

# - TRANSPORT BIOCHEMIE CHEMIE - Das Simulationsmodell TBC



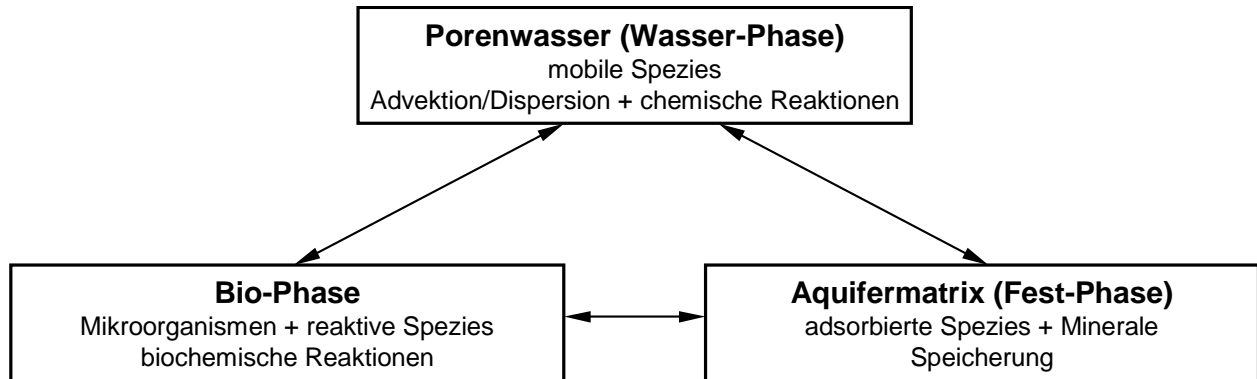
© DR.-ING. WOLFGANG SCHÄFER  
GRUNDWASSERMODELLIERUNG

Odenwaldstr. 6  
D-69168 Wiesloch

## Das Modellkonzept

Das Reaktionsmodul von TBC kann den sogenannten Biofilm-Modelle zugeordnet werden. Diese Modelle sind dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroorganismen an eine immobile Biophase gebunden sind. Diese Biophase wird üblicherweise als Biofilm bezeichnet. Alle biochemischen Reaktionen finden im Modell innerhalb der Biophase statt.

Neben der Biophase werden noch drei weitere Phasen im Modell berücksichtigt, nämlich das mobile Porenwasser, das feste Aquifermaterial und eine organische Flüssigkeit in immobilierter Restsättigung (NAPL).



Die einzelnen Phasen stehen über Austauschprozesse miteinander in Verbindung. Beispielsweise kann ein organischer Schadstoff, der sich zunächst in einer immobilen NAPL-Phase befindet, durch Lösung in das mobile Porenwasser übergehen. Die gelöste organische Verbindung hat dann noch die Möglichkeit, an das Aquifermaterial zu adsorbieren oder in die Biophase überzutreten.

Die Biophase ist der zentrale biochemische Reaktionsraum des Modells. Die organische Verbindung kann dort durch mikrobielle Prozesse z.B. oxidiert werden. Voraussetzung für die Zustandekommen der mikrobiellen Reaktionen ist, dass auch die anderen an den Umsetzungen beteiligten Verbindungen wie Oxidationsmittel in der Biophase vorhanden sind. Stoffwechselprodukte wie Kohlendioxid oder reduzierte Schwefelverbindungen können die Biophase verlassen und im Aquifer an chemischen Umsetzungen wie Lösungs-, Fällungs- oder Dissoziationsreaktionen beteiligt sein.

Die Simulation des reaktiven Transports ist in die folgenden fünf Prozessgruppen aufgeteilt:

- gesättigte Grundwasserströmung
- advektiver und dispersiv/diffusiver Transport
- mikrobiell katalysierte biochemische Umsetzungen
- chemische Gleichgewichtsreaktionen
- kinetisch gesteuerte chemische Reaktionen

Nachfolgend werden die wichtigsten Modellannahmen von TBC und das Prinzip der Kopplung zwischen Transport und Reaktion vorgestellt.

## Strömung und Transport

Das Modell ist in der Lage, die gesättigte Grundwasserströmung und den Stofftransport in drei räumlichen Dimensionen zu berücksichtigen. Die Gleichungen für die Grundwasserströmung und den advektiv/dispersiven Transport werden mit einem Finite-Elemente-Verfahren und der Standard-Galerkin Methode diskretisiert. Optional kann zur Diskretisierung der Strömungs- und Transportgleichung auch eine Finite-Differenzen Formulierung gewählt werden. Zur zeitlichen Diskretisierung stehen ein explizites und verschiedene implizite Schemata zur Verfügung.

Bei der Formulierung der räumlichen Differenzen kann zwischen Rückwärtsdifferenzen und zentralen Differenzen unterschieden werden. Rückwärtsdifferenzen führen im allgemeinen zu einer verstärkten numerischen Dispersion, während das zentrale Schema zwar genauer ist, aber zu Oszillationen führt. Durch diese Oszillationen können sich zeitweise negative Konzentrationen ergeben. Diese wiederum verursachen massive numerische Probleme bei der Lösung der Reaktionsgleichungen. Deshalb wird bei gekoppelten Transport-Reaktionsmodellen meist die Formulierung mit Rückwärtsdifferenzen vorgezogen. Die Nachteile durch die verstärkte numerische Dispersion werden durch die Vorteile einer stabileren Lösung des Reaktionssystems aufgewogen.

Die aus der diskreten Formulierung der Strömungs- und Transportgleichungen resultierenden Gleichungssysteme werden iterativ mithilfe des ORTHOMIN-Verfahrens mit Vorkonditionierung gelöst.

## Austauschprozesse

In TBC werden lineare Austauschterme verwendet. Der Austausch ist proportional zum Konzentrationsgradienten zwischen den jeweiligen Phasen, der Proportionalitätsfaktor ist der Austauschkoefizient. Es können auch NAPL-Phasen berücksichtigt werden, die aus einem Stoffgemisch bestehen.

Für alle Austauschterme gilt, dass der Stoffaustausch einem Konzentrationsausgleich bzw. der Einstellung eines Gleichgewichtszustands entgegen strebt. Die Austauschrate wird durch die Wahl des Austauschkoefizienten bestimmt. Die Interpretation dieses Koeffizienten hängt von der Skala ab, auf der die untersuchten Prozesse im Modell aufgelöst werden. Beispielsweise kann ein langsamer Austausch zwischen Porenwasser und Biophase auf der kleinskaligen Porenebene die Folge von Diffusionsvorgängen in Biofilmen sein. Auf einer makroskopischen Ebene kann ein kleiner Austauschkoefizient verwendet werden, um ungünstige Auswirkungen eines heterogenen Aquiferaufbaus auf die mikrobiellen Umsetzungen zu parametrisieren.

## Das mikrobielle Wachstum

Motor der in TBC modellierten biochemischen Umsetzungen ist das Wachstum von Mikroorganismen im Aquifer. Diese Mikroorganismen sind dabei eher als ökophysiologische Gruppen mit einheitlichem Stoffwechsel (z.B. Aerobier, Sulfatreduzierer usw.) denn als

Einzelorganismen zu betrachten. Das mikrobielle Wachstum wird mithilfe einer sogenannten Monod-Kinetik und mit Inhibitionstermen beschrieben. Während die Monod-Funktion zu einer Verringerung des Wachstums aufgrund des Mangels eines notwendigen Substrats führen kann, verursacht die Inhibitionsfunktion eine Wachstumsbegrenzung aufgrund des Überschusses an einer toxischen oder allgemein stoffwechelhemmenden Substanz.

Für das Netto-Wachstum einer beliebigen mikrobiellen Gruppe ergibt sich dadurch eine Funktion erster Ordnung mit zeitlich variabler Wachstumsrate. Die Wachstumsrate ist maximal, wenn die Werte für alle Monod- und Inhibitionsfunktionen nahe bei eins sind. Entsprechend verringert sich das Netto-Wachstum, wenn eine oder mehrere dieser Funktionen deutlich kleiner als eins werden.

Das Wachstum einer Mikroorganismengruppe kann auf mehreren unterschiedlichen Stoffwechselprozessen basieren. Fakultativ aerobe Bakterien z.B. können sowohl Sauerstoff als auch Nitrat als Elektronenakzeptor verwenden. Meist ist jedoch jeder mikrobiellen Gruppe nur ein Stoffwechselprozess zugeordnet (z.B. Sulfatreduzierer, Eisenreduzierer usw.).

Außer dem Wachstum wird auch das Absterben der Mikroorganismen im Modell nachgebildet. In TBC geschieht dies durch einen Term erster Ordnung in der Mikroorganismendichte mit konstanter Sterberate.

Ein dynamisches Gleichgewicht stellt sich ein, wenn das Netto-Wachstum dem Absterbeterm entspricht. Dies ist dann der Fall, wenn die aktuelle Wachstumsrate durch das Zusammenwirken der Monod- und Inhibitionsfunktionen bis auf den Wert der konstanten Sterberate reduziert ist.

## **Der mikrobielle Stoffwechsel**

Das mikrobielle Wachstum geht mit einem Verbrauch der daran beteiligten Substrate und der Freisetzung von Stoffwechselprodukten einher.

Die Kopplung zwischen mikrobiellem Wachstum und dem Verbrauch an organischem Kohlenstoff erfolgt durch den Ertragskoeffizienten (auch Yield-Koeffizient genannt). Er gibt an, wieviel organischer Kohlenstoff verbraucht wird, um eine bestimmte Menge an Zell-Kohlenstoff zu produzieren.

Neben der kompletten Umsetzung kann in TBC auch ein nur teilweiser Abbau einer oder mehrerer Ausgangssubstanzen (z.B. reduktive Dechlorierung) simuliert werden bzw. ist es möglich, verschiedenste Zwischenschritte der Umsetzung zu berücksichtigen.

Der Verbrauch an Oxidationsmitteln (Elektronenakzeptoren) ist abhängig von der Stöchiometrie der Umsetzung. Er wird über denjenigen Anteil des organischen Kohlenstoffs berechnet, der zur Energiegewinnung verbraucht wird.

Zusätzlich zum Verbrauch von Substraten kann in TBC auch noch die Freisetzung von Stoffwechselprodukten berechnet werden. Diese Freisetzung ist über einen Produktionskoeffizienten an die Bildung von Zell-Kohlenstoff gebunden. Stoffwechselprodukte kön-

nen aus der Biophase in das Porenwasser übertreten und dort transportiert werden und mit anderen Modellspezies reagieren.

Die Gleichungen, die das mikrobielle Wachstum und die daran gekoppelten Stoffumsätze beschreiben, bilden ein System aus gewöhnlichen, nicht linearen Differentialgleichungen. Da die Zeitkonstanten der einzelnen Prozesse sehr unterschiedlich sein können ist das Gleichungssystem steif. Zur Lösung wird daher in TBC das speziell für steife Gleichungssysteme entwickelte DGEAR-Verfahren angewandt.

Der mikrobielle Stoffwechsel im Zuge des Abbaus organischer Verbindungen wirkt sich auch auf die anorganische Zusammensetzung des Grundwassers aus. Es ist daher durchaus sinnvoll, in einem Modell wie TBC, in dessen Zentrum eigentlich die Simulation der mikrobiellen Umsetzungen organischer Substanz steht, auch die damit zusammenhängenden Konzentrationsänderungen anorganischer Verbindungen zu bilanzieren. Dafür stehen Module für chemische Gleichgewichtsreaktionen und für kinetische Reaktionen zur Verfügung

## Gleichgewichtsreaktionen

Die Berechnung des chemischen Gleichgewichtszustands beruht in TBC auf dem Massenwirkungsgesetz und dem Prinzip der Massen- und Ladungserhaltung. Die Aktivitätskoeffizienten werden in TBC mit Hilfe der Davies-Näherung berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wird mit der van't Hoff Gleichung ausgedrückt. Sämtliche Spezies, Reaktionen und Erhaltungsgrößen, die für eine vollständige Beschreibung eines gegebenen Systems notwendig sind, werden in TBC vom Anwender über die Eingabedatei festgelegt.

Das resultierende nichtlineare algebraische Gleichungssystem wird als Nullstellenproblem formuliert und mit dem Newton-Raphson-Verfahren gelöst. Weil sich die Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Reaktionen um viele Größenordnungen voneinander unterscheiden können, ist das Gleichungssystem jedoch häufig schlecht konditioniert. Dies kann zu numerischen Problemen bei der Gleichungslösung führen. In TBC wird dieses Problem entschärft, indem die Gleichungen aus den Massenwirkungsgesetzen logarithmiert werden.

Ein wichtiger Punkt bei der Berechnung von chemischen Gleichgewichtssystemen betrifft die Lösung und Fällung von Mineralen. Wenn das Porenwasser bezüglich eines bestimmten Minerals übersättigt ist, wird in TBC überprüft, ob dieses Mineral vorhanden ist oder nicht. Falls es vorhanden ist, wird im Gleichungssystem eine Lösung des Minerals berücksichtigt. Sobald es vollständig aufgelöst ist, wird die entsprechende Gleichung automatisch aus dem Gleichungssystem herausgenommen. Sollten die Reaktionsbedingungen zu einem späteren Zeitpunkt von Minerallösung nach Fällung umschlagen, wird die Gleichung wieder aktiviert.

## Kinetische Reaktionen

Zur Beschreibung der Kinetik einer reversiblen Reaktion kann man die Gleichung für die Gesamtreaktion in zwei Teilgleichungen, eine für die Hin- und eine für die Rückreaktion, zerlegen. In TBC müssen die beiden Konstanten  $k_H$  und  $k_R$  der Hin- und Rückreaktion vorgegeben werden. Es ist sinnvoll, die Konstanten so zu wählen, dass deren Quotient der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion entspricht, weil damit gewährleistet ist, dass für lange Simulationszeiten immer der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Im Fall einer irreversiblen kinetischen Reaktion muss natürlich nur die Hinreaktion und deren kinetische Konstante vorgegeben werden.

Die Konzentrationsänderungen der anderen Modell-Spezies, die an der Umsetzung beteiligt sind, können mithilfe der entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten aus der Konzentrationsänderung der in der Reaktionsgleichung betrachteten Spezies berechnet werden.

Die Gleichungen der kinetischen Reaktionen werden zusammen mit den Gleichungen aus den Gleichgewichtsreaktionen berechnet. Auch bei den kinetischen Reaktionen werden Gleichungen zur Lösung eines Minerals automatisch entfernt, wenn das Mineral nicht mehr vorhanden ist.

## Kopplung von Transport und Reaktion

In TBC wird ein iteratives Mehrschrittverfahren zur Kopplung von Transport- und Reaktionsprozessen eingesetzt. Dabei wird für jeden Zeitschritt zunächst der advektiv/dispersive Transport ohne Berücksichtigung möglicher biochemischer oder chemischer Umsetzungen berechnet. Die sich daraus ergebenden Konzentrationsänderungen fließen in die anschließende Berechnung der biochemischen Umsetzungen als explizite Quell/Senkenterme ein. Die neuen Stoffkonzentrationen am Ende des biochemischen Teilschritts dienen dann als Startkonzentrationen bei der Berechnung der rein chemischen Umsetzungen. Nach deren Abschluss wäre in einem Schema ohne Iteration die Transport- und Reaktionsberechnungen für den betreffenden Zeitschritt beendet.

Durch die künstliche Entkopplung von Transport und Reaktion entsteht jedoch eine numerische Ungenauigkeit in der Konzentrationsberechnung. Um diese zu minimieren, kann man statt zum nächsten Zeitschritt weiterzugehen zunächst noch einmal zum ersten Teilschritt des aktuellen Zeitschritts, d.h. der reinen Transportberechnung, zurückkehren. Diese wird mit den gleichen Startkonzentrationen wiederholt wie beim ersten Iterationsschritt. Der Unterschied ist, dass man nun aber Schätzwerte für die biochemischen und chemischen Konzentrationsänderungen aus der vorangegangenen Iteration kennt und diese als explizite Quell/Senkenterme berücksichtigt. Danach fährt man, wie gehabt, mit den Reaktionsberechnungen fort. Da die Quell/Senkenterme, die sich für die biochemischen Umsetzungen aus der reinen Transportberechnung ergeben, zwischenzeitlich verändert wurden, ergeben sich am Ende des gesamten Iterationsschritts auch andere Konzentrationen als bei der vorangegangenen Iteration. Die Iterationen können nun beliebig oft wiederholt werden, wobei das Ergebnis immer genauer wird. Die Iteration wird abgebrochen, wenn die Konzentrationsänderungen in den Quell/Senkentermen zwischen zwei Iterationsschritten einen vorgegebenen Wert unterschreiten. In der Praxis wird die

Wahl des Abbruchkriteriums vor allem von der Rechenkapazität des vorhandenen Computers bestimmt werden.

Das Iterationsschema hat sich bei Test- und Vergleichsrechnungen als schnell und robust erwiesen.

**Eine detaillierte Beschreibung des Modells ist zu finden  
in:**

Schäfer, D., Schäfer, W. and Kinzelbach, W., 1998: Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model. *J. Contaminant Hydrol.*, 31(1-2): 167-186