 cp_{gas} Wärmekapazität des Zulaufgases; für Luft $0.001 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 $T_{Reaktor}$ Reaktortemperatur in K
 T_{aussen} Temperatur des Rohgases in K

Für die abgestrahlte Wärme gilt:

$$L_{abs} = A \cdot k \cdot (T_{Reaktor} - T_{aussen}) \quad [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.12)$$

- Mit A abstrahlende Oberfläche pro Reaktorvolumeneinheit ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$)
 k k-Wert der Isolation
 $T_{Reaktor}$ Temperatur im Reaktor in K
 T_{aussen} Umgebungstemperatur in K

Die Erwärmung des Substrats (ΔT) ist durch die Wärmekapazität (c), den Substratfluss ($q_{Substrat}$) und die Zuführte Leistung (ΔL : Energiemengen, welche abhängig vom Gasfluss sind) sowie L_{abs} (abgestrahlte Energie) gegeben:

$$\Delta T = \frac{\Delta L - L_{abs}}{q_{Substrat} \cdot c} \quad [\text{K}] \quad (3.13)$$

Im Ausdruck ΔL sind die freigesetzten Energien zusammengefasst, welche vom Gasfluss (q_{gas}) abhängen:

$$\Delta L = L_{bio} + L_{f\ddot{o}r} - L_{verd} - L_{gas} \quad [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Substrat}}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.14)$$

Numerische Berechnung

In diesem Abschnitt sollen anhand eines numerischen Beispiels die oben aufgeführten Berechnungen veranschaulicht werden. Als numerischen Annahmen werden Werte genommen die für eine Vorstufe einer 10'000 Jahrestonnen Vergärungsanlage gelten können. Es soll abgeschätzt werden, welche Erwärmung pro zugegebene Luftmenge zu erwarten ist (Abb. 3.25), welches die erforderliche Luftmenge ist, um das Substrat auf Gärtemperatur zu erwärmen (Abb. 3.26), und wie gross der daraus erfolgende Methanverlust in der nachgeschalteten Stufe ist (Abb. 3.27).

¹²⁾ Siehe detaillierte Berechnung in Anhang 6.4

Es werden folgende Annahmen getroffen:

- Reaktor: Freistehender Stahlzylinder, Höhe 4 m, Durchmesser 4 m Volumen 50 m^3 , Oberfläche 75 m^2 , k-Wert Isolation $0.23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{°C}^{-1}$
- Reaktortemperatur: 55 °C
- Umgebungstemperatur: 10 °C
- Zulaufgas: Luft, 21% O_2 , 79% N_2 , 50% relative Feuchtigkeit, 10 °C
- Ablaufgas: Temperatur = Reaktortemperatur, 100% relative Feuchtigkeit
- Wärmekapazität des Substrats: $4.18 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{Substrat}\cdot\text{K}^{-1}$
- Dauer der gesamten Aufwärmzeit (entspricht der hydraulischen Aufenthaltszeit in der Vorstufe): 1 d

Die freigesetzte Atmungswärme L_{bio} ist:

$$L_{bio} = E_{ox} \cdot q_{gas} \cdot C_{O_2} \cdot OU \quad [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{Reaktor}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.8)$$

$$L_{bio} = 4.19 [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{gas}] \cdot OU \cdot q_{gas} \quad [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{Reaktor}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.15)$$

Mit $E_{ox} = 14.5 \text{ MJ}_{\text{thermisch}}\cdot\text{kgO}_{2,\text{umgesetzt}}^{-1}$
 $C_{O_2} = 0.289 \text{ kgO}_2\cdot\text{m}^{-3}\text{Gas}$ (siehe Abschnitt 6.4)

Die Wärme, welche durch die Gasförderung freigesetzt wird, wird in Formel 3.9 angegeben.

Der gebildete Wasserdampf nimmt folgende Wärmemengen auf:

$$L_{verd} = h_V \cdot (\beta_{ab} \cdot w_{S,ab} - \beta_{zu} \cdot w_{S,zu}) \cdot q_{gas} \quad [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{Reaktor}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.10)$$

$$L_{verd} = 0.235 [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{gas}] \cdot q_{gas} \quad [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{Reaktor}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.16)$$

Mit $\beta_{zu} \text{ 50 \%}$
 $\beta_{ab} \text{ 100 \%}$
 $w_{S,zu} \text{ 9.39}\cdot\text{10}^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ }^{13)}$
 $w_{S,ab} \text{ 0.104 kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ }^{13)}$
 $h_V \text{ 2.37 MJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ }^{13)}$

Die Erwärmung der umgesetzten Luft entspricht:

$$L_{gas} = \rho_{gas} \cdot cp_{gas} \cdot (T_{Reaktor} - T_{aussen}) \cdot q_{gas} \quad [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{Reaktor}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.11)$$

$$L_{gas} = 0.056 [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{gas}] \cdot q_{gas} \quad [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{Reaktor}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.17)$$

Mit $\rho_{gas} \text{ 1.23 kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{gas}$ (bei 283 K Zulauftemperatur) ¹³⁾
 $cp_{gas} \text{ 1.01}\cdot\text{10}^{-3} \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Lide *et al.*, 1994, p. 6-1)
 $T_{Reaktor} \text{ 328 K}$
 $T_{aussen} \text{ 283 K}$

Aus den Formeln 3.9, 3.15, 3.16 und 3.17 kann ΔL berechnet werden (siehe Abbildung 3.25):

$$\Delta L = L_{bio} + L_{f\ddot{o}r} - L_{verd} - L_{gas} \quad [\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}\text{Reaktor}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (3.14)$$

¹³⁾ Siehe detaillierte Berechnung in Anhang 6.4

$$\Delta L = (4.19 \cdot OU - 0.214) [\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{gas}}] \cdot q_{\text{gas}} \quad [\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (3.18)$$

Daraus lässt sich abschätzen, dass der Nutzungsgrad von O_2 (OU) grösser als 5.1 % sein soll, damit eine Erwärmung statt findet.

Die Wärmeabstrahlung über die Behälterwände ist folgende:

$$L_{\text{abs}} = A \cdot k \cdot (T_{\text{Reaktor}} - T_{\text{aussern}}) \quad [\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (3.12)$$

$$L_{\text{abs}} = 0.89 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1} \quad (3.19)$$

Mit

$$A = 1.0 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$$

$$k = 0.23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} = 0.02 \text{ MJ} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \quad ^{14)}$$

$$T_{\text{Reaktor}} = 328 \text{ K}$$

$$T_{\text{aussern}} = 283 \text{ K}$$

Die Erwärmung des Substrats ist:

$$\Delta T = \frac{\Delta L - L_{\text{abs}}}{q_{\text{Substrat}} \cdot c} \quad [\text{K}] \quad (3.13)$$

Und nach den Formeln 3.13, 3.18 und 3.19:

$$\Delta T = \frac{(4.19 \cdot OU - 0.215 - 0.001 \cdot \Delta T) \cdot q_{\text{gas}} - 0.020 \cdot \Delta T}{4.18 \cdot q_{\text{Substrat}}} \quad [\text{K}] \quad (3.20)$$

Mit $c = 4.18 \cdot 10^{-3} \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{Substrat}} \cdot \text{K}^{-1}$

Vernachlässigt man die Abstrahlung ($L_{\text{abs}} = -0.02 \cdot \Delta T$) so kann Formel 3.20 nach der spezifischen Belüftungsrate ($q_{\text{gas}}/q_{\text{Substrat}}$) aufgelöst werden, welche erforderlich ist um das Substrat von der Anlieferungstemperatur auf die Gärtemperatur aufzuwärmen (Abb. 3.26):

$$\frac{q_{\text{gas}}}{q_{\text{Substrat}}} = \frac{4.18 \cdot (T_{\text{Reaktor}} - T_{\text{Rohsubstrat}})}{4.19 \cdot OU - 0.215 - 0.001 \cdot (T_{\text{Reaktor}} - T_{\text{Rohsubstrat}})} \quad [\text{m}^3_{\text{gas}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Substrat}}] \quad (3.21)$$

Aus Formel 3.21 ist ersichtlich, dass falls der Sauerstoff zu 100 % genutzt wird ($OU=1$), 1 m^3 Substrat durch 1 m^3 Luft um etwa 1°C erwärmt wird.

Da bei der Atmung dasselbe Substrat umgesetzt wird, wie bei der nachgeschalteten Methanogenese (niedermolekulare organische Verbindungen; vergleiche Abschnitt 5.1), erwirkt die Belüftung des Substrats eine Verringerung der Methanausbeute (ΔY_{CH_4} ; CSB von $\text{CH}_4 = 2.86 \text{ kgCSB} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{CH}_4, \text{STP}}$). Um diese zu quantifizieren, geht man von der Annahme aus, dass der Energiegehalt des produzierten Methans, um den selben Wert abnimmt, wie durch die Belüftung Wärme frei gesetzt worden ist.

$$-\Delta L_{\text{CH}_4} = L_{\text{bio}} \quad [\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Substrat}} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (3.22)$$

¹⁴⁾ Siehe detaillierte Berechnung in Anhang 6.4

Anhand der Verbrennungsenthalpie von Methan ($\Delta_c H^{\circ}_{CH_4}$) lässt sich somit der Verlust an Methanausbeute (ΔY_{CH_4}) abschätzen:

$$\Delta Y_{CH_4} = \frac{\Delta L_{CH_4}}{\Delta_c H^{\circ}_{CH_4}} \quad [m^3_{CH_4} \cdot m^{-3}_{Substrat} \cdot d^{-1}] \quad (3.23)$$

Mit $\Delta_c H^{\circ}_{CH_4}$ 36.4 MJ·m⁻³ (bei STP; Lide *et al.*, 1994, 5-76)

Nun kann der Verlust an Methanausbeute als Funktion der Temperatur im Rohsubstrat und des Nutzungsgrads von O₂ ausgedrückt werden. Die numerische Lösung davon kann man anhand der Formeln 3.22, 3.23, 3.15 und 3.21 erhalten. Vernachlässigt man die Verluste durch Abstrahlung, so erhält man dabei folgenden Ausdruck (Abb. 3.27):

$$-\Delta Y_{CH_4} = \frac{0.481 \cdot OU \cdot (T_{Reaktor} - T_{Rohsubstrat})}{4.19 \cdot \eta_{O_2} - 0.215 - 0.001 \cdot (T_{Reaktor} - T_{Rohsubstrat})} \quad [m^3_{CH_4} \cdot m^{-3}_{Substrat} \cdot d^{-1}] \quad (3.24)$$

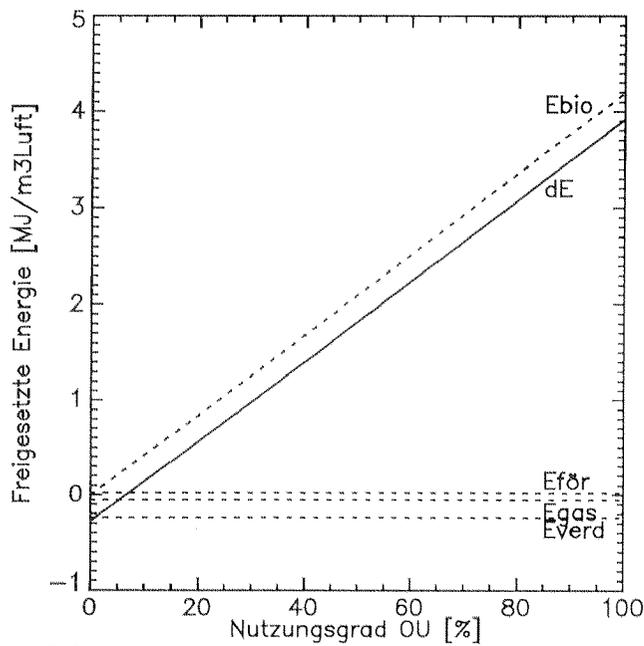


Abb. 3.25: Freigesetzte Energie pro m^3 zugeführte Luft als Funktion des genutzten Anteils O_2 . Annahmen: Siehe Text. Unter den gesetzten Voraussetzungen muss der O_2 -Nutzungsgrad $OU > 10\%$ sein, damit eine Erwärmung ($dE > 0$) stattfindet.

E_{bio} : freigesetzte Atmungswärme
 dE : Summe der gasflussabhängigen Größen

$E_{f\ddot{o}r}$: Wärme der Gasförderung

E_{gas} : Energie für die Gaserwärmung

E_{verd} : Verdampfungswärme Wasser

$$dE = E_{bio} + E_{f\ddot{o}r} + E_{verd} + E_{gas}$$

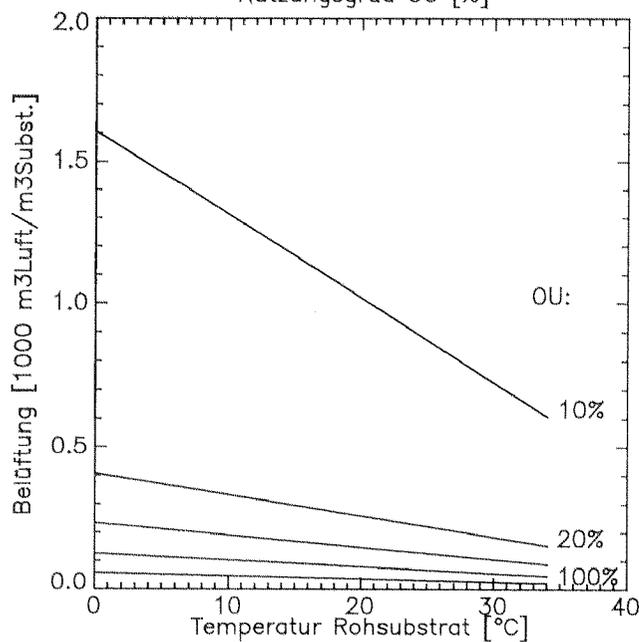


Abb. 3.26: Erforderliche Luftmengen für die Erwärmung von $1 m^3$ Substrat auf die Reaktortemperatur ($55^\circ C$), als Funktion der Temperatur des Rohsubstrats und bei unterschiedlichem Nutzungsgrad des Sauerstoffs OU . Dargestellt sind die Geraden für 10%, 20%, 30%, 50% und 100% O_2 -Nutzung.

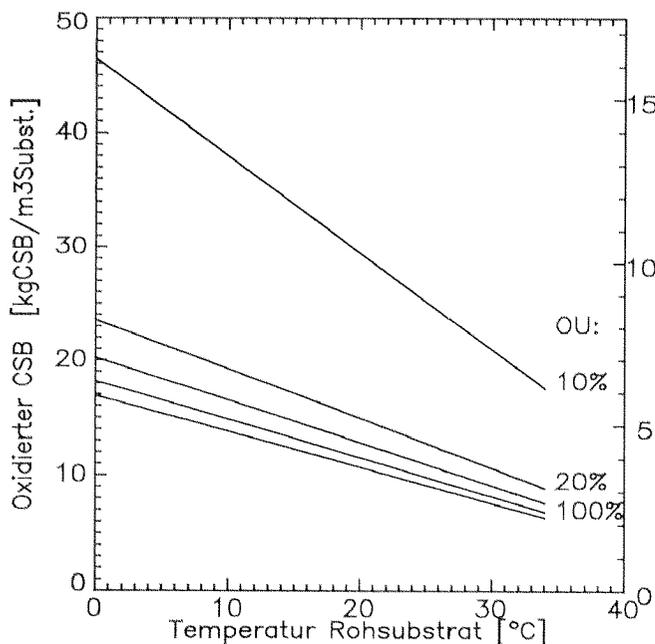


Abb. 3.27: Oxidierte CSB Menge für die Erwärmung von $1 m^3$ Substrat auf Reaktortemperatur ($55^\circ C$), als Funktion der Temperatur des Rohsubstrats und bei unterschiedlichem Nutzungsgrad des Sauerstoffs OU . Dargestellt sind die Geraden für 10%, 20%, 30%, 50% und 100% O_2 -Nutzung. Die linke Y-Achse gibt die erwartete Verringerung der CH_4 -Produktion bei der nachträglichen Methanisierungsstufe an.

4. Modellierungen

Mit den hier durchgeführten Modellierungen wurde versucht, das Zusammenwirken der einzelnen Vorgänge, welche bei der anaeroben und mikroaeroben Spaltung der leichtabbaubaren Fraktion des Biomülls stattfinden nachzuvollziehen. Die als Grundgerüste dienenden Modelle ASM1 und ASM2 (Henze *et al.*, 1987; Gujer *et al.*, 1995) wurden den hier relevanten Vorgängen angepasst: Namentlich an die hydrolytische Spaltung des festen Substrats, die Fermentation, die Atmung, das Absterben der Biomasse, den Gasaustausch und an die pH-relevanten chemischen Gleichgewichte.

Die anoxische Atmung wurde vernachlässigt, da davon ausgegangen wird, dass die Nitrat- und Sulfatmengen verglichen mit dem organischen Substrat und der beobachteten O₂-Zufuhr unbedeutend sind.

Diese Art von Modellierung stellt einen Kompromiss dar zwischen möglichst weitgehender Vereinfachung der Formeln und einer wahrheitsgetreuen Beschreibung der ablaufenden Prozesse. Die modellierten Grössen sollen zwar quantitativen Beobachtungen entsprechen, aber die mathematische Beschreibung entspricht der Einfachheit halber nicht immer dem zugrunde liegenden Prozess in mechanistischem Sinne: Zum Beispiel erfassen die mit „Absterberate“ bezeichneten Formeln mehrere Vorgänge, welche nicht immer einem effektiven Zelltod entsprechen (siehe Abschnitt 4.4). Dementsprechend muss eine Interpretation der Simulationsergebnisse, als Einblick in das gegenseitige Zusammenwirken der einzelnen Prozesse, mit grosser Vorsicht durchgeführt werden und kann nur anhand von experimenteller Bestätigungen validiert werden.

Wie es für dynamische Modellierungen charakteristisch ist, wirkt ein variabler Zeitschritt taktgebend für die Modellberechnung: Für jeden Zeitschritt werden die Änderungen der modellierten Grössen neu berechnet. Eine Liste der berechneten Komponenten und Prozessraten ist in den Tabellen 4.1 und 4.2 zu finden. Die Grösse des Zeitschrittes wird so gewählt, dass pro Iterationsschritt die Summe der absoluten Änderungen der verschiedenen organischen Komponenten ($|\Delta X_{b,j}| + |\Delta X_{b,h}| + |\Delta(X_i+Si)| + |\Delta X_s| + |\Delta S_s| + |\Delta Sa|$) 0.1% der gesamten Substratmenge nicht überschreitet. Ebenfalls wird eine obere Grenze von 0.01 d für den Iterationsschritt gesetzt.

Wegen den im Vergleich zur O₂-Löslichkeit hohen Atmungsraten musste auf dem Programmniveau verhindert werden, dass negative O₂-Konzentrationen entstanden: Bei der gewählten Länge der Iterationsschritte kam der berechnete Wert von S_o meist ins Schwingen (Artefakt). Deshalb wurde hier eine zusätzliche Dämpfung einprogrammiert, die verhindert, dass mehr O₂ gezehrt wird, als zur Verfügung steht.

Das Modell wurde mit Hilfe der Software IDL Version 5.0.2 programmiert.

4.1 Hydrolyse

Die eigentliche Hydrolyse umfasst die Spaltung des makromolekularen Substrats (X_s) in lösliche, partikuläre oder suspendierte Stoffe (S_s). Die extrazellulär ablaufenden Reak-

Prozess	Komponente								
	Ferment. Biomasse Xb_f gCSB·m ⁻³	Aerobe Biomasse Xb_h gCSB·m ⁻³	Inert CSB $X_i + S_i$ gCSB·m ⁻³	Abbaubarer partikulärer und Feststoff CSB X_s gCSB·m ⁻³	Substrat gelöst S_s gCSB·m ⁻³	VFA S_a gCSB·m ⁻³	O ₂ gelöst S_o gO ₂ ·m ⁻³	Carbonate gelöst S_{carb} gCO ₂ ·m ⁻³	
Hydrolyse				-1	1				
Säurebildung	1				-1/Y _f	(1-Y _f)/Y _f		Y _{CO2,f}	
Atmung auf S _s		1			-1/Y _h		(Y _h -1)/Y _h	Y _{CO2,h}	
Atmung auf S _a		1				-1/Y _h	(Y _h -1)/Y _h	Y _{CO2,h}	
Absterb. Ferm.	-1		F _p	1-F _p					
Absterb. Aerob		-1	F _p	1-F _p					
O ₂ -Aufnahme							1		
CO ₂ -Ausgasen								-1	

Tab. 4.1: Stöchiometrische Tabelle der modellierten Prozesse

Prozess	Rate
Hydrolyse	$r_{hyd} = Kh \cdot \frac{X_s / Xb_f}{KS_S + X_s / Xb_f} \cdot \frac{1}{1 + 10^{F_{pH,f} \cdot (pH_{1,f} - pH)}} \cdot Xb_f$
Säurebildung	$\frac{dXb_f}{dt} = \mu_{max,f} \cdot \frac{S_s}{KS_{S,f} + S_s} \cdot \frac{KI_O}{KI_O + S_o} \cdot \frac{1}{1 + 10^{F_{pH,f} \cdot (pH_{1,f} - pH)}} \cdot Xb_f$
Atmung auf S _s	$\frac{dXb_{h,s}}{dt} = \mu_{max,h} \cdot \frac{S_s}{KS_{S,h} + S_s} \cdot \frac{S_s}{S_s + Fa \cdot Sa} \cdot \frac{S_o}{KS_O + S_o} \cdot \frac{1}{1 + 10^{F_{pH,h} \cdot (pH_{1,h} - pH)}} \cdot Xb_h$
Atmung auf S _a	$\frac{dXb_{h,a}}{dt} = \mu_{max,h} \cdot \frac{Sa}{KS_{S,h} + Sa} \cdot \frac{Fa \cdot Sa}{S_s + Fa \cdot Sa} \cdot \frac{S_o}{KS_O + S_o} \cdot \frac{1}{1 + 10^{F_{pH,h} \cdot (pH_{1,h} - pH)}} \cdot Xb_h$
Absterben Ferment.	$r_{st,f} = b_f \cdot Xb_f$
Absterben Aerobe	$r_{st,h} = b_h \cdot Xb_h$
O ₂ -Aufnahme	$r_{O_2} = \frac{q_g \cdot OU}{S_{O_{sat}}} \cdot (S_{O_{sat}} - S_o)$
CO ₂ -Ausgasen	$r_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} - P^0_{CO_2}}{R \cdot T} \cdot M_{CO_2} \cdot q_g$

Tab. 4.2: Berechnungsformeln für die einzelnen Prozesse.

tionen werden durch Exoenzyme katalysiert und leisten keinen direkten Beitrag zu der Stoffwechselenergie der verantwortlichen Mikroorganismen.

Entsprechend dem experimentellen Befund, dass O₂ keine Leistungssteigerung bei der Hydrolyse erzeugt, wird im Modell angenommen, dass nur die fermentative Biomasse (Xb_f) für den Prozess 1. Ordnung verantwortlich ist. Die maximale Hydrolyserate (Kh) wird entsprechend der Substratsättigung und dem pH korrigiert. Somit ist die Prozessrate (r_{hyd}):

$$r_{hyd} = Kh \cdot \frac{X_s / Xb_f}{KS_S + X_s / Xb_f} \cdot \frac{1}{1 + 10^{F_{pH,f} \cdot (pH_{1,f} - pH)}} \cdot Xb_f \quad [\text{gCSB} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (4.1)$$

Der Term X_s/Xb_f soll dabei das Verhältnis zwischen verfügbarer Substratoberfläche und Biomasse ausdrücken (das Substrat wird als Feststoffwürfel mit 10 mm Kantenlänge zugeführt).

Versuch 13 und 15 (Abb. 3.6 und 3.8) machen deutlich, dass bei absinkendem pH der hydrolytische Prozess gehemmt wird. Da bei der Versäuerung von Feststoffen ein pH > 4 durchaus möglich ist, wurde hier ein entsprechender Term für die pH-Hemmung neu eingeführt; bei der Modellierung von kommunalem Abwasser oder Klärschlamm (für diese Substrate wurden die ASM-Modelle entwickelt) ist dies nicht erforderlich, weil der pH-Bereich meist oberhalb 6 bleibt: Die Gleichgewichte von Carbonat/Bicarbonat und Ammoniak/Ammonium puffern die gebildeten Säuren und sorgen somit für einen neutralen pH. Bei der Hydrolyse von Biomüll hingegen liegt das CSB:N Verhältnis oft stärker auf der Seite des CSBs und somit kann der pH-Wert durchaus unter 4.0 absinken. Um einen direkten Bezug zum gemessenen pH herzustellen, wurde nicht die Alkalinität modelliert (wie bei ASM2), sondern ein Term eingeführt, bei dem der pH direkt eingesetzt wird. Dabei wird nur die saure Hemmung berücksichtigt, weil bei den durchgeführten Versuchen der pH immer tiefer als 7 war.

$$\frac{1}{1+10^{F_{\text{pH},f} \cdot (\text{pH}_{1,f} - \text{pH})}} = \frac{1}{1 + \left(10^{\text{pH}_{1,f}} \cdot [\text{H}^+]\right)^{F_{\text{pH},f}}} \quad [-] \quad (4.2)$$

Die beiden in (4.2) angegebenen pH-Terme entsprechen einander: Im ersten Fall wird der pH eingesetzt, im zweiten hingegen die H^+ -Konzentration.

Da immer weniger als $0.1 \text{ gO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ in der Lösung gemessen wurde, wird der Term für die Sauerstoffhemmung zur Vereinfachung vernachlässigt (die Inhibitionskonstante wird normalerweise um $0.2 \text{ gO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ angegeben; Gujer *et al.*, 1995; Henze *et al.*, 1995). Es wird angenommen, dass die Hydrolysekonstante für die leicht abbaubare Fraktion von Biomüll bedeutend höher ist als für Klärschlamm ($K_h = 0.05 - 0.3 \text{ d}^{-1}$), bei denen diese Fraktion schon zuvor abgebaut wurde (Gujer und Zehnder, 1983).

4.2 Fermentation

Bei der intrazellulär ablaufenden Gärung werden gelöste Stoffe (S_s) aufgenommen und für den Aufbau der Biomasse (Xb_s ; Ausbeute Y_f) genutzt oder als Fermentationsprodukt (S_a) wieder ausgeschieden. Die Prozessrate (dXb_f/dt) wird dem Wachstum der gärenden Mikroorganismen gleichgesetzt. Die maximale Wachstumsrate ($\mu_{\text{max},f}$) wird entsprechend der Substratsättigung, einer O_2 -Hemmung und einer pH-Hemmung korrigiert (entsprechend Formel 4.2 wird auch hier nur die saure Seite berücksichtigt, siehe Abschnitt 4.1).

$$\frac{dXb_f}{dt} = \mu_{\text{max},f} \cdot \frac{S_s}{K S_{S,f} + S_s} \cdot \frac{K I_{\text{O}_2}}{K I_{\text{O}_2} + S_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{1+10^{F_{\text{pH},f} \cdot (\text{pH}_{1,f} - \text{pH})}} \cdot Xb_f \quad [\text{gCSB} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (4.3)$$

Als Produkt der Fermentation (S_a) wird eine hypothetische flüchtige Fettsäure angenommen, welche ein gewichtetes Mittel der gebildeten niederen organischen Fettsäuren darstellt. Mit einer Summenformel von $\text{C}_{2.88}\text{H}_{5.75}\text{O}_2$, einem pK Wert von 4.81, einem

Molekulargewicht von $72.36 \text{ g}\cdot\text{Mol}^{-1}$ und einem CSB von $110.0 \text{ gCSB}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ist diese betreffend Stöchiometrie dem Propionat ähnlich (Werte aus den Daten von Abschnitt 3.9 berechnet; siehe Anhang 6.7 sowie Abb. 3.24).

4.3 Atmung

Bei den aeroben Prozessen werden gelöste Stoffe (S_s) oder Produkte der Fermentation (S_a) mit gelöstem O_2 (S_o) unter Bildung von aerober Biomasse (Xb_h ; Ausbeute Y_h) zu CO_2 (S_{carb}) und Wasser veratmet. Die Prozessrate (dXb_h/dt) wird dem Wachstum der aeroben Mikroorganismen gleichgesetzt. Die maximale Wachstumsrate ($\mu_{\text{max},h}$) wird entsprechend der Substratsättigung, O_2 -Sättigung und einer pH-Hemmung korrigiert (analog zum Term 4.2).

Nicht eindeutig ist, ob Produkte der Hydrolyse (S_s) oder der Fermentation (S_a) als Substrat für die Atmung verwendet werden. Im ASM2 wird die aerobe Biomasse in zwei Teilmengen aufgetrennt: Ein Teil nutzt lösliches Substrat ($dXb_{h,S}/dt$) und der andere die Fermentationsprodukte ($dXb_{h,A}/dt$). Die Gewichtung in ASM2 entspricht der relativen CSB-Konzentration. Es ist jedoch zu erwarten, dass die Mikroorganismen nach bestimmten Kriterien ihr Substrat auswählen (zum Beispiel entsprechend den zur Verfügung stehenden Enzymen oder thermodynamischen Kriterien). Um keine *ad hoc* Substratwahl aufzuzwingen, wurde hier ein Gewichtungsfaktor (F_a) als freier Parameter eingeführt. Dies erlaubt eine Bevorzugung eines der beiden Substrate.

$$\frac{dXb_{h,S}}{dt} = \mu_{\text{max},h} \cdot \frac{S_s}{KS_{S,h} + S_s} \cdot \frac{S_s}{S_s + F_a \cdot S_a} \cdot \frac{S_o}{KS_O + S_o} \cdot \frac{1}{1 + 10^{F_{\text{pH},h} \cdot (\text{pH}_{t,h} - \text{pH})}} \cdot Xb_h \quad [\text{gCSB}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (4.4)$$

$$\frac{dXb_{h,A}}{dt} = \mu_{\text{max},h} \cdot \frac{S_a}{KS_{S,h} + S_a} \cdot \frac{F_a \cdot S_a}{S_s + F_a \cdot S_a} \cdot \frac{S_o}{KS_O + S_o} \cdot \frac{1}{1 + 10^{F_{\text{pH},h} \cdot (\text{pH}_{t,h} - \text{pH})}} \cdot Xb_h \quad [\text{gCSB}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (4.5)$$

4.4 Sterberate

Die Sterberate (r_{st}) wird als Prozess 1. Ordnung angenommen. Dabei bildet die tote Biomasse langsam abbaubares Substrat (X_s ; stöchiometrischer Faktor F_p) und inertes Material ($X_i + S_i$); stöchiometrischer Faktor $1 - F_p$):

$$r_{st,f} = b_f \cdot Xb_f \quad [\text{gCSB}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (4.6)$$

$$r_{st,h} = b_h \cdot Xb_h \quad [\text{gCSB}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}] \quad (4.7)$$

Dem meist als Sterberate (ASM1) oder als Zerfallskonstante (ASM2) bezeichneten Faktor b wird heute auch Bedeutung im Bereich Speicherstoffe zugeschrieben (für eine Diskussion, ob Bakterien überhaupt sterben, siehe Loosdrecht und Henze, 1999, wie auch ASM3 in Gujer *et al.*, 1999). Die Diskussion der zugrunde liegenden Prozesse ist zur Zeit in vollem Gange. Dabei scheint, dass die Unterteilung des mikrobiellen Lebens in vier Abschnitte, wie sie in den Lehrbüchern beschrieben wird (Lag-Phase, exponentielle Wachstumsphase, stationäre Phase und Sterbephase), nicht mehr den Beobachtun-

gen entspricht. Anstelle der bisherigen Sterbephase werden Phänomene wie Dauerformen, Bildung und Abbau von Speicherstoffen, endogene Atmung sowie bakterienfressende Protozoen diskutiert. Trotzdem hat sich die angegebene Formel bewährt (ausgenommen bei der Modellierung der Phosphorelimination). Der numerische Wert von b wird in der Regel mit sinkender O_2 -Konzentration kleiner (Nowak *et al.*, 1999; Siegrist, 1999).

4.5 Gasaustausch

Die beobachteten O_2 -Transferraten zeigten (Abb. 3.10), dass neben der zugeführten Gasmenge und Zusammensetzung auch die biologische Aktivität eine bedeutende Rolle spielt. Die zugeführten Gasmengen (q_g ; auf Standarddruck und Temperatur bezogen) wurden deshalb mit einem empirischen Faktor (OU) und einem Term für das Sättigungsdefizit ($So_{sätt} - So$) korrigiert.

$$r_{O_2} = \frac{q_g \cdot OU}{So_{sätt}} \cdot (So_{sätt} - So) \quad [gO_2 \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}] \quad (4.8)$$

Entsprechend Abbildung 2.3 wird OU je nach Versuch ein Wert im Bereich 0.33 ± 0.07 zugeteilt. Eine O_2 -Sättigungskonzentration ($So_{sätt}$) von $8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ wird angenommen (Formel 3.1).

Weil beim CO_2 das Gleichgewicht von gasig/gelöst viel schneller erreicht wird als beim O_2 (20-25 mal höhere Henry-Konstante, verkürzter Diffusionsweg durch weitere Carbonatspezies; Royce und Thornbill, 1991), wird angenommen, dass die CO_2 -Konzentration in der Gasphase (P_{CO_2}) entsprechend dem Henry-Gesetz im Gleichgewicht mit den gelösten Carbonaten (S_{carb}) sei (Formel 3.8):

$$r_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} - P^0_{CO_2}}{R \cdot T} \cdot M_{CO_2} \cdot q_g \quad [gCO_2 \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}] \quad (4.9)$$

Dabei ist $P^0_{CO_2}$ der CO_2 -Partialdruck im Zulaufgas (0.035%), M_{CO_2} die Molmasse von CO_2 ($0.044 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), R die universelle Gaskonstante ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) und T die Temperatur (308 K).

4.6 pH-Berechnung

Der pH-Wert wurde entsprechend der Tableau-Methode (Morel und Hering, 1993) und mit dem Newton'schen Verfahren (Press, 1986) berechnet. Die Tableau-Methode ist eine formelle Schreibweise, die behilflich sein soll, um den Freiheitsgraden, welche durch die verschiedenen chemischen Gleichgewichte eines Gemisches gegeben sind, Rechnung zu tragen. Dadurch lässt sich auf einfache Art ein Satz von mehreren Gleichungen finden, wodurch das Gleichgewicht beschrieben und berechnet werden kann. Mit Ausnahme von Gemischen mit nur sehr wenigen Komponenten, lässt sich dieser Satz von Gleichungen nicht mehr algebraisch auflösen; es wird deshalb meistens auf

numerische Verfahren der Lösungssuche zurückgegriffen. Das Newton'sche Verfahren stellt eine solche Methode dar¹⁵⁾.

Das chemische Gleichgewicht wurde für jeden einzelnen Iterationsschritt neu berechnet. Es wurden folgende, den pH beeinflussenden Stoffe und Gleichgewichte berücksichtigt (siehe Tableau im Anhang 6.6; Ammonium/Ammoniak wurde nicht mitberücksichtigt):

- Als Puffer zugegebene Phosphate
- Carbonate, welche biologisch gebildet werden oder im Rohwasser enthalten sind (etwa 7.2 mM)
- CO₂-Austrag durch Strippen
- Gebildete niedere, organische Fettsäuren
- Dissoziierendes Wasser.

Weil die pH-Berechnung aufgrund der erfassten Stoffe nicht die erforderliche Genauigkeit erreichte, wurde für die modellierten pH-Hemmungen die gemessenen Werte eingesetzt. Die pH-Berechnung dient deshalb dazu nachzuvollziehen, ob alle pH-beinflussenden Stoffe und Gleichgewichte erfasst wurden.

Name	Bedeutung	Einheit	Beobachteter Bereich	Vertrauensintervall gemäss Literatur	Quelle
b_f	Zerfall Fermentierende	d ⁻¹	0.25 – 1.2	1	i
b_h	Zerfall Aerobe	d ⁻¹	2.5	0.1 - 4.4	a,b,d,e,h,k
F_a	Gewichtung Aerob Subst.	-	0.1		
F_p	Inerte Fraktion Biomasse	-	0.3 – 1	0.08 - 0.2	a,e
$F_{pH,f}$	pH-Hemmung Ferment.	-	0.8 – 4		
$F_{pH,h}$	pH-Hemmung Aerob	-	0.01 – 1.1		b
K_h	Geschwind. Hydrolyse	d ⁻¹	26 – 50	0.25 - 13	a,b,c,e,g,h,i
K_{I_O}	O ₂ -Hemmung Ferment.	gO ₂ ·m ⁻³	-	0.2	c
K_{S_O}	O ₂ -Sättigung Aerob	gO ₂ ·m ⁻³	-	0.01 – 1	a,b,c,e
$K_{S_{X,f}}$	Substratsättigung Ferm.	gCSBs·m ⁻³	0.7 – 2	20 – 600	b,g,i
$K_{S_{X,h}}$	Substratsättigung Aerob	gCSBs·m ⁻³	0.35	40 – 180	a,b,c,e
K_{S_X}	Substratsättigung Hydrol.	gCSBx·gCSBb ⁻¹	0.8 – 2.0	0.02 - 0.5	a,b,c,g,h
$\mu_{max,f}$	Max Wachstumsrate Fer.	d ⁻¹	5 – 5.5	0.5 – 5	b,d,g,i
$\mu_{max,h}$	Max Wachstumsrate Aer.	d ⁻¹	15	3.5 – 13	a,b,c,e,h
$pH_{I,f}$	pH 50% Hemm. Ferment.	-	4.5 – 5.3		
$pH_{I,h}$	pH 50% Hemm. Aerobe	-	5.4 – 5.7		
Y_f	Biomassenausbeute Ferm.	gCSBb·gCSBx ⁻¹	0.2 – 0.55	0.025 - 0.5	b,d,g,i
Y_h	Biomassenausbeute Aerob	gCSBb·gCSBx ⁻¹	0.45 – 0.55	0.4 - 0.9	a,b,e,f,k,l
$Y_{CO_2,f}$	CO ₂ -Ausbeute Ferment.	gCO ₂ ·gCSBb ⁻¹	0.5 – 2.5		
$Y_{CO_2,h}$	CO ₂ -Ausbeute Aerob	gCO ₂ ·gCSBb ⁻¹	0.9 – 1.1	0.7 - 1.3	l

Tab. 4.3: Parameter der Modellierung, welche anhand von Monte Carlo Simulationen optimiert wurden. Literaturangaben: ^{a)} Henze et al., 1987; ^{b)} Henze et al., 1995; ^{c)} Henze et al., 1999; ^{d)} Gujer und Zehnder, 1983; ^{e)} Kappeler und Gujer, 1992; ^{f)} Loosdrecht und Henze, M., 1999; ^{g)} Malina und Pohland, 1992; ^{h)} Orhon, et al., 1999; ⁱ⁾ Siegrist et al., 1993; ^{k)} Siegrist et al., 1999; ^{l)} Spérandio et al., 1999.

¹⁵⁾ Beim Newton'schen Verfahren wird die Lösung anhand der partiellen Ableitungen der einzelnen Größen gesucht (Press, 1986).

4.7 Modell Parametrisierung

Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, die Berechnungsparameter einzeln experimentell zu bestimmen. Die verschiedenen Vertrauensintervalle aus der Literatur wurden deshalb anhand von Monte Carlo Simulationen für die experimentellen Messwerte optimiert (siehe Tab. 4.3).

Monte Carlo Simulation

Bei der Monte Carlo Simulation werden die unsicheren Parameter innerhalb eines Vertrauensintervalls stochastisch variiert. Der quantitative Unterschied zwischen dem berechneten Modell und den experimentellen Messungen gibt Auskunft über die Güte der Parameterwahl. Die Monte Carlo Methode wurde hier angewendet, weil sie schneller zum Ziel führt als die systematische Variation der einzelnen Parameter: Es ging darum, 20 Parameter zu optimieren. Will man jeden Parameter nur zweimal variieren, so müsste das Modell mit $2^{20} \approx 10^6$ mal berechnet werden. Dauert die Berechnung eines einzelnen Modells 6 Sekunden, so bräuchte man für diese systematische Variation über 2½ Monate Rechenzeit. Die Zufallswahl der Parameter hingegen ermöglicht eine rasche Erkennung derjenigen Parameter, welche den grössten Einfluss auf die Datensimulation ausüben. Diese können schon optimiert werden, bevor die übrigen bestimmt sind. Durch diese sequentielle Verkleinerung des Vertrauensintervalls der Parameter kann die Anzahl der berechneten Parameterkombinationen um Grössenordnungen reduziert werden.

Das Modell wurde jeweils für einen Satz von 2'000 zufälligen Parameterkombinationen berechnet. Danach wurde der beobachtete Fehler (y-Achse) gegen die einzelnen Parameter (x-Achse) graphisch dargestellt. Dadurch liessen sich die interessanten Vertrauensintervalle der einzelnen Parameter abgrenzen.

Zur Erkennung der besten Parameterkombinationen für alle modellierten Versuche (Nr. 11, 12, 13, 14 und 15; je 3 Batchgärungen) wurde der kumulierte Fehler nach folgender Formel berechnet:

$$Fehler = \sum_{n=0}^{120} (x_{Mod,n} - x_{Mes,n})^2 \quad [-] \quad (4.10)$$

Wobei über $n=120$ Messpunkte aus 12 unabhängigen Batchgärungen kumuliert wurde
 $x_{Mod,n}$ der modellierte Wert des n -ten Messpunktes der Messgrösse x darstellt
 $x_{Mes,n}$ der Messwert des n -ten Messpunktes der Messgrösse x darstellt

Als Messgrössen x wurden die Werte von VFA-Gesamtkonzentration, $CSB_{suspended}$, O_2 - und CO_2 -Konzentration im Abgas sowie die verbrauchten bzw. produzierten Gesamtmengen an O_2 und CO_2 verwendet. Um einen Vergleich der verschiedenen Messgrössen untereinander zu erlauben, wurde der Fehler entsprechend dem beobachteten Variationsbereich folgendermassen gewichtet:

$$\text{Relativer Fehler} = \frac{\sum_{n=0}^{120} (x_{Mod,n} - x_{Mes,n})^2}{\sum_{n=0}^{120} x_{Mes,n}^2} \quad [-] \quad (4.11)$$

Die modellierten Versuche konnten simuliert werden, wenn die einzelnen Parameter in einem Bereich gemäss Tabelle 4.3 festgelegt wurden. Es konnte kein einheitlicher Satz von Parametern gefunden werden, mit welchem alle Versuche simuliert werden konnten (siehe Schlussfolgerungen der Modellierung weiter unten).

Iterative Optimierung der Parameter

Eine weitere Methode stellt die iterative Lösungssuche dar. Dabei geht man wie folgt vor: Anhand einer geschätzten Parameterwahl wird die erste Modellberechnung durchgeführt. Durch geringe Veränderung der einzelnen Parameter werden diese nachträglich schrittweise verbessert, indem sie entsprechend einer Minimierung der Abweichung zwischen Modell und Messung optimiert werden. In anderen Worten: es muss ein Korrekturverfahren implementiert sein, welches erkennen kann, ob die jeweilige Änderung eines Parameters eine Verbesserung oder eine Verschlechterung für die Datensimulation darstellt. Die Schwierigkeit bei dieser Methode liegt in der Wahl des Korrekturverfahrens: werden die Parameter in kleinen Schritten verändert, so läuft man Gefahr, in einem „lokalen Optimum“ stecken zu bleiben; werden die Parameter hingegen in zu grossen Schritten verändert, so kann das Optimum wegen zu kleiner Auflösung übersehen werden. Bei 20 Parametern wurde die Kontrolle des Ergebnisses einer iterativen Parameteroptimierung als zu unübersichtlich erachtet; diese Methode wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Sensitivitätsanalyse

Damit bezeichnet man die Untersuchung der Auswirkung der Veränderung einzelner Parameter auf die Güte der Simulation: Man will die Empfindlichkeit der modellierten Grössen gegenüber einer Abweichung der Parameter quantifizieren (sprich partielle Ableitung eines Parameters im Bereich des gewählten Parametersatzes). Dadurch lassen sich hauptsächlich jene Parameter erkennen, welche keinen bedeutenden Einfluss auf die Modellierung ausüben.

4.8 Schlussfolgerungen der Modellierungen

Die Modellierung ist ein aufwendiges Werkzeug, das aber unersetzlich ist, wenn es darum geht Vorgänge zu analysieren, welche aus mehreren unabhängigen und gekoppelten Teilprozessen hervorgehen.

Bei der Festlegung von Parametern eines bestehenden Modells sind Monte Carlo Simulationen von grosser Hilfe: Damit können multidimensionale Sachverhalte angegangen werden bei denen eine Mehrzahl von Parametern nicht bestimmt sind. Bei der automatischen Fehlerbeurteilung muss jedoch die Methode für die Fehlerbeurteilung mit grosser Vorsicht ausgewählt werden: Vor allem wenn sogenannte Ausreisser unter den Rohdaten vorhanden sind (das heisst Messpunkte mit überdurchschnittlich grossem Messfehler), muss darauf geachtet werden, dass diese bei der Fehlerquantifizierung nicht allzu stark gewichtet werden. Für das Verständnis des Modells und folglich für eine allfällige Verbesserung des Formelsatzes ist hingegen das manuelle Abändern ein-

zelter Parameter und die nachträgliche Beobachtung der Auswirkungen auf die Modellberechnung unerlässlich.

Wie bereits erwähnt, konnte trotz ausgiebigen Monte Carlo Simulationen kein einheitlicher Parametersatz bestimmt werden, um alle modellierten Versuche zu simulieren. In anderen Worten: die Parameter für die einzelnen Versuche innerhalb des Bereichs von Tab. 4.3 mussten für jeden Versuch einzeln festgelegt werden. Dies bedeutet, dass das hier vorgestellte Modell noch nicht soweit ausgereift ist, um als allgemeingültig für die Hydrolyse biogener Substrate unter anaeroben bis aeroben Bedingungen zu gelten. Trotzdem können schon einige Einsichten in den hydrolytischen Prozess daraus gezogen werden (Abbildungen dazu in Anhang 6.8):

- Die beobachtete Hydrolyserate lässt sich durch die Aktivität der fermentativen Biomasse erklären, ohne dass unter den beobachteten Versuchsbedingungen ein Beitrag aerober Mikroorganismen erforderlich ist.
- Der pH-Hemmung auf Hydrolyse und Fermentation muss Rechnung getragen werden; der hier vorgeschlagene Term (4.2) ist eine Möglichkeit dafür (in den Modellen ASM1 und ASM2 ist dies nicht berücksichtigt; Henze *et al.*, 1987 sowie Gujer *et al.*, 1995).
- Folgende Parameter weisen eine zu geringe Sensitivität auf, um anhand der hier durchgeführten Versuche bestimmt zu werden: b_h , KI_O , KS_O , $KS_{s,h}$, $\mu_{max,h}$, Fa . Dabei handelt es sich um Faktoren, welche mit der O_2 -Konzentration oder der heterotrophen Biomasse direkt verknüpft sind. Dies bestätigt, dass diese beiden Größen keinen (bzw. einen konstant bleibenden) Einfluss auf die Messgrößen ausüben.
- Die in der Modellierung berechnete Biomassebildung ist im Bereich der geschätzten Mengen (Abschnitt 3.5).
- Der pH kann anhand der erfassten pH-beeinflussenden Stoffe und Gleichungen nur teilweise modelliert werden; es muss deshalb angenommen werden, dass neben dem zugegebenen Phosphatpuffer, dem Carbonat im Rohwasser, sowie biochemisch gebildet, und den gebildeten flüchtigen Fettsäuren noch weitere Stoffwechselprozesse für die H^+ -Konzentration in der freien Flüssigphase von Bedeutung sind (zum Beispiel Ammonium). Anhand einer hypothetischen Phosphatmenge von 1 bis 40 mM Phosphatpuffer (pH 7) entspricht der berechnete pH einigermaßen den gemessenen Werten (Anhang 6.8).
- Bei Versuch 14 (Abb. 6.19 bis 6.24) wurde die angegebene Menge von 100 mM Phosphatpuffer zu Beginn des Versuchs dem Medium zugefügt. Die Dynamik des gemessenen pH im Vergleich zu den berechneten Werten deutet bei den belüfteten Versuchen 14.2 und 14.3 (Abb. 6.22 und 6.24) auf eine anfängliche Phosphatfixierung mit nachträglicher Rücklösung: Während des ersten Versuchstages wird eine schwächere Pufferkapazität beobachtet als von 100 mM Phosphat zu erwarten wäre, während nach Tag 2 das Gegenteil beobachtet wird.
- Die Menge gelöster Carbonate wird bei der direkten Berechnung (anhand der Formel 4.9) gegenüber der Gleichgewichtskonzentration (berechnet gemäss der Tableau-Methode; siehe Anhang 6.6 sowie Morel und Hering, 1993) etwas überschätzt. Dies rührt daher, dass bei der direkten Berechnung das Gleichgewicht der einzelnen chemischen Spezies nicht berechnet wird (ist dadurch auch etwa 10 mal schneller in der Berechnung). Es wird also erwartet, dass die Werte der Tableau-Methode zuverlässiger sind.

- Nach der Säurehemmung scheint die Hydrolyse des Feststoffes erst nach einer Lag-Zeit von etwa 0.5 Tagen wieder einzusetzen (Versuch 15, Graphik „CSB susp.“ in Abb. 6.26, 6.28 und 6.30); dies im Gegensatz zur Fermentation, welche unmittelbar einsetzt. Diese Lag-Zeit wird im Modell nicht berücksichtigt.

Die in Tabelle 4.3 angegebenen Bereiche für die einzelnen Parameter weisen den Weg für eine Verfeinerung des hier vorgestellten Modells. Vor allem ist die verwendete Formel für die Fermentation zu stark vereinfacht, um der Vielfalt an möglichen Gärungen Rechnung zu tragen:

- Betreffend CO_2 -Ausbeute unterscheiden sich die einzelnen biochemischen Wege sehr stark; so entsteht zum Beispiel bei der homolaktischen Gärung theoretisch gar kein CO_2 , während bei der Essigsäuregärung 2 Mole CO_2 pro Mol Glucose freigesetzt werden.
- Wie in Abb. 3.20 dargestellt, bilden die VFA 15% bis 60% des $\text{CSB}_{\text{suspendiert}}$; insbesondere bei $\text{pH} < 4.5$ stellen die flüchtigen organischen Fettsäuren nicht mehr das wichtigste Fermentationsprodukt dar.
- Bei $\text{pH} < 4.0$ wird Acetat hauptsächlich via Acetogenese aus CO_2 und H_2 gebildet (siehe Abschnitt 3.9, sowie Abb. 6.17). Dem wird im hier vorgestellten Modell noch nicht Rechnung getragen.

Bei der Modellierung von Versuch 15 wird eindeutig, dass die Hydrolyserate durch die Ionenstärke im Medium bedeutend beeinflusst wird („Sa“ Graphik auf Abb. 6.25, 6.27 und 6.29): Bei diesem Versuch wurde der pH zuerst mit HCl gesenkt und danach mit NaOH wieder angehoben. Durch diese Zugaben wurde der Salzgehalt im Gärgut erhöht; die beobachtete Hydrolyserate nach der Zugabe ist kleiner als durch das Modell vorgeschlagen wird. Zur Zeit liegen aber noch zu wenig Daten vor, um einen entsprechenden Korrekturterm zu quantifizieren.

Wie in Abschnitt 3.2 schon beschrieben wurde, kann der O_2 -Transfer vom Zulaufgas ins Medium nur teilweise durch einen empirischen Faktor $\alpha \cdot \text{OU}$ (Formel 3.5) erklärt werden. Bei der Modellierung wird ebenfalls deutlich, dass die transferierte Menge zum Teil bedeutend höher liegt als erwartet (Graphik „ O_2 im Abgas“ in Abb. 6.22 und 6.24). Wo der O_2 -Transfer unterschätzt wird, liegt auch die berechnete CO_2 -Produktion unterhalb der gemessenen Werte (Graphik „ CO_2 im Abgas“ in Abb. 6.22 und 6.24).

Für die Weiterentwicklung eines Modells für die Hydrolyse biogener Stoffe sollten deshalb folgende Parameter zusätzlich erfasst werden:

- Weitere Fermentationsprodukte als die hier erfassten niederen Fettsäuren (wie zum Beispiel Milchsäure, H_2 , Pyruvat, Ethanol, Propanol, Butanol, Aceton, Acetoin, Succinat)
- Die Ionenstärke im Gärgut
- Weitere, den pH-beinflussende Stoffe: Ammonium/Ammoniak Gleichgewicht.
- Um der Dynamik des O_2 -Transfers voll Rechnung zu tragen, muss der entsprechende Term noch weiter verfeinert werden.

5. Diskussion und Schlussfolgerung

5.1 Diskussion

Entsprechend der heutigen Gesetzgebung soll das Ziel bei der Entsorgung von Biomüll sein, mit einem geringstmöglichen Energieverbrauch, ein hygienisch unbedenkliches, marktfähiges Endprodukt zu erzeugen, das in der Landwirtschaft als Bodenverbesserer wiederverwendet werden kann (Anonymus, 1986, 1990 und 1998). Von einer Verbrennung sollte, nicht nur aus energetischen und politischen Gründen, soweit möglich abgesehen werden, liegen doch die Gesamtkosten bei der Kehrlichtverbrennung zwischen 200 und 400 Fr. \cdot t⁻¹, während die biologische Behandlung von Biomüll in der Regel mit 70 bis 170 Fr. \cdot t⁻¹ abgegeben wird. Seit 2 Jahrzehnten wird der Hauptanteil des separat gesammelten Biomülls in Kompostieranlagen verarbeitet. Dies, obwohl eine anaerobe Vergärung eigentlich bevorzugt werden sollte (Edelmann und Schleiss, 1999; Schleiss, 1997, Schleiss, 1999): Dank des produzierten Biogases, kann bei dem anaeroben Prozess mit einer extern nutzbaren Nettoenergieproduktion von über 100 kWh pro Tonne Biomüll gerechnet werden; bei der Kompostierung muss mit einem Energieverbrauch von 30 bis 100 kWh gerechnet werden. Das Endprodukt der beiden Verfahren ist vergleichbar.

Die Ursache für diesen Gegensatz zwischen soll und sein, muss unter anderem in den betrieblichen Gegebenheiten der beiden Verfahren gesucht werden: **Der Kompostierprozess** ist ein spontan ablaufender Prozess, welcher einsetzt, sobald biologisch abbaubares Material, genügend Feuchte und Luftsauerstoff gleichzeitig zur Verfügung stehen. Die notwendigen Mikroorganismen sind in der Regel im Substrat schon vorhanden. Um diesen spontan ablaufenden Prozess möglichst optimal zu unterstützen, soll mit der Kompostieranlage Temperatur, Wassergehalt und Luftzufuhr kontrolliert werden. Die aufwendigeren Aufgaben einer Kompostieranlage liegen in der Aufbereitung, Abluft- und Sickerwasserbehandlung.

Bei der **Biogas-Produktion** hingegen bedarf es einer Verfahrenssteuerung, damit der Prozess vollständig abläuft: Biomüll, welcher sich selbst überlassen wird, fermentiert ohne Methanbildung bis zu einem gewissen Grad, bevor sich der Prozess selber hemmt (in der Regel durch Versäuerung). Dieser Vorgang kann damit erklärt werden, dass die Methanbildner langsamer wachsen als die Säurebildner und zudem empfindlicher gegenüber Säure und anderen Hemmfaktoren sind. Damit der anaerobe Prozess vollständig abläuft muss sichergestellt werden, dass die Hydrolyserate die Kapazität der Methanbildner nicht übersteigt. Dieses Problem der Übersäuerung der Methanogenese ist hauptsächlich dort ein Thema, wo die leicht abbaubare Fraktion einen grossen Mengenanteil ausmacht: Der in Ballungszentren anfallende Biomüll neigt durch den hohen Anteil an Speiseresten stärker zur Versäuerung als Abfall aus ländlichem Raum mit einem höheren Anteil an langsam hydrolysierendem sowie lignifiziertem Material. Die Vielfalt der anaeroben Verfahren, welche im Verlauf der 90er Jahre vorgeschlagen wurde, ist als Versuch anzusehen, möglichst hohe Betriebssicherheit mit einer kosteneffektiven Anlage zu gewährleisten.

Auch die arbi GmbH hat im Rahmen eines BFE-Projektes über die **zweistufige Vergärung** von Biomüll nach neuen Lösungen gesucht (Edelmann *et al.*, 1996). Mit einer Hydrolysetrommel und einem dynamischen Anaerobfilter wurden sehr gute Abbauleistungen erzielt. Dabei zeigte sich, dass eine Hydrolysetrommel, welche nicht gasdicht gebaut sein muss, einfacher und billiger zu realisieren wäre, als eine vollkommen anaerobe Lösung. Versuche mit Kaffeerückständen (Joss *et al.*, 1995), welche einen tiefen Oxidationsgrad des Kohlenstoffs aufwiesen und anaerob relativ schlecht abbaubar waren, warfen unter anderem die Frage auf, ob die Zugabe von kleinen Sauerstoffmengen nicht vorteilhaft sein könnte.

Die **mikroaerobe Vorbehandlung** ist ebenfalls ein Vorschlag zur Verbesserung des anaeroben Abbaus. Dieser geht von der Grundidee aus, dass die hohe Energieausbeute des Atmungsprozesses bei der hydrolytischen Spaltung des Substrates unterstützend wirken soll. Eine gemeinsame Eigenschaft der bisher realisierten mikroaeroben Anlagen ist, dass die O₂-Zugabe in einer Behandlungsstufe zugegeben wird, welcher der methanogenen Stufe vorgeschaltet ist (siehe Abschnitt 1.4, „Mikroaeroben Verfahren zur Behandlung von Biomüll“). Verschiedene Modelle für den genauen Wirkungsmechanismus des zugegebenen O₂ sind denkbar:

- Bei den Mikroorganismen, welche für die Hydrolyse verantwortlich sind, handelt es sich um fakultative Anaerobier, deren Wachstum und dadurch auch deren Abbauleistung, durch eine Sauerstoffzugabe gesteigert werden kann.
- Der Abbau von stark reduzierten Verbindungen (zum Beispiel Fette, Aromaten), der unter strikt anaeroben Bedingungen nicht oder zu langsam stattfindet, kann durch molekularen Sauerstoff eingeleitet werden. Die O₂-Zugabe erhöht dadurch die Abbaubarkeit des Substrates.
- Die Atmung setzt genügend Wärme frei, um eine temperaturbedingte Beschleunigung der Hydrolyse zu bewirken.
- Durch die Sauerstoffzugabe wird die Auswirkung hemmender Faktoren verringert, zum Beispiel durch eine Reduktion der Sulfidkonzentration.

Diese Annahmen werden auch heute noch einzeln oder in verschiedenen Kombinationen, sowohl von Betreibern als auch von Anlageherstellern in Verkaufsgesprächen, als vorteilhaft herausgestrichen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass durch **die O₂-Zugabe** <0.1 bis $3 \text{ kgO}_2 \cdot \text{m}_{\text{Reaktor}}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ und unter thermostatisierten Bedingungen **keine bedeutende Steigerung der hydrolytischen Aktivität** erwirkt wird (Abb. 3.1 bis 3.8, 3.10, 3.11, 3.12, 3.16, 3.18, 3.20 und 3.24). Der Vergleich mit der Kompostierung zeigt, dass die maximalen Belüftungsraten ($6 \text{ kgO}_{2,\text{zugeführt}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$; Abb. 3.9) in den durchgeführten Versuchen nicht weit vom geschätzten Luftumsatz einer Mietenkompostierung liegt (7.5 bis $10 \text{ kgO}_{2,\text{zugeführt}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$; Krogmann, 1994).

Bei den Perkolationsversuchen wird eine mittlere Bildungsrate von solubilisiertem CSB von 3 bis $4.5 \text{ kgCSB} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}$ beobachtet, die unabhängig von der Begasung ist (Abb. 3.1, 3.2 und 3.3). Die bedeutend höheren Werte von 7 bis $17 \text{ kgCSB} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}$ in den Versäuerungsversuchen zeigen, dass durch die Perkolation eine bedeutende Menge der hydrolytischen Aktivität ausgewaschen wird. In beiden Fällen konnte aber keinen systematischen Einfluss der O₂-Zugabe auf die Bildungsrate von solubilisiertem

CSB beobachtet werden (Abb. 3.4 bis 3.8): Abgesehen von einer leichten Abnahme des kumulierten $\text{CSB}_{\text{suspendiert}}$, welche im Bereich der Messgenauigkeit liegt und der erwarteten Menge oxidierten Substrates entspricht, korrelieren weder die Gesamtmenge des gebildeten $\text{CSB}_{\text{suspendiert}}$ (Abb. 3.16) noch die momentane Bildungsrate (Abb. 3.17) mit der zugegebenen O_2 -Menge.

Das gleiche Bild ergeben die Messungen der niederen organischen Säuren: Eine höhere Säureausbeute konnte zwar in den Versäuerungsversuchen gegenüber den Perkolationsversuchen beobachtet werden (40-60% gegenüber 15-30% des gebildeten $\text{CSB}_{\text{suspendiert}}$, Abb. 3.20), aber der Einfluss der O_2 -Zugabe auf die produzierte Menge blieb unterhalb der Messgenauigkeit und der Reproduzierbarkeit der Versuche (Abb. 3.24).

Auch auf die Amylaseaktivität hatte die O_2 -Zugabe keinen direkten Einfluss (Abb. 3.18): Zwar konnte gezeigt werden, dass die Aktivität des Exoenzyms biologisch moduliert wurde, jedoch nicht in Funktion der O_2 -Zugabe.

Wird die Atmungsenergie biologisch genutzt, so ist die Bildung einer bedeutenden Menge (fakultativ-) aeroben Biomasse zu erwarten. Erklärt wird dies durch die Tatsache, dass bei der Fermentation eines Zuckermoleküls je nach Gärung 2 bis 4 ATP gebildet werden, während es bei der kompletten Veratmung 38 ATP sind. Dementsprechend wird erwartet, dass bei der Veratmung des Substrats rund 10 mal mehr Biomasse gebildet wird als bei deren anaeroben Umsetzung (Gallert und Winter, 1998; Henze *et al.*, 1995). Bei den beobachteten Mengen an umgesetzttem Sauerstoff und entsprechend den Erfahrungswerten der Biomasseausbeute ($1 \text{ g}_{\text{Biomasse}} \cdot \text{g}_{\text{O}_2}^{-1}$ umgesetzt und $0.05 \text{ g}_{\text{Biomasse}} \cdot \text{g}_{\text{CSB}^{-1}}^{\text{hydrolysiert}}$) wäre in den beschriebenen Versuchen durch Atmung bis zu 10% zusätzliche Biomasse gebildet worden (Abb. 2.2 und 3.2).

Es wird deshalb der Schluss gezogen, dass durch den umgesetzten Sauerstoff sich zusätzliche Biomasse bildet, ohne dass jedoch die Hydrolyseleistung bedeutend beeinflusst wird. Dies liesse sich auf zwei Arten erklären:

- Die biologisch verfügbare Atmungsenergie wird nicht durch diejenigen Mikroorganismen genutzt, welche für die Hydrolyse massgebend sind; in diesem Fall ist anzunehmen, dass die Biomasse der aeroben Organismen zwar mit steigender Menge an zugegebenem O_2 zunimmt, diese Bakterien aber keine Exoenzyme abgeben (da genügend gelöstes Substrat vorhanden ist).
- Andererseits wäre es denkbar, dass im mikroaeroben Bereich die Reaktionsenthalpie der Oxidation organischer Stoffe biologisch nicht genutzt wird (entsprechend Abb. 1.2); der Sauerstoffverbrauch wäre dann nicht als Atmungsreaktion anzusehen, sondern als Neutralisation eines für Anaerobier toxischen Stoffes (analog zu den Enzymen Catalase und Superoxyddismutase). Man würde in diesem Fall erwarten, dass die freie Reaktionsenthalpie gesamthaft in Wärme umgewandelt wird, und nicht als gebildete Biomasse teilweise gebunden bleibt.

Bei Reinkulturen und homogenem Substrat konnten Zeng und Deckwer (1992 und 1994) eine Steigerung der Hydrolyserate dank mikroaeroben Bedingungen erreichen: Verließ der Abbau nach dem mikroaeroben Modell in Abb. 1.2, wurde eine erhöhte Produktausbeute und Produktionsrate beobachtet. Anhand der vorliegenden Daten kann leider nicht schlüssig diskutiert werden, weshalb in den hier beschriebenen Experimen-

ten nicht dasselbe beobachtet wurde. Möglich ist, dass die mikroaerobe Produktivitätssteigerung eine spezifische Eigenschaft weniger Bakterienarten darstellt, und daher für die Mischkulturen, welche für den Abbau von Biomüll verantwortlich sind, nicht von Bedeutung ist.

Die einzelnen speziellen Gärungen werden anhand der produzierten niederen organischen Säuren charakterisiert (vgl. S. 14ff). Im Hinblick auf die nachträgliche Methanisierung ist ein Hydrolyseprozess wünschenswert, welcher einen möglichst geringen Anteil an Propionsäure erzeugt, da diese aus thermodynamischen Gründen schlechter abgebaut wird (vgl. S. 19). Experimentell zeigte sich der Mengenanteil der einzelnen niederen organischen Säuren unabhängig von der Belüftungsrate (Abb. 3.24). Daraus muss geschlossen werden, dass **die O₂-Zugabe im mikroaeroben Bereich keinen Steuerparameter darstellt, mit welchem die Wahl der stattfindenden speziellen Gärung bedeutend beeinflusst werden kann**. Aufgrund der unterschiedlichen O₂-Empfindlichkeit einzelner Bakterienarten hätte dies erwartet werden können (Gottschalk, 1986, p. 209ff).

Das konstante Verhältnis von Kohlenstoffgehalt und CSB im ausgewaschenen Perkolat (Abb. 3.11) bedeutet, dass die Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte durch Belüftung auch nicht massgebend beeinflusst wird. Durch die Belüftung konnte hingegen eine erhöhte CO₂-Produktion von $0.51 \pm 0.32 \text{ MolCO}_2 \cdot \text{MolO}_{2,\text{aufgenommen}}^{-1}$ gemessen werden (Abb. 3.12 und 3.13). Dies bedeutet, dass der umgesetzte Sauerstoff nicht durch eine partielle Oxidation in den Hydrolyseprodukten wiederzufinden ist, sondern mindestens zur Hälfte anhand einer Totaloxidation organischer Stoffe in CO₂ überführt worden ist. Es ist anzunehmen, dass die andere Hälfte in der gebildeten Biomasse gebunden bleibt. In anderen Worten: Auch das Verhältnis von Kohlenstoff und CSB weist darauf hin, dass sich die **Zusammensetzung des Hydrolysats durch mikroaeroben Bedingungen nicht bedeutend beeinflussen lässt**.

Da die O₂-Konzentration in Lösung immer kleiner war als die Nachweisgrenze von $0.1 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, ist der in Lösung gebrachte Sauerstoff biologisch umgesetzt worden. Entsprechend der Abschätzung in Anhang 6.5 wird innerhalb der laminaren Grenzschicht des O₂-Gradienten zwischen der Gasphase und der Flüssigkeit maximal $0.08 \text{ kgO}_2 \cdot \text{mReaktor}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ umgesetzt. Die beobachteten O₂-Umsatzraten (Abb. 3.9) lagen bedeutend höher. Das heisst, dass bei den stärker belüfteten Versuchen der Hauptanteil des O₂ in der freien Flüssigphase, und deshalb bei stark verdünnten, mikroaeroben Konzentrationen (= weit unterhalb O₂-Sättigung), umgesetzt wurde.

Die Menge in Lösung gebrachten Sauerstoff pro Reaktorvolumen und Zeit (ausgedrückt als K_{La} -Wert; Abb. 3.10) weist im Verlauf der Hydrolyse des Substrats eine unerwartet grosse Dynamik auf. Die Ursache dafür zu ergründen sprengt den Rahmen dieser Arbeit (siehe dazu Tschui *et al.*, 1996). Es kann jedoch festgehalten werden, dass neben unterschiedlichen Blasenaufenthaltszeiten (diese wird durch die sich ändernde Menge an Feststoff variiert) noch weitere Faktoren Einfluss darauf nehmen, welche in direktem oder indirektem Zusammenhang mit der biologischen Aktivität stehen: So zum Beispiel zu Beginn eines Versuches, wo die O₂-Transferrate eindeutig mit der biologischen Aktivität ansteigt.

Obwohl nicht eindeutig festzustellen ist, ob die Atmungsenergie metabolisch genutzt wird, so kann doch mit Sicherheit angenommen werden, dass dabei etwa **14.5±1.5 MJ·kgO₂⁻¹ Wärme freigesetzt** wird (Krogmann, 1994; Siegrist, 1988; Edelmann *et al.*, 1993; Wurm, 1986). Da die hydrolytischen Prozesse in mikroaerober Umgebung unverändert ablaufen, stellt die Luftzudosierung bei der Vorbehandlung von Biomüll ein Verfahren für die Erwärmung des Rohsubstrates dar: Die Methanisierung wird in der Regel bei 35°C oder 55°C durchgeführt, während das Rohsubstrat meist bei Raumtemperatur (unterhalb 20°C) angeliefert wird. Bei den Verfahren 3A und BKS Nordic wird der Sauerstoff explizit zu diesem Zweck eingesetzt.

Gleichfalls bestätigen die hier beschriebenen Ergebnisse, dass Restsauerstoff in der Vorbehandlung **ohne negative Auswirkungen** gezehrt wird.

Gemäss der Angaben der Entwickler wird beim Plauener-Verfahren durch die Belüftung der ersten Stufe Sulfid aus dem Gärgut gestrippt (persönliche Mitteilung von Herrn Schridde, Orga-Tech GmbH, D-Gross Mühligen). Gestützt wird diese Aussage durch die Beobachtung, dass im Abgas der ersten Stufe bedeutende Schwefelmengen anfallen, und dass der Sulfidgehalt im Biogas aus der zweiten Stufe entsprechend gesenkt wird (leider liegen diesbezüglich keine quantitativen Daten der beiden Anlagen vor). Aus folgenden Gründen ist anzunehmen, dass es sich hier um einen reinen Strippeffekt handelt, und nicht um eine Folge des zugeführten Sauerstoffs: Als Gasgemisch reagieren O₂ und H₂S sehr schnell miteinander, um Wasser und eine nichtflüchtige Schwefelform (elementarer Schwefel, Sulfit oder Sulfat) zu bilden. Da H₂S die einzige flüchtige Schwefelform ist, ist nicht anzunehmen, dass Sulfid gestrippt werden kann, solange noch O₂ im Gas ist. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Blasenaufenthaltszeit im Gärgut ausreicht, um zuerst den Sauerstoff zu zehren und erst dann das Gas mit H₂S zu beladen.

In der Regel ist der **Schwefelgehalt** im Biomüll unproblematisch für die Methanisierung. Der im Biogas anfallende Schwefelwasserstoff (normalerweise zwischen 100 und 2000 ppm) wird, falls erforderlich, durch stöchiometrische Sauerstoffzugabe direkt im Gas zu S⁰ oxidiert (siehe Abschnitt 1.4, „Mikroaerober Stoffwechsel von Schwefel“). Nur im Fall von sulfatreichem Substrat können Sulfidkonzentrationen gebildet werden welche hemmend auf die Methanisierung wirken. Märkl und Mitarbeiter haben gezeigt, dass in diesem Fall eine Steigerung der Abbauleistung durch Strippen von Schwefelwasserstoff zu erreichen ist, (die Hemmgrenze liegt bei 100 bis 200 mg·l⁻¹ undissoziiertem H₂S; Märkl und Pietsch, 1998; Reinhold und Märkl, 1998). Da die Entschwefelung des Biogases im Biogas selbst viel gezielter und effizienter erfolgt als in der Vorbehandlungsstufe, ist aus diesem Grund eine mikroaerobe Vorbehandlung nicht empfehlenswert.

5.2 Schlussfolgerung

Die Daten, welche in dieser Arbeit beschrieben werden, deuten darauf hin, dass O_2 , der unter mikroaeroben Bedingungen dem Biomüll zugefügt wird, zur Oxidation von niedermolekularen, organischen Stoffen genutzt wird entweder durch Atmung oder durch einen mikroaeroben oxidativen Prozess, welcher der Atmung vergleichbar ist. Die dabei freigesetzte Energie trägt nur insofern zu einer beschleunigten hydrolytischen Spaltung des Rohsubstrats bei, als Wärme freigesetzt wird: Bei gleichbleibender Temperatur war kein Einfluss zu beobachten.

Wenn durch die O_2 -Zufuhr keine Leistungssteigerung erzielt werden konnte, wurde auch keine Verschlechterung der hydrolytischen Prozesse beobachtet: Wird O_2 auch in mikroaerobem Bereich veratmet und entsteht als einzige messbare Folge eine beschränkte Zunahme der CO_2 -Produktion, so bietet sich diese Methode für das Aufwärmen des Substrates auf Gärtemperatur an ($35^\circ C$ oder $55^\circ C$). Bei 100% O_2 -Nutzung kann mit einer Erwärmung von knapp $1^\circ C$ pro zudosiertem $m_{Luft}^3 \cdot m^{-3}_{Substrat}$ gerechnet werden. Somit kann mit der Förderung beschränkter Luftmengen auf Wärmetauscher oder Dampferzeugung verzichtet werden. Ein entsprechendes Konzept wird bei der Feststoffvergärung in der BKS-Anlage in Borlänge (Schweden) bereits angewendet. Edelmann *et al.* (1986) und Wurm (1986) haben die Eignung dieser Aufwärmethode für güllebehandelnde, landwirtschaftliche Biogasanlagen gezeigt.

Da niedermolekulare organische Stoffe als Substrat sowohl für die Methanbildung wie auch für die Atmung dienen, wird sich die CH_4 -Ausbeute, bei Vorbehandlung mit Sauerstoff, in den nachgeschalteten Stufen nach vorliegender Datenlage entsprechend verringern. Der Verlust an Brennwert im Biogas entspricht dann maximal der genutzten Aufwärmenergie. Unter normalen Bedingungen liegt der CH_4 -Verlust unterhalb $10 m^3_{CH_4}/m^3_{Substrat}$.

Entsprechend verschiedenen Literaturstellen (Kiener und Leisinger 1983, Wu *et al.* 1987, Gerritse und Gottschal 1993) sowie experimentellen Hinweisen in unserem Labor scheint der mikroaerob zugegebene O_2 genügend schnell gezehrt zu werden, um die methanogene Aktivität nicht zu beeinträchtigen. Demzufolge könnte die mikroaerobe Oxidation des anaeroben Gärgutes ein Verfahren darstellen, das die Anreicherung niederer, organischer Säuren (im speziellen der hemmenden Propionsäure) verhindert. Es wurde jedoch noch nicht gezeigt, ob es möglich ist, die Methanogenese simultan zur mikroaeroben Oxidation ablaufen zu lassen, oder ob die beiden Prozesse zeitlich oder örtlich getrennt werden müssen.

Die Tatsache, dass die Zugabe von kleinen Sauerstoffmengen zur Hydrolyse zumindest nicht schadet, vereinfacht die Bauweise von Vorstufen anaerober Anlagen, und führt folglich auch zu einer Kosteneinsparung. Deren exakte Quantifizierung ist jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da sie stark von der eingesetzten Verfahrenstechnik abhängig ist. Besonders bei beweglichen Hydrolysestufen (ähnlich der vorgehend beschriebenen Hydrolysetrommel), wo eine gasdichte Bauweise konstruktiv aufwendig ist, sind spürbare Einsparungen zu erwarten.

Heute ist die leicht abbaubare, organische Fracht bei der Klärung von kommunalem Abwasser eine beschränkende Grösse für die Nährstoffelimination (Wild, 1997). Ähnlich wie bei der Co-Vergärung könnte diese Limitation durch das Zuschalten einer Hydrolysestufe behoben werden (Edelmann, Engeli, 1997). Als Substrat eignen sich Biomüll, ein entsprechend zusammengesetzter industrieller Abfallstrom sowie - entsprechend der Methode von Wellinger und Widmer (1998) - das Hydrolysat aus der Versäuerung des Restmülls, wobei hier allerdings mit einer bedeutenden Schwermetallausschwemmung zu rechnen ist.

6. Anhang

6.1 Laboranleitung für die Enzymanalytik

Messung der Amylaseaktivität mit der Dinitrosalicylsäure Methode

Allgemeine Beschreibung

Diese Messmethode wird von der Firma Sigma empfohlen (siehe Homepage auf dem Internet, Adresse <http://www.sial.com>) und basiert auf einer Publikation von Bernfeld (1955).

Eine bekannte Menge Enzymprobe lässt man bei definierten Bedingungen mit Stärke reagieren. Die gebildete Maltose wird anhand einer Farbreaktion mit Dinitrosalicylsäure nachgewiesen. Die Farbreaktion wird bei 540 nm ausgemessen. Zur Bestimmung der α -Amylase wird die Enzymreaktion bei pH 6.9 durchgeführt, bei der β -Amylase bei pH 4.8.

Es besteht die Möglichkeit die mikrobiologische Aktivität im Enzymansatz mit Toluol zu unterbinden (Roberge, 1978, siehe dazu auch Burns, 1978): Das Ziel dabei ist einerseits die extrazelluläre Aktivität von der intrazellulären zu unterscheiden, andererseits aber auch zu zeigen, dass die enzymatisch gebildeten Mono- und Dimere (die es im Enzymtest nachzuweisen gilt) nicht unmittelbar metabolisch verwertet werden und somit die gemessene Enzymaktivität unterschätzt wird. Dies wird erreicht, indem die Enzymprobe zuvor mit Toluol extrahiert wird und somit die Zellen aus der wässrigen Phase entfernt werden.

Reagenzien

A. Für α -Amylase 20 mM tri-Natriumphosphatpuffer mit 6.7 mM NaCl, pH 6.9 bei 20°C

100 ml mit 1% (Gewicht / Volumen) Stärke (Sigma S-2630)

Puffer herstellen, pH mit 1 M HCl abgleichen, Cellulose-Azure zugeben, während 15 Minuten bei etwa 80°C rühren (nicht aufkochen), dann mit Eis auf Raumtemperatur abkühlen. Während der Entnahme des Aliquots für die Messung muss gerührt werden. 100 ml reichen für ca. 35 Enzymmessungen.

Bei Unterdrückung der mikrobiologischen Aktivität, nach dem Abkühlen 14% Toluol (Vol./Vol.) zufügen.

B. Für β -Amylase 16 mM Natrium Acetat Puffer, pH 4.8 bei 20°C

100 ml mit 1% (Gewicht / Volumen) Stärke (Sigma S-2630)

Puffer herstellen, pH mit 1 M HCl abgleichen, Cellulose-Azure zugeben, während 15 Minuten bei 80°C rühren, dann mit Eis auf Raumtemperatur abkühlen. Während der Entnahme des Aliquots für die Messung muss gerührt werden. 100 ml reichen für ca. 35 Enzymmessungen.

C. 5.3 M Natrium Kalium Tartrat Lösung (Sigma S-2377)

In 20 ml 2 M NaOH durch Erwärmen und bei konstantem Rühren lösen. NICHT AUFKOCHEN.

20 ml reichen für ca. 70 Enzymmessungen.

D. 96 mM 3,5-Dinitrosalicylsäure Lösung (Sigma D-0550)

In 50 ml entionisiertem Wasser durch Erwärmen und bei konstantem Rühren lösen. NICHT AUFKOCHEN. 50 ml reichen für ca. 70 Enzymmessungen.

E. Farbreagens

Langsam und bei konstantem Rühren 20 ml an Reagens C in die 50 ml Reagens D geben. Mit entionisiertem Wasser auf 100 ml auffüllen. Das Farbreagens sollte in einer braunen Flasche und bei Raumtemperatur für 6 Monate haltbar sein (bei Kühlschranktemperatur ist die Lösung übersättigt und fällt aus). 100 ml reichen für ca. 70 Enzymmessungen.

F. Enzymprobe

Die frische Probe so verdünnen, dass während 3 Minuten Reaktionszeit eine Zunahme der Absorption ($A_{540}Test$ minus $A_{540}Blank$) von mindestens 0.2 bewirkt wird, dabei aber der höchste gemessene Absorptionwert ($A_{540}Test$ oder $A_{540}Blank$) nicht über den Wert 2 steigt.

G. Maltose Standard

10 ml 0.2% (Gewicht / Volumen) Maltose Standardlösung. Reicht für eine Doppelbestimmung der Eichkurve.

Vorgehen

Es wird gleichzeitig eine Testreaktion sowie ein Blank (Leerreaktion) durchgeführt.

Zutat	Menge Test ml	Menge Blank ml
Puffer (Reagens A oder B)	1	1
Probe (Reagens F)	1	-

Während genau 3 Minuten (oder während einer exakt eingehaltenen Zeitspanne t) bei 20°C reagieren lassen, dann folgende Zugabe machen

Zutat	Menge Test ml	Menge Blank ml
Farbreagens (Reagens E)	1	1
Probe (Reagens F)	-	1

Während genau 15 Minuten in kochendes Wasser tauchen, dann auf Eis auf Raumtemperatur abkühlen und folgende Zugabe machen:

Zutat	Menge Test ml	Menge Blank ml
Entionisiertes Wasser	9	9

Mischen und mit einem Spektrophotometer die Absorption bei 540 nm messen.

Um eine absolute Messung der Enzymaktivität durchzuführen, muss die Farbreaktion mit Maltose geeicht werden. Dafür erstellt man mit den folgenden Messproben eine Eichkurve:

Zutat	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5	Blank
	ml	ml	ml	ml	ml	ml
Maltose Std. (Reagens G)	0.2	0.4	0.6	0.8	1	-
Entionisiertes Wasser	1.8	1.6	1.4	1.2	1	2
Farbreagens (Reagens E)	1	1	1	1	1	1

Während genau 15 Minuten in kochendes Wasser tauchen, dann auf Eis auf Raumtemperatur abkühlen und folgende Zugabe machen:

Zutat	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5	Blank
	ml	ml	ml	ml	ml	ml
Entionisiertes Wasser	9	9	9	9	9	9

Mischen und mit einem geeigneten Spektrophotometer die Absorption bei 540 nm messen.

Auswertung

Die Steigung der Eichkurve ergibt den Absorptionsfaktor F_A . In unserem Labor wurde ein Faktor von 5.50 Mol ermittelt.

Die absolute Enzymaktivität wird entsprechend folgender Formel berechnet:

$$\text{Enzym Aktivität} = F_A \cdot (A_{540\text{Test}} - A_{540\text{Blank}}) \cdot F_{\text{Verd}} / t_{\text{Reaktion}} \quad [\text{Mol} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (6.1)$$

Dabei ist: F_A der Absorptionsfaktor (in unserem Fall 5.50); Einheit Mol

$A_{540\text{Test}}$ die gemessene Absorption im Testansatz

$A_{540\text{Blank}}$ die gemessene Absorption in der nicht reagierenden Leerprobe

F_{Verd} der Verdünnungsfaktor

t_{Reaktion} die Reaktionszeit in Minuten

Die beobachtete Messgenauigkeit liegt bei $\pm 10\%$ relativer Standardfehler.

Messung der Amylaseaktivität mit der RBB-Stärke Methode

Allgemeine Beschreibung

Die Bestimmung wird nach der abgeänderten Methode von Rinderknecht *et al.* (1967) durchgeführt. Bei der Messung lässt man die Enzymprobe während 3 Minuten bei definierten Bedingungen mit chromogener Stärke (das Substrat, RBB = Remazol Brilliant Blue) reagieren. Nach einer bestimmten Zeit wird die Reaktion durch Zugabe der Stop-Lösung gestoppt und abzentrifugiert. Die nicht abgebaute Stärke sedimentiert, während die hydrolytisch gebildete Maltose in Lösung bleibt. Die in Lösung bleibende Farbe (gebunden an die Maltose) wird photometrisch bestimmt. Die Reaktion wird für die α -Amylase bei pH 6.9 durchgeführt. Mit dem geeigneten Puffer (pH 4.8) und der Stop-Lösung lässt sich auch die β -Amylase Aktivität analysieren (wurde noch nicht getestet). Es besteht die Möglichkeit, die mikrobiologische Aktivität im Enzymsatz mit Toluol zu unterbinden (Roberge, 1978, siehe dazu auch Burns, 1978): Das Ziel dabei ist einerseits die extrazelluläre Aktivität von der intrazellulären zu unterscheiden, andererseits aber auch zu zeigen, dass die enzymatisch gebildeten Mono- und Dimere (welche es im Enzymtest nachzuweisen gilt) nicht unmittelbar metabolisch verwertet werden und somit die gemessene Enzymaktivität unterschätzt wird. Dies wird erreicht, indem die Enzymprobe zuvor mit Toluol extrahiert wird, und somit die Zellen aus der wässrigen Phase entfernt werden.

Reagenzien

A. Für α -Amylase 20 mM tri-Natrium Phosphat Puffer mit 6.7 mM NaCl, pH 6.9 bei 20°C

mit 1% (Gewicht / Volumen) Stärke-Azure (Sigma S-7629)

Puffer herstellen, pH mit 1 M HCl abgleichen, Cellulose-Azure zugeben, während 15 Minuten bei etwa 80°C rühren (nicht aufkochen), dann mit Eis auf Raumtemperatur abkühlen. Während der Entnahme des Aliquots für die Messung muss gerührt werden.

B. Für β -Amylase 16 mM Natrium Acetat Puffer, pH 4.8 bei 20°C

mit 1% (Gewicht / Volumen) Stärke-Azure (Sigma S-7629)

Puffer herstellen, pH mit 1 M HCl abgleichen, Cellulose-Azure zugeben, während 15 Minuten bei 80°C rühren, dann mit Eis auf Raumtemperatur abkühlen. Während der Entnahme des Aliquots für die Messung muss gerührt werden.

C. Enzymprobe

Die frische Probe so verdünnen, dass während 3 Minuten Reaktionszeit eine Zunahme der Absorption ($A_{595Test}$ minus $A_{595Blank}$) von mindestens 0.1 bewirkt wird, aber der höchste gemessene Absorptionwert ($A_{595Test}$ oder $A_{595Blank}$) nicht über den Wert 2 steigt

D. Stop-Lösung (nur für β -Amylase) 1% Essigsäurelösung

Vorgehen

Es wird gleichzeitig eine Testreaktion sowie ein Blank (Leerreaktion) durchgeführt.

Zutat	Menge Test ml	Menge Blank ml
Puffer (Reagens A oder B)	1	1
Probe (Reagens C)	1	-

Während genau 3 Minuten (oder während einer exakt eingehaltenen Zeitspanne t) bei 20°C reagieren lassen, dann folgende Zugabe machen

Zutat	Menge Test ml	Menge Blank ml
Stop-Lösung (Reagens D)	5	5
Probe (Reagens C)	-	1

5 Minuten zentrifugieren bei 1000 g (2500 U·min⁻¹, grosse Zentrifuge).
Ohne das Sediment aufzuwühlen, die Absorption bei 595 nm messen.

Auswertung

Um eine absolute Messung der Enzymaktivität ausrechnen zu können, muss mittels Referenzmethode (z.B. die Salicyl-Methode) der Absorptionsfaktor ermittelt werden. Dieser Faktor ist abhängig vom spezifischen Absorptionskoeffizienten des RBB-Farbstoffes sowie dem stöchiometrischen Verhältnis des Farbstoffes zu den Zuckermomeren der Stärke. In unserem Falle wurde einen Faktor $F_A = 6.56$ ermittelt.

Damit kann die absolute Enzymaktivität entsprechend folgender Formel berechnet werden:

$$\text{Enzym Aktivität} = F_A \cdot (A_{595\text{Test}} - A_{595\text{Blank}}) \cdot F_{\text{Verd}} / t_{\text{Reaktion}} \quad [\text{Mol} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (6.2)$$

Dabei ist: F_A der Absorptionsfaktor (in unserem Falle 6.56); Einheit Mol

$A_{595\text{Test}}$ die gemessene Absorption im Testansatz

$A_{595\text{Blank}}$ die gemessene Absorption in der nicht reagierenden Leerprobe

F_{Verd} der Verdünnungsfaktor

t_{Reaktion} die Reaktionszeit in Minuten

Die beobachtete Messgenauigkeit liegt bei $\pm 25\%$ relativer Standardfehler.

Messung der Cellulaseaktivität mit der Cellulose-Azure Methode

Allgemeine Beschreibung

Die Bestimmung wird nach der abgeänderten Methode von Fernley (1963) durchgeführt. Bei der Messung lässt man die Enzymprobe bei definierten Bedingungen mit chromogener Cellulose (das Substrat Cellulose-Azure) reagieren. Nach einer bestimmten Zeit wird die Reaktion gestoppt und abzentrifugiert. Die nicht abgebaute Cellulose sedimentiert, während der hydrolytisch gebildete Zucker in Lösung bleibt. Die in Lösung bleibende Farbe (an den hydrolysierten Zucker gebunden) wird photometrisch bestimmt. Da das pH-Optimum nicht bekannt ist, wird die Reaktion bei pH 6.9 und pH 4.8 durchgeführt.

Es besteht die Möglichkeit, die mikrobiologische Aktivität im Enzymansatz mit Toluol zu unterbinden (Roberge, 1978, siehe dazu auch Burns, 1978): Das Ziel dabei ist einerseits die extrazelluläre Aktivität von der intrazellulären zu unterscheiden, andererseits aber auch zu zeigen, dass die enzymatisch gebildeten Mono- und Dimere (welche es im Enzymtest nachzuweisen gilt) nicht unmittelbar metabolisch verwertet werden und somit die gemessene Enzymaktivität unterschätzt wird. Dies wird erreicht, indem die Enzymprobe zuvor mit Toluol extrahiert wird und somit die Zellen aus der wässrigen Phase entfernt werden.

Reagenzien

A. 16 mM Natrium Acetat Puffer, pH 4.8 bei 20°C
mit 1% (Gewicht / Volumen) Cellulose-Azure (Sigma C-1052)
Puffer herstellen, pH mit 1 M HCl abgleichen, Cellulose-Azure zugeben, während 15 Minuten bei 80°C rühren, dann mit Eis auf Raumtemperatur abkühlen. Während der Entnahme des Aliquots für die Messung muss gerührt werden. Reicht für etwa 35 Enzymmessungen.

B. 20 mM Natrium Phosphat Puffer mit 6.7 mM NaCl, pH 6.9 bei 20°C
mit 1% (Gewicht / Volumen) Cellulose-Azure (Sigma C-1052)
Puffer herstellen, pH mit 1 M NaOH abgleichen, Cellulose-Azure zugeben, während 15 Minuten bei etwa 80°C rühren (nicht aufkochen), dann mit Eis auf Raumtemperatur abkühlen. Während der Entnahme des Aliquots für die Messung muss gerührt werden. Reicht für etwa 35 Enzymmessungen.

C. Enzymprobe

Die frische Probe so verdünnen, dass während 3 Minuten Reaktionszeit eine Zunahme der Absorption ($A_{595Test}$ minus $A_{595Blank}$) von mindestens 0.1 bewirkt wird, aber der höchste gemessene Absorptionswert ($A_{595Test}$ oder $A_{595Blank}$) den Wert 2 nicht übersteigt.

D. 2.4 M K_2HPO_4 Stop-Lösung, pH 9.0
pH mit HCl 1 M einstellen. 750 ml reichen für ca. 35 Enzymmessungen.

Vorgehen

Es wird gleichzeitig eine Testreaktion sowie ein Blank (Leerreaktion) durchgeführt.

Zutat	Menge Test ml	Menge Blank ml
Puffer (Reagens A oder B)	1	1
Probe (Reagens C)	1	-

Während genau 3 Minuten (oder während einer exakt eingehaltenen Zeitspanne t_{Reaktion}) bei 20°C reagieren lassen, dann folgende Zugabe machen

Zutat	Menge Test ml	Menge Blank ml
Stop-Lösung (Reagens D)	5	5
Probe (Reagens C)	-	1

5 Minuten zentrifugieren bei einer Beschleunigung von 1000 g.
Ohne das Sediment aufzuwühlen, die Absorption bei 595 nm messen.

Auswertung

Da weder der spezifische Absorptionskoeffizient des Farbstoffes, noch das stöchiometrische Verhältnis des Farbstoffs zu den Zuckermonomeren bekannt ist, können zur Zeit nur relative Mengenangaben gemessen werden. Eine Eichung mit einer Kontrollmethode (Sigma-Methode mit Glucose-6PDH Vials, Sigma 16-10) kann zur Zeit mangels UV Spektrophotometer (340 nm) nicht durchgeführt werden.

Die resultierende relative Enzymaktivität entspricht der Absorptionzunahme des Überstandes, welche durch die Enzymreaktion bewirkt wird. Diese wird wie folgt berechnet:

$$\text{Relative Aktivität} = (A_{595\text{Test}} - A_{595\text{Blank}}) / t_{\text{Reaktion}} \quad [\text{min}^{-1}] \quad (6.3)$$

Dabei ist: $A_{595\text{Test}}$ die photometrische Absorption bei 595 nm des Testansatzes

$A_{595\text{Blank}}$ die photometrische Absorption bei 595 nm der Leerprobe

t_{Reaktion} die Zeitspanne der Enzymreaktion

In Anlehnung an die beobachtete Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Amylaseaktivität wird der relative Standardfehler auf $\pm 25\%$ geschätzt.

Messung der Cellulaseaktivität mit Glucose-Hexokinase und NAD

Allgemeine Beschreibung

Die Bestimmung wird nach der abgeänderten Methode von Worthington (1988) durchgeführt (siehe Homepage der Firma Sigma auf dem Internet, Adresse <http://www.sial.com>). Bei der Messung lässt man die Enzymprobe bei definierten Bedingungen mit Cellulose reagieren. Nach einer bestimmten Zeit wird die Reaktion durch Eiskühlung gestoppt und zentrifugiert. Die nicht abgebaute Cellulose sedimentiert, während der hydrolytisch gebildete Zucker in Lösung bleibt. Eine bestimmte Menge des Überstands wird mit einer Lösung versetzt, welche Hexokinase, ATP, Glucose-6-P-Dehydrogenase und NAD enthält. Hier wird entsprechend der gelösten Menge Zucker NADH gebildet. Die Konzentration von NADH wird photometrisch bei 340 nm bestimmt. Ist das pH-Optimum der zu beobachtenden Cellulase nicht bekannt, soll die Reaktion bei pH 5.0 durchgeführt werden (häufiges pH-Optimum für Cellulasen).

Es besteht die Möglichkeit, die mikrobiologische Aktivität im Enzymansatz mit Toluol zu unterbinden (Roberge, 1978, siehe dazu auch Burns, 1978): Das Ziel dabei ist einerseits die extrazelluläre Aktivität von der intrazellulären zu unterscheiden, andererseits aber auch, dass die enzymatisch gebildeten Mono- und Dimere (welche es im Enzymtest nachzuweisen gilt) nicht unmittelbar metabolisch verwertet werden, und somit die gemessene Enzymaktivität unterschätzt wird. Dies wird erreicht indem die Enzymprobe zuvor mit Toluol extrahiert wird und somit die Zellen aus der wässrigen Phase entfernt werden.

Reagenzien

A. 100 mM Natrium Acetat Puffer, pH 5.0 bei 20°C

mit 1% (Gewicht / Volumen) Cellulose (Sigmacell, Sigma S-3504)

Puffer herstellen, pH mit 1 M HCl abgleichen, Cellulose zugeben, während 15 Minuten bei 80°C rühren, dann mit Eis auf Raumtemperatur abkühlen. Für die Entnahme des Aliquots für die Messung muss gerührt werden. Reicht für etwa 35 Enzymmessungen.

B. Cellulase Enzymprobe

Die frische Probe wird nach Bedarf mit entionisiertem Wasser verdünnt (Verdünnung muss ermittelt werden).

C. Glucose Bestimmungslösung

Glucose Bestimmungslösung (Sigma Glucose (HK) 16, im Kapitel "Diagnostic Kits and Reagents" zu finden) gemäss Vorschrift mit entionisiertem Wasser ansetzen.

Vorgehen

In einem ersten Schritt lässt man die Enzymreaktion ablaufen.

Es wird gleichzeitig eine Testreaktion sowie ein Blank (Leerreaktion) durchgeführt.

Zutat	Menge Test ml	Menge Blank ml
Puffer (Reagens A)	4	4
Probe (Reagens B)	1	-

Während genau 120 Minuten (oder während einer exakt eingehaltenen Zeitspanne t_{Reaktion}) bei 20°C reagieren lassen. Wegen der leichten Sedimentierbarkeit der Cellulose muss die Reaktion auf dem Schüttler ablaufen. Nachträglich auf Eis kühlen und folgende Zugabe machen:

Zutat	Menge Test ml	Menge Blank ml
Probe (Reagens B)	-	1

Kühl zentrifugieren (3 min bei 500g, 1'700 U·min⁻¹, grossen Zentrifuge) und anschliessend wieder auf Eis stellen.

Im zweiten Schritt wird die Menge des gebildeten Zuckers bestimmt. Da während der Nachweisreaktion die Absorption beobachtet wird, findet diese direkt in der optischen Küvette statt.

Zutat	Menge Test ml	Menge Blank ml
Glucose-HK-Lösung (Reagens C)	3	3
Überstand Zentrifugation	0.1	0.1

Küvetteninhalt mischen, dann beim Testansatz sowie beim Blank die anfängliche Absorption bei 340 nm und deren Maximalwert aufzeichnen (Reaktionsdauer etwa 5 Minuten).

Auswertung

$$\text{Aktivität} = (\Delta A_{340\text{Test}} - \Delta A_{340\text{Blank}}) \cdot F_{R1} \cdot F_{R2} / (K_{\text{Abs}} \cdot t_{\text{Reaktion}}) [\text{Mol} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (6.4)$$

wobei:

$$\Delta A_{340\text{Test}} = \Delta A_{340\text{Test}} \text{ Maximal} - \Delta A_{340\text{Test}} \text{ Anfang} \quad [-] \quad (6.5)$$

$$\Delta A_{340\text{Blank}} = \Delta A_{340\text{Blank}} \text{ Maximal} - \Delta A_{340\text{Blank}} \text{ Anfang} \quad [-] \quad (6.6)$$

$$F_{R1} = (\text{Vol. Reagens A} + \text{Vol. Reagens B}) / \text{Vol. Reagens B} \quad [-] \quad (6.7)$$

$$F_{R2} = (\text{Vol. Reagens C} + \text{Vol. Zugabe Überstand}) / \text{Vol. Zugabe Überstand} \quad [-] \quad (6.8)$$

Dabei ist: K_{Abs} der molare Extinktionskoeffizient von -NADH bei 340 nm

$$K_{\text{Abs}} = 6.22 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

t_{Reaktion} die Zeitspanne der Enzymreaktion (min)

6.2 Laboranleitung für die Analysen niederer organischer Säuren

Probenaufbereitung

Bei starker Verunreinigung (Sand) sollte die Probe filtriert werden (ein normaler Papierfilter ist ausreichend).

1g frischer Probe 10 ml Äther beifügen. Das Proberöhrchen soll möglichst voll sein (kleiner Gasraum). Der Äther muss einen internen Standard enthalten (das heisst eine Substanz in einer Konzentration die mit dem GC eindeutig erkannt wird), damit der GC eine quantitative Referenz hat. Dazu ist ein C₉-Gerüst geeignet. Je nach eingesetztem Äther kann auch der Stabilisator des Äthers selbst dazu eingesetzt werden (der Stabilisator im Äther der Firma Fluka, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, ist geeignet und hat eine etwa 3 mal längere Retentionszeit als die Essigsäure).

Zur Ansäuerung werden 5 Tropfen HCl 32% zugegeben. Damit werden weitere biologische Vorgänge unterbunden und die Probe wird im Kühlschrank beschränkt haltbar (einige Wochen).

Kräftig schütteln: dadurch gehen die protonierten Säuren in die Ätherphase über.

Gaschromatograph

1 µl der Ätherphase wird in den Gaschromatographieinjektor eingespritzt. Bei der Entnahme des Aliquots, das eingespritzt wird, muss darauf geachtet werden, dass die Probe klar ist (eindeutige Phasentrennung zwischen Äther und Wasser).

Zur Auftrennung wird eine Glaskapillare für organische Säuren eingesetzt (20m lang, Aussen-Ø 0.53 mm, Film 0.25 µm, Typ BGB-FFAP der Firma BGB Analytik in Zürich).

H₂ durchströmt die Glaskapillare als Trägergas mit einem Überdruck von 1 kg·cm⁻².

Die Retentionszeiten und der Integrationsfaktor (RF, Response Factor) müssen geeicht werden. Dazu wird eine Standardlösung mit 100 mg·l⁻¹ Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Buttersäure, Isovaleriansäure und Valeriansäure hergestellt. Die einzelnen Substanzen erscheinen auf dem Chromatogramm in der aufgeführten Reihenfolge.

Detektiert wird mit FID (Flammen Ionisations Detektor).

Das Heizprogramm sieht wie folgt aus:

- Anfangstemperatur: 70°C. Anfangszeit: 0 min.
- Erwärmen mit einer Rate von 16 °C·min⁻¹ oder 32 °C·min⁻¹.
- Endtemperatur: 230°C. Endzeit: 4 min (Ausheizen und Reinigen der Säule).

Für die Messung der C₂-, C₃-, C₄- und C₅-Säuren reicht eine Integrationszeit von 6,5 min.

Substanzerkennung

Die untenstehende Tabelle zeigt, dass anhand des Verhältnisses zwischen der Retentionszeit des beobachteten Peaks und dem internen Standard die einzelnen Substanzen eindeutig erkannt werden: die Streuung dieses Wertes ist im Bereich von 1 %.

	Essig- säure	Propion- säure	Isobutter- säure	Butter- säure	Isovaleri- ansäure	Valerian- säure	Interner Standard
Retentions- zeit (min)	3.81	4.56	4.80	5.33	5.68	6.26	7.65
	±0.13	±0.13	±0.14	±0.14	±0.14	±0.14	±0.19
Rel. Std. Abw. (%)	3.3	2.9	2.9	2.6	2.5	2.3	2.5
RT/RT _{ISTD} [min]	0.498	0.596	0.628	0.697	0.742	0.818	1.000
	±0.007	±0.006	±0.005	±0.005	±0.005	±0.005	±0.000
Rel. Std. Abw. (%)	1.4	1.0	0.9	0.7	0.6	0.6	0.0

Tab. 6.1: Retentionszeiten der einzelnen Säuren und deren Streuung. Die dargestellten Daten sind das Ergebnis von 59 Einzelmessungen von 100 mg·l⁻¹ Eichlösungen, welche in einem Abstand von 6 Monaten durchgeführt wurden.

Eichung

Die Eichung wird mit einem 100 mg·l⁻¹ Standard durchgeführt (Beschreibung der Herstellung, siehe weiter oben).

Durch die Auswertung von über 200 Einzelmessungen verschiedener Eichlösungen konnten die Eichkonstanten des Gaschromatographen ermittelt werden. Die über eine Zeitspanne von 6 Monate gemessenen Werte haben sich als stabil erwiesen.

	Essig- säure	Propion- säure	Isobutter- säure	Buttersäure	Isovaleri- ansäure	Valerian- säure
F _{Säure} (g _{Säure} ·l ⁻¹)	0.174	0.109	0.0840	0.0879	0.0769	0.0772
	± 0.017	± 0.019	± 0.0070	± 0.0072	± 0.0050	± 0.0065
Rel. Std. Abw. (%)	9.5	10.1	8.4	8.2	6.5	8.5

Tab. 6.2: Eichfaktoren für die Berechnung der Säurekonzentrationen mit 5 ppm 2,6-di-tert-butyl-p-cresol als interner Standard (Fluka Diethylether, Produkt Nr. 31690).

Mit der folgenden Formel und der in Tabelle 2 aufgelisteten Faktoren kann die Mengenermittlung direkt mit dem integrierten Ausgangswert des FID errechnet werden:

$$\text{Konzentration der Säure} = F_{\text{Säure}} \cdot \text{Signal}_{\text{Säure}} / \text{Signal}_{\text{Int.Std.}} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (6.9)$$

Dabei ist: F_{Säure} der Faktor für die spezifische Säure (siehe Tabelle 6.2)

Signal_{Säure} der Messwert für die Oberfläche des Säurepeaks

Signal_{Int.Std.} der Messwert für die Oberfläche des internen Standards

Zur Säuremessung mit Gaschromatographie siehe auch Heitefuss (1991), Hoffmann (1984) und Giercke-Syusch (1987).

6.3 Rezepte für Nährstoff- und Spurenelementlösungen

Stickstoff und Phosphor

Das Verhältnis CSB:N:P soll mindestens 800:5:1 sein. Diammoniumhydrogenphosphat $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ ist für die Nährstoffzugabe geeignet: Löslichkeit in Wasser $690 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ bei 20°C ; basischer pH, da $\text{pK}_{\text{NH}_3}=4.72$ und $\text{pK}_{2\text{H}_3\text{PO}_4}=7.2$; bei $\text{pH}=7$ nimmt $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 2.6 Mol H^+ pro Mol auf. Diese Verbindung enthält 21.5% N und 23.8% P. Ein CSB: $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ Verhältnis von 1000:29 entspricht einem CSB:N:P Verhältnis von 800:5:7.

Fe, Mg und Ca

Element	Endkonzentration im Medium $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	Salz	Metallgehalt im Salz % Gewicht	Zugegebene Menge in der Stammlösung g
Mg	20	$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.0	167
Ca	4	$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27.3	21
Fe	2	$\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	28.1	7.1
Wasser				1'000 ml

Tab. 6.3: Zutaten für eine 1000 mal aufkonzentrierte Stammlösung. ACHTUNG: Diese Lösung hat $\text{pH} = 1.88!$

Spurenelemente

Element	Endkonzentration im Medium $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	Salz	Metallgehalt im Salz % Gewicht	Zugegebene Menge in der Stammlösung g
Zn	35	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22.7	1.54
Mn	28	KMnO_4	34.8	0.80
Co	50	$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24.8	2.02
Ni	25	NiCl_2	45.3	0.55
Cu	7	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.5	0.27
Mo	22	MoO_3	66.7	0.33
Se	7.5	$\text{Na}_2\text{SeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30.0	0.25
Cr	10	Na_2CrO_4	37.4	0.27
Pb	20	PbCl_2	74.5	0.27
Wasser				1'000 ml

Tab. 6.4: Zutaten für eine 10'000 mal aufkonzentrierte Lösung.

Quelle

Die Rezepte sind gemäß Angaben von Schlegel (1992, p. 192) und Bischofsberger (1993, p. 93).

6.4 Berechnungen für den Wärmehaushalt

O₂-Konzentration im Gas

$$C_{O_2} = mwg_{O_2} \cdot a_{O_2} \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad [\text{kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{gas}}] \quad (6.10)$$

- Mit C_{O_2} O₂-Konzentration; 0.289 kgO₂·m⁻³_{gas}
 mwg_{O_2} Molmasse von O₂; 0.032 kg·mol⁻¹
 a_{O_2} O₂-Anteil; in Luft 0.21 [-]
 P Umgebungsdruck; 101325 Pa
 R Universelle Gaskonstante; 8.3145 J·mol⁻¹·K⁻¹
 T Gas Temperatur; 283 K

Sättigungsdampfdruck

Empirische Formel zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks (APHA, 1995):

$$P_{dampf} = 101325 \cdot e^{11.8571 - \frac{3840.7}{T_{\text{gas}}} - \frac{216961}{T_{\text{gas}}^2}} \quad [\text{Pa}] \quad (6.11)$$

- Mit P_{dampf} Wasserdampfdruck in Pa
 T Gastemperatur in K

Wasserdampfgehalt in der Luft

$$w_S = mwg_{H_2O} \cdot \frac{P_{dampf}}{R \cdot T} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (6.12)$$

- Mit w_S Sättigungsfeuchtigkeit in kg·m⁻³
 mwg_{H_2O} Molmasse von Wasser; 0.018 kg·mol⁻¹
 P_{dampf} Wasserdampfdruck in Pa
 R Universelle Gaskonstante; 8.3145 J·mol⁻¹·K⁻¹
 T Gas Temperatur in K

Molmasse von trockener Luft

$$mwg_{Luft} = a_{O_2} \cdot mwg_{O_2} + a_{N_2} \cdot mwg_{N_2} \quad [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (6.13)$$

- Mit mwg_{Luft} Molmasse der Luft in kg·mol⁻¹; 0.029 kg·mol⁻¹
 a_{O_2} relativer O₂-Anteil in der Luft; 0.21 [-]
 mwg_{O_2} Molmasse von O₂; 0.032 kg·mol⁻¹
 a_{N_2} relativer N₂-Anteil in der Luft; 0.79 [-]
 mwg_{N_2} Molmasse von N₂; 0.028 kg·mol⁻¹

Dichte von trockener Luft

$$\rho_{Luft} = mw_{g_{Luft}} \cdot \frac{P - P_{Dampf}}{R \cdot T} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (6.14)$$

- Mit ρ_{Luft} Dichte von trockener Luft (abzüglich Wasserdampf) in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 $mw_{g_{Luft}}$ Molmasse von Luft; $0,029 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
 P Umgebungsdruck in Pa
 P_{Dampf} Wasserdampfdruck im Gas in Pa
 R Universelle Gaskonstante; $8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 T Temperatur in $^{\circ}\text{C}$

k-Wert der Isolation

Die Berechnung des k-Wertes der Isolation ergibt sich aus den Wärmeübergangskoeffizient (α), der Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Materialien (λ) und deren Schichtdicke (d) (Kuchling, 1995):

$$\frac{1}{k} = \sum \frac{1}{\alpha} + \sum \frac{d}{\lambda} \quad [\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}] \quad (6.15)$$

- Mit α Wand-Flüssigkeit = $750 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
 α Wand-Luft = $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
 α Wand-feuchter Boden = $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
 λ Beton = $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 λ Stahl = $45 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 λ Styropor = $0,036 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Für einen freistehenden Stahlbehälter mit 2 cm Wandstärke und 15 cm Isolation ergibt sich (Formel 6.15):

$$\begin{aligned} 1/k &= 1/750 + 0,02/45 + 0,15/0,036 + 1/10 & [\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}] \\ k &= 0,23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Verdampfungsenthalpie von Wasser

Die Verdampfungsenthalpie von Wasser kann im Temperaturbereich von 0 bis 70°C so geschätzt werden (Siegrist, 1988; Lide *et al.*, 1994, p. 6-10):

$$h_V = 2,505 - 0,00239 \cdot T \quad [\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (6.16)$$

- Mit h_V Verdampfungsenthalpie ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
 T Wassertemperatur ($^{\circ}\text{C}$); gültiger Temperaturbereich: 0 bis 70°C

6.5 Abschätzung der O_2 -Zehrung innerhalb der Grenzschicht

Numerische Annahmen

Dicke der Grenzschicht:	$\Delta x = 100 \mu\text{m}$
Gasdurchsatz:	$Q_{\text{gas}} = 0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
Blasendurchmesser:	$d_{\text{Blase}} = 1 \text{ mm}$
Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen:	$v_{\text{Blasen}} = 0.02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Höhe der Wassersäule:	$h_{\text{Säule}} = 0.4 \text{ m}$
Aktives Reaktorvolumen:	$V_{\text{Reaktor}} = 8 \text{ Liter}$
Menge Bakterien:	$M_{\text{B}} = 3 \text{ g}$
CSB der Bakterien:	$\text{CSB}_{\text{B}} = 1.4 \text{ kg}_{\text{CSB}} \cdot \text{kg}_{\text{Biomasse}}^{-1}$
Maximale Wachstumsrate:	$\mu_{\text{max}, 20^\circ\text{C}} = 8 \text{ d}^{-1}$
Temperaturkoeffizient der Wachstumsrate:	$\kappa = 0.1 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Biomasseausbeute:	$Y_{\text{B}} = 0.5 \text{ kg}_{\text{CSB}_{\text{Bakterien}}} \cdot \text{kg}_{\text{CSB}_{\text{Substrat}}}^{-1}$

Oberfläche der Grenzschicht

$$V_{\text{Blase}} = 4/3 \cdot \pi \cdot (d_{\text{Blase}}/2)^3 \quad [\text{m}^3] \quad (6.17)$$

$$A_{\text{Blase}} = 4 \cdot \pi \cdot (d_{\text{Blase}}/2)^2 \quad [\text{m}^2] \quad (6.18)$$

$$R_{\text{Blase}} = Q_{\text{gas}} / V_{\text{Blase}} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (6.19)$$

$$R_{\text{Blase}} = 2'210 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Aufenthaltszeit der Blasen:} \quad t_{\text{Blase}} = h_{\text{Säule}} / v_{\text{Blase}} \quad [\text{s}] \quad (6.20)$$

$$t_{\text{Blase}} = 20 \text{ s}$$

$$\text{Grenzfläche der Blasen:} \quad A_{\text{Blase,tot}} = R_{\text{Blase}} \cdot t_{\text{Blase}} \cdot A_{\text{Blase}} \quad [\text{m}^2] \quad (6.21)$$

$$A_{\text{Blase,tot}} = 0.139 \text{ m}^2$$

Grenzfläche an der Fest-/Flüssigtrennung (da der Gaszulauf unterhalb der Fest-/Flüssigtrennung liegt, Netz mit 0.5mm Maschenweite, sammelt sich darunter Gas an; die maximale Gasaustauschoberfläche entspricht dem freien Reaktordurchmesser, 7.5cm unten und 5cm oben):

$$A_{\text{F/FT}} = \pi \cdot (r_{\text{oben}}^2 + r_{\text{unten}}^2) \quad [\text{m}^2] \quad (6.22)$$

$$A_{\text{F/FT}} = 0.026 \text{ m}^2$$

$$\text{Gesamte Gasaustauschoberfläche:} \quad A_{\text{tot}} = A_{\text{Blase,tot}} + A_{\text{F/FT}} \quad [\text{m}^2] \quad (6.23)$$

$$A_{\text{tot}} = 0.164 \text{ m}^2$$

Maximale Atmungsrate innerhalb der Grenzschicht

$$\text{Volumen Grenzschicht:} \quad V_{\text{G}} = A_{\text{tot}} \cdot \Delta x \quad [\text{m}^3] \quad (6.24)$$

$$V_{\text{G}} = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\text{Konzentration aktiver Biomasse:} \quad X_{\text{B}} = M_{\text{B}} \cdot \text{CSB}_{\text{B}} / V_{\text{Reaktor}} \quad [\text{kg}_{\text{CSB}_{\text{B}}} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (6.25)$$

$$X_{\text{B}} = 0.53 \text{ kg}_{\text{CSB}_{\text{B}}} \cdot \text{m}^{-3}$$

Maximale Wachstumsrate (nach Henze et al., 1996, p. 71 ff.):

$$\mu_{\text{max}, T} = \mu_{\text{max}, 20^\circ\text{C}} \cdot e^{\kappa \cdot (T-20)} \quad [\text{d}^{-1}] \quad (6.26)$$

$$\mu_{\text{max}, 35^\circ\text{C}} = 35.8 \text{ d}^{-1}$$

$$\text{Maximale Atmungsrate:} \quad R_{\text{V}} = X_{\text{B}} \cdot \mu_{\text{max}, 35^\circ\text{C}} / Y_{\text{B}} \quad [\text{kg}_{\text{O}_2} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Grenzschicht} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (6.27)$$

$$R_{\text{V}} = 38 \text{ kg}_{\text{O}_2} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Grenzschicht} \cdot \text{d}^{-1}$$

Maximale Zehrungsrate im aktiven Reaktorvolumen:

$$\begin{aligned}R_{\max} &= R_V \cdot V_G && [\text{kgO}_2 \cdot \text{d}^{-1}] \quad (6.28) \\R_{\max} &= 0.62 \text{ gO}_2 \cdot \text{d}^{-1} \\R_{\max} &= 0.02 \text{ MolO}_2 \cdot \text{d}^{-1} \\&= 0.08 \text{ kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}^{-1}\end{aligned}$$

6.6 Tableau für die pH-Berechnung

Für eine Beschreibung der Tableau-Methode siehe Morel und Hering (1993). Ziel dieser formellen Schreibweise ist es, die Auflistung chemischer Verbindungen eines Gemisches, so dass daraus auf möglichst einfache Weise mathematische Gleichungen hergeleitet werden können, um damit das Gleichgewicht entsprechend den Konstanten zu berechnen.

In knappen Worten lässt sich die Methode wie folgt beschreiben: Im **Rezept** werden die Zutaten aufgelistet, welche zusammen das Gemisch bilden. Als **Spezies** werden alle Verbindungen aufgelistet, welche miteinander im Gleichgewicht stehen. Einige der wichtigsten Spezies werden ausgewählt und als **Komponenten** bezeichnet. Die Anzahl der Komponenten entspricht der Anzahl Freiheitsgrade des Systems (wobei Wasser in der Regel nicht explizit aufgeführt wird). Mit anderen Worten: es müssen genügend Komponenten vorhanden sein, um daraus (mittels Summe oder Subtraktion einzelner Komponenten) sowohl alle Verbindungen des Rezepts wie auch alle Spezies bilden zu können.

Für jede Komponente kann eine Gleichung aufgestellt werden indem die entsprechende stöchiometrische Menge im Rezept (zugegebene Menge) und als Spezies (im sich einstellenden Gleichgewicht) gleich gesetzt wird (siehe Formeln auf der nächsten Seite).

Rezept ↓					
$Na_2HPO_{4,in}$	-1	1			
$NaH_2PO_{4,in}$		1			
$CO_{2,in}$			1		
$HCO_3^-_{in}$	-1		1		
VFA_{in}	1			1	
Komponenten →	H^+	$H_2PO_4^-$	H_2CO_3	VFA^-	Gleichgewichts-Konstante ↓
Spezies ↓					$\log(K)$
H^+	1				
OH^-	-1				-13.69
H_3PO_4	1	1			2.15
$H_2PO_4^-$		1			
HPO_4^{2-}	-1	1			-7.2
HCO_3^-	-1		1		-6.31
$H_2CO_3^*$			1		
$CO_{2,Gas}$			1		1.58
$VFA_{deport.}$				1	
$VFA_{prot.}$	1			1	4.81

Tab. 6.5: Tableau für die pH-Berechnung der Modellierung.

Die GleichungenKomponente H^+ :

$$\begin{aligned} -Na_2HPO_{4,in} - HCO_{3,in} + VFA_{in} & \quad [Mol \cdot l^{-1}] \quad (6.29) \\ = & \\ [H^+] - [OH] - [HPO_4^{2-}] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] + [VFA_{prot.}] & \end{aligned}$$

Komponente $H_2PO_4^-$:

$$Na_2HPO_{4,in} + NaH_2PO_{4,in} = [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] \quad [Mol \cdot l^{-1}] \quad (6.30)$$

Komponente H_2CO_3 :

$$CO_{2,in} + HCO_{3,in} = [HCO_3^-] + [H_2CO_3^*] + [CO_{2,gas}] \quad [Mol \cdot l^{-1}] \quad (6.31)$$

Komponente VFA^- :

$$VFA_{in} = [VFA_{deprot.}^-] + [VFA_{prot.}] \quad [Mol \cdot l^{-1}] \quad (6.32)$$

Dissoziation von H_2O :

$$[H^+] \cdot [OH] = 10^{-13.69} \quad [Mol^2 \cdot l^{-2}] \quad (6.33)$$

Dissoziation von Phosphorsäure:

$$\frac{[H_3PO_4]}{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]} = 10^{2.15} \quad [l \cdot Mol^{-1}] \quad (6.34)$$

Dissoziation von Phosphorsäure:

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]} = 10^{7.20} \quad [l \cdot Mol^{-1}] \quad (6.35)$$

Dissoziation von Bicarbonat:

$$\frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_3^*]} = 10^{-6.13} \quad [Mol \cdot l^{-1}] \quad (6.36)$$

Henry-Gleichgewicht für CO_2 :

$$\frac{P_{CO_2,gas}}{[H_2CO_3^*]} = 10^{1.58} \quad [atm \cdot l \cdot Mol^{-1}] \quad (6.37)$$

Dissoziation von VFA :

$$\frac{[VFA_{prot.}]}{[VFA_{deprot.}^-]} = 10^{4.81} \quad [-] \quad (6.38)$$

6.7 Berechnung der durchschnittlichen VFA-Zusammensetzung

Da die niederen organischen Säuren im Vergleich zueinander in ungefähr konstanten prozentualen Anteilen gebildet wurden (Abb. 3.24), kann von einer hypothetischen, durchschnittlichen Säure als gewichtetes Mittel der gemessenen Säuren ausgegangen werden. Durch diese Annahme lassen sich einige stöchiometrische Berechnungen einfacher durchführen (auf keinen Fall dürfen aus dieser Berechnung Rückschlüsse auf biologische Hemmungen gezogen werden). Aus der folgenden Tabelle können Daten und die Berechnungsmethode entnommen werden.

	Formel	pK-Wert	MWG	CSB	Masse Anteil	Mol Anteil	C Anteil	H Anteil	O Anteil
		[-]	[g/mol]	[gCSB/mol]	(%)	[mol/kg]	[mol/kg]	[mol/kg]	[mol/kg]
Acetat	$C_2H_4O_2$	4.76	60.05	64	42	6.99	13.99	27.98	13.99
Propionat	$C_3H_6O_2$	4.86	74.08	112	20	2.70	8.10	16.20	5.40
Butyrat	$C_4H_8O_2$	4.83	88.11	160	24	2.72	10.90	21.79	5.45
Isobutyrat	$C_4H_8O_2$	4.88	88.11	160	2	0.23	0.91	1.82	0.45
Valerat	$C_5H_{10}O_2$	4.84	102.13	208	9	0.88	4.41	8.81	1.76
Isovalerat	$C_5H_{10}O_2$	4.79	102.13	208	3	0.29	1.47	2.94	0.59
Gewicht. Mittel	$C_{2,9}H_{5,8}O_2$	4.81	72.36	110.04		13.82	39.77	79.53	27.64

Tab. 6.6: Berechnung der durchschnittlichen Zusammensetzung der gebildeten niederen organischen Säuren. Das gewichtete Mittel ergibt eine hypothetische Säure, welche ähnlich der Propionsäure ist.

6.8 Daten der Modellierungen

Versuch Nr. 11		FpHf	2.00000 [-]
Reaktor Nr. 1		KlpHh	0.200000 [-]
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]	KSo	0.200000 [g/m ³]
pH zu Beginn	7.0000000 [-]	KSsf	700.000 [gCSBs/m ³]
Phosphatpuffer angenommen	40.0000 [mM]	KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.000000 [kg/m ³ gas]	KSx	4.00000 [gCSBx/gCSBb]
Biom. Ferm. angeimpft	150.000 [gCSBb/m ³]	MümaxF	5.50000 [1/d]
Biom. Aerob angeimpft	200.000 [gCSBb/m ³]	MümaxH	15.0000 [1/d]
bh	2.50000 [1/d]	pHlf	5.00000 [-]
bf	0.600000 [1/d]	pHlh	5.50000 [-]
Fa	0.100000 [-]	Yh	0.550000 [gCSBb/gCSBs]
Fp	0.300000 [-]	Yf	0.270000 [gCSBb/gCSBs]
Kh	30.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]	Yco2f	2.50000 [gCO ₂ /gCSBb]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]	Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

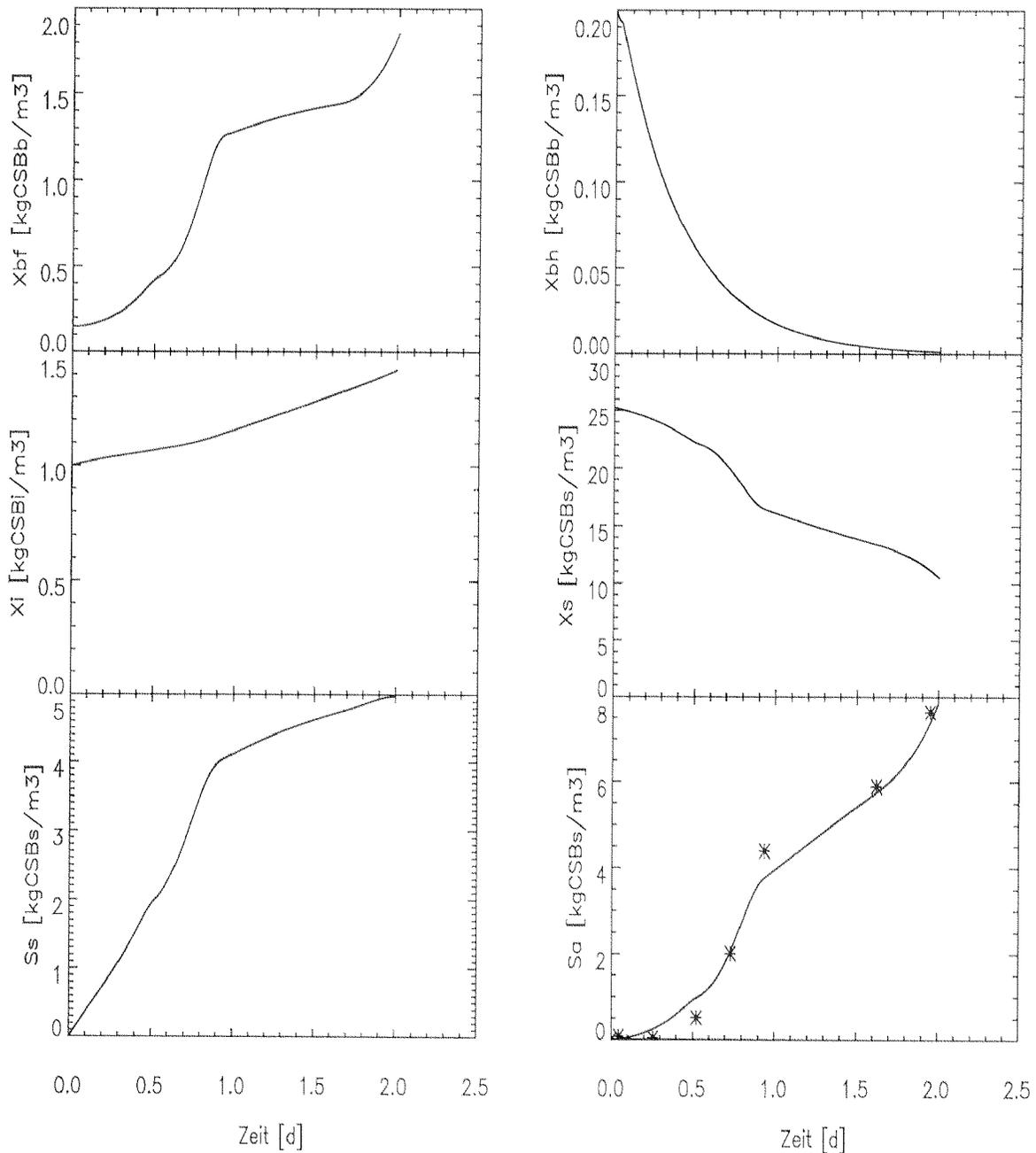


Abb. 6.1: Gemessene Daten (Punkte) und Modellierte Werte (Linie) von Versuch 11.1.

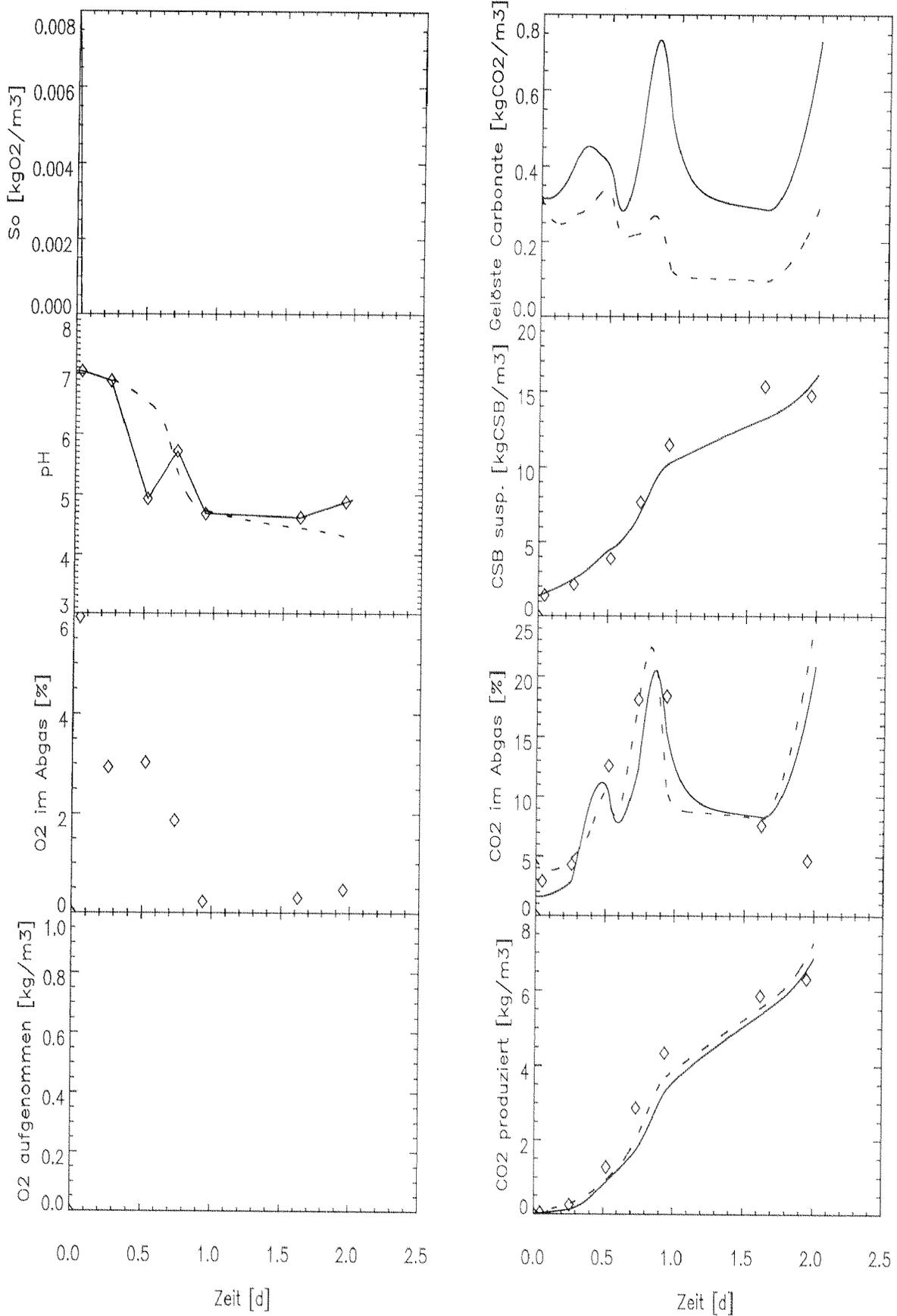


Abb. 6.2: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 11.1. Wegen einer technischen Störung hat hier die Gaszufuhr nach Tag 1.0 versagt.

Versuch Nr. 11
 Reaktor Nr. 2
 Carbonate im Rohwasser 318.77998 [gCO₂/m³]
 pH zu Beginn 7.000000 [-]
 Phosphatpuffer angenommen 10.0000 [mM]
 O₂ Konz. im Zulauf 0.175355 [kg/m³gas]
 Biom. Ferm. angeimpft 160.000 [gCSBb/m³]
 Biom. Aerob angeimpft 200.000 [gCSBb/m³]
 bh 2.50000 [1/d]
 bf 0.530000 [1/d]
 Fa 0.100000 [-]
 Fp 0.300000 [-]
 Kh 30.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
 Fo 10.0000 [gO₂/m³]

FpHf 4.00000 [-]
 KlpHh 0.200000 [-]
 KSo 0.200000 [g/m³]
 KSsf 700.000 [gCSBs/m³]
 KSsh 350.000 [gCSBs/m³]
 KSx 2.00000 [gCSBx/gCSBb]
 MümaxF 5.50000 [1/d]
 MümaxH 15.0000 [1/d]
 pHlf 4.63000 [-]
 pHlh 5.70000 [-]
 Yh 0.550000 [gCSBb/gCSBs]
 Yf 0.420000 [gCSBb/gCSBs]
 Yco2f 1.10000 [gCO₂/gCSBb]
 Yco2h 1.10000 [gCO₂/gCSBh]

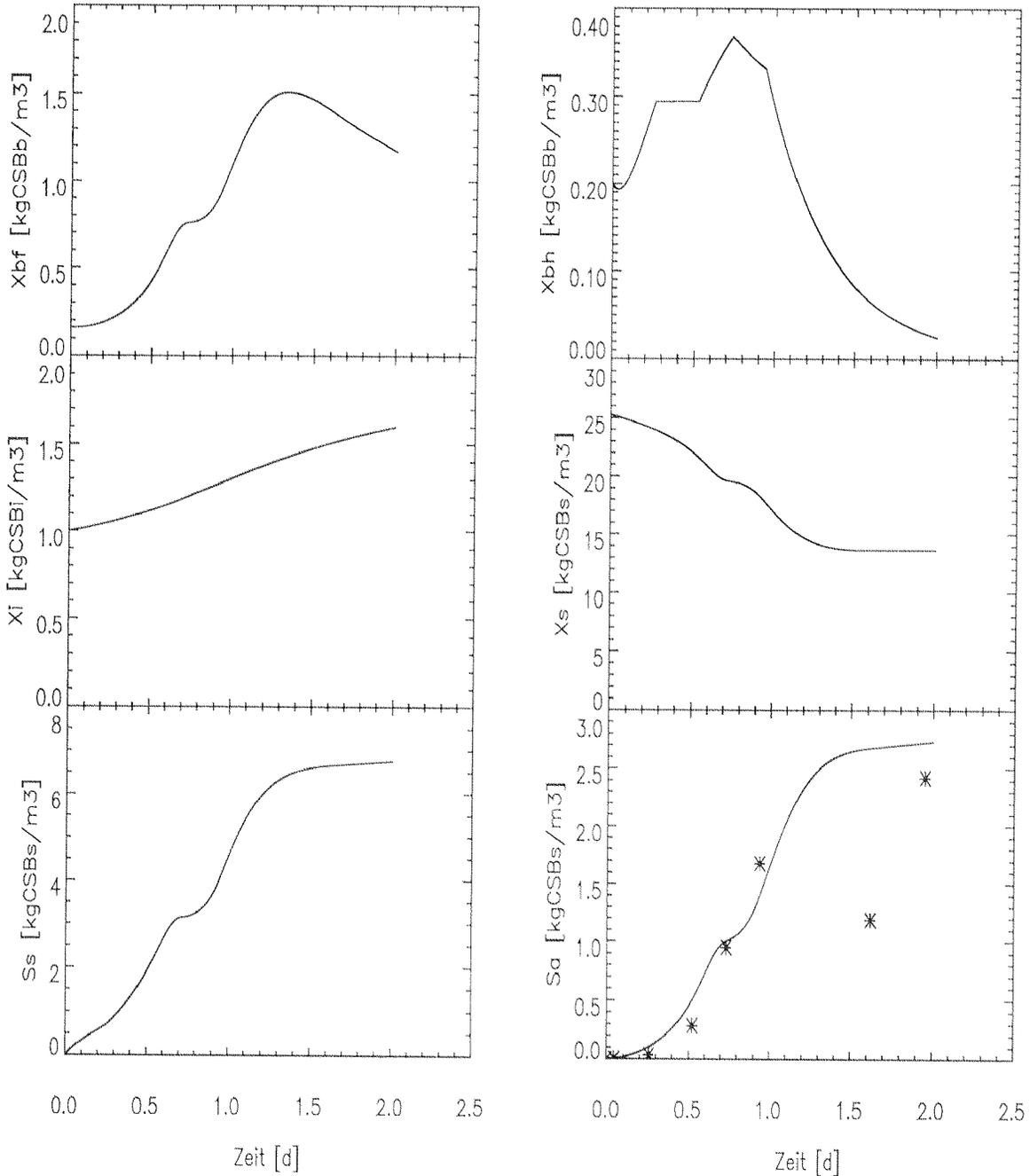


Abb. 6.3: Gemessene Daten (Punkte) und Modellierte Werte (Linie) von Versuch 11.2.

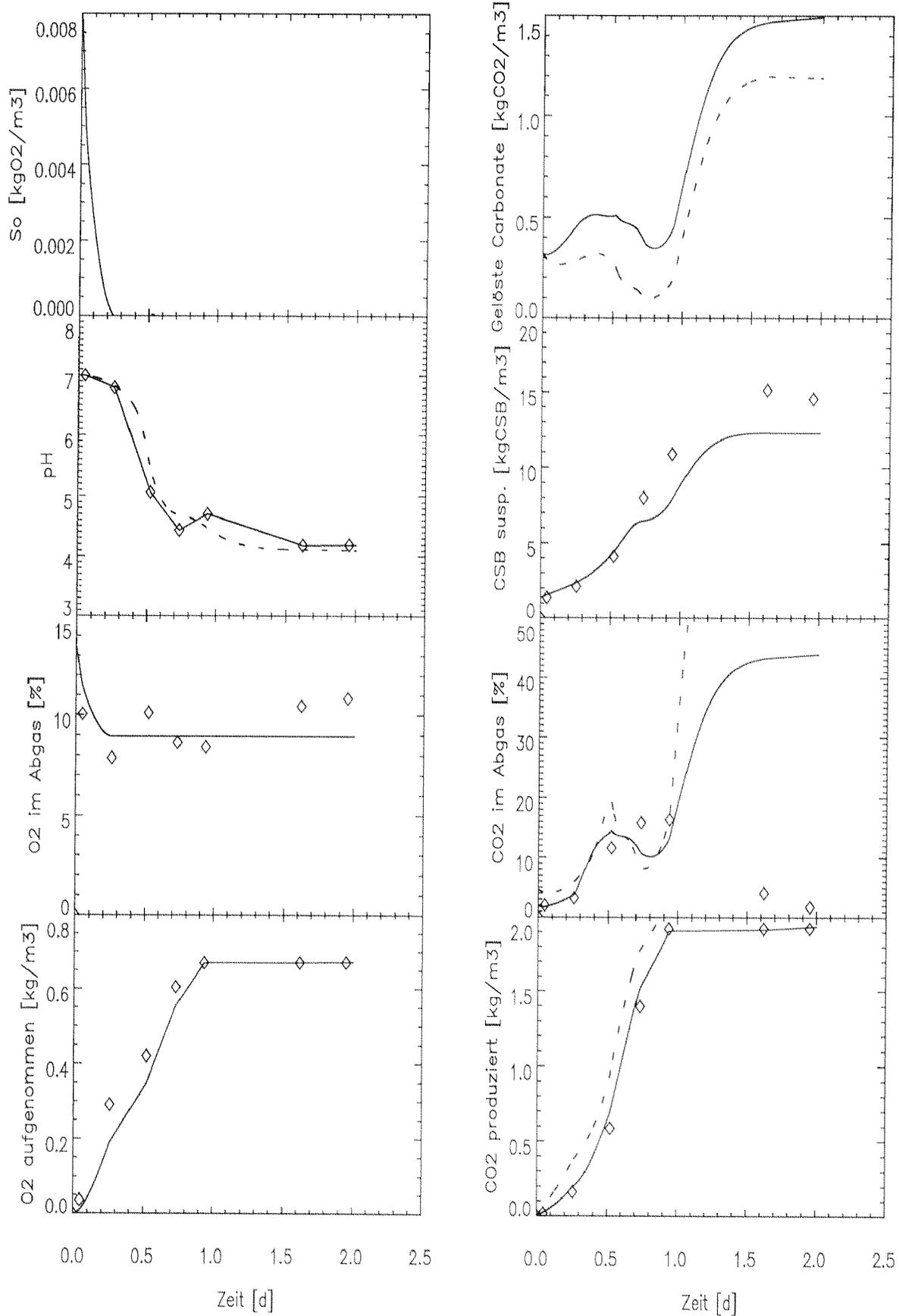


Abb. 6.4: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 11.2. Wegen einer technischen Störung hat hier die Gaszufuhr nach Tag 1.0 versagt.

Versuch Nr. 11	
Reaktor Nr. 3	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer angenommen	5.00000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.286973 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	150.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	250.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.50000 [1/d]
bf	0.800000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.300000 [-]
Kh	40.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	2.00000 [-]
KlpHh	0.200000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	670.000 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	1.50000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.50000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHf	4.75000 [-]
pHh	5.70000 [-]
Yh	0.550000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.550000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	1.10000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

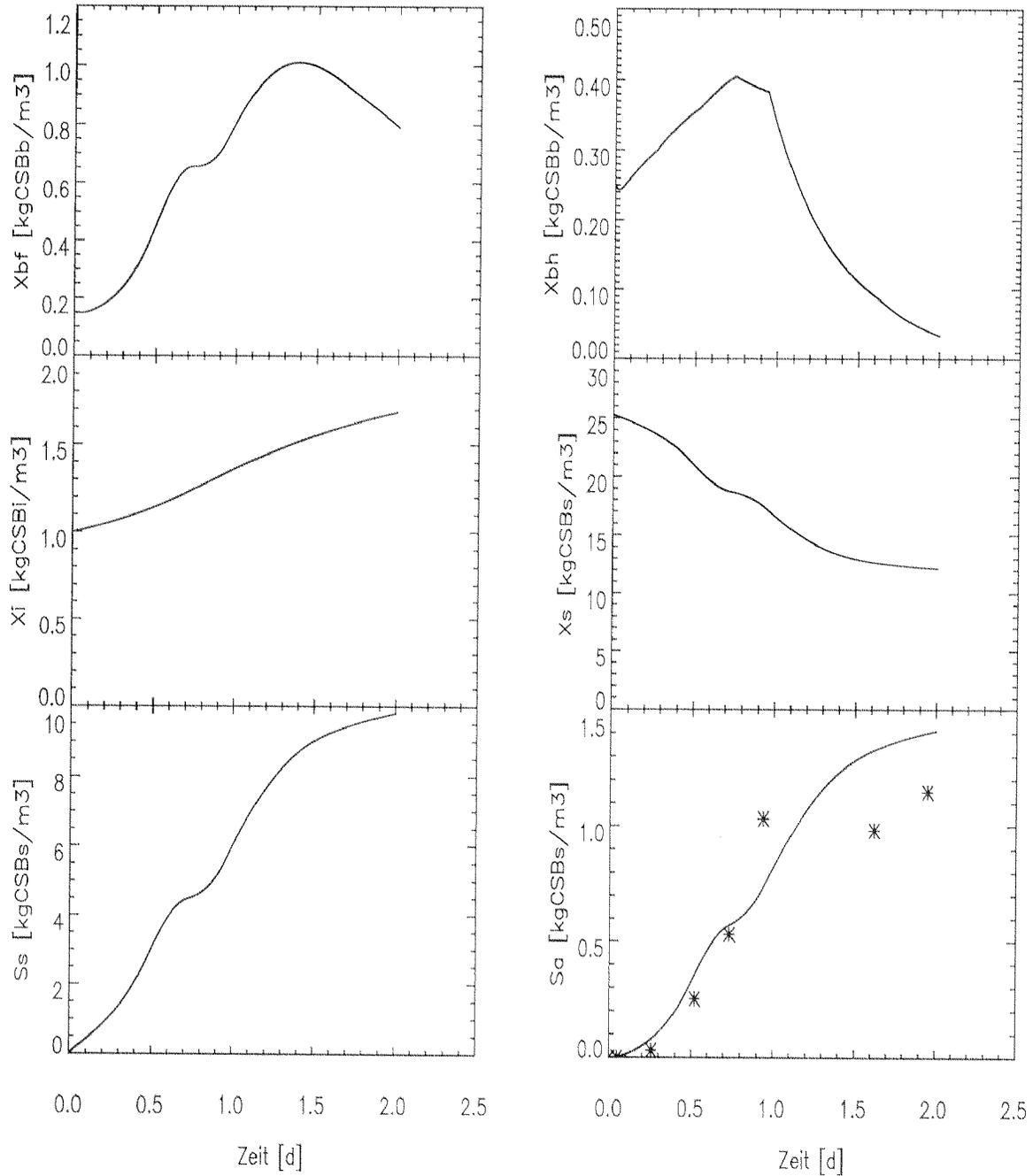


Abb. 6.5: Gemessene Daten (Punkte) und Modellierte Werte (Linie) von Versuch 11.3.

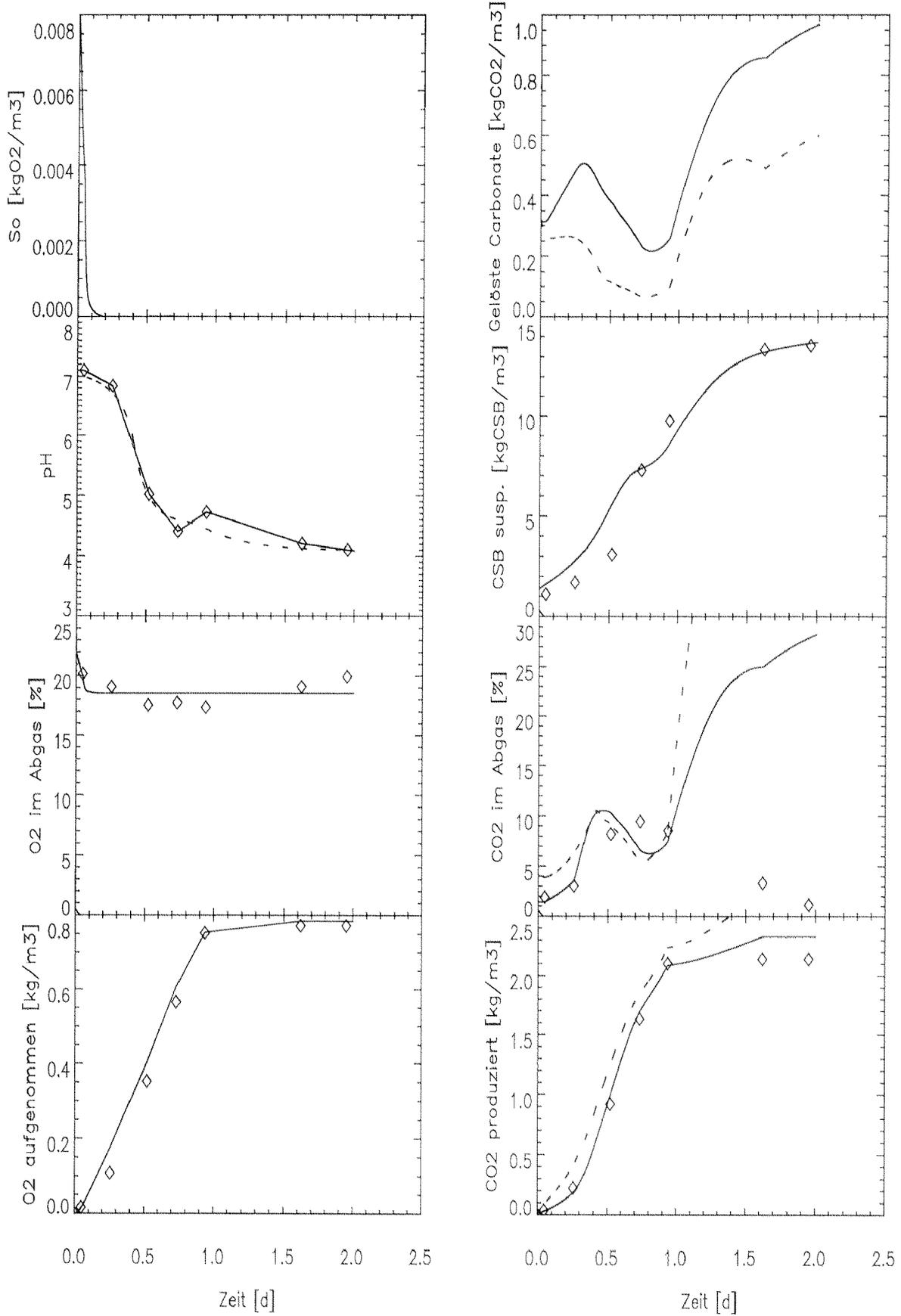


Abb. 6.6: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 11.3. Wegen einer technischen Störung hat hier die Gaszufuhr nach Tag 1.0 versagt.

Versuch Nr. 12	
Reaktor Nr. 1	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer angenommen	20.0000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.000000 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	200.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	200.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.50000 [1/d]
bf	1.20000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.300000 [-]
Kh	30.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	1.00000 [-]
KlpHh	0.200000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	670.000 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	0.800000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.50000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHif	4.80000 [-]
pHlh	5.70000 [-]
Yh	0.450000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.220000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	2.00000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

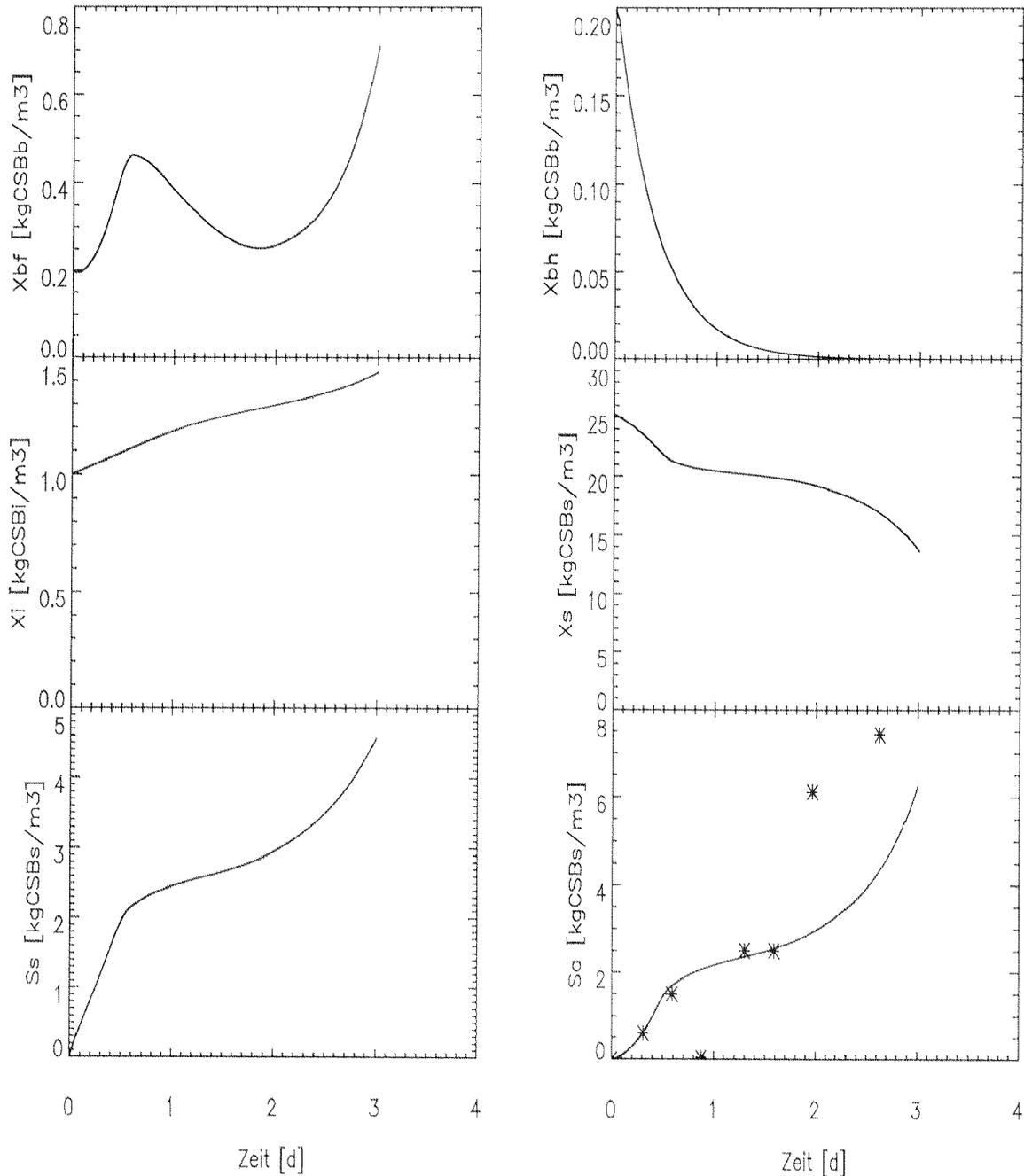


Abb. 6.7: Gemessene Daten (Punkte) und Modellierte Werte (Linie) von Versuch 12.1.

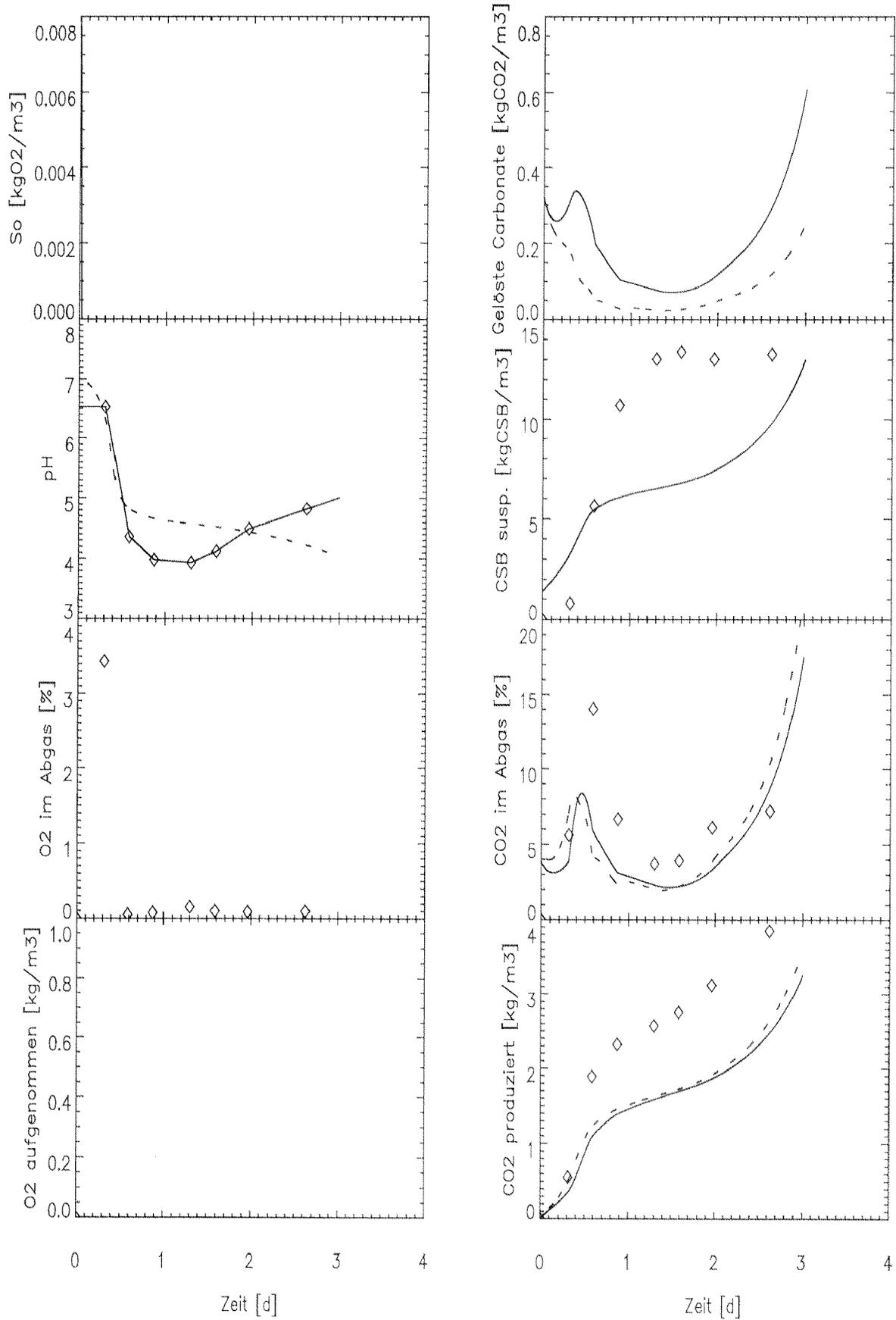


Abb. 6.8: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 12.1.

Versuch Nr. 12	
Reaktor Nr. 2	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer angenommen	20.0000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.138528 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	300.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	200.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.50000 [1/d]
bf	0.800000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.300000 [-]
Kh	30.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	1.00000 [-]
KlpHh	0.0100000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	1000.00 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	1.10000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.20000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHf	5.00000 [-]
pHh	5.70000 [-]
Yh	0.450000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.300000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	1.50000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

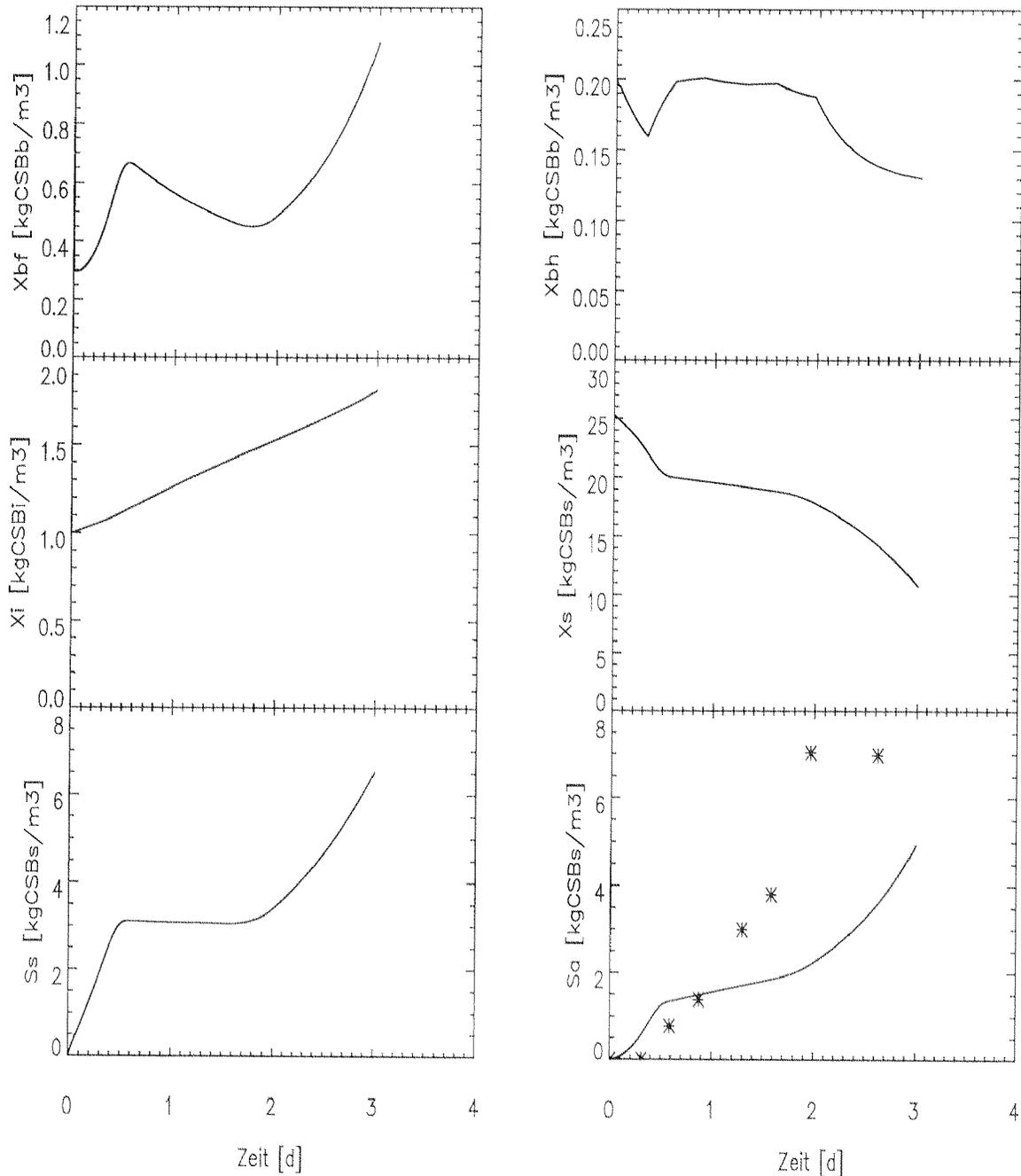


Abb. 6.9: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie) von Versuch 12.2.

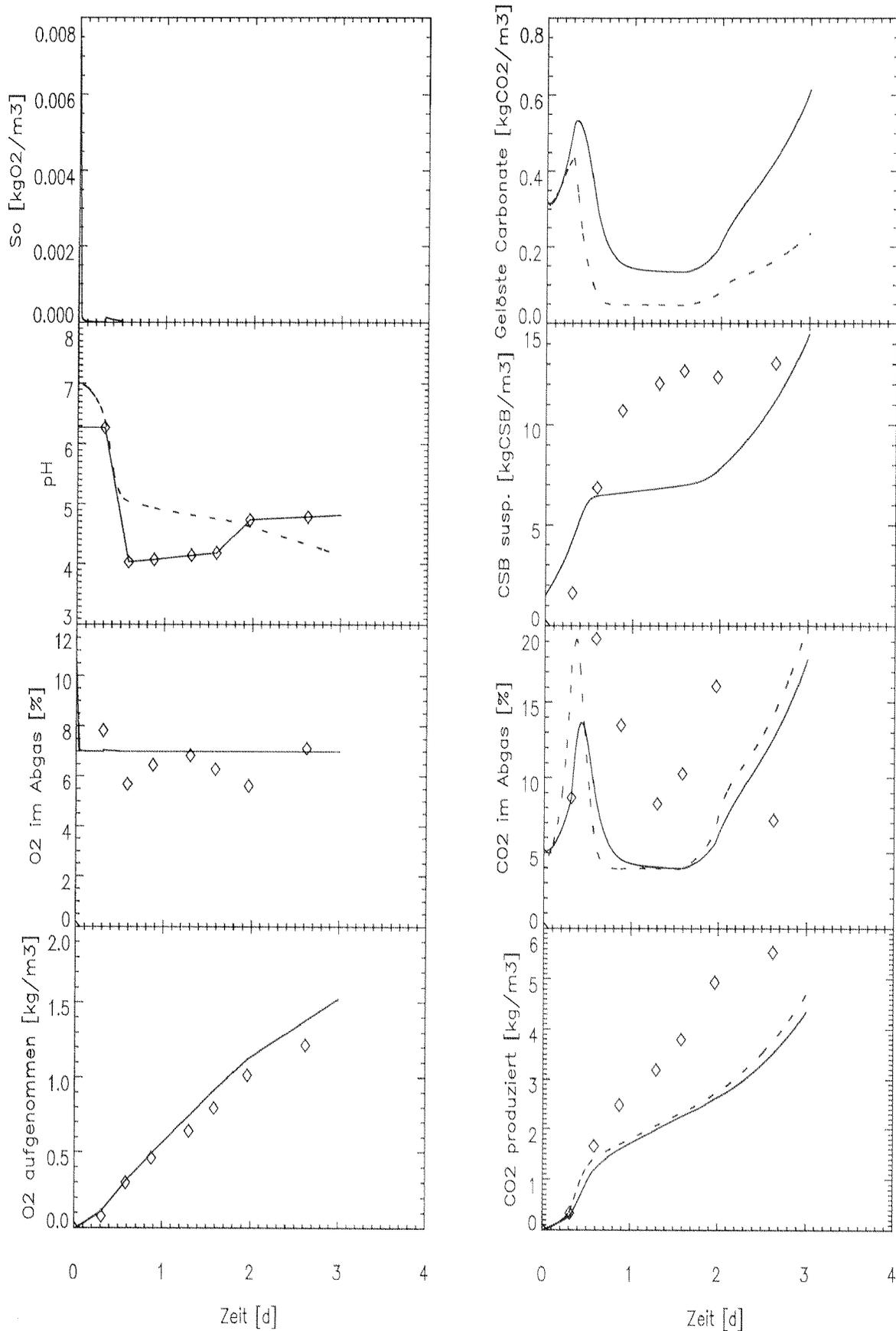


Abb. 6.10: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 12.2.

Versuch Nr. 12	
Reaktor Nr. 3	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer angenommen	20.0000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.293259 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	350.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	200.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.50000 [1/d]
bf	0.800000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.300000 [-]
Kh	30.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	0.800000 [-]
KlpHh	0.0100000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	1000.00 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	1.50000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.00000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHlf	4.85000 [-]
pHlh	5.70000 [-]
Yh	0.450000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.270000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	1.80000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

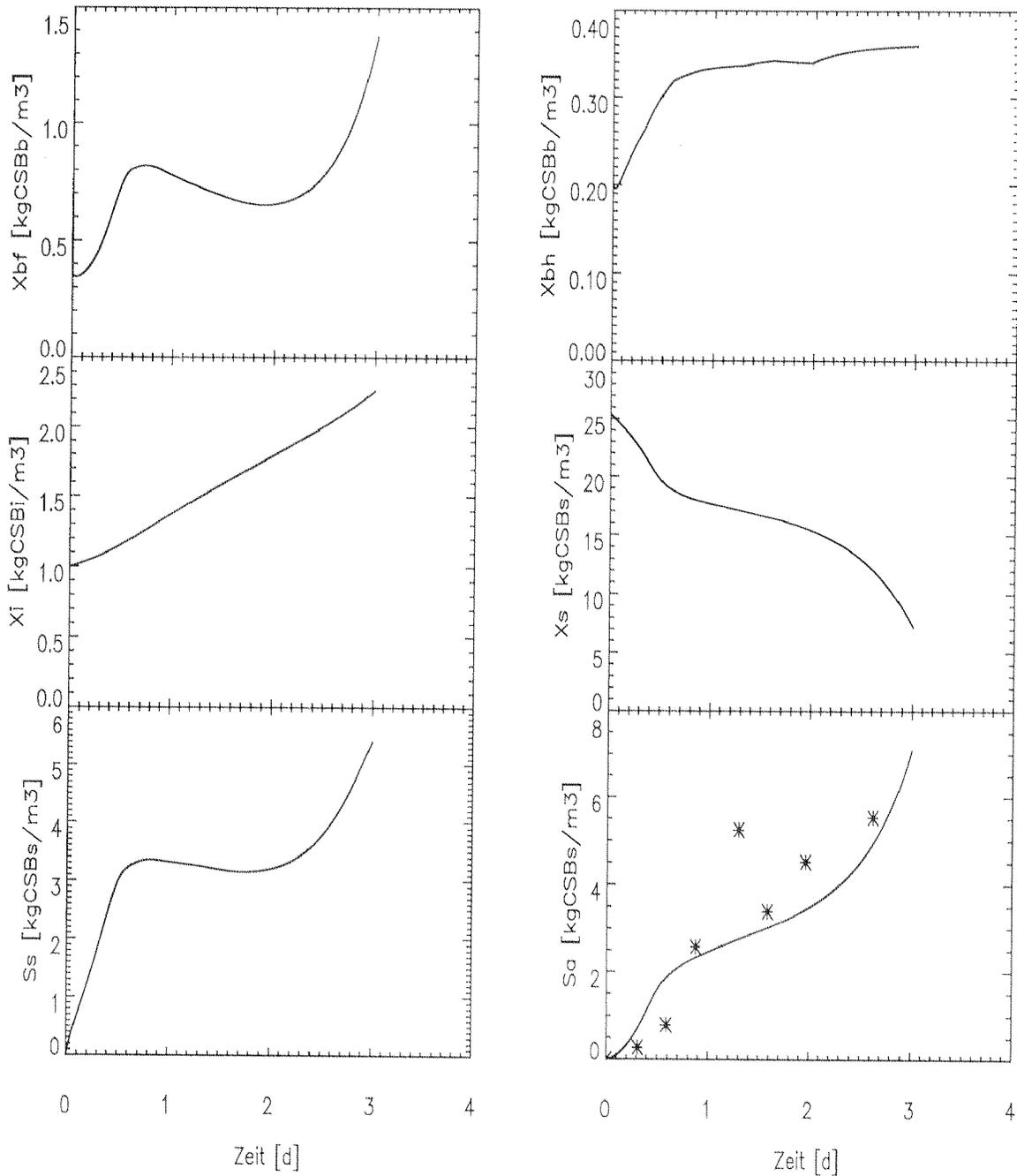


Abb. 6.11: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie) von Versuch 12.3.

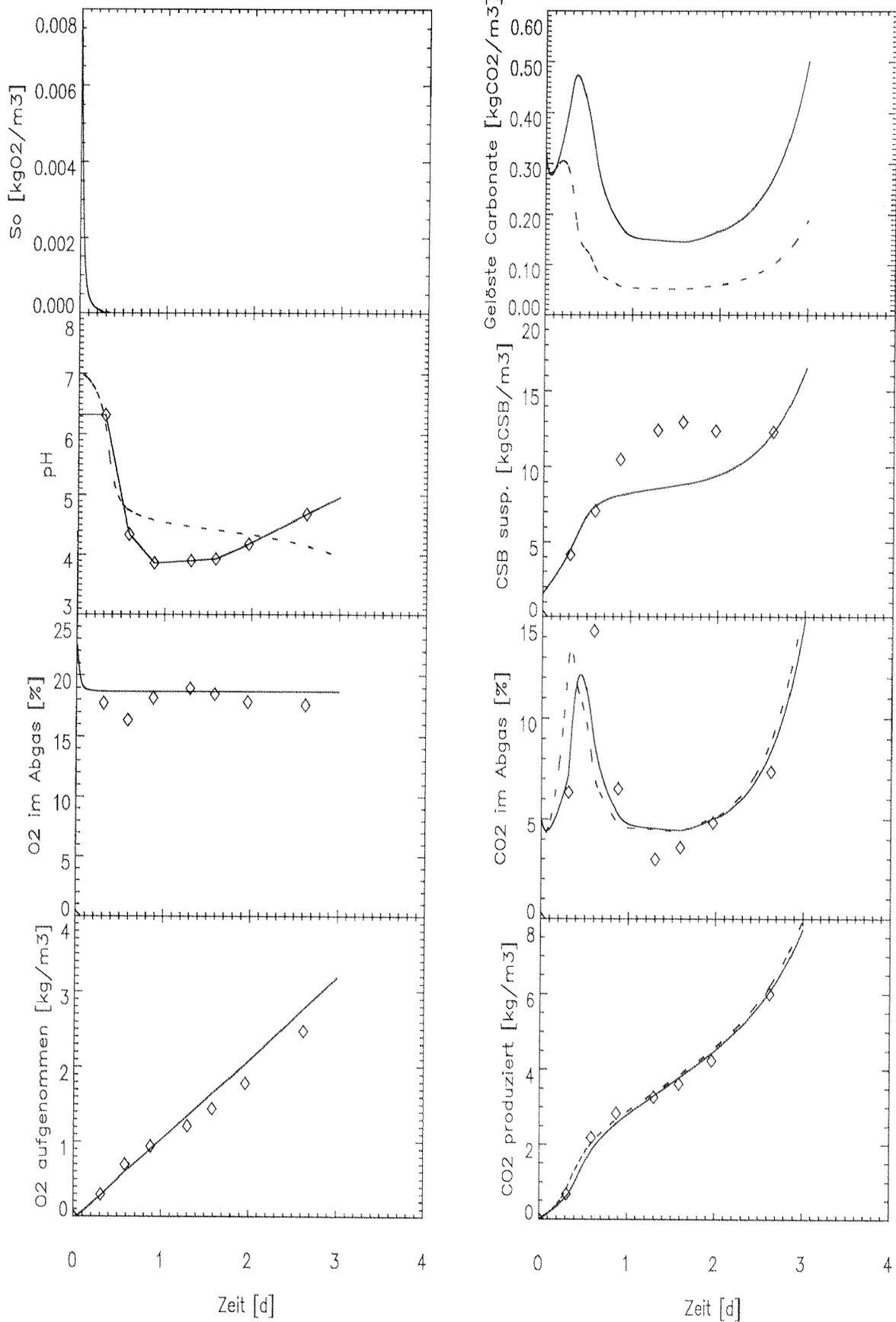


Abb. 6.12: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 12.3.

Versuch Nr. 13	
Reaktor Nr. 1	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer angenommen	1.00000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.000000 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	250.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	100.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.50000 [1/d]
bf	0.530000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.300000 [-]
Kh	50.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	1.60000 [-]
KlpHh	0.200000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	2000.00 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	0.800000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.50000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHif	4.80000 [-]
pHih	5.70000 [-]
Yh	0.450000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.550000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	1.80000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

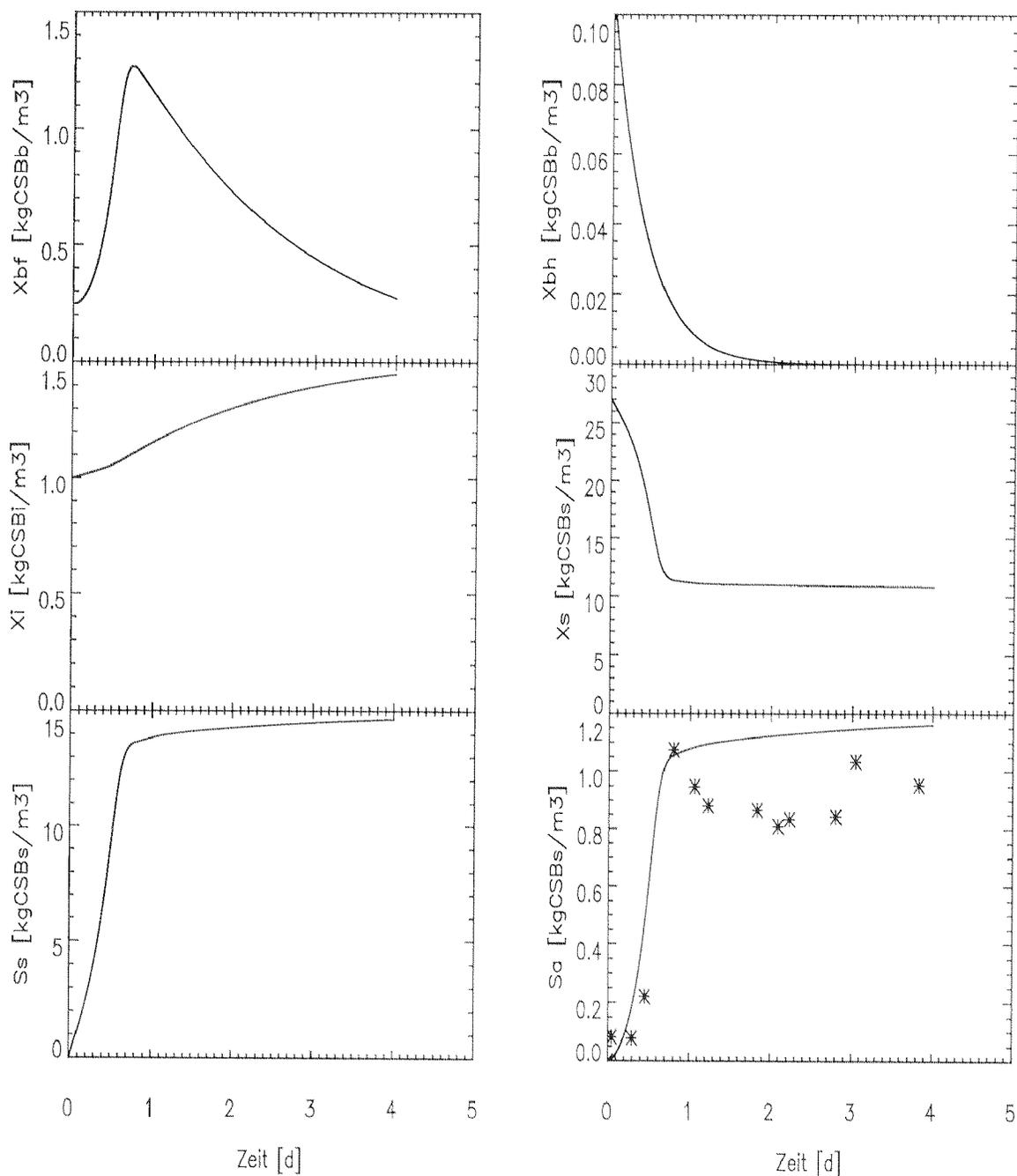


Abb. 6.13: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie) von Versuch 13.1.

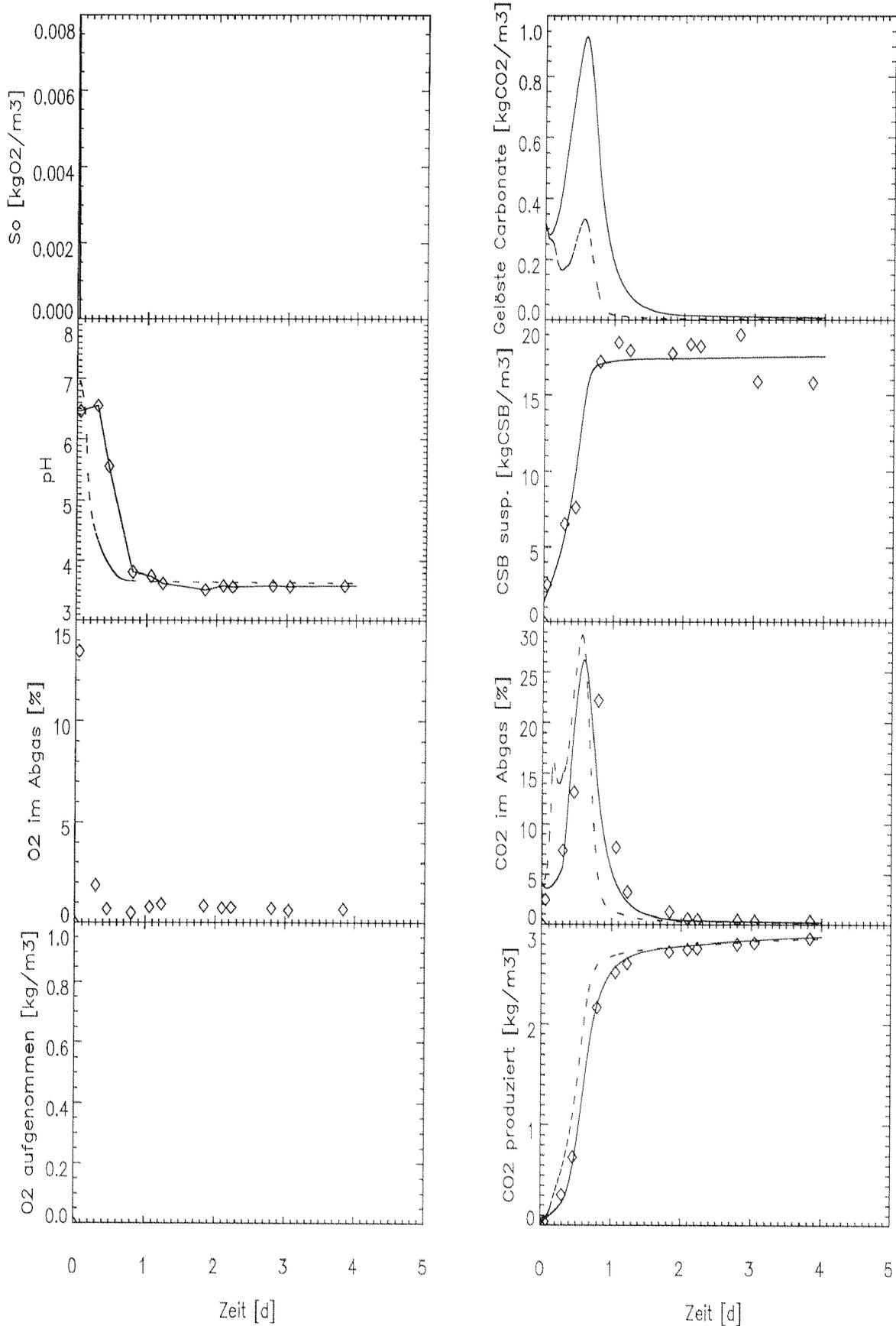


Abb. 6.14: Gemessene Daten (Punkte) und Modellierte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 13.1.

Versuch Nr. 13		FpHf	1.40000 [-]
Reaktor Nr. 2		KlpHh	0.200000 [-]
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]	KSo	0.200000 [g/m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]	KSsf	2000.00 [gCSBs/m ³]
Phosphatpuffer angenommen	2.00000 [mM]	KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.153212 [kg/m ³ gas]	KSx	0.800000 [gCSBx/gCSBb]
Biom. Ferm. angeimpft	280.000 [gCSBb/m ³]	MümaxF	5.50000 [1/d]
Biom. Aerob angeimpft	100.000 [gCSBb/m ³]	MümaxH	15.0000 [1/d]
bh	2.50000 [1/d]	pHlf	4.90000 [-]
bf	0.530000 [1/d]	pHlh	5.70000 [-]
Fa	0.100000 [-]	Yh	0.450000 [gCSBb/gCSBs]
Fp	0.300000 [-]	Yf	0.520000 [gCSBb/gCSBs]
Kh	50.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]	Yco2f	1.50000 [gCO ₂ /gCSBb]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]	Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

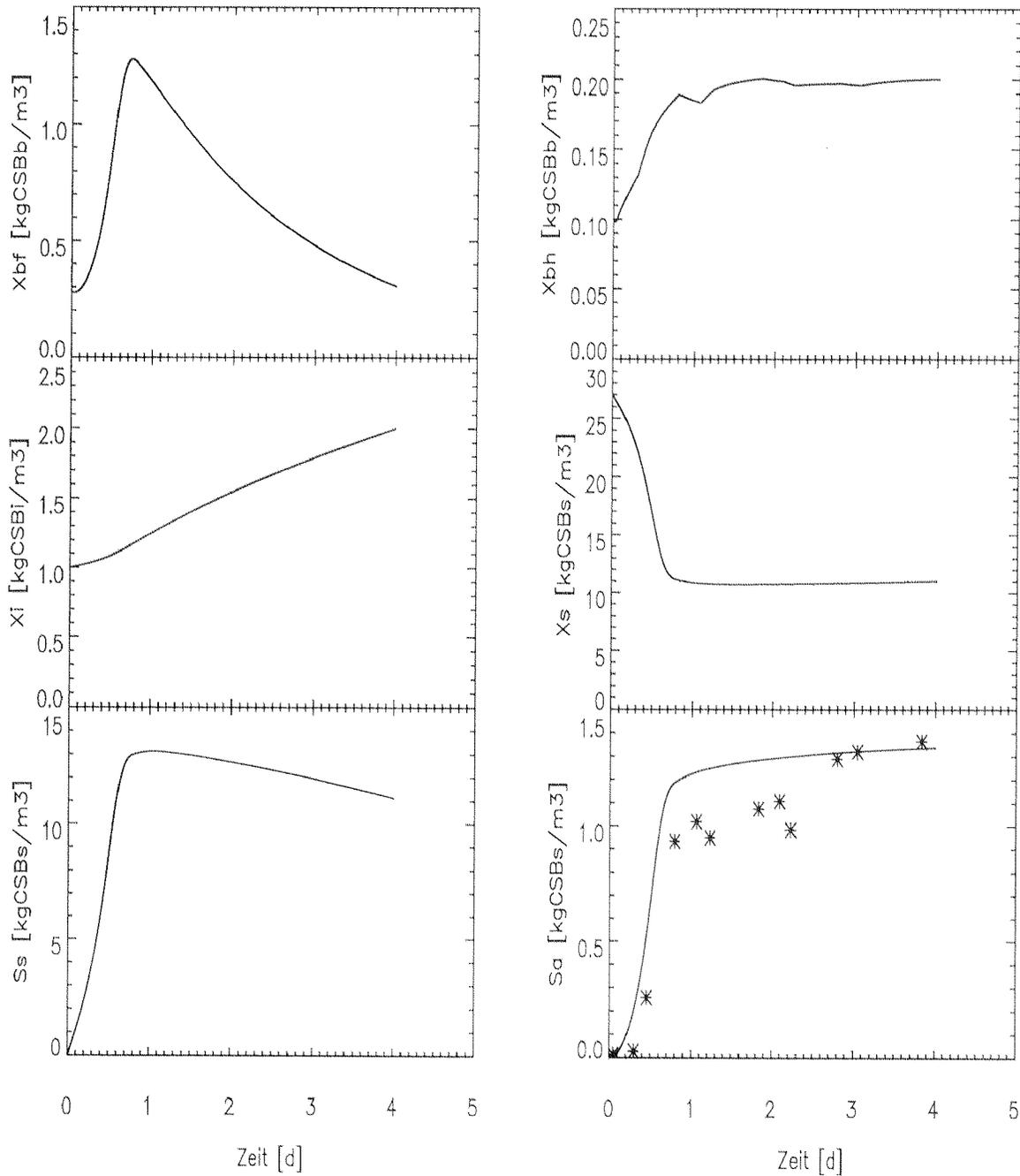


Abb. 6.15: Gemessene Daten (Punkte) und Modellierte Werte (Linie) von Versuch 13.2.

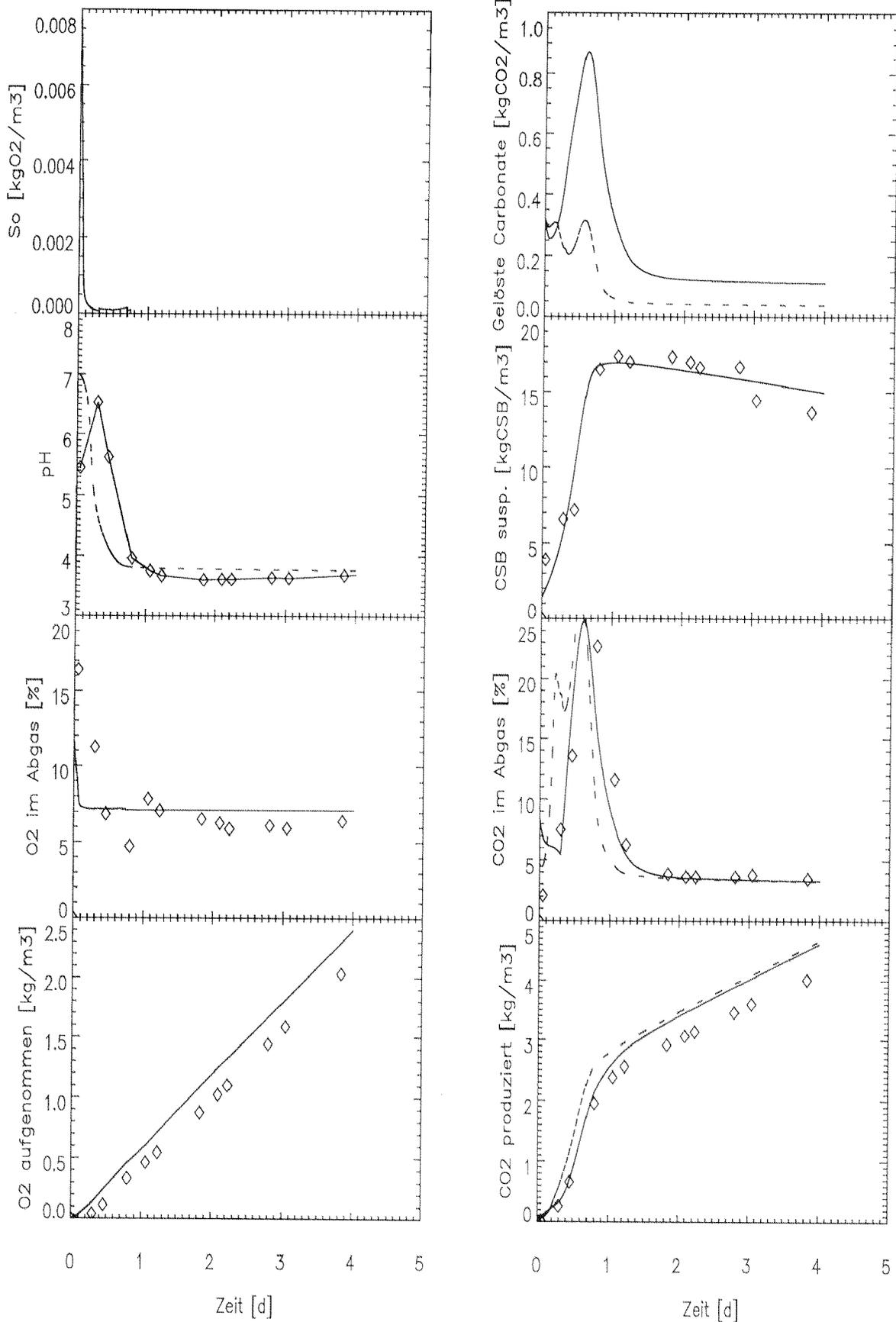


Abb. 6.16: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 13.2.

Versuch Nr. 13	
Reaktor Nr. 3	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer angenommen	3.00000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.287704 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	250.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	100.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.50000 [1/d]
bf	0.530000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.300000 [-]
Kh	50.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	1.20000 [-]
KlpHh	0.200000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	2000.00 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	0.800000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.00000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHif	4.90000 [-]
pHih	5.70000 [-]
Yh	0.450000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.420000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	1.50000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

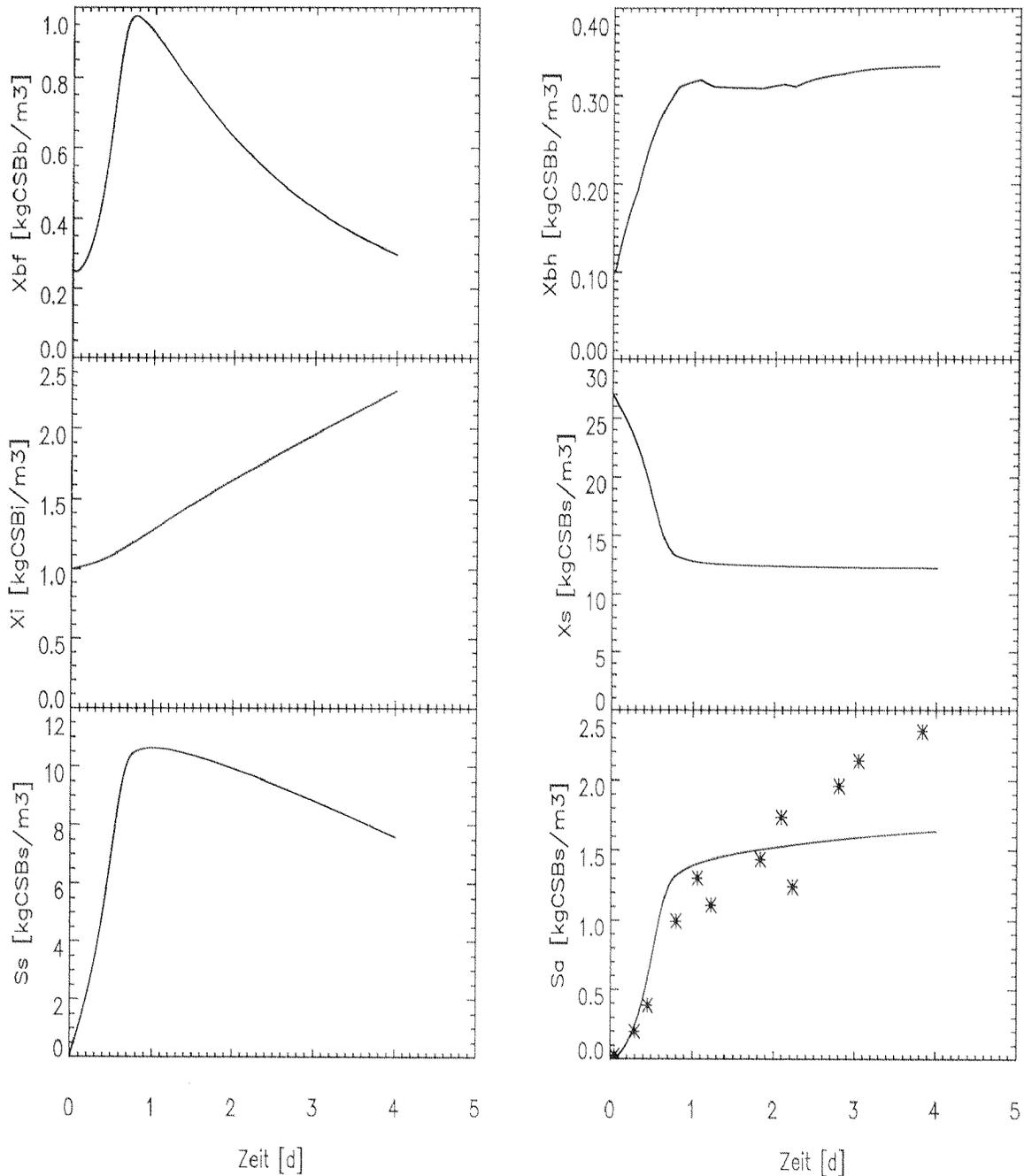


Abb. 6.17: Gemessene Daten (Punkte) und Modellierte Werte (Linie) von Versuch 13.3.

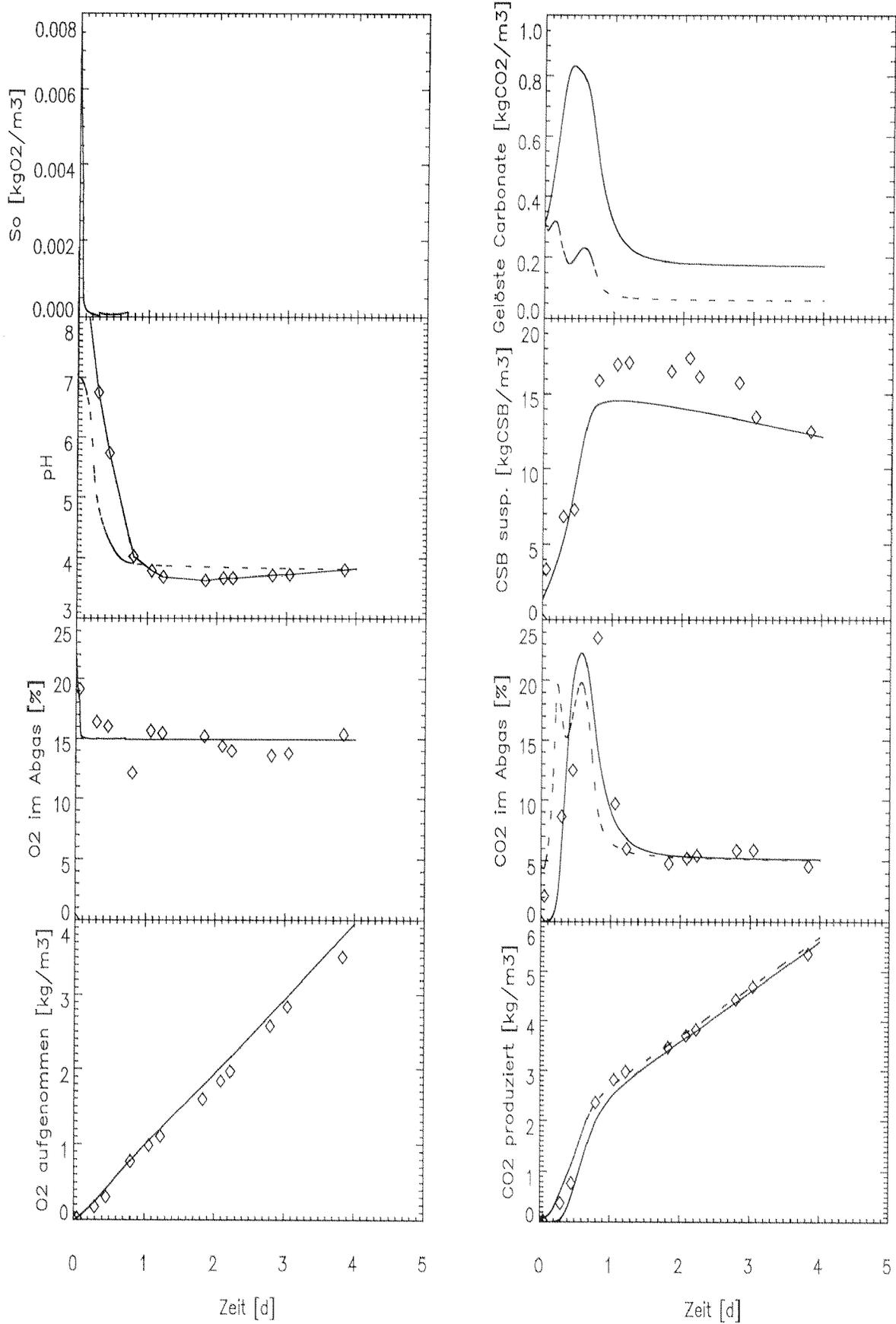


Abb. 6.18: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 13.3.

Versuch Nr. 14	
Reaktor Nr. 1	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer zugegeben	100.000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.000000 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	250.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	200.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.50000 [1/d]
bf	1.10000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.300000 [-]
Kh	26.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	4.00000 [-]
KlpHh	0.200000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	670.000 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	1.50000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.50000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHlf	5.00000 [-]
pHlh	5.70000 [-]
Yh	0.550000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.320000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	0.500000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	1.100000 [gCO ₂ /gCSBh]

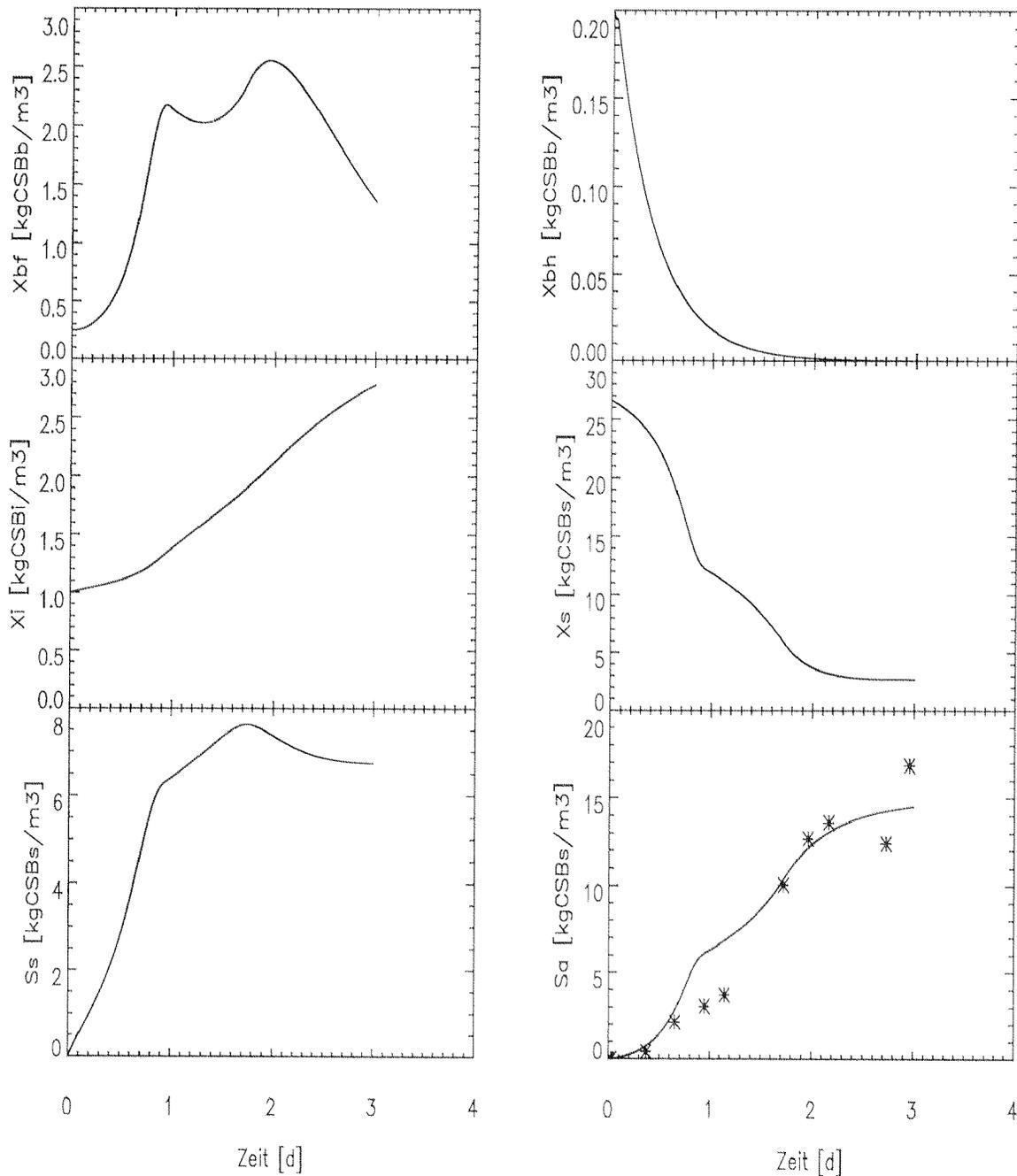


Abb. 6.19: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie) von Versuch 14.1.

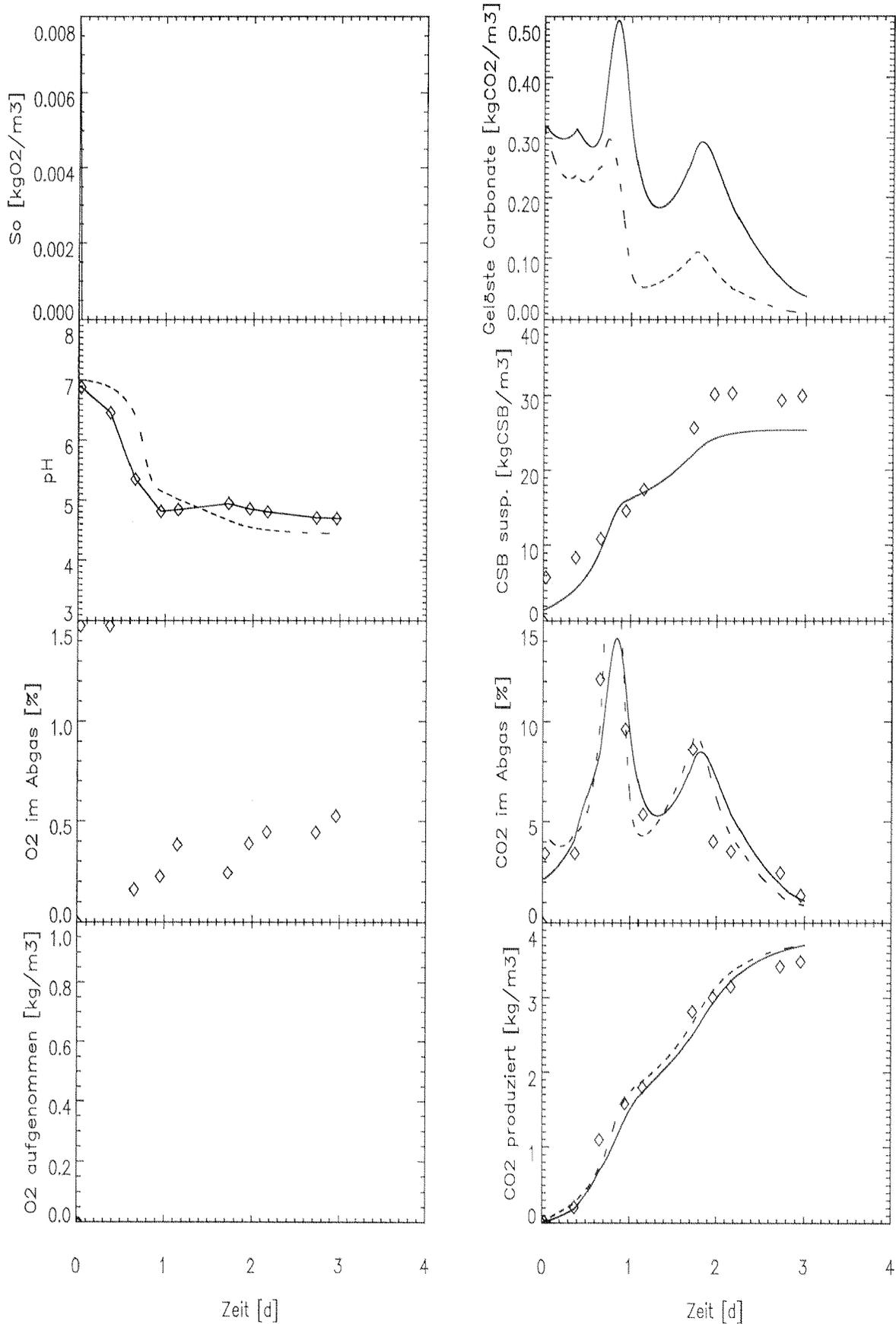


Abb. 6.20: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 14.1.

Versuch Nr. 14	
Reaktor Nr. 2	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer zugegeben	100.000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.138296 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	230.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	200.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.50000 [1/d]
bf	1.20000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.300000 [-]
Kh	32.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	4.00000 [-]
KlpHh	1.00000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	1400.00 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	1.50000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.00000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHlf	4.95000 [-]
pHlh	5.50000 [-]
Yh	0.550000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.270000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	0.500000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

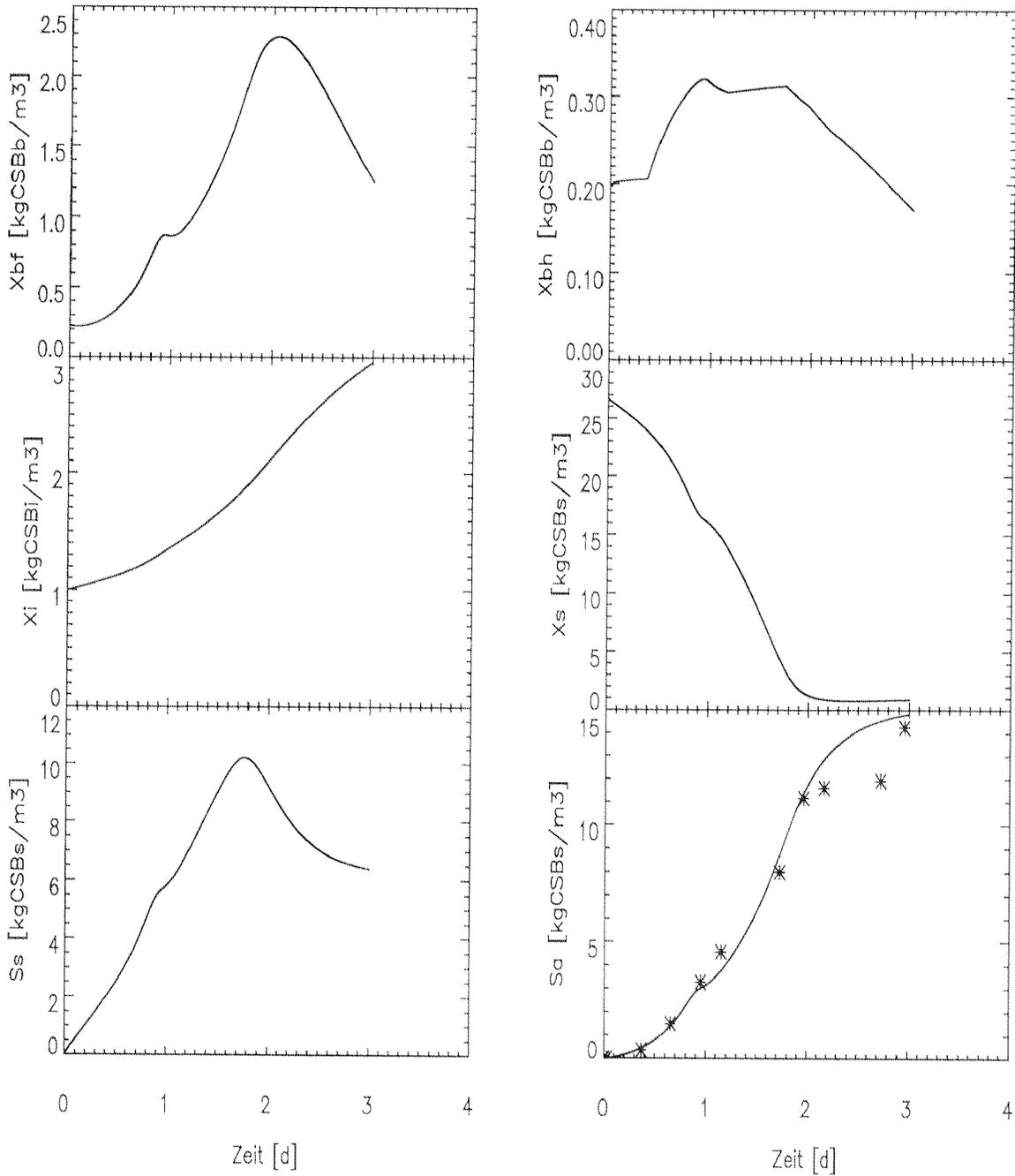


Abb. 6.21: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie) von Versuch 14.2.

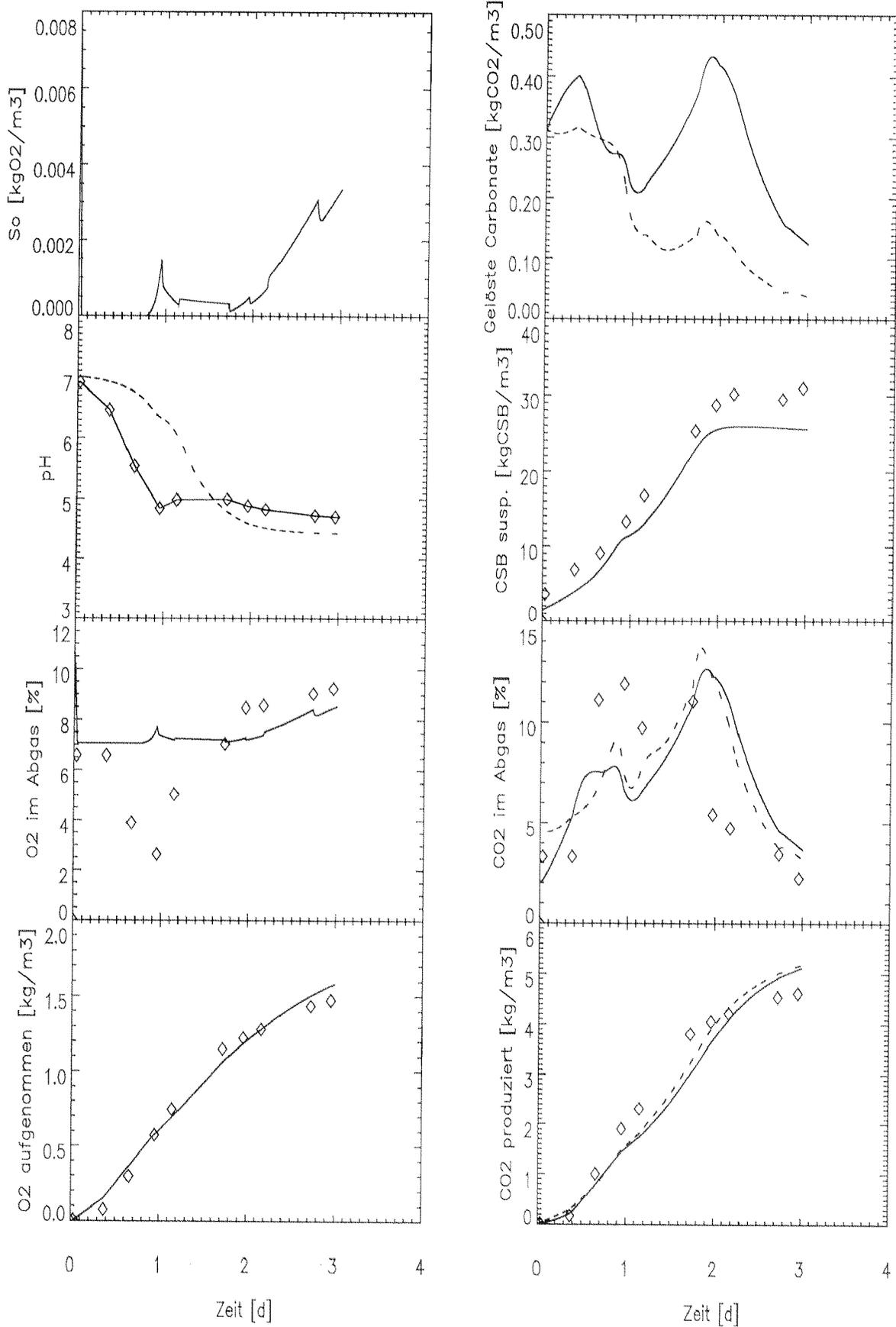


Abb. 6.22: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 14.2.

Versuch Nr. 14	
Reaktor Nr. 3	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer zugegeben	100.000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.300077 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	300.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	200.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.50000 [1/d]
bf	1.00000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.300000 [-]
Kh	26.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	0.900000 [-]
KlpHh	1.10000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	670.000 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	1.50000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.50000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHf	5.30000 [-]
pHh	5.40000 [-]
Yh	0.550000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.270000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	0.500000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	0.900000 [gCO ₂ /gCSBh]

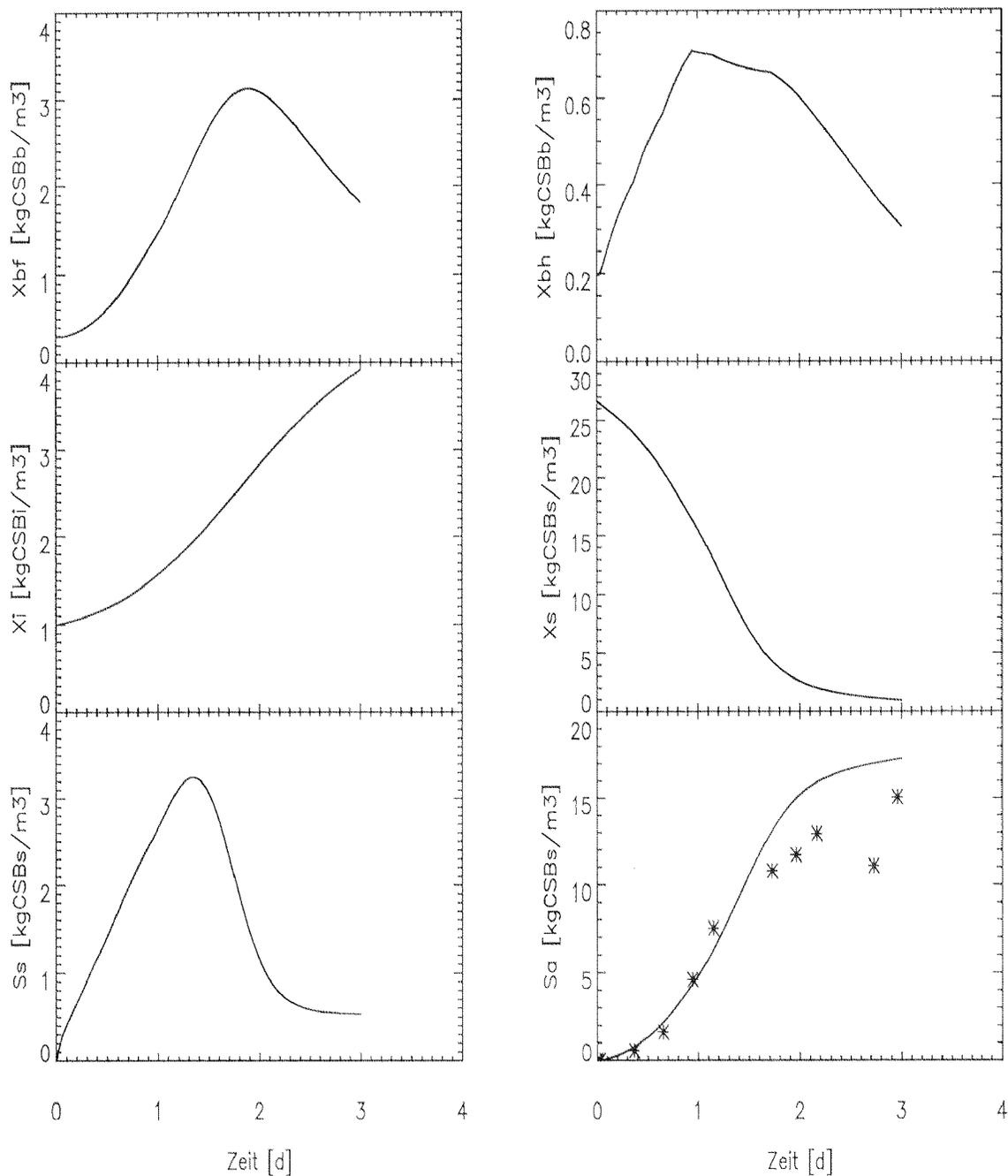


Abb. 6.23: Gemessene Daten (Punkte) und Modellierte Werte (Linie) von Versuch 14.3.

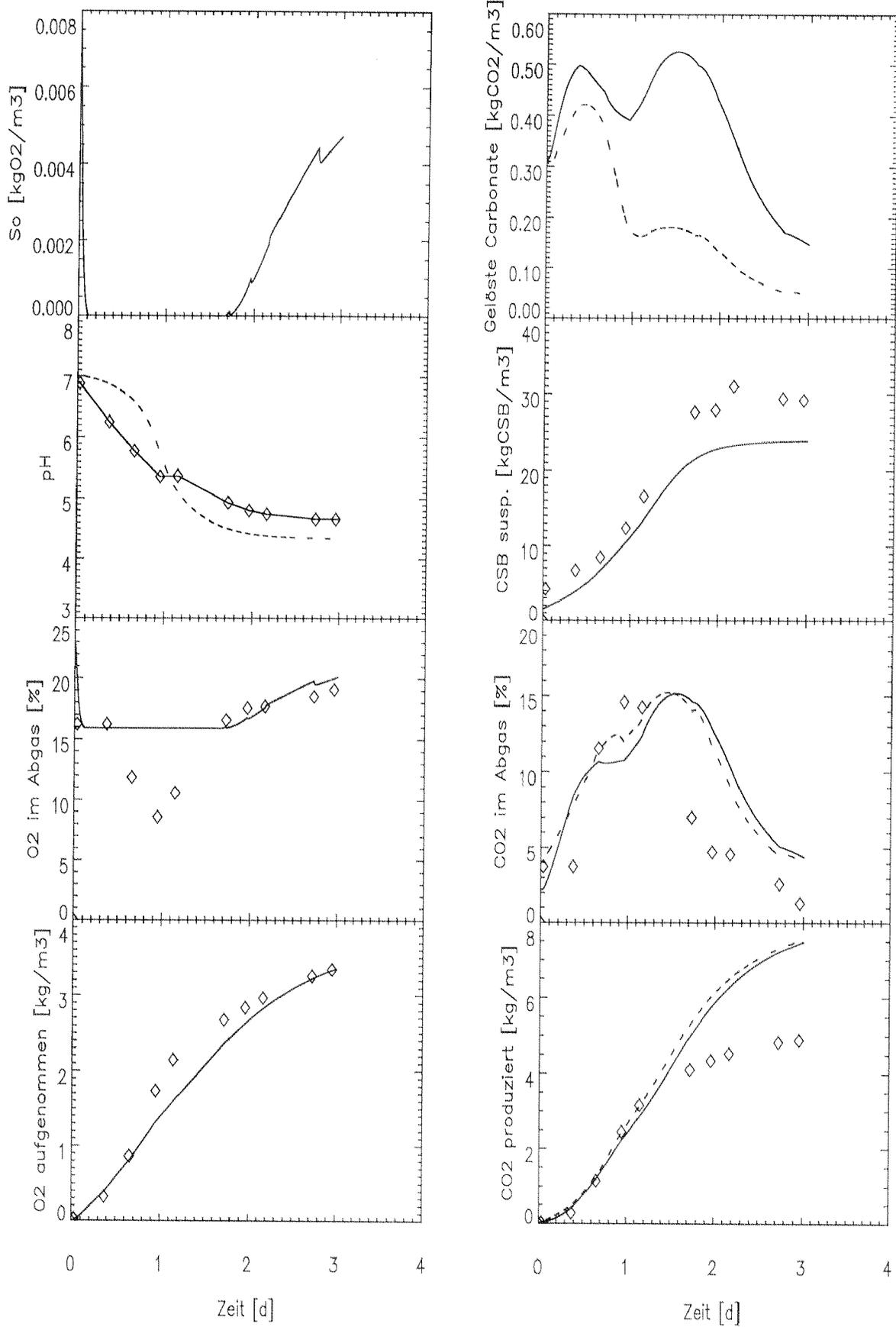


Abb. 6.24: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 14.3.

Versuch Nr. 15

Reaktor Nr. 1

Carbonate im Rohwasser 318.77998 [gCO₂/m³]

pH zu Beginn 7.000000 [-]

Phosphatpuffer angenommen 0.100000 [mM]

O₂ Konz. im Zulauf 0.000000 [kg/m³gas]Biom. Ferm. angeimpft 400.000 [gCSBb/m³]Biom. Aerob angeimpft 100.000 [gCSBb/m³]

bh 2.50000 [1/d]

bf 0.650000 [1/d]

Fa 0.100000 [-]

Fp 1.00000 [-]

Kh 26.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]

Fo 10.0000 [gO₂/m³]

FpHf 1.20000 [-]

KlpHh 0.600000 [-]

KSo 0.200000 [g/m³]KSsf 2000.00 [gCSBs/m³]KSsh 350.000 [gCSBs/m³]

KSx 2.00000 [gCSBx/gCSBb]

MümaxF 5.50000 [1/d]

MümaxH 15.0000 [1/d]

pHf 4.50000 [-]

pHh 5.70000 [-]

Yh 0.550000 [gCSBb/gCSBs]

Yf 0.450000 [gCSBb/gCSBs]

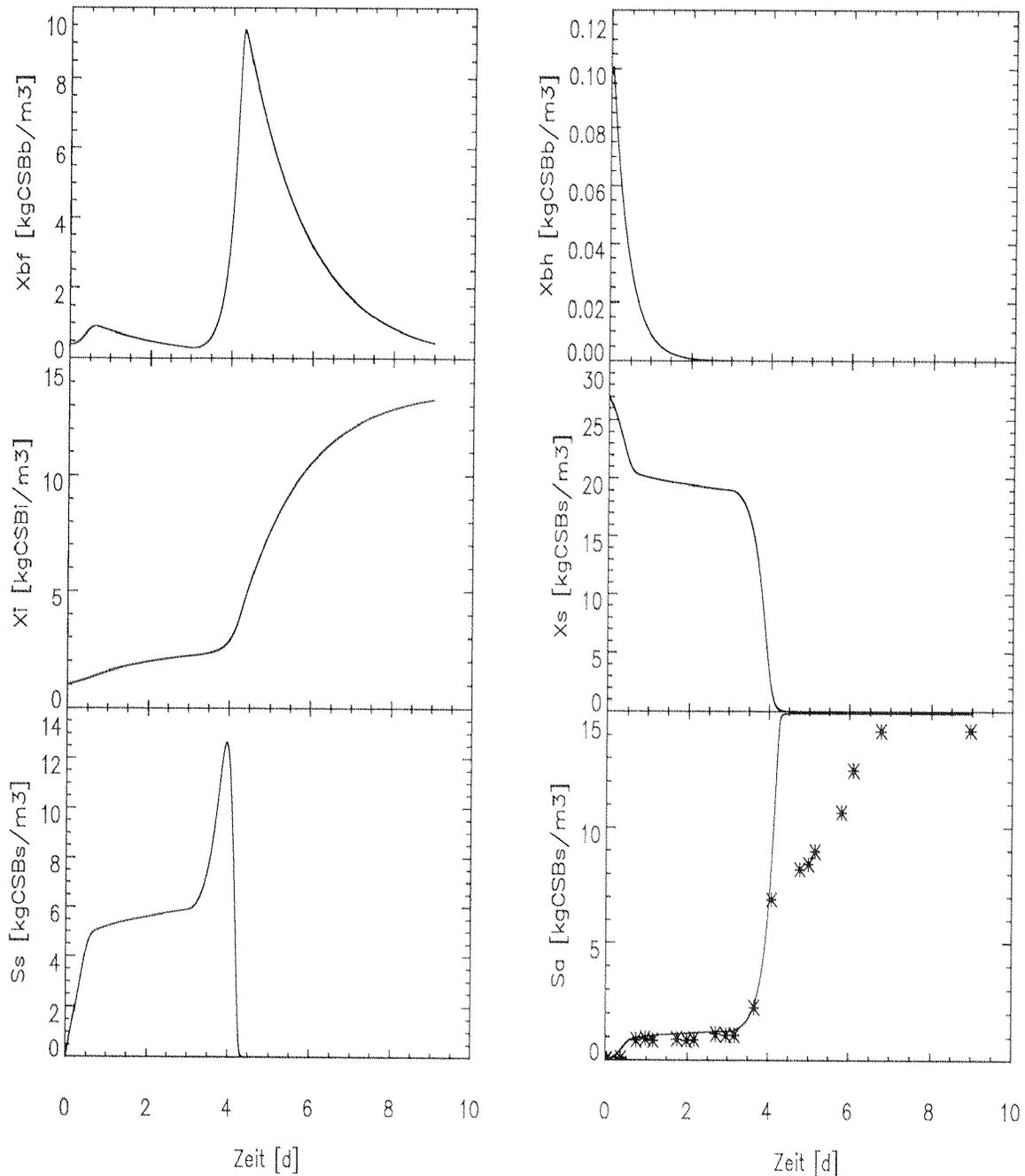
Yco2f 1.80000 [gCO₂/gCSBb]Yco2h 1.10000 [gCO₂/gCSBh]

Abb. 6.25: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; 1 Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 15.1.

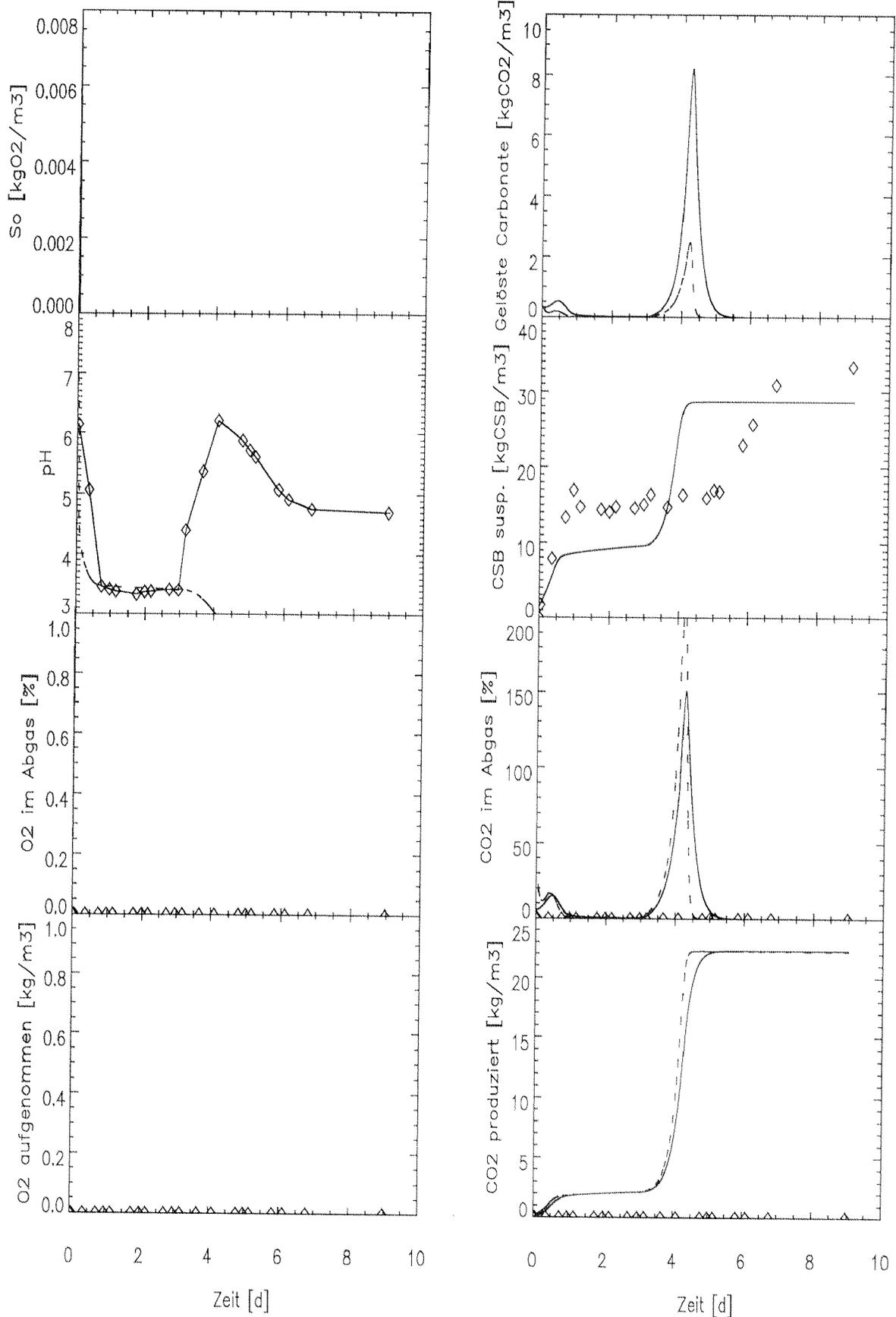


Abb. 6.26: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 15.1. Es wurden keine Messpunkte für den O₂- und CO₂-Gehalt in Zu- und Ablaufgas erfasst.

Versuch Nr. 15	
Reaktor Nr. 2	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer angenommen	0.100000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.150239 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	400.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	100.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.50000 [1/d]
bf	0.250000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.300000 [-]
Kh	26.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	1.20000 [-]
KlpHh	0.600000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	2000.00 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	2.00000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.50000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHlf	4.50000 [-]
pHlh	5.70000 [-]
Yh	0.550000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.450000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	1.80000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

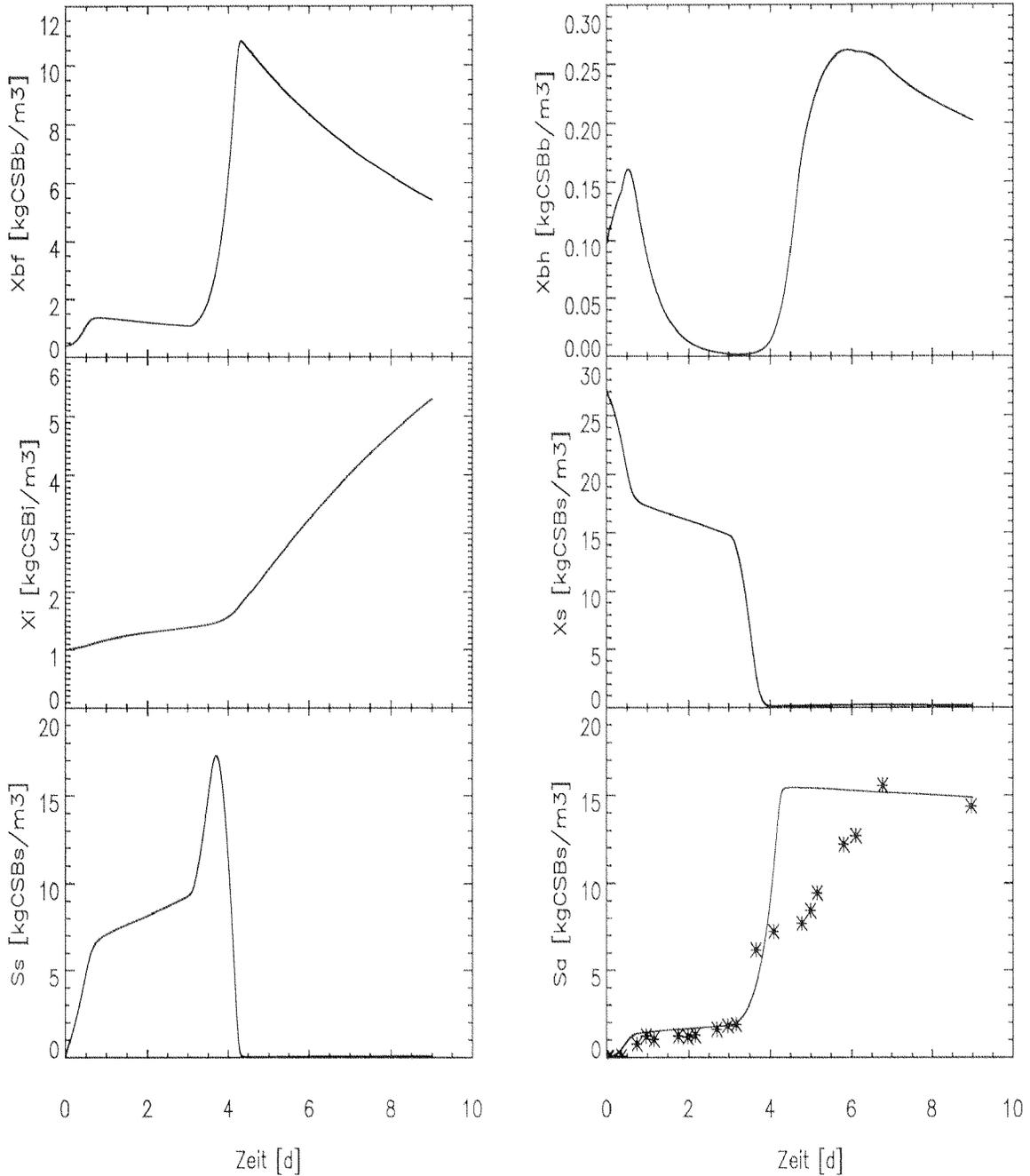


Abb. 6.27: Gemessene Daten (Punkte) und Modellierte Werte (Linie) von Versuch 15.2.

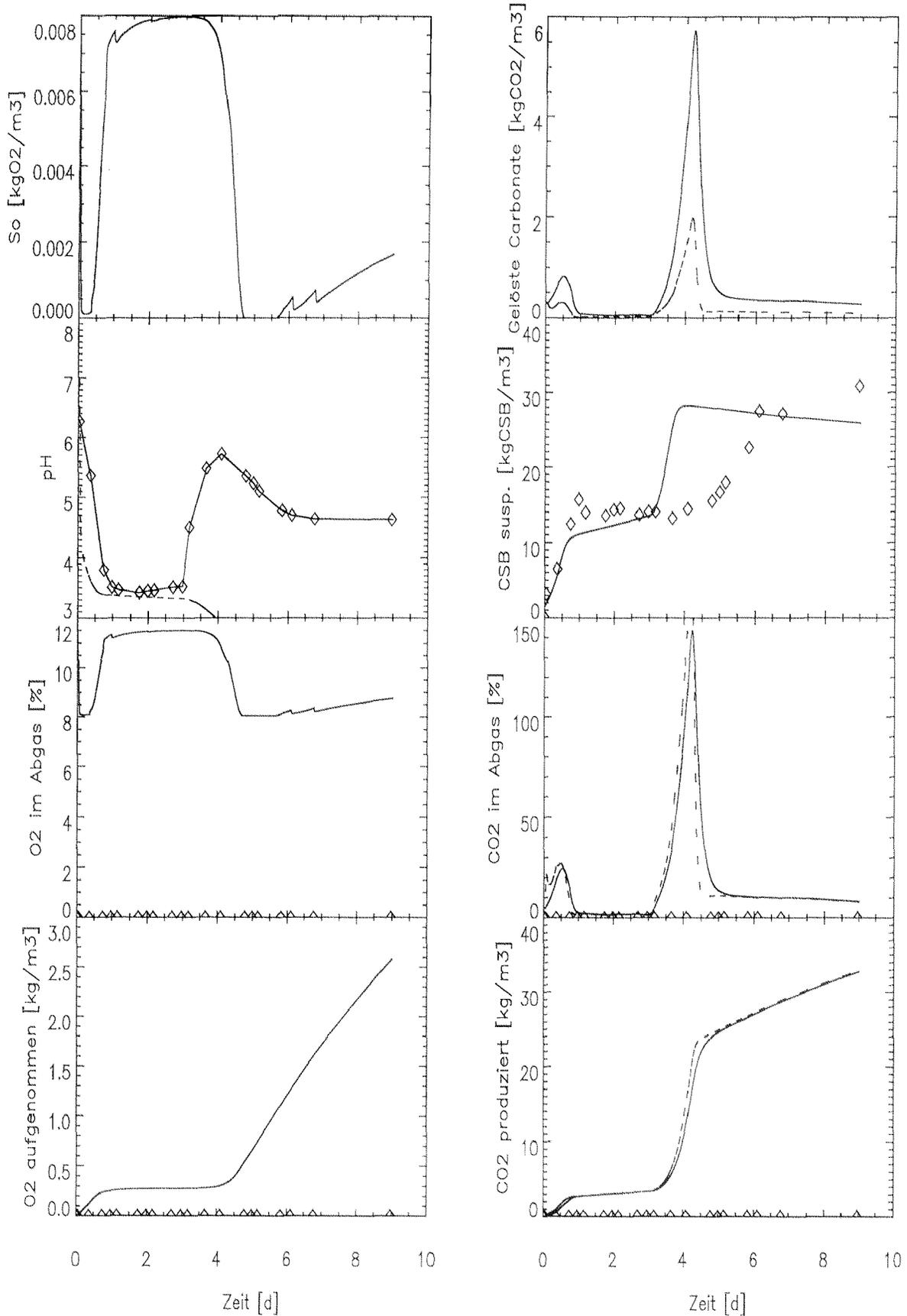


Abb. 6.28: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 15.2. Es wurden keine Messpunkte für den O₂- und CO₂-Gehalt in Zu- und Ablaufgas erfasst.

Versuch Nr. 15	
Reaktor Nr. 3	
Carbonate im Rohwasser	318.77998 [gCO ₂ /m ³]
pH zu Beginn	7.000000 [-]
Phosphatpuffer angenommen	0.100000 [mM]
O ₂ Konz. im Zulauf	0.273800 [kg/m ³ gas]
Biom. Ferm. angeimpft	400.000 [gCSBb/m ³]
Biom. Aerob angeimpft	100.000 [gCSBb/m ³]
bh	2.45000 [1/d]
bf	0.250000 [1/d]
Fa	0.100000 [-]
Fp	0.600000 [-]
Kh	26.0000 [gCSBs/(gCSBb*d)]
Fo	10.0000 [gO ₂ /m ³]

FpHf	1.20000 [-]
KlpHh	0.750000 [-]
KSo	0.200000 [g/m ³]
KSsf	2000.00 [gCSBs/m ³]
KSsh	350.000 [gCSBs/m ³]
KSx	2.00000 [gCSBx/gCSBb]
MümaxF	5.50000 [1/d]
MümaxH	15.0000 [1/d]
pHlf	4.50000 [-]
pHlh	5.70000 [-]
Yh	0.550000 [gCSBb/gCSBs]
Yf	0.450000 [gCSBb/gCSBs]
Yco2f	1.80000 [gCO ₂ /gCSBb]
Yco2h	1.10000 [gCO ₂ /gCSBh]

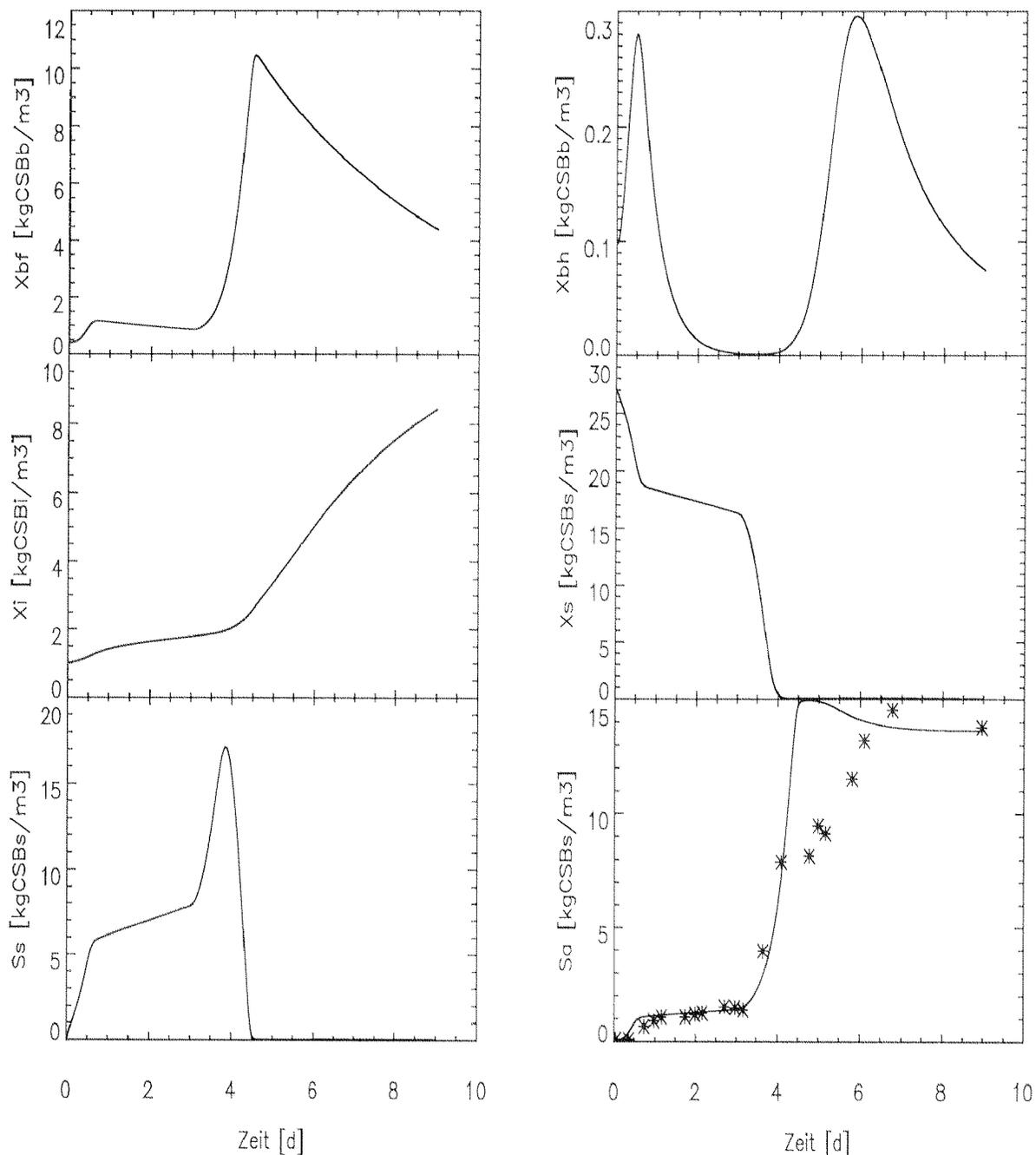


Abb. 6.29: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie) von Versuch 15.3

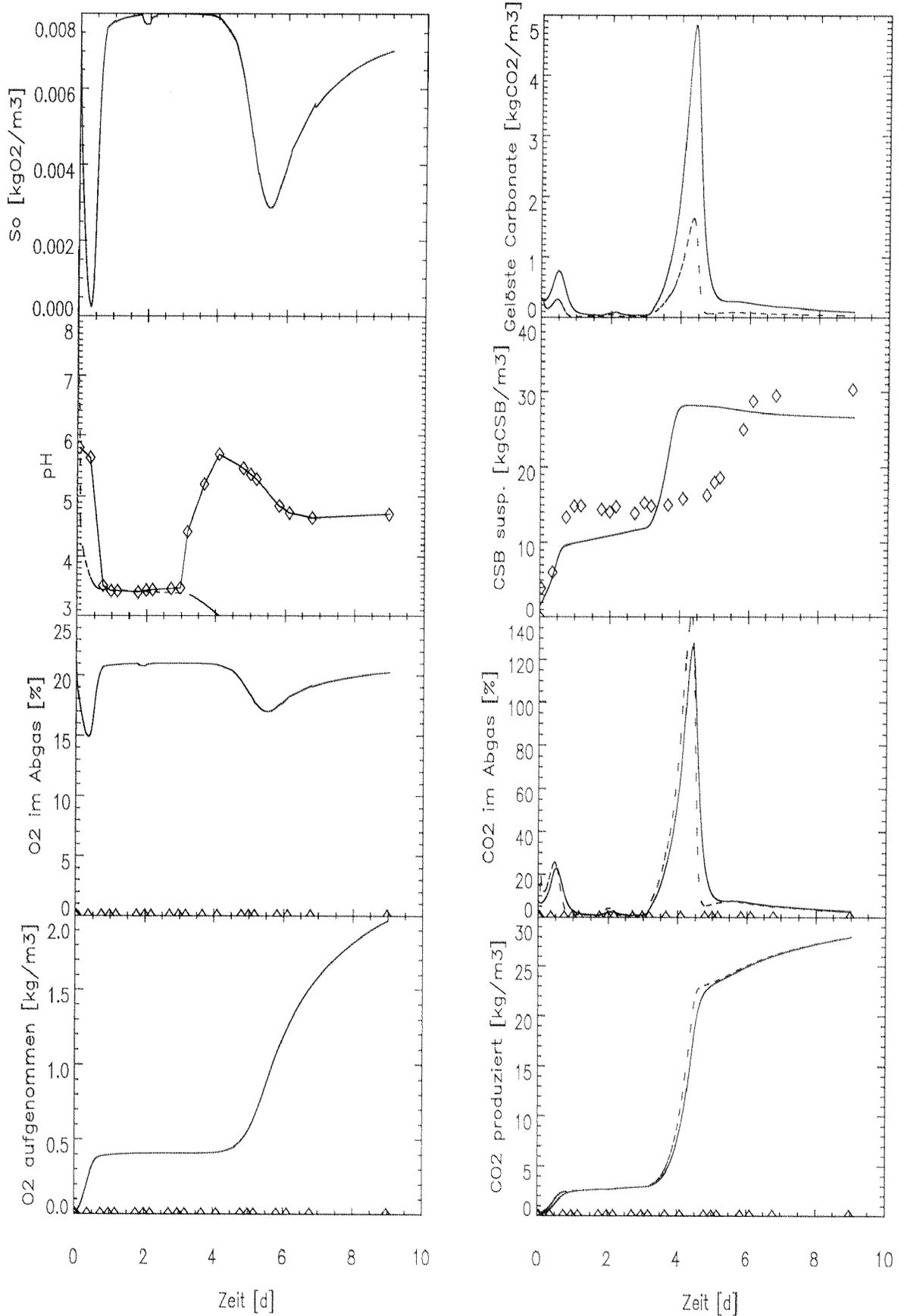


Abb. 6.30: Gemessene Daten (Punkte) und Modellerte Werte (Linie durchgezogen = direkte Berechnung; Linie gestrichelt = Berechnung nach Tableau-Methode) von Versuch 15.3. Es wurden keine Messpunkte für den O₂- und CO₂-Gehalt in Zu- und Ablaufgas erfasst.

7. Literatur

- APHA (1995), *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington
- Anonymus, (1986), Verordnung über umweltgefährdende Stoffe, StoV SR 814.13, *Schweizer Recht*, Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern
- Anonymus, (1990), Technische Verordnung über Abfälle, TVA SR 814.15, *Schweizer Recht*, Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern
- Anonymus, (1998), Energiegesetz, EnG SR 730.0, *Schweizer Recht*, Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern
- Batut, J., Boistard, P., (1994), Oxygen control in *Rhizobium*, *Antonie van Leeuwenhoek*, 66(1-3): 129-150
- Becker, S., Vlad, D., Schuster, S., Pfeiffer, P., Uden, G., (1997), Regulatory O₂ tensions for the syntesis of fermentation products in *Escherichia coli* and relation to aerobic respiration, *Arch. Microbio.* 168: 290-296
- Bernfeld, P., (1955), *Methods in Enzymology*, 1, 149-158
- Beunink, J., Rehm, H.-J., (1988), Synchronous anaerobic and aerobic degradation of DDT by an immobilized mixed culture system, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 29:72-80
- Beunink, J., Rehm, H.-J., (1990), Coupled reductive and oxidative degradation of 4-chloro-2-nitrophenol by a co-immobilized mixed culture system, *Appl. Microbiol. Biotech.*, 34: 108-115
- Biagini, G.A., McIntyre, P.S., Finlay, B.J., Lloyd, D., (1998), Carbohydrate and amino acid fermentation in the free-living primitive protozoon *Hexamita* sp., *Appl. Environ. Microbiol.*, 64(1):203-207
- Bischofsberger, W., Böhnke, E. B., Dauber, S., Seyfried, C. F., (1993), *Anaerobtechnik*, Springer-Verlag, Berlin.
- Burns, R.G., (1978), Enzyme activity in soil: some theoretical and practical considerations, in Burns, R.G., *Soil Enzymes*, Academic Press, London
- Burrow, G.M., (1996), *Physical Chemistry*, 6th Ed., The McGrawhill Companies Inc., New York
- Chu, A., Mavinic, D.S., Kelly, H.G., Ramey, W.D., (1994), Volatile fatty acid production in thermophilic aerobic digestion of sludge, *Wat. Res.*, 28(7): 1513-1522
- Chu, A., Mavinic, D.S., Ramey, W.D., Kelly, H.G., (1996), A biochemical model describing volatile fatty acid metabolism in thermophilic aerobic digestion of wastewater sludge, *Wat. Res.* 30(8): 1759-1770
- Chu, A., Mavinic, D.S., Kelly, H.G., Guarnaschelli, C., (1997), The influence of aeration and solids retention time on volatile fatty acid accumulation in thermophilic aerobic digestion of sludge, *Environ. Tech.*, 18/7: 731-738
- Cord-Ruwisch, R., (1986), Facultative and partial interspecies hydrogen transfer competition for reducing equivalents, in Dubourguier, H.C., *et al.*, *Biology of Anaerobic Bacteria*, Elsevier, Amsterdam
- Dannenberg, S., Korder, M., Dilling, W., Cypionka, H., (1992), Oxidation of H₂, organic compounds and inorganic sulfur compounds coupled to reduction of O₂ or nitrate by sulfate-reducing bacteria, *Arch. Microbiol.*, 158: 93-99
- Dolfing, J., (1988), Acetogenesis, in Zehnder, A.J.B., *Biology of Anaerobic Microorganisms*, John Wiley and Sons Inc, New York

- Edelmann, W., (1995), Integration der Anaerobtechnik in Gesamtkonzepte der biologischen Abfallbehandlung, in Wiemer, K., Kern, M., *Biologische Abfallbehandlung II*, M.I.C. Baeza-Verlag, Witzenhausen, pp. 541-570
- Edelmann, W., Engeli, H., (1997), *Co-Vergärung von festen und flüssigen Substraten*, Arbeitsgemeinschaft Bioenergie, Maschwanden
- Edelmann, W., Schleiss, K., (1999, im Druck), Gegenüberstellung der Ökobilanz von Kompostierung, Vergärung und thermischer Behandlung von Bioabfällen, in Wiemer, K., *Biologische Abfallbehandlung, 11. Kasseler Abfallforum*, Baeza Verlag, Witzenhausen
- Edwards, W.M., (1984), Mass transfer and gas absorption, in Perry, R.H., Green, D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th Ed., McGraw-Hill Book Company, New York
- Fernley, H.N., (1963), The use of reactive dyestuffs in enzymology: new substrates for cellulolytic enzymes, *Biochem. J.*, 87, 90
- Field, J.A., Stams, A.J.M., Kato, M., Schraa, G., (1995), Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia, *Antonie van Leeuwenhoek*, 67:47-77
- Franzen, C.J., Liden, G., Niklasson, C., (1994), A new method for studying microaerobic fermentations. II. An experimental investigation of xylose fermentation, *Biotech. Bioeng.* 44: 429-435
- Franzen, C.J., Albers, E., Niklasson, C., (1996), Use of the inlet gas composition to control the respiratory quotient in microaerobic bioprocesses, *Chem. Eng. Sci.* 51/13: 3391-3402
- Gallert, C., Winter, J., (1998), Mikrobiologie anaerober Gärprozesse, in Märkl, H., Stegmann, R., *Technik Anaerober Prozesse*, DECHEMA Tagung 7. – 9. Oktober 1998 an der TU Hamburg-Harburg, Dechema, Frankfurt am Main, pp. 19 - 34
- Gerritse, J., Schut, F., Gottschal, J.C., (1990), Mixed chemostat cultures of obligately aerobic and fermentative or methanogenic bacteria grown under oxygen-limiting conditions, *FEMS Microbiol. Lett.*, 66: 87-94
- Gerritse, J., Schut, F., Gottschal, J.C., (1992), Modelling of mixed chemostat cultures of an aerobic bacterium, *Comamonas testosteroni*, and an anaerobic bacterium, *Veillonella alcalescens*: comparison with experimental data, *App. Env. Microbiol.*, 58(5): 1466-1476
- Gerritse, J., Gottschal, J.C., (1992), Mineralization of the herbicide 2,3,6-trichlorobenzoic acid by a co-culture of anaerobic and aerobic bacteria, *FEMS, Microbiol. Ecol.*, 101: 89-98
- Gerritse, J., Gottschal, J.C., (1993), Two-membered mixed cultures of methanogenic and aerobic bacteria in O₂-limited chemostats, *J. Gen. Microbiol.*, 139: 1853 – 1860
- Gerritse, J., Renard, V., Visser, J., Gottschal, J.C., (1995), Complete degradation of tetrachloroethene by combining anaerobic dechlorinating and aerobic methanotrophic enrichment cultures, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 43: 920-928
- Gerritse, J., Kloetstra, G., Borger, A., Dalstra, G., Alphenaar, A., Gottschal, J.C., (1997), Complete degradation of tetrachloroethene in coupled anoxic and oxic chemostats, *Appl. Microbiol. Biotech.*, 48: 553-562
- Ghaly, A.E., El-Taweel, A.A., (1995), Effect of micro-aeration on the growth of *Candida pseudotropicalis* and production of ethanol during batch fermentation of cheese whey, *Biores. Tech.*, 52: 203-217

- Giercke-Sygyusch, S., (1987), Untersuchungen zur Erstellung eines Atlas anaerober Bakterien, Dissertation, Universität Göttingen, Göttingen
- Goel, R., Mino, T., Satoh, H., Matsuo, T., (1998), Intracellular storage compounds, oxygen uptake rates and biomass yield with readily and slowly degradable substrates, *Wat. Sci. Tech.*, 8-9: 85-93
- Gottschalk, G., (1986), *Bacterial Methabolism*, Springer-Verlag, Berlin
- Grau, P., Sutton, P.M., Henze, M., Elmaleh, S., Grady, C.P., Gujer, W., Koller, J., (1982), Recommended notation for use in the description of biological wastewater treatment processes, *Wat. Res.*, 16:1501-1505
- Gujer, W., Zehnder, A.J.B., (1983), conversion processes in anaerobic digestion, *Wat. Sci. Tech.*, 15:127-167
- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.v.R., (1995), The activated sludge model no. 2: biological phosphorous removal, *Wat. Sci. Tech.*, 31(2): 1-11
- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., Loosdrecht, M.v., (1999), Activated sludge model no. 3, *Wat. Sci. Tech.*, 39(1): 183-193
- Heitenfuss, S., (1991), Untersuchungen zur Identifizierung von aeroben, anaeroben und fakultativ anaeroben Bakterien mit gaschromatographischen Methoden, Dissertation, Verlag Erich Goltze GmbH & Co., Göttingen
- Henze, M., Grady, C.P.L., Gujer, W., Marais, G.v.R., Matsuo, T., (1987), Activated sludge model no. 1, *IAWPRC Scientific and technical reports no. 1*, London
- Henze, M., (1992), Characterisation of wastewater for modelling of activated sludge processes, *Wat. Sci. Tech.*, 25(6):1-15
- Henze, M., Harrenmoës, P., Hansen, J. C., Arvin, E., (1995), *Wastewater Treatment*, Springer-Verlag, Berlin.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.V.R., Loosdrecht, M.C.M.v., (1999), Activated sludge model no. 2d, ASM2D, *Wat. Sci. Tech.*, 39(1): 165-182
- Hoffmann, D., (1984), Differenzierung von Clostridien mit Hilfe der Dampfraum-Gaschromatographie und der statistischen Auswertung ihrer Fettsäuremuster, Dissertation, Universität Göttingen, Göttingen
- Hooijmans, C.M., (1990), Diffusion coupled with bioconversion in immobilized systems, Dissertation, Technische Universiteit Delft
- Hungate, R.E., (1969), A roll tube method for cultivation of strict anaerobes, in Norris, J.B., Ribbons, D.W., *Methods in Microbiology*, Vol 3B, Academic Press, New York, pp. 117-132
- John, G., (1995), Reaktionstechnische Untersuchung an einer coimmobilisierten aerob/anaeroben Mischkultur, Dissertation, Universität Hannover
- Kappeler, J., Gujer, W., (1992), Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modellint, *Wat. Sci. Tech.*, 25(6): 125-139
- Kato, M.T., (1994), The anaerobic treatment of low strength soluble wastewaters, Dissertation, CIP-Data Koninklijke Bibliotheek, Den Haag
- Kiener, A., Leisinger, T., (1983), Oxygen sensitivity of methanogenic bacteria, *System. Appl. Microbiol.* 4: 305-312
- Koch, G., Siegrist, H., 1998, *Separate biologische Faulwasserbehandlung – Nitrifikation und Denitrifikation*, Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute, 208. Mitgliederversammlung, 34-48

- Kokofuta, H., Yukishige, M., Nakamura, I., (1987), Coimmobilization of *Nitrosomonas europaea* and *Paracoccus denitrificans* cells using polyelectrolyte complex-stabilized calcium alginate gel, *J. Ferment. Technol.*, 65:659-664
- Krogmann, U., (1994), *Kompostierung*, Economica Verlag, Bonn
- Kuchling, H., (1995), *Taschenbuch der Physik*, Fachbuchverlag, Leipzig-Köln
- Kühl, M., Jorgensen, B.B., (1992), Microsensor measurements of sulfate reduction and sulfide oxidation in compact microbial communities of aerobic biofilms, *Appl. Environ. Microbiol.*, 58(4): 1164-1174
- Kurosawa, H., Tanaka, H., (1990), Advances in immobilised cell culture: development of co-immobilised mixed culture system of aerobic and anaerobic microorganisms, *Process Biochem. Internat.*, 1990(12): 189-196
- Küsel, K., (1996), Anaerober Abbau von organischem Kohlenstoff in Waldböden – Acetat als Bindeglied anaerober und aerober Prozesse, Dissertation, Bayreuther Forum Ökologie, Band 32 / 1996, Bayreuth
- Lee, J., Soni, B.K., Kelley, R.L., (1996), Cell growth and oxygen transfer in *Methylosinus trichosporium* OB3b cultures, *Biotech. Lett.*, 18/8: 903-908
- Lee, S.W., Yamajima, M., Tanaka, H., (1993a), Use of food additives to prevent contamination during fermentation using a co-immobilized mixed culture system, *J. Ferment. Bioeng.*, 75/5: 389-391
- Lee, S.W., Ebata, T., Liu, Y.-C., Tanaka, H., (1993b), Co-immobilization of three strains of microorganisms and its application in ethanol production from raw starch under unsterile conditions, *F. Ferment. Bioeng.*, 75/1: 36-42
- Leikam, K., Stegmann, R., Arndt, M., Bade, O., (1998), Konzepte für die anaerobe Feststoff-Fermentation Merkmater ATF-Verfahren, in Märkl, H., Stegmann, R., *Technik Anaerober Prozesse*, DECHEMA Tagung 7. – 9. Oktober 1998 an der TU Hamburg-Harburg, Dechema, Frankfurt am Main, pp. 231 – 244
- Lengeler, J.W., Drews, G., Schlegel, H.G., (1999), *Biology of the prokaryotes*, Thieme Verlag, Stuttgart
- Lens, P., Massone, A., Rozzi, A., Verstraete, W., (1995a), Effect of sulfate concentration and scraping on aerobic fixed biofilm reactors, *Wat. Res.*, 29(3): 857-870
- Lens, P., Poorter, M.-P. de, Cronenberg, C.C., Verstraete, W., (1995b), Sulfate reducing and methane producing bacteria in aerobic wastewater treatment system, *Wat. Res.*, 29(3): 871-880
- Lettinga, G., Rebac, S., Zeeman, G., (1998), Feasibility of anaerobic treatment for cold and/or low-strength wastewaters, in Märkl, H., Stegmann, R., *Technik Anaerober Prozesse*, DECHEMA Tagung 7. – 9. Oktober 1998 an der TU Hamburg-Harburg, Dechema, Frankfurt am Main, pp. 311-323
- Lide, D.R., (1994), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida
- Liden, G., Franzen, C.J., Niklasson, C., (1994), A new method for studying microaerobic fermentations. I. A theoretical analysis of oxygen programmed fermentation, *Biotechnol. Bioeng.*, 44: 419-427
- Loll, U., (1974), Stabilisierung hochkonzentrierter Abwässer und Abwasserschlämme durch aerob-thermophile Abbauprozesse, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt
- Loosdrecht, M.C.M., Jetten, M.S.M., (1998), Microbiological conversion in nitrogen removal, *Wat. Sci. Tech.*, 38(1): 1-7
- Loosdrecht, M.C.M.v., Henze, M., (1999), Maintenance, endogenous respiration, lysis, decay and predation, *Wat. Sci. Tech.*, 39(1): 107-117

- Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J., (1997), *Brock Biology of Microorganisms*, 8th Ed., Prentice Hall International Inc., New Jersey
- Majone, M., Massaniso, P., Ramadori, R., (1998), Comparison of carbon storage under aerobic and anoxic conditions, *Wat. Sci. Tech.*, 8-9: 77-84
- Malina, J.F., Pohland, F.G., (1992), *Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*, Technomic Publishing CO. Inc., Lancaster
- Märkl, H., Pietsch, T., (1998), Mathematical modelling and kinetics of anaerobic digestion, in Märkl, H., Stegmann, R., *Technik Anaerober Prozesse*, DECHEMA Tagung 7. – 9. Oktober 1998 an der TU Hamburg-Harburg, Dechema, Frankfurt am Main, pp. 69 - 81
- McInerney, M.J., (1988), Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and proteins, in Zehnder, A.J.B., *Biology of Anaerobic Microorganisms*, John Wiley and Sons Inc, New York
- Michel, F.C., Reddy, J., Reddy, C.A., (1998), Effect of oxygenation level on yard trimmings, composting rate, odor production, and compost quality in bench-scale reactors, *Compost Science & Utilization*, 6(4): 6-14
- Mohee, R., White, R.K., Das, K.C., (1998), Simulation model for composting cellulosic (bagasse) substrates, *Compost Science & Utilization*, 6(2): 82-92
- Morel, F.M.M., Hering, J.G., (1993), *Principles and applications of aquatic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Noyola, A., Moreno, G., (1994), Granule production from raw waste activated sludge, *Wat. Sci. Tech.*, 30/12, 339-346
- Nowak, O., Svardal, K., Franz, A., Kuhn, V., (1999), Degradation of particulate organic matter – a comparison of different model concepts, *Wat. Sci. Tech.*, 39(1): 119-127
- Ohta, H., Moriki, D., Miyagi, A., Watanabe, T., Kato, K., Fukui, K., (1996), Microaerophilic property of *Actinobacillus actinomycesemmitans* in fructose-limited chemostat cultures, *FEMS Microbiol. Lett.*, 138: 191-196
- O'Reilly, A.M., Scott, J.A., (1995), Defined coimmobilization of mixed microorganism cultures, *Enz. Microb. Technol.*, 17:636-646
- Orhon, D., Cokgör, E.U., Sözen, S., (1999), Experimental basis for the hydrolysis of slowly biodegradable substrate in different wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, 39(1): 87-95
- Polomski, A., Märkl, H., (1998), Einfluß des Stofftransports auf die Methanbildung in Biogas-Reaktoren, in Märkl, H., Setgmann, R., *Technik Anaerober Prozesse*, Tagung der technischen Universität Hamburg-Harburg, Dechema, Frankfurt am Main, pp. 117 – 132
- Poole, R.K., (1994), Oxygen reactions with bacterial oxidases and globins: binding, reduction and regulation, *Antonie van Leeuwenhoek*, 65(4):289-310
- Press, W.H., (1986), *Numerical recipes in C: The art of scientific computing*, 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge
- Reinhold, G., Märkl, H., (1998), Modellgestützte Massstabsvergrößerung eines Biogas-Turmreaktors unter besonderer Berücksichtigung des Mischverhaltens und der Biomassenrückhaltung, in Märkl, H., Stegmann, R., *Technik Anaerober Prozesse*, DECHEMA Tagung 7. – 9. Oktober 1998 an der TU Hamburg-Harburg, Dechema, Frankfurt am Main, pp. 69 - 81
- Rinderknecht, H., Wilding, P., Haverback, B.J., (1967), A new method for the determination of α -amylase, *Experientia*, Vol. 23, p. 805

- Roberge, M.R., (1978), Methodology of soil enzyme measurement and extraction, in Burns, R.G., *Soil Enzymes*, Academic Press, London
- Royce, P.N.C., Thornbill, N.F., (1991), Estimation of dissolved carbon dioxide concentrations in aerobic fermentations, *AIChE Journal*, 37(11): 1680-1686
- Schleiss, K., (1997), *Kompostier- und Vergärungsanlagen im Kanton Zürich, Jahresbericht 1996*, Amt für Gewässerschutz und Wasserbau, Zürich
- Schleiss, K., (1999), *Kompostier- und Vergärungsanlagen im Kanton Zürich, Jahresbericht 1998*, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Zürich
- Sanjay, A., Takashi, M., Tomonori, M., (1995), Mechanism and favourable operating conditions of organic substrate removal in microaerophilic upflow sludge bed reactor (MUSB), *Wat. Res.*, Vol 29/8: 1895-1901
- Shen, C.F., Guiot, S.R., (1995), Long-term impact of dissolved O₂ on the activity of anaerobic granules, *Biotech. Bioeng.*, 49: 611-620
- Shen, C.F., Miguez, C.B., Bourque, D., Groleau, D., Guiot, S.R., (1996), Methanotroph and methanogen coupling in granular biofilm under O₂-limited conditions, *Biotech. Lett.*, 18/5: 495-500
- Schlegel, H. G., (1992), *Allgemeine Mikrobiologie*, Thieme Verlag, Stuttgart
- Siegrist, H., (1988), Aerob thermophile Schlammbehandlung, 20. VSA-Fortbildungskurs, Engelberg
- Siegrist, H., Renggli, D., Gujer, W., (1993), Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge Treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 27/2: 25-36
- Siegrist, H., Reithaar, S., Lais, P., (1998), Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium rich leachate without organic carbon, *Wat. Sci. Tech.*, 37(4-5): 589-591
- Siegrist, H., Brunner, I., Koch, G., Phan, L.C., Le, V.C., (1999), Reduction of biomass decay rate under anoxic and anaerobic conditions, *Wat. Sci. Tech.*, 39(1): 129-137
- Singh, A., Kumar, P.K.R., Schügerl, K., (1992a), The oxygen requirement of *Fusarium oxysporum* for the fermentation of D-xylose and D-glucose, *Biotech. Appl. Biochem.*, 16: 296-302
- Singh, A., Kumar, P.K.R., Schügerl, K., (1992b), D-xylose fermentation and catabolism in *Fusarium oxysporum*, *Biochem. Internat.*, 27(5): 831-839
- Smits, J.P., Rinzema, A., Tramper, J., Schlösser, E.E., Knol, W., (1996), Accurate determination of process variables in a solid-state fermentation system, *Process Biochemistry*, 31(7): 669-678
- Spérandio, M., Urbain, V., Audic, J.M., Paul, E., (1999), Use of carbon dioxide evolution rate for determining heterotrophic yield and characterising denitrifying biomass, *Wat. Sci. Tech.*, 39(1): 139-146
- Stumm, W., Morgan, J.J., (1996), *Aquatic Chemistry*, 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York
- Takahashi, M., Kyosai, S., (1991), Pilot plant study on microaerobic self-granulated sludge process, *Wat. Sci. Tech.*, 23: 973-980
- Tamegai, H., Fukumori, Y., (1994), Purification and some molecular and enzymatic features of a novel *ccb*-type cytochrome *c* oxidase from a microaerobic denitrifier, *Magnetospirillum magnetotacticum*, *FEBS Lett.* 347(1): 22-26
- Tanaka, N., Hvitved-Jacobsen, T., (1998), Transformations of wastewater organic matter in sewers under changing aerobic/anaerobic conditions, *Wat. Sci. Tech.*, 37/1:105-113
- Travers, S.M., Lovett, D.A., (1984), Activated sludge treatment of abattoir wastewater – II, influence of dissolved oxygen concentration, *Water Res.*, 18(4): 435-439

- Taylor, B.L., (1983), How do bacteria find the optimal concentration of oxygen?, *TIBS*, December 1983
- Trösch, W., Schäfer, J., Schober, G., (1998), Totalabbau der organischen Substanz von Großküchenabfällen, in Märkl, H., Setgmann, R., *Technik Anaerober Prozesse*, Tagung der technischen Universität Hamburg-Harburg, Dechema, Frankfurt am Main, pp. 35 - 43
- Tsai, P.S., Hatzimanikatis, V., Bailey, J.E., (1996a), Effect of *Vitreoscilla* hemoglobin (VHb) dosage on microaerobic *Escherichia coli* carbon and energy metabolism, *Biotech. Bioeng.*, 49: 139-150
- Tsai, P.S., Nägeli, M., Bailey, J.E., (1996b), Intracellular expression of *Vitreoscilla* hemoglobin modifies microaerobic *Escherichia coli* metabolism through elevated concentration and specific activity of cytochrome o, *Biotech. Bioeng.*, 49: 151-160
- Tschui, M., von Schultess, R., Boller, M., (1996), Einfluss der Tenside beim Sauerstofffeintrag in Belebtschlamm, *Mitteilung zum Gewässerschutz*, Nr. 21, BUWAL, Bern
- Vogels, G.D., Keltjens, J.T., Van der Drift, C., (1988), Biochemistry of methane production, in Zehnder, A. J. B., *Biology of Anaerobic Microorganisms*, John Wiley & Sons Inc., New York
- Wang, K., Lettinga, G., (1994), The micro-aerophilic treatment process for the effluent of the HUSB and EGSB two stages anaerobic treatment system, in Wang, K., *Integrated anaerobic and aerobic treatment of sewage*, Dissertation, CIP-Data Koninklijke Bibliotheek, Den Haag
- Wellinger, A., Baserga, U., Edelmann, W., Egger, K., Seiler, B., (1991), *Biogas-Handbuch*, Wirz Verlag, Aarau
- Wellinger, A., Widmer, C., (1998), Vergärung von Restabfall, in Wiemer, K., Kern, M., *Bio- und Restabfallbehandlung II*, Baeza Verlag, Witzenhausen
- Wiemer, K., Kern, M., (1995), *Herstellerforum Bioabfall*, M.I.C. Baeza-Verlag, Witzenhausen
- Wild, D., (1997), Nährstoffflüsse in Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination, Dissertation, ETH Zürich, Diss. Nr. 12197
- Wilson, L.P., Bouwer, E.J., (1997), Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen/denitrifying conditions: A review, *J. Ind. Microbiol. Biotech.*, 18(2-3): 116-130
- Worthington, C.E., (1988), *Worthington Enzyme Manual*, pp. 76-79, Worthington Biochemical Corporation, Freehold, NJ
- Wu, W., Hu, J., Gu, X., Zhao, Y., Gu, G., (1987), Cultivation of anaerobic granular sludge in UASB reactors with aerobic activated sludge as seed, *Wat. Res.*, 21:789-799
- Wurm, S., (1986), Biogasgewinnung mit aerober Vorstufe, Dissertation, ETH Zürich, Diss. Nr. 7961
- Zeng, A.-P., Deckwer, W.-D., (1991), A model for multiproduct-inhibited growth of *Enterobacter aerobenes* in 2,3-butaendiol fermentation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 35: 1-3
- Zeng, A.P., Deckwer, W.D., (1992), Utilization of the tricarboxylic acid cycle, a reactor design criterion for the microaerophilic production of 2,4-butaendiol, *Biotechnol. Bioeng.*, 40/9: 1078-1084
- Zeng, A.-P., Byun, T.-G., Posten, C., Deckwer, W.-D., (1994), Use of respiratory quotient as a control parameter for optimum oxygen supply and scale-up of 2,3-

- butaendiol production under microaerobic conditions, *Biotech. Bioeng.*, 44: 1107-1114
- Zeng, A.-P., Deckwer, W.-D., (1996), Bioreaction techniques under microaerobic conditions: from molecular level to pilot plant reactors, *Chemical Engineering Science*, 51/10: 2305-2314
- Zitomer, D.H., Speece, R.E., (1993), Sequential environments for enhanced biotransformation of aqueous contaminants, in *Environ. Sci. Technol.*, 27/2: 227 – 244

Lebenslauf

Name, Vorname: Joss, Adrian
Geburtsdatum: 7. März 1966
Heimatort: Bern Oberburg
Zivilstand: Ledig

Ausbildung:

- 1972 -1977: Primarschule an der Scuola Comunale in Intragna.
- 1977 - 1982: Mittelschule am Ginnasio Cantonale in Losone.
- 1982 -1985: Abschluss der Grundausbildung mit der Maturitätsprüfung Typus C am Liceo Cantonale in Locarno am 22. Juni 1985.

Studium: 1986-1993: Biologiestudium an der Universität Zürich. Abgeschlossen am 6. Mai 1993 als Mikrobiologe Dipl.-Phil. II mit Nebenfach Molekularbiologie.

- Dezember 1996: Beginn der Doktorarbeit bei Prof. Fritz Widmer am Institut für Verfahrenstechnik der ETH Zürich

Berufliche Laufbahn:

- Seit April 1999: 50% Anstellung am Institut für Verfahrenstechnik der ETH Zürich als wissenschaftlicher Mitarbeiter
- Seit Herbst 1993: Anstellung bei der Firma ARBI in Maschwanden. Aufgabenbereich: Bau und Betreiben von Gäranlagen, Leitung biotechnologischer Versuche im Bereich Entsorgen biogener Abfälle, sowie eines analytischen Labors für Kompost- und Wasseranalysen.
- 1993-1994: Einjährige Anstellung bei der Firma IBM. Aufgabenbereich: Verkauf, UNIX.
- 1989-1990: Zweijährige Halbtagsanstellung als Werkstudent bei der Schlosserei Tschudy in Küsnacht.

Zürich, den 13. Juli 1999