



**Schriftenreihe**

**Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt**

Heft

**9**

---

**Volker Preuß**

**Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur  
Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der  
Entsäuerung schwefelsaurer Tagebauseen**

**Cottbus 2004**

---

Herausgeber:  
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch

ISBN 3-934294-11-1

Herausgeber: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch  
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus  
Siemens-Halske-Ring 8  
03046 Cottbus  
Tel. 0049-355-69-4302  
Fax: 0049-355-69-3025  
e-mail: [wassertechnik@tu-cottbus.de](mailto:wassertechnik@tu-cottbus.de)

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des  
Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus,  
Siemens-Halske-Ring 8, 03046 Cottbus

Cottbus 2004

ISBN 3-934294-11-1

Entwicklung eines biochemischen Verfahrens  
zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer  
am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebauseen

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen  
Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur Volker Preuß  
aus Wilhelm-Pieck-Stadt Guben

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch  
Prof. Dr. rer. nat. habil. B. Nixdorf  
Prof. Dr.-Ing. habil. J. Kranawetter

Tag der mündlichen Prüfung: 05.08.2004



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen von zwei Drittmittelprojekten am Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der BTU Cottbus. Durch ein Hochschulprogramm des GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH mit dem Thema „Auslegungsgrundlagen für die Konzeption einer Seeabtrennung zur Stimulierung und Steigerung des Sulfatabbaus in einem Restsee“ (Pr.Nr.: P6.S.98.G.01-HS1 und 5.T3.00.G.01-HS1), welches in das HGF-Strategiefondsprojekt „Systemintegrierte Umweltbiotechnologie zur Sanierung von organisch und anorganisch belasteten Grund- und Oberflächenwässern“ eingebettet war, begannen die Untersuchungen zur mikrobiellen Sulfatreduktion in durchströmten Reaktoren mit Stroh-Füllung. Die Fortführung der Arbeiten ist Bestandteil des durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsprojektes „Mikrobielle in-situ-Neutralisation von schwefelsauren Bergbauseen“ (AZ: 19296), welches im Mai 2005 abgeschlossen wird. Das zentrale Untersuchungsobjekt in diesem Forschungsthema ist der Tagebausee 111 (ehemaliger Tagebau Plessa/Niederlausitz).



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b>	<b>11</b>
1.1	<i>Anforderungen an die Wasserbeschaffenheit von Tagebaurestseen im Kontext ihrer Nutzung</i>	12
1.2	<i>Verfahrensmöglichkeiten zur Verbesserung der Wasserbeschaffenheit schwefelsaurer Tagebaurestseen</i>	14
1.3	<i>Zielsetzung der Arbeit</i>	16
<b>2</b>	<b>Grundlagen zur Verfahrensentwicklung</b>	<b>17</b>
2.1	<i>Allgemeine Grundlagen</i>	17
2.2	<i>Einflußfaktoren auf die Desulfurikation</i>	19
2.2.1	Temperatur	20
2.2.2	pH-Wert	21
2.2.3	Nährstoffe	22
2.2.4	Hemmung/Toxizität	24
2.2.4.1	Schwefelverbindungen	25
2.2.4.2	Organische Säuren	26
2.2.4.3	Salze	26
2.2.4.4	Schwermetalle	26
2.2.4.5	Sauerstoff	27
2.2.5	Konkurrenz	28
2.2.6	Wachstumsraten	30
2.3	<i>Anaerobreaktoren</i>	30
2.3.1	Gebräuchliche Reaktortypen zur anaeroben Abwasserbehandlung	31
2.3.1.1	Anaerobes Belebungsverfahren	31
2.3.1.2	Schlammbedreaktoren	31
2.3.1.3	Wirbelbedreaktoren	32
2.3.1.4	Festbedreaktoren	32
2.3.2	Verfahrenstechnische Beschreibung von Reaktoren	33
2.3.3	Aufbereitungsleistungen von Versuchsreaktoren	35
2.4	<i>Charakterisierung von Stofftransport und Stoffumsatz</i>	36
2.5	<i>Zusammenfassung der Erkenntnisse</i>	38

<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>40</b>
3.1	<i>Aufbau der Versuchsanlagen</i>	40
3.1.1	Fluidzirkulationsanlage	40
3.1.2	Säulenfilteranlage	41
3.1.3	Kleintechnische Anlage	42
3.2	<i>Festbettmaterialien</i>	43
3.2.1	Sand	43
3.2.2	Kies	43
3.2.3	Stroh	43
3.2.4	Naturfaserpellets	44
3.2.5	Kunststoff-Füllkörper	45
3.3	<i>Schwefelsaure Wässer</i>	45
3.3.1	Synthetisches Modellwasser	45
3.3.2	Wasser des Tagebausees RL 111	46
3.4	<i>Substrate</i>	47
3.5	<i>Eisenquellen</i>	48
3.6	<i>Analytisch bestimmte Parameter</i>	49
3.7	<i>Rechnerisch ermittelte Parameter</i>	50
3.8	<i>Meßmethoden</i>	51
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse und deren Diskussion</b>	<b>53</b>
4.1	<i>Orientierende Batchversuche</i>	53
4.1.1	Hydraulische Verhältnisse	53
4.1.2	Verlauf der Reduktionsprozesse	55
4.1.3	Bildung puffernder Substanzen	58
4.1.4	Stoffänderungsgeschwindigkeiten	59
4.1.5	Diskussion	61
4.2	<i>Kontinuierliche Versuche</i>	63
4.2.1	Inbetriebnahme der Reaktoren zur Sulfatreduktion	63
4.2.1.1	Durchlaufbetrieb	63
4.2.1.2	Kreislaufbetrieb	65
4.2.2	Erhöhung der Eisenverfügbarkeit	68
4.2.2.1	Direkte Zugabe von Eisenhydroxidschlämmen (einstufige Aufbereitung)	68



---

4.2.2.2	Vorgeschaltene Eisenreduktion (zweistufige Aufbereitung)	69
4.2.2.3	Raum-Zeit-Ausbeute bei der reduktiven Lösung von Eisenhydroxid-Pellets	75
4.2.2.4	Modellrechnungen zur reduktiven Eisenlösung	77
4.2.3	Kontinuierlicher Betrieb der Reaktoren zur Sulfatreduktion	79
4.2.3.1	Reaktionsverlauf und Stoffumsätze	79
4.2.3.2	Prozeßstabilität	89
4.2.3.3	Strömungsverhältnisse in den Reaktoren	91
4.2.3.4	Besiedelung unterschiedlicher Aufwuchskörper	94
4.2.3.5	Automatische Regelung der Beaufschlagung	99
4.2.4	Fällung von gelösten Sulfiden	101
4.2.4.1	Vorversuche zum Einsatz möglicher Eisenquellen	101
4.2.4.2	Vorversuche zur Optimierung der Fest-Flüssig-Trennung	102
4.2.4.3	Kontinuierlicher Betrieb mit nachgeschalteter Fällung (dreistufige Aufbereitung)	104
4.2.4.4	Kontinuierlicher Betrieb mit Teilstrom-Rückführung (zweistufige Aufbereitung)	105
4.2.4.5	Zusammensetzung der Eisensulfid-Schlämme	107
4.2.5	Beschaffenheit des aufbereiteten Wassers	109
4.3	<i>Übertragung der Versuchsergebnisse auf weitere Tagebauseen des Lausitzer Reviers</i>	112
4.4	<i>Vorschlag einer Behandlungstechnologie im technischen Maßstab</i>	114
<b>5</b>	<b>Kostenschätzung</b>	<b>118</b>
5.1	<i>Kostenvergleichsrechnung zur Behandlung von RL 111</i>	118
5.2	<i>Beispielrechnung für mäßig saure Tagebauseen</i>	122
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>124</b>
6.1	<i>Zusammenfassung</i>	124
6.2	<i>Ausblick</i>	127
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>8</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>9</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>140</b>
<b>10</b>	<b>Anlagen</b>	<b>143</b>

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Erläuterung
A	m <sup>2</sup>	Fließfläche
A <sub>i</sub>		Reaktionskonstante für Komponente i
AB		Acetogene Bakterien
A <sub>S</sub>	m <sup>2</sup>	Oberfläche einer Schütttschicht
a <sub>S</sub>	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	spezifische Oberfläche einer Schütttschicht
BES		2-Bromethansulfonsäure
c <sub>0</sub>	mg/L, mmol/L	Konzentration im Zulaufstrom
c <sub>1</sub>	mg/L, mmol/L	Konzentration durch Mischung von Zulauf- und Kreislaufstrom
c <sub>t</sub>	mg/L, mmol/L	Konzentration im Ablaufstrom
Δc	mg/L, mmol/L	Konzentrationsdifferenz
D	mm, cm, m	Durchmesser
d <sub>h</sub>	mm	Durchmesser einer Stromröhre
d <sub>p</sub>	mm	Durchmesser einer Partikel
d <sub>w</sub>	mm	wirksamer Korndurchmesser (d <sub>90</sub> +d <sub>10</sub> )/2
E	J/mol	Aktivierungsenergie
FHM		Flockungshilfsmittel
K <sub>S</sub>	mg/L	„Halbwertskonzentration“ (Monod-Kinetik)
MPB		Methanproduzierende Bakterien
Q	L/h, m <sup>3</sup> /s, m <sup>3</sup> /h	Volumenstrom
Q <sub>D</sub>	L/h	Durchlaufvolumenstrom
Q <sub>K</sub>	L/h	Kreislaufvolumenstrom
R	J/(mol K)	Gaskonstante
RV	-	Rücklaufverhältnis
r <sub>i</sub>	mmol/(L*h), mmol/(m <sup>2</sup> *h)	Stoffänderungsgeschwindigkeit der Komponente i
SRB		Sulfatreduzierende Bakterien
T	°C, K	Temperatur
t	h	Zeit
TM		Trockenmasse
TR	%	Trockenrückstand, Feststoffgehalt
v <sub>f</sub>	m/h	Filtergeschwindigkeit
V <sub>R</sub>	L, m <sup>3</sup>	Volumen des Reaktors

Symbol	Einheit	Erläuterung
$V_s$	L, m <sup>3</sup>	Volumen der Schüttschicht
$\varepsilon$	-	Porosität
$\varphi$	-	Formfaktor
$\nu$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	kinematische Viskosität
$\tau$	h	hydrodynamische Verweilzeit (VWZ), Raumzeit
$\mu$	d <sup>-1</sup>	Wachstumsrate (Monod-Kinetik)
$\mu_{\max}$	d <sup>-1</sup>	maximale Wachstumsrate (Monod-Kinetik)
Bo	-	Bodenstein-Zahl = $\frac{\text{Konvektionsstrom}}{\text{Diffusionsstrom}}$
Da	-	Dammköhler-Zahl = $\frac{\text{chem.umgesetzte Stoffmenge}}{\text{nachgelieferte Stoffmenge}}$
Re	-	Reynolds-Zahl = $\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{innere Reibungskraft}}$
Sc	-	Schmidt-Zahl = $\frac{\text{innere Reibung}}{\text{Diffusionsstrom}}$
Sh	-	Sherwood-Zahl = $\frac{\text{Stoffübergangsstrom}}{\text{Diffusionsstrom}}$



# 1      **Einleitung und Zielstellung**

Die bergmännische Gewinnung von Rohstoffen geht mit einer gewaltigen Massenbewegung einher, deren Ablagerung in Form von Kippen oder Halden erfolgt. Dieser Prozeß führt zumindest zeitweise zu einer erheblichen Veränderung der Milieuparameter, so daß der im Abraum enthaltene Mineralbestand durch Oxidationsvorgänge starken Umwandlungen unterliegt.

Mit der Beendigung des Bergbaubetriebes werden auch die bis dato erforderlichen Maßnahmen zur Grundwasserabsenkung eingestellt. Das wieder aufsteigende Grundwasser löst die verschiedenen Verwitterungsprodukte aus den Kippen heraus und wird dadurch in seiner Beschaffenheit verändert.

Für den Braunkohlebergbau im Lausitzer Revier sind in den tertiären Gesteinsschichten Eisen-Schwefel-Mineralen (Pyrit, Markasit) kennzeichnend, deren Verwitterung hauptsächlich zur Freisetzung von Sulfat, Eisen und Protonen führt. Mit der allmählichen Regulierung des Wasserhaushaltes nach Beendigung des Tagebaubetriebes füllen sich die unweigerlich zurückbleibenden Hohlformen (Restlöcher) ebenfalls mit Wasser, welches sehr häufig auch durch die angrenzenden Kippenareale dem entstehenden Tagebaurestsee zuströmt. Die dabei mitgeführten Verwitterungsprodukte, neben Sulfat insbesondere die Kationensäuren Eisen, Aluminium und Mangan, verursachen den für die schwefelsauren Tagebaurestsee charakteristischen extremen Chemismus mit pH-Werten um 2 bis 3 sowie Sulfatkonzentrationen bis zu 2800 mg/L.

Diesen Gewässern fehlen jegliche Formen höherer Organismen, so daß sie als lebensfeindlich bezeichnet werden können. Weiterhin verursacht ein derartiges Wasser massive Korrosionserscheinungen sowohl bei metallischen Werkstoffen als auch bei Beton und anderen carbonatisch-gebundenen Materialien. Eine direkte Nutzung dieser Tagebaurestseen ist mit Ausnahme des Typus „Landschaftssee“ nicht möglich. Bedingt durch die Anbindung an Grundwasserleiter und teilweise auch an Vorfluter stellen schwefelsaure Tagebaurestseen ein Umweltproblem dar, das in seiner langfristigen Wirkung nicht lokal begrenzt bleibt.

Infolge des Braunkohlebergbaus entstehen allein in Deutschland über 500 Seen [65], welche aufgrund ihrer Größe eine beachtliche Wasserressource darstellen. Als regionale Nutzungsziele für die entstehenden Tagebauseen der Lausitz (Anlage 1) werden überwiegend:

- Erholungssee,
- Badegewässer,
- Fischgewässer,
- Speicher,
- Landschaftssee

genannt [53]. Zum Erreichen dieser Nutzungsziele ergeben sich aus verschiedensten Gründen Anforderungen an die Gewässergüte, welche erst durch initiale Maßnahmen sowie einer langfristigen Nachsorge gesichert werden können [66].

## **1.1 Anforderungen an die Wasserbeschaffenheit von Tagebaurestseen im Kontext ihrer Nutzung**

Für verschiedenste Tagebaurestseen, insbesondere den Speichern, ist eine Anbindung an das regionale Gewässernetz vorgesehen. Mit dem Konzept der Lausitzer Seenkette sollen diese Anbindungen teilweise mit schiffbaren Kanälen erfolgen. Zum Schutz der nachfolgenden Gewässer der Lausitz wurden zwischen den Bundesländern Brandenburg und Sachsen sowie der Lausitzer und Mitteldeutschen Bergbauverwaltungs-gesellschaft mbH (LMBV) Ausleitbedingungen festgelegt, die sich an der geogenen und der bergbauspezifischen Situation orientieren (GOCKEL & BENTHAUS in [20]). Damit sind zumindest für die in die Vorflut abgegebenen Wassermengen Qualitätsanforderungen formuliert.

Auch für die Tagebaurestseen selbst sind entsprechend der angestrebten Nutzung Qualitätsanforderungen einzuhalten. Für die touristisch genutzten Gewässer ist hier vor allem gemäß Badewasserverordnung ein pH-Wert größer 6,0 zu nennen. Obwohl saure Seen durch Badende uneingeschränkt angenommen werden, erwächst aus der immensen Korrosivität der sauren Wässer eine nicht zu unterschätzende Beeinträchtigung der angestrebten Nutzung durch Schifffahrt und der dafür erforderlichen Bauwerke.

Eine ebenfalls hohe Anforderung an die Wasserqualität ergibt sich für die fischereilich genutzten Gewässer. Eine Reproduktion einheimischer, fischereilich bedeutsamer Fischarten ist nach den Arbeiten von DUIS [23] nur bei stabilen pH-neutralen Verhältnissen möglich. Schon bei leicht sauren Verhältnissen (pH 5,5) war ein Überleben der frühen Altersstadien der Kleinen Maräne unmöglich und bei Schleien stark eingeschränkt. Durch Besatzmaßnahmen ist eine Bewirtschaftung der leicht sauren Seen wahrscheinlich möglich.

Lediglich die Kategorie „Landschaftssee“ ist mit keinen unmittelbaren Qualitätsanforderungen verknüpft. Das bedeutet aber keinesfalls, daß es sich bei diesen Gewässern um völlig unproblematische Seen handelt. Infolge der hydraulischen Anbindung an den/ die Grundwasserleiter ist im Abstrom dieser Seen eine Beeinflussung der Grundwasserbeschaffenheit zu verzeichnen. Für den Abstrom des kleinen Tagebaurestsees RL 111 (bei Lauchhammer) ermittelten KNÖLLER & STRAUCH [41] beispielsweise eine jährliche Sulfatfracht von 18.000 kg sowie eine Fracht an gelöstem Eisen von jährlich 2.300 kg. Wenngleich die Grundwasserbewegung sehr langsam erfolgt, so ist doch aufgrund der Anzahl derartiger Eintragstellen langfristig mit Auswirkungen zum Beispiel auf die Trinkwasseraufbereitung zu rechnen. Um den Schutz der Ressource Grundwasser zu sichern, ist eine Verschlechterung der Beschaffenheit der Grundwasserkörper gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie nicht zulässig. In wieweit dieser Grundsatz auch auf die durch den Bergbau beeinflussten Wasserkörper Anwendung findet, ist bislang noch völlig unklar.

Damit wird deutlich, daß mit der Beendigung des aktiven Bergbaus verschiedenste Nachsorgemaßnahmen erforderlich werden, welche die Wiederherstellung und die langfristige Sicherung des regionalen Wasserhaushaltes in Menge und Qualität zum Ziel haben müssen.

## 1.2 Verfahrensmöglichkeiten zur Verbesserung der Wasserbeschaffenheit schwefelsaurer Tagebaurestseen

Die globale Problematik saurer Bergbauabwässer hat zur Untersuchung vielfältigster Behandlungsansätze geführt. Nur sehr wenige Verfahren wurden aber bisher im technischen Maßstab praktiziert.

Eine gängige Methode stellt die **Fremdflutung** mit Hydrogencarbonat-gepuffertem Oberflächenwasser dar. Diese ist als initiale Maßnahme dann wirksam, wenn die Füllung des Restloches sehr schnell erfolgt, so daß mit dem gleichfalls aufsteigenden Kippengrundwasser die potentiell sauren Verwitterungsprodukte nicht in den Tagebaurestsee transportiert werden können. Auch nach der Vollfüllung des Sees ist die Durchleitung von gepuffertem Oberflächenwasser erforderlich, um den bei stabilisierten Grundwasserströmungsverhältnissen meist vorhandenen Säureeintrag aus den Kippen kompensieren zu können. Die alleinige Wirkung biologischer Alkalinitätsproduktion hat sich in dieser Hinsicht als nicht ausreichend erwiesen [42]. Für die in der Lausitz entstehenden Tagebaurestseen muß allerdings eingeschätzt werden, daß die verfügbaren Flutungswassermengen dem Bedarf nicht gerecht werden [66]. „So konnten gegenüber dem ursprünglichen Flutungskonzept von 1997 bis heute insgesamt 500 Mio. m<sup>3</sup> Oberflächenwasser nicht zur Flutung genutzt werden. Wir müssen davon ausgehen, dass uns bis 2007 weitere 400 Mio m<sup>3</sup> nicht zur Verfügung stehen und durch andere Maßnahmen ausgeglichen werden müssen.“ (GOCKEL & BENTHAUS in [20])

Alle Ausprägungen der **chemischen Neutralisation** durch die Zugabe von Alkalien (zum Beispiel: bei Grubenwasserreinigungsanlagen, die direkte Kalkung des Senftenberger Sees, Ascheverspülung in das Restloch Burghammer und neuere Methoden der Seekonditionierung) vermögen mit unterschiedlichem Erfolg eine Anhebung des pH-Wertes und eine Verringerung der Eisenkonzentrationen zu leisten. Dabei fallen erhebliche Mengen an Eisenhydroxidschlamm an [27], [28], [30], die zumindest bei ex situ Anlagen entsorgt werden müssen. Die Lösungsreaktion der häufig eingesetzten pulverförmigen oder körnigen Alkalien verläuft oft unvollständig (Vergießung) [78], so daß deren Wirkung begrenzt bleibt. Dagegen verändert sich bei diesen Behandlungen die Sulfatkonzentration nicht, welche allein durch die Gipssättigung bestimmt bleibt. Infolge der hohen Konzentrationen an Härtebildnern (Calcium, Magnesium) verbleibt die Hydrogencarbonatpufferung auf sehr geringem



Niveau um 0,3 bis 0,6 mmol/L. Diese Seen reagieren deshalb äußerst empfindlich auf leichte Schwankungen des Säurezustromes [66]. Derartige Rückversauerungen wurden bereits bei verschiedenen Tagebaurestseen beobachtet (beispielsweise Senftenberger See 1994/95 [42], Burghammer 1999 [66]).

Eine weitere Technologie, die im Labormaßstab bereits erprobt wurde, stellt die **elektrochemische** Entsäuerung dar [10]. Bei diesem Verfahren erfolgt durch Anlegen einer Spannungsquelle an eine Elektrolysezelle die Umsetzung an der Kathode von Wasserstoffionen zu molekularem Wasserstoff sowie an der Anode zum Beispiel die Bildung von Schwefelsäure oder anderer Produkte. Der Verlauf der Anodenreaktion richtet sich nach dem jeweils eingesetzten Anolyten. Zur Trennung der beiden Reaktionsräume ist eine spezielle Ionenaustauschermembran erforderlich. Bei diesem Verfahren gelingt neben der Teilentsäuerung (ca. bis pH 4,5) auch die Entfernung der Eisen-, Mangan- und Aluminiumionen, welche als Hydroxidschlämme gewonnen werden. Die Verringerung der Sulfatkonzentrationen erreicht durchschnittlich 30 %, da für eine weitere Behandlung (stärkere Entsäuerung) ein unverhältnismäßig hoher Energieeintrag erforderlich wird. Der Energiebedarf ist weiterhin abhängig von der Rohwasserbeschaffenheit, dem verwendeten Anolyten und der eingesetzten Membran.

Als ein Verfahren, bei dem die Entsäuerung mit einer erheblichen Verringerung der Sulfatkonzentration einher geht, ist die **biochemische Sulfatreduktion** zu nennen. Die Desulfurikation stellt die Umkehrung der für die Versauerung der Bergbauwässer ursächlichen Pyritverwitterung dar. Sowohl vor dem Hintergrund der Reinigung sulfatreicher Abwässer (z.B. von Gärereien, der Papierproduktion), der anaeroben Klärschlammbehandlung als auch der Behandlung von Wässern des Bergbaus (acid mine drainage) sind verschiedenste Forschungsergebnisse bisher veröffentlicht worden. In Bezug auf die schwefelsauren Bergbauseen handelt es sich dabei überwiegend um Laborversuche, die eine prinzipielle Machbarkeit dokumentieren. Die Erprobungen von biochemischen Behandlungsverfahren im technischen Maßstab stellen bislang die Ausnahme dar, so daß deren Leistungsfähigkeit in Bezug auf die anfallenden Behandlungskosten bisher nur ungenügend eingeschätzt werden können.

### 1.3 Zielsetzung der Arbeit

In den Sedimenten der schwefelsauren Tagebauseen kann häufig dissimilatorische Sulfatreduktion und die Fällung von Eisensulfiden festgestellt werden [59]. Da nur ein geringer Stoffaustausch zwischen dem Wasserkörper und dem Sediment auftritt, reicht der damit verbundene Alkalisierungseffekt nicht aus, um den gesamten Wasserkörper zu neutralisieren [86]. Gegenstand laufender F&E-Vorhaben ist die Transformation der im Sediment ablaufenden biochemischen Reaktionen in separate Durchfluß-Reaktoren [56].

Mit der vorliegenden Arbeit war als Hauptzielstellung eine robuste, kostengünstige und umweltverträgliche Technologie zur Entsäuerung schwefelsaurer Wasserkörper zu entwickeln, deren Grundlage die in den Sedimenten natürlich ablaufenden Reaktionsmuster darstellen.

Daraus ergeben sich unmittelbar weitere Problemstellungen wie beispielsweise:

- Unter welchen Randbedingungen ist eine biologische Behandlung der extrem sauren Wässer möglich?
- Welcher Reaktortyp ist geeignet?
- Welche Betriebsstoffe sind erforderlich?
- Verlaufen die Umsatzprozesse langzeitstabil?
- Ist zur Einleitung in natürliche Gewässer eine Nachbehandlung der entsäuerten Wässer erforderlich?
- Wie kann mit den anfallenden Reaktionsprodukten umgegangen werden?
- Welche Kosten verursacht dieses Verfahren?

Das nachfolgend beschriebene biochemische Behandlungsverfahren wurde mit kleintechnischen Versuchen entwickelt, die parallel zur Erprobung einer halbertechnischen Anlage durchgeführt wurden. Diese Konstellation bot die Möglichkeit, daß fundierte Angaben insbesondere zu Investitions- und Betriebskosten möglich sind.

## 2 Grundlagen zur Verfahrensentwicklung

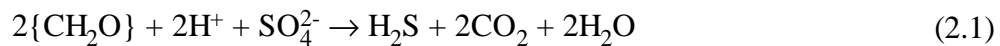
### 2.1 Allgemeine Grundlagen

Durch anaerobe, heterotrophe Bakterien werden organische Kohlenstoffverbindungen als Energie- und Kohlenstoffquelle genutzt. Dabei fungieren sauerstoffreiche Verbindungen (Nitrat, Sulfat) als terminale Elektronenakzeptoren. Im natürlichen Stoffkreislauf bewirken überwiegend diese Bakteriengruppen in anaeroben Gewässerschichten (Hypolimnion, Sediment, Grundwasserleiter) die Mineralisation der organischen Substrate. Entsprechend der für diese Reduktionsprozesse erforderlichen Redoxpotentiale und dem möglichen Energiegewinn ergibt sich eine Redoxkette (Tabelle 2-1), in deren Folge die Desulfurikation erst nach Verbrauch der energetisch günstigeren Elektronenakzeptoren möglich wird. Da die Redoxpotentiale vom pH-Wert abhängig sind, erfolgt in Tabelle 2-1 auch die Angabe der  $rH_2$ -Bereiche. [29], [45].

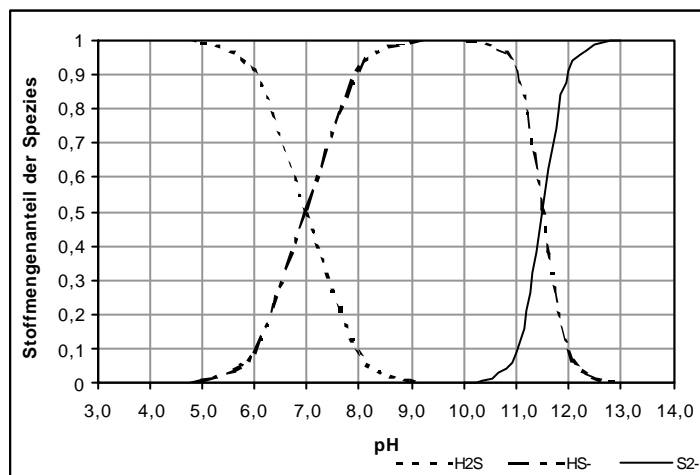
**Tabelle 2-1 Redoxpotentiale verschiedener Redoxreaktionen [45], [49]**

Prozeß	Redoxpotential $E_h$ [V]	$rH_2$ -Bereich
Denitrifikation	0,4	10 – 30
Manganreduktion	0,3	15 – 25
Eisenreduktion	- 0,1	15 – 25
Gärung	- 0,15	10 – 15
Desulfurikation	- 0,2	6 – 20
Methanogenese	- 0,3	0 – 7

Die Reduktion von Sulfat durch Bakterien läßt sich grundsätzlich in zwei Prozesse unterteilen. Bei der assimilatorischen Sulfatreduktion wird der reduzierte Schwefel in organische Schwefelverbindungen (z.B. Proteine) eingebaut und dient damit dem Aufbau von Biomasse. Dagegen gibt bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion die Bakterienzelle den reduzierten Sulfid-Schwefel wieder nach außen ab. Dieser Prozeß ist mit einem Alkalinitätsgewinn verknüpft und für die nachfolgenden Betrachtungen maßgebend. Unter Verwendung von Kohlehydrat als Substrat läßt sich die Reaktionsgleichung:



aufstellen. Um eine Rückoxidation des gebildeten Schwefelwasserstoffs zu verhindern, muß dieser aus dem Schwefelkreislauf dauerhaft entfernt werden. Das kann, da Metallsulfide allgemein sehr geringe Löslichkeiten, durch die Fällung als Eisenmonosulfid nach der Gleichung (2.2) erreicht werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in Abhängigkeit vom pH-Wert der Sulfid-Schwefel dissoziiert vorliegt (Bild 2-1). Die Fällungsreaktion setzt erst ein, wenn die Konzentrationen an Eisen(II)- und Sulfidionen das Löslichkeitsprodukt des Eisenmonosulfids überschreiten (ca.  $10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ).

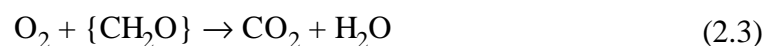


**Bild 2-1 Protolysekurven des Schwefelwasserstoffs**

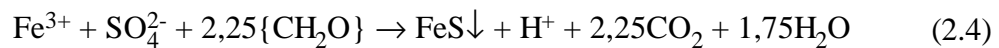
Bei gleicher molarer Konzentration gemäß Gleichung (2.2) ist deshalb die Fällung von Eisenmonosulfid erst bei pH-Werten größer 6,0 möglich.



Die Wasserkörper der meisten Tagebauseen weisen ganzjährig aerobe Verhältnisse auf [66], was die Zehrung des gelösten Sauerstoffs (Gleichung (2.3)) erforderlich macht.

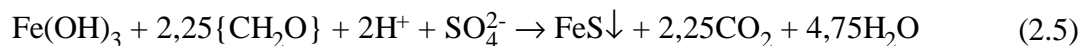


Der Eisenvorrat im Seewasser liegt als Eisen(III) vor und muß für die angestrebte Reaktion ebenfalls reduziert werden. Somit ergibt sich für die Sulfatreduktion die Bruttogleichung (2.4).



Die im Seewasser vorhandenen Konzentrationen an Eisen(III) und Sulfat weisen ein Ungleichgewicht auf, da der überwiegende Teil der Eisenfracht als Festphase (Jarosit, Schwertmannit, Goethit, und weitere ) im Sediment vorliegt [60]. Die Reaktionsführung nach Gleichung (2.4) wird durch die im Seewasser vorhandene Eisen(III)konzentration beschränkt.

Eine weiterreichende Sulfatreduktion mit dem Reaktionsprodukt Eisensulfid erfordert die Bereitstellung zusätzlicher Eisenquellen. Die Verwendung von Eisenhydroxiden bietet den Vorteil, daß zur Lösung der Festphasen Protonen verbraucht werden und damit der pH-Wert angehoben wird. Der Säurestatus des Wassers wird durch diese Lösungsreaktion jedoch nicht verändert. Damit ergibt sich für eine vollständige biochemische Entsäuerung die Bruttoreaktionsgleichung:



Diese Reaktion stellt sinngemäß die Umkehrung der für die Versauerung ursächlichen Pyritverwitterung dar. Mit zunehmender Alterung der frisch gefällten Eisensulfide unterliegen diese einer Umkristallisation, die langfristig wieder zum Eisendisulfid (Pyrit, Markasit) führt [5]. Bei diesem Prozeß nimmt die Löslichkeit der Eisensulfid-Mineralen weiter ab. Über die Einflußfaktoren der Pyritbildung ist bisher wenig bekannt. Sie wird wahrscheinlich durch Bakterien katalysiert [21]. Für die Verfahrensentwicklung wird vorerst ausschließlich von der Bildung von Eisenmonosulfid ausgegangen.

## 2.2 Einflußfaktoren auf die Desulfurikation

Zur Desulfurikation sind verschiedene anaerobe Bakteriengruppen befähigt, deren vielfältiger Stoffwechsel noch nicht vollständig aufgeklärt ist [45], [79]. Nachfolgend werden wichtige Umweltbedingungen, die auf den Stoffwechsel der Bakterien Einfluß nehmen und bei der Verfahrensentwicklung zu berücksichtigen sind, erörtert.

### 2.2.1 Temperatur

Entsprechend der herrschenden Umgebungstemperaturen sind für das beabsichtigte Entsäuerungsverfahren insbesondere mesophile Desulfurikanten zu berücksichtigen. Diese Bakteriengruppen weisen ein Temperaturoptimum im Bereich von 25 °C bis 35 °C auf (Tabelle 2-2). Unterhalb der Optimaltemperatur verlangsamt sich der Stoffwechsel, wobei die Vitalfunktionen weitgehend aufrecht erhalten werden. Dagegen führt ein Überschreiten der Optimaltemperatur zur Eiweißdenaturierung und damit zum Versagen des Stoffwechsels [52]. Diese Abhängigkeit lässt sich mit der ARRHENIUS-Gleichung beschreiben.

$$\mu = k_1 - k_2 = A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} - A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (2.6)$$

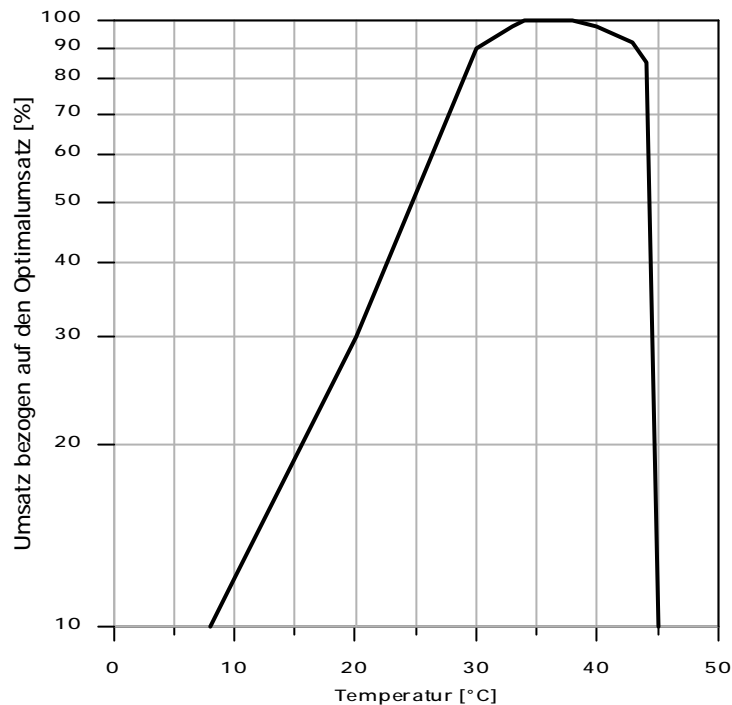
Die Wachstumsrate ergibt sich als Differenz der Geschwindigkeitskonstante für die enzymatische Synthese der Zellbestandteile ( $k_1$ ) und der Geschwindigkeitskonstante der Enzyminaktivierung ( $k_2$ ) [93].

**Tabelle 2-2 Optimaltemperaturen verschiedener mesophiler Desulfurikanten [32], [45]**

Vertreter	T <sub>opt.</sub> [°C]
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	25 - 30
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> [70]	35 - 43
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	25 - 30
<i>Desulfomicrobium apsheronum</i>	25 - 30
<i>Desulfobacterium autotrophicum</i>	25 - 28
<i>Desulfobacter postgatei</i>	32
<i>Desulfotomaculum orientis</i>	30
<i>Desulfotomaculum acetoxidans</i>	35
<i>Desulfobacterium oleovorans</i>	30
<i>Desulfobacterium phenolicum</i>	30

Diese allgemeinen Angaben finden Bestätigung durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit beispielsweise durch OKABE & CHARACKLIS [70], bei der die Reinkultur *Desulfovibrio desulfuricans* eingesetzt wurde. Im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 43 °C unterliegt die Wachstumsrate nur geringen Veränderungen. Dagegen fällt sie oberhalb 43 °C sehr stark und unterhalb 25 °C deutlich ab. Von HANSELMANN et. al. [32] wurde für das Wachstum von *Desulfotomaculum orientis* ein

Temperaturintervall zwischen 17 °C und 36 °C mit dem Optimum bei 30 °C angegeben. Ein derartiges Verhalten wurde ebenfalls von HENZE [36] nach Literaturswertung beschrieben und ist sinngemäß in Bild 2-2 dargestellt.



**Bild 2-2** Temperaturabhängigkeit anaerober mesophiler Bakterien (nach [36] verändert)

### 2.2.2 pH-Wert

Die Aktivität der Sulfatreduzierer ist sehr stark vom pH-Wert abhängig. Nach bisherigem Erkenntnisstand liegt das pH-Optimum bei allen sulfatreduzierenden Bakterien im Neutralbereich (Tabelle 2-3).

Untersuchungen zur pH-Toleranz von Desulfurikanten wurden beispielsweise von ELLIOTT et. al. [25], KOLMERT et. al. [46], HARD et. al. [33] und MEIER [59] durchgeführt. Bei den Untersuchungen von ELLIOTT an einer mit Sand gefüllten Säule wurde der pH-Wert des Zulaufwasser schrittweise abgesenkt. Erst bei einem Zulauf-pH unter 3,25 kam die Aktivität einer sulfatreduzierenden Mischkultur zum Erliegen. Bei der verwendeten Versuchsanordnung kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß infolge von Axialdispersion, Diffusion und/oder Totraumbildung das tatsächliche pH-Milieu in den aktiven Bereichen des Reaktors einen höheren Wert aufwies. Eine

identische Prozedur wurde von KOLMERT an mit porösen Glaskugeln gefüllten Säulen durchgeführt. Der kritische Zulauf-pH lag bei 3,0.

**Tabelle 2-3 pH-Optimum verschiedener mesophiler Desulfurikanten [32], [45]**

Vertreter	pH <sub>opt.</sub>
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	6,0 – 7,5
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	6,0 – 7,5
<i>Desulfomicrobium apsheronum</i>	6,2
<i>Desulfobacterium autotrophicum</i>	6,7
<i>Desulfobacter postgatei</i>	7,0
<i>Desulfotomaculum acetoxidans</i>	6,0 – 7,5
<i>Desulfotomaculum orientis</i>	7,0
<i>Desulfobacterium oleovorans</i>	7,0

HARD arbeitete mit verschiedenen Isolaten und Reinkulturen im Batchansatz. Nur ein Isolat war bis zu einem pH von 4,0 zur Sulfatreduktion befähigt. Bei den übrigen Bakterienstämmen kam die Aktivität bereits bei pH-Werten um 5,0 bzw. 6,0 zum Erliegen. Bei den durch MEIER untersuchten Isolaten aus den Tagebauseen 111 und 107 wuchsen bei pH = 7,0 alle Stämme, bei pH = 6,0 lediglich zwei Stämme und bei noch niedrigeren pH-Werten konnte kein Wachstum mehr festgestellt werden.

### 2.2.3 Nährstoffe

Durch Desulfurikanten können verschiedene einfache niedermolekulare Kohlenwasserstoffe als Energie- und Kohlenstoffquelle verwertet werden. Das setzt im natürlichen Stoffkreislauf die Aufspaltung der höhermolekularen Stoffe durch andere Organismen voraus [81]. In den schwefelsauren Tagebauseen ist die Konzentration an organischem Kohlenstoff meist so gering, daß biologische Prozesse limitiert werden [66]. Als Hauptbestandteil der in Versuchen eingesetzten Substrate wurden meist Lactat, Acetat, Propionat, Butyrat, Formiat, Methanol und Ethanol verwendet. Jedoch scheint keines dieser Substrate universell für alle Sulfatreduzierer geeignet zu sein [79]. Sehr häufig werden die Substrate unvollständig oxidiert, so daß Acetat als Stoffwechselprodukt verbleibt ([11], [14], [19], [46], [51], [54], [58], [61] [64], [71], [72]). Im biologischen Abbauprozess verwerten das Acetat dann beispielsweise die methanogenen Bakterien.



Es sind aber auch Sulfatreduzierer identifiziert worden, die Acetat nutzen können ([33], [73], [83]). Für das angestrebte Behandlungsverfahren sind Substrate, die vollständig durch die SRB oxidiert werden können, zu bevorzugen, da eine organische Belastung des Ablaufwassers minimiert bzw. dessen Nachbehandlung vermieden werden kann. Eine vollständige Oxidation wurde bei Verwendung von Acetat ([73], [83]), Wasserstoff/ Kohlendioxid ([28], [89]) und Methanol ([30], [32], [85]) beschrieben.

Die Nutzung verschiedener Substrate der im Sediment des Tageausees 111 etablierten sulfatreduzierenden Bakterien wurde durch MEIER [59] untersucht. Alle isolierten Stämme konnten Lactat und Formiat nutzen. Einige Stämme waren zur Nutzung unter anderem von Ethanol, Methanol und Acetat befähigt.

Neben der Eignung einer Energie- und Kohlenstoffquelle für Desulfurikanten sind im Blick auf eine technische Anwendung auch die Kosten, Verfügbarkeit, konstante Qualität aber auch Bestimmungen zum Transport bzw. Lagerung von besonderer Bedeutung. Organisch belastete Abwässer, z.B. aus der Lebensmittelindustrie, können als kostengünstiges Substrat von Interesse sein<sup>1</sup>. Jedoch sind in Bezug auf die Beschaffenheit und Verfügbarkeit größere Schwankungen kaum zu vermeiden. Dagegen weisen die über den Chemiehandel verfügbaren Substrate konstante Qualitäten auf, unterscheiden sich in den Preisen aber erheblich (s. Tabelle 2-4, Stand März 2003). Die Marktpreise der Substrate unterliegen verschiedenen Schwankungen und können bei entsprechend großen Abnahmemengen weiter reduziert werden.

**Tabelle 2-4 Preise technischer Substrate zzgl. MwSt und Pfand**

Substrat	Preis €/ 100 kg
Methanol	75,-
Ethanol	150,-
Essigsäure	123,-
Natriumacetat	150,-
Kaliumacetat	279,-
Milchsäure	255,-
Natriumlactat	290,-
Kaliumlactat	408,-

<sup>1</sup> Abgabepreis für Süßmolke ca. 1 €/100kg, Herr Gerloff, Campina GmbH, Werk Elsterwerda, pers. Mitt.

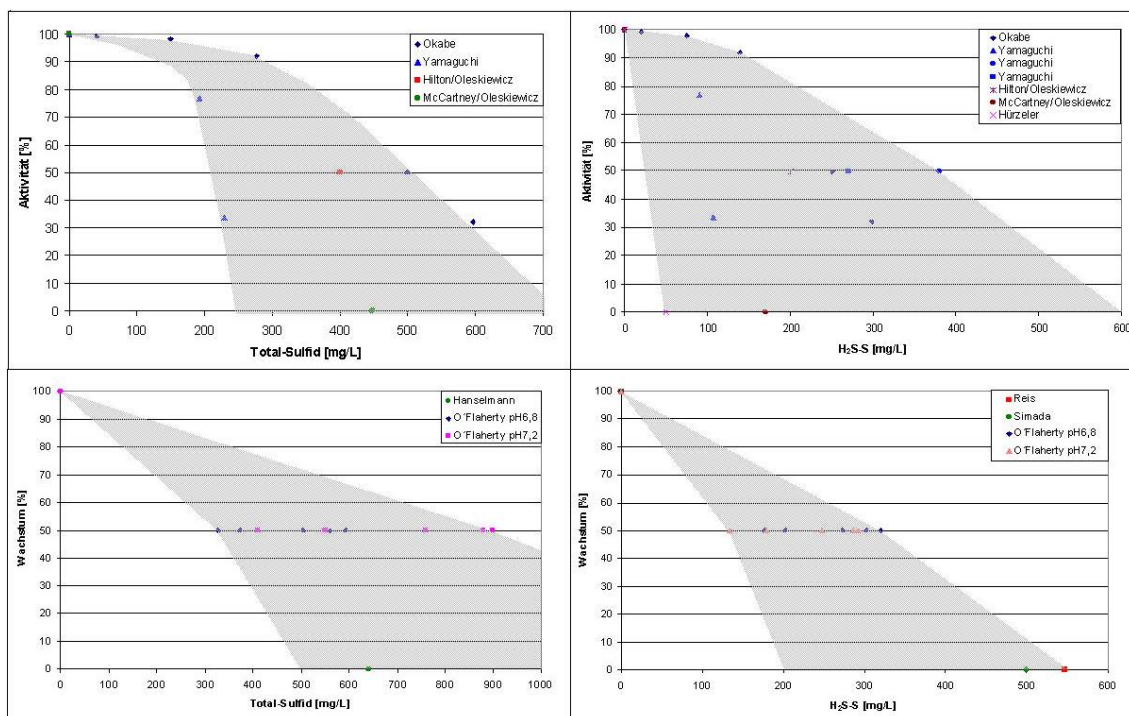
In Folge des relativ geringen Energiegewinns beim anaeroben Abbau organischer Substanz können im Vergleich zu aeroben Stoffumsätzen nur geringe Mengen an Biomasse produziert werden. Der Bedarf an weiteren Nährelementen ist deshalb bei Anaerobprozessen gering [7]. In Bezug auf die Hauptnährelemente Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor gibt UHLMANN (in [81]) als durchschnittliche Zusammensetzung von Biomasse ein molares C : N : P – Verhältnis von 106 : 16 : 1 an. Die Zusammensetzung einer Nährlösung wird ein wesentlich größeres Verhältnis für den Kohlenstoffanteil aufweisen können, da dieser überwiegend zum Energiegewinn verbraucht wird. Während bei aeroben Mikroorganismen etwa 50 % der organischen Nährstoffe in Biomasse umgewandelt werden können [34], erreichen anaerobe Mikroorganismen nur ein Zehntel des Zellertrages der Aerobier. Durch OKABE et. al. ([69], [70]) wurde für das Wachstum der Reinkultur *Desulfovibrio desulfuricans* beispielsweise ein optimales C : N : P – Verhältnis der Nährlösung von 700 : 7 : 1 ermittelt. LETTINGA [55] gibt das erforderliche C : N : P – Verhältnis für anaerobe Bakterien mit 700 : 5 : 1 an. In den bergbaubeeinflußten Wässern der Lausitz ist die Konzentration an Stickstoff und Phosphor meist so gering, daß eine Ergänzung dieser Nährelemente erforderlich ist [58]. Dagegen kann für essentielle Spurenelemente und Vitamine davon ausgegangen werden, daß diese in ausreichender Menge in den aus der Umwelt entnommenen Wässern vorhanden sind.

#### **2.2.4 Hemmung/Toxizität**

Durch verschiedene organische oder anorganische Stoffe können toxische Wirkungen auf Mikroorganismen hervorgerufen werden. Ursächlich erfolgen diese durch Blockierungen der Enzymsysteme oder durch Denaturierung von Eiweißen [34]. Zur Beschreibung der Wirkungen sind mehrere Betrachtungsweisen üblich. So können die verringerten Aktivitäten in Relation zu den Optimalbedingungen angegeben werden. Weiterhin ist das Wachstum der Mikroorganismen als Bezugsebene geeignet, wobei häufig eine Verringerung auf 50 % des Maximalwertes betrachtet wird.

### 2.2.4.1 Schwefelverbindungen

Die Literaturangaben zur toxischen Wirkung der reduzierten Schwefelverbindungen weisen ein uneinheitliches Bild auf. Die kritischen Konzentrationen streuen dabei über einen weiten Bereich (Bild 2-3). Insgesamt wird der undissoziierten Form ( $\text{H}_2\text{S}$ ) der stärkste Einfluß zugeschrieben, da nur in dieser Form ein Durchdringen der Zellmembran erfolgt und in der Zelle verschiedene Zellbestandteile geschädigt werden (z.B. [7], [70]). Es finden sich aber auch Arbeiten, die eine signifikante Korrelation der Hemmung nur bezüglich der Gesamtsulfidkonzentration aufstellen konnten [38]. Dieser Effekt wird durch die Sulfidfällung essentieller Metallionen erklärt (s. Kapitel 2.2.4.4).



**Bild 2-3** Einfluß von Gesamtsulfid- bzw.  $\text{H}_2\text{S}$ -Schwefel-Konzentration auf die Aktivität bzw. das Wachstum von Desulfurikanten [32], [68], [70], [71], [83], [97]

In Bezug auf die kritische Konzentration erbringt die Umrechnung der Literaturangaben von der Gesamtsulfid-Konzentration auf die Konzentration an  $\text{H}_2\text{S}$  bei bekanntem pH-Wert nur teilweise übereinstimmende Ergebnisse. Offenbar ergeben sich Unterschiede bei Untersuchungen an Misch- und Reinkulturen, kontinuierlichen Versuchen und Batchansätzen sowie einzelnen Organismenarten in Wechselwirkung mit unterschiedlichen Substraten [68].

#### **2.2.4.2 Organische Säuren**

Niedermolekulare organische Säuren können bakteriostatische Wirkungen hervorrufen [79], [88]. Dieser Effekt wird beispielsweise bei der Konservierung von Viehfutter (Silage) oder in der Milchverarbeitung genutzt. Bezüglich der mikrobiellen Sulfatreduktion kann eine Hemmung durch organische Säuren bei unvollständiger Oxidation der Substrate (Akkumulation von Acetat [4]) oder übermäßiger Substratzugabe [7] auftreten. Allgemein ruft die undissoziierte Säure die stärkere Wirkung hervor, so daß eine Abhängigkeit vom pH-Wert resultiert [88]. Bei Untersuchungen zu den kritischen Konzentrationen ermittelten KOSCHORRECK et. al. [47] für Acetat einen Bereich zwischen 15,2 und 94 mmol/L. ELLIOT et. al. [25] stellten bei Verwendung von 16,1 mmol/L Lactat in einem pH-Bereich von 3,25 bis 4,5 noch keine hemmende Wirkung fest. Dagegen zeigten GYURE et. al. [31], daß bei Konzentrationen organischer Säuren über 5 mmol/L und einem pH von 3,8 Sulfatreduzierer vollständig gehemmt werden.

#### **2.2.4.3 Salze**

Die durch den Bergbau veränderten Wässer sind allgemein stark mineralisiert. Hohe Salzgehalte können eine Hemmung der Aktivität der SRB verursachen. HÜRZELER & STUCKI [39] geben an, daß die Salzquantität einen stärkeren Einfluß ausübt als die Salzqualität. Bei ihren Versuchen wurde eine Verringerung des Sulfatumsatzes bei gleicher Ionenstärke ( $I = 7,55$ ; 40 g/L NaCl, 35 g/L NaSO<sub>4</sub>) hervorgerufen.

Durch ASPÉ et. al. [1] wurde die Hemmung durch Salze bei der anaeroben Abwasserbehandlung ebenfalls durch Zugabe von Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat untersucht. Eine Reduzierung des Methanertrages um 50 % wurde erst bei Konzentrationen von 60 g/L Natriumionen erreicht.

Die hemmenden Salzkonzentrationen liegen wesentlich über dem Niveau der schwefelsauren Wässer, so daß eine Hemmung durch Salze nicht wahrscheinlich ist.

#### **2.2.4.4 Schwermetalle**

Die verschiedenen Schwermetalle sind in geringen Konzentrationen als essentielle Nährelemente zum Wachstum der Bakterien notwendig. Insbesondere für SRB wird ein

relativ hoher Bedarf an Eisen beschrieben [77]. In sulfidhaltigen Wässern kann infolge der sehr kleinen Löslichkeitsprodukte der Metallsulfide die Konzentration der gelösten Metallionen so weit verringert sein, daß Mangelerscheinungen auftreten [88]. HAUSER & HOLDER [35] konnten zeigen, daß eine Wachstumslimitierung (lineares statt exponentielles Wachstum) durch Zugabe von Komplexbildnern (EDTA, Citrat) und damit einer Steigerung der Konzentration gelöster Eisenionen überwunden werden konnte. Einige Substrate dienen neben der Funktion als Energie- und Kohlenstoffquelle gleichzeitig als Komplexbildner. POSTGATE [77] beschreibt diese Eigenschaften beispielsweise für Hefeextrakt.

In bergbaulich beeinflussten Wässern sind teilweise recht hohe Schwermetallkonzentrationen vorhanden. Die Toleranz von SRB gegenüber Schwermetallen wurde durch HARD et. al. [33] untersucht. Die getesteten Bakterienstämme konnten auch bei erhöhten Metallkonzentrationen (Cr, Cu, Pb, Ag, U, Ni, Co, Fe, Mn) wachsen. Lediglich Cadmium (10 mmol/L) verursacht bei allen Stämmen eine vollständige Hemmung des Wachstums.

CLANCY et. al. [15] konnten in Batchversuchen zeigen, daß eine hemmende Wirkung von Schwermetallen (Cu, Zn, Mn, Co, Ni, Cd) auf SRB von dem Stoffmengenverhältnis Metall / Eisen abhängig ist. Dagegen wurde bei kontinuierlichen Versuchen keine Hemmung erreicht. Als Grund wird der große Eisenvorrat in den Schlämmen der Reaktoren angegeben.

#### **2.2.4.5 Sauerstoff**

Da Desulfurikanten zu den obligat anaeroben Bakterien gehören, ist für deren Aktivität ein sauerstofffreies Milieu erforderlich. Dennoch können die SRB kurzfristigen Sauerstoffkontakt überdauern. OMIL et. al. [73] setzte den Belebtschlamm eines UASB-Reaktors für 24 Stunden Luftkontakt aus. Nach Wiederinbetriebnahme des Reaktors war die Aktivität der Bakterien reduziert, erreichte aber nach 20 Tagen wieder das Ausgangsniveau mit einem größeren Anteil der SRB am gesamten Substratumsatz.

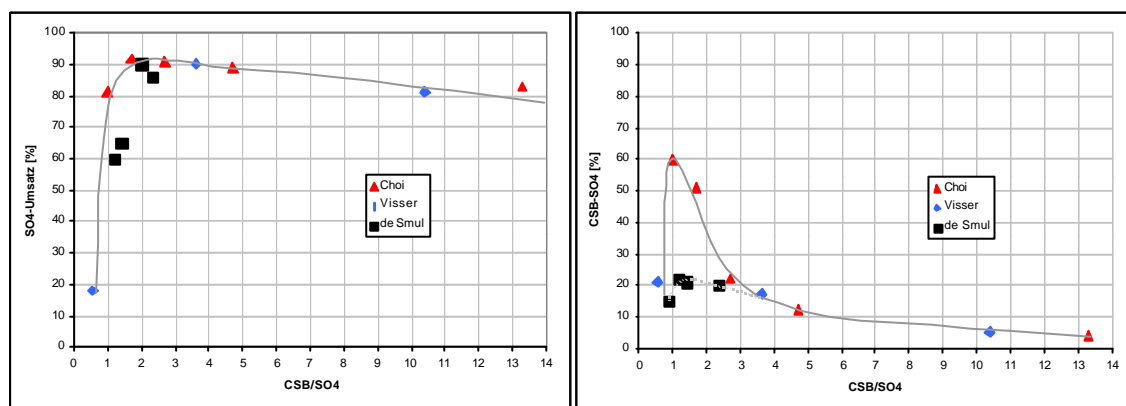
Bei längerer Störung der Milieuparameter (pH-Wert, Nährstoffe, Sauerstoffkonzentration) sind einige Bakterien zur Bildung von Sporen befähigt. Diese

Eigenschaft wurde bei den im Tagebausee 111 etablierten Sulfatreduzierern ausnahmslos nachgewiesen [59].

Eingearbeitete Reaktoren kompensieren den geringen Sauerstoffeintrag z. B. durch Substratdosierung selbsttätig, da der Sulfidvorrat im Reaktor den zugeführten Sauerstoff sofort reduziert [39].

## 2.2.5 Konkurrenz

Zwischen den verschiedenen Gattungen sulfatreduzierender Bakterien können bei Verwendung von komplexen Substraten Konkurrenzbeziehungen auftreten. Diese führen meist dazu, daß die Gattung mit der geringsten Wachstumsrate verdrängt wird. Dieser Wirkungsmechanismus ist in der Literatur mehrfach für acetatverwertende Sulfatreduzierer beschrieben worden (z.B. [54], [72], [92]). Dadurch wird der Acetatumsatz zum limitierenden Schritt für den Abbau der organischen Substanz.



**Bild 2-4**      **Einfluß des CSB/SO<sub>4</sub>-Verhältnisses auf den Umsatz von SRB [13], [19], [92]**

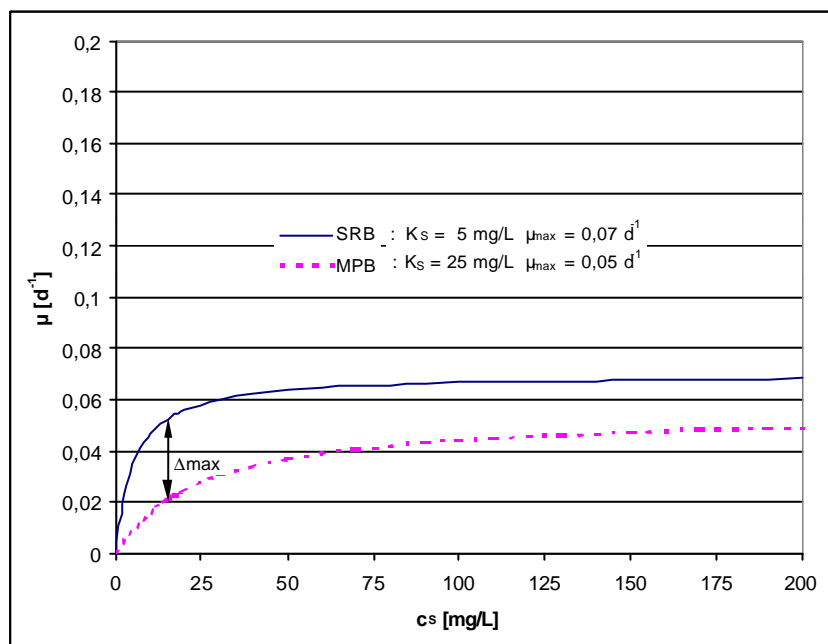
Bei den für die Desulfurikation erforderlichen Milieuverhältnissen konkurrieren häufig methanproduzierende Bakterien (MPB) um die verfügbaren Substrate. Die Wechselwirkungen bei diesem Prozeß sind noch nicht vollständig geklärt. Auf den Verlauf der Konkurrenzbeziehung scheint das Verhältnis von Substrat zu Sulfat Einfluß zu nehmen. CHOI & RIM [13] geben ein kritisches CSB [g/L] / Sulfat [g/L] – Verhältnis von 1,7 an. Bei kleineren Werten liegt der Vorteil bei den SRB, dagegen dominieren bei größeren Werten die MPB. Ergänzt mit Werten aus den Arbeiten von DE SMUL et. al. [19] und VISSER et. al. [92] sind in Bild 2-4 die funktionalen Zusammenhänge aufgetragen. Neben der Unschärfe des Parameters CSB üben auch weitere

Prozeßgrößen wie pH-Wert, Temperatur, Reaktorhydraulik, Verweilzeit oder die jeweiligen Bakterienkulturen Einfluß auf das kritische CSB/Sulfat-Verhältnis aus [19].

Der Vorteil der SRB bei geringen Substratkonzentrationen läßt sich auch mittels der Monod-Kinetik (Gleichung (2.7)) begründen.

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{c_{\text{Substrat}}}{K_{\text{Substrat}} + c_{\text{Substrat}}} \quad (2.7)$$

Mit den von VISSER et. al. [92] bei Verwendung von Acetat angegebenen Werten für die maximale Wachstumsrate  $\mu_{\max}$  und die Halbwertskonstante  $K_S$  berechnet sich die größte Differenz der aktuellen Wachstumsraten zwischen SRB und MPB bei der geringen Substratkonzentration von 16 mg/L (s. Bild 2-5). Prinzipiell scheint dieser Effekt auch bei weiteren Substraten vorzuliegen, wenngleich die jeweiligen Konstanten um Größenordnungen variieren.



**Bild 2-5 Vergleich der Wachstumsraten von acetatverwertenden SRB und MPB [92]**

Das für Methanbildner nutzbare Spektrum an Energie- und Kohlenstoffquellen ist im Vergleich zu den Sulfatreduzierern stark eingeschränkt und umfaßt: Wasserstoff/ Kohlendioxid, Acetat, Methanol, Methylamine und Formiat [50].

### 2.2.6 Wachstumsraten

Die Wachstumsraten sulfatreduzierender Bakterien liegen generell nur auf sehr niedrigem Niveau. Während beispielsweise *Escherichia coli* eine maximale Wachstumsrate von  $2,08 \text{ h}^{-1}$  erreicht (Verdopplungszeit 20 min), sind die Maximalwerte der SRB um eine bis zwei Größenordnungen kleiner. In Tabelle 2-5 sind für verschiedene Substrate mittlere Wachstumsraten der SRB aufgetragen. Damit wird deutlich, daß auch innerhalb der Gruppe sulfatreduzierender Bakterien erhebliche Unterschiede bestehen. Diese unter Optimalbedingungen an Reinkulturen ermittelten Raten sind allerdings nur als Obergrenze zu werten, da überwiegend bei Mischkulturen, insbesondere aus Schlämmen technischer Anlagen, geringere Raten bestimmt werden.

**Tabelle 2-5 Mittlere Wachstumsraten sulfatreduzierender Bakterien [51], [64], [69], [70], [71]**

Energie-/Kohlenstoffquelle	Wachstumsrate [ $\text{h}^{-1}$ ]	Verdopplungszeit [h]
Acetat	0,03	23,1
Butyrat	0,05	13,86
Methanol	?	?
Ethanol	0,08	8,66
Propionat	0,08	8,66
Lactat	0,13	5,33
$\text{H}_2/\text{CO}_2$	0,18	3,85

## 2.3 Anaerobreaktoren

In der Bioverfahrenstechnik kommen vorrangig diskontinuierlich betriebene Reaktoren zum Einsatz. Die Ursachen dafür liegen in den wesentlich höheren Kosten, die bei dem ungleich größeren Aufwand für die Sterilhaltung kontinuierlicher Reaktoren entstehen. Das Haupteinsatzgebiet der kontinuierlich betriebenen Reaktoren stellt deshalb der Bereich nicht-steriler Umsatzprozesse dar, deren etabliertesten Vertreter Kläranlagen sind [93].

Die Desulfurikation, als Element des natürlichen Stoffkreislaufes, erfordert nicht zwingend sterile Prozeßbedingungen, so daß Analogieschlüsse zur anaeroben Abwasserbehandlung gezogen werden können. Insbesondere die Betriebserfahrungen



gängiger Bioreaktoren zur anaeroben Abwasserbehandlung stellen eine Grundlage zur Verfahrensentwicklung dar.

### **2.3.1 Gebräuchliche Reaktortypen zur anaeroben Abwasserbehandlung**

#### **2.3.1.1 Anaerobes Belebungsverfahren**

Dieses Verfahren wird durch zwei Hauptkomponenten, dem kontinuierlichen Rührkesselreaktor und einem Nachklärbecken mit Schlammrückführung, geprägt [34]. Der eigentliche anaerobe Reaktor erfordert meist neben der Eigendurchmischung durch Faulgasbildung noch zusätzliche Systeme zur Durchmischung. Gebräuchlich sind die Systeme [7]:

- mechanische Mischung (Rührwerke),
- hydraulische Mischung (Pumpen),
- pneumatische Mischung (Faulgaseinpressung).

Der Reaktorablauf weist dadurch einen hohen Feststoffgehalt (meist über 50 % organische Trockensubstanz) auf. Die Abtrennung und Rückführung der ausgetragenen Biomasse ist deshalb immanenter Bestandteil des Verfahrens [7].

Grundsätzlich erfordert das anaerobe Belebungsverfahren Energieeinträge zur Rohwasserbeaufschlagung, zur Durchmischung und zur Biomasserückführung.

#### **2.3.1.2 Schlammbettreaktoren**

Die häufigste Anwendung haben UASB-Reaktoren (Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactor) erlangt. Bei diesem Verfahren entstehen Schlammpellets, die besonders gute Absetzeigenschaften aufweisen. Der Biomasserückhalt wird durch einen speziellen Gas-Feststoff-Separator intern realisiert. Der optimale Betrieb von UASB-Reaktoren ist nur bei tatsächlicher Pelletbildung möglich, die unter anderem von der Rohwasserbeschaffenheit und den hydraulischen Verhältnissen beeinflusst wird. Teilweise ist zum Einhalten der Randbedingungen eine Rezirkulation erforderlich [7]. Insbesondere die Inbetrieb- bzw. Wiederinbetriebnahme von Schlammbettreaktoren gestaltet sich schwieriger als bei anderen Reaktortypen [36].

#### **2.3.1.3 Wirbelbettreaktoren**

Bei Wirbelbettreaktoren dienen Trägermaterialien (meist Sand mit Korndurchmessern  $< 1\text{ mm}$ ) zur Besiedelung durch Mikroorganismen. Zum Erreichen der Fluidisierungsgeschwindigkeit des Trägermaterials sind relativ hohe Rezirkulationsraten und damit höhere Energieeinträge erforderlich [7]. Insbesondere bei großtechnischen Anlagen bereitet die gleichmäßige Durchströmung des Wirbelbettes verschiedentlich Probleme [36]. Der Rückhalt der am Trägermaterial anhaftenden Biomasse erfolgt meist intern. Als Folge der Bewegung des Trägermaterials wird die Stärke des Biofilms begrenzt und überschüssige Biomasse aus dem Reaktor ausgewaschen [7].

#### **2.3.1.4 Festbettreaktoren**

Die Akkumulation von Biomasse wird durch den oberflächigen Bewuchs von Füllkörpern (Festbett) erreicht. Als Aufwuchskörper kommen sehr unterschiedliche Materialien zum Einsatz. Das Spektrum reicht von lose geschütteten Materialien wie Lavaschlacke, Sand, Ziegelbruch, poröses Sinterglas oder Kunststoffkörpern usw. bis zu Füllkörpern in regelmäßiger Anordnung, hauptsächlich aus Kunststoffen gefertigt [3]. Die jeweiligen Materialien können den zeitlichen Verlauf der Erstbesiedelung beeinflussen [17]. Ein langfristiger Einfluß des Festbettmaterials auf die Leistungsfähigkeit des Reaktors wird einerseits als gering angegeben, da die Oberflächeneigenschaften nur noch durch den Biofilm selbst bestimmt werden [3], [7]. Andererseits konnten Abhängigkeiten vom Festbettmaterial gefunden werden [63]. Entsprechend der Porosität des Festbettes können Probleme in Bezug auf Verstopfungen oder Kanalbildung auftreten [7], [36].

Festbettreaktoren werden sowohl im Aufstrom als auch im Abstrom mit und ohne Rezirkulation betrieben. Bei Betrieb im Abstrom können durch die gleichgerichtete Wirkung von Fluidbewegung und Schwerkraft Feststoffe besser ausgetragen werden, womit eine höhere Verstopfungssicherheit erreicht wird. Bei Abstrom-Betrieb resultiert der Stoffumsatz aus der tatsächlich fixierten Biomasse. Dagegen weisen Festbettreaktoren im Aufstrom-Betrieb einen erheblichen Stoffumsatz durch suspendierte Biomasse auf [7], [87]. Allgemein ist eine Rezirkulation bei Festbettreaktoren nicht erforderlich [36], wird aber bei hoch konzentrierten Abwässern zur Verdünnung des Zulaufes empfohlen [3].

Im Gegensatz zu Suspensionsreaktoren, bei denen Mikroorganismen mit dem Belebtschlamm ausgetragen werden können und somit nur kurze Verweildauer im Reaktionsraum aufweisen, ist die Verweilzeit der Organismen in einem Reaktor mit Trägersystem so groß, daß hochspezialisierte Organismen mit einer langen Entwicklungsphase einen kompletten Lebenszyklus durchlaufen können. Trägerfixierte Mikroorganismen reagieren meist wesentlich unempfindlicher gegenüber Schwankungen in der Stoffzusammensetzung und den Prozeßparametern. Im Gegensatz zu Reaktoren ohne Trägermaterialien ist die Wiederinbetriebnahme von Festbettreaktoren in wenigen Tagen möglich, womit eine wichtige Voraussetzung für einen saisonalen Betrieb geschaffen wird [7], [36].

### 2.3.2 Verfahrenstechnische Beschreibung von Reaktoren

Zur Beschreibung biochemischer Reaktionen sind meist nur zellexterne Konzentrationen meßbar. Aus den Veränderungen der Substrat-, Biomasse- oder Produktkonzentrationen während eines Zeitschrittes lassen sich die Stoffänderungsgeschwindigkeiten  $r_i$  als Differenzenquotient angeben [96]. Bezieht man die Konzentrationen am Reaktorzu- und -ablauf ( $c_0$ ,  $c_t$ ) auf die Raumzeit  $\tau$ , ergibt sich ein Zusammenhang nach Gleichung (2.8). Voraussetzung für diese Betrachtung sind quasi-stationäre Verhältnisse.

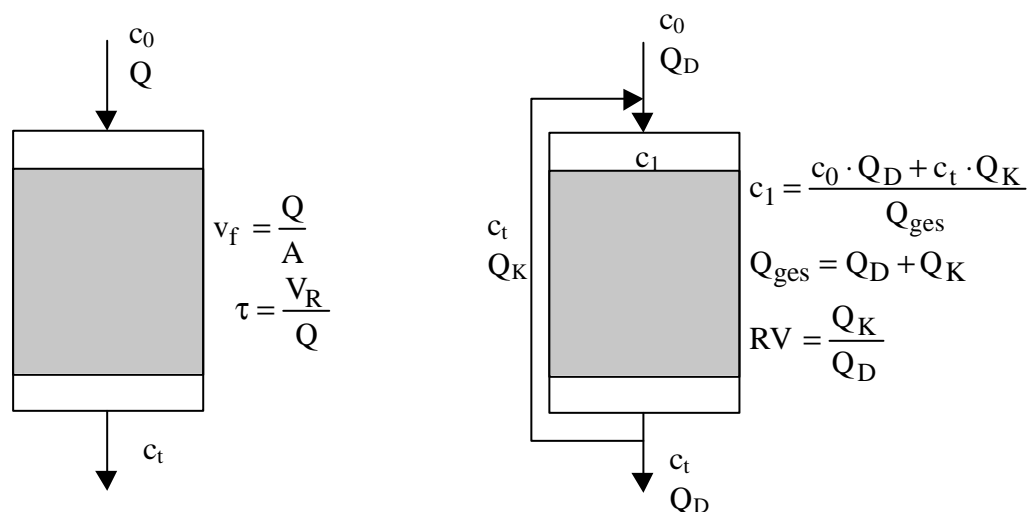


Bild 2-6 Kenngrößen zur Beschreibung von Reaktoren

$$r_i = \frac{c_0 - c_t}{\tau} = \frac{\Delta c \cdot Q}{V_R} \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \right] \quad (2.8)$$

Bei Reaktoren mit Rezirkulation ergibt sich die tatsächliche Zulaufkonzentration  $c_i$  aus der Mischung des Durchlauf- und Kreislaufvolumenstroms und muß berechnet werden. Zur Ermittlung der Stoffänderungsgeschwindigkeit wird dann die Raumzeit  $\tau$  mit dem Gesamtvolumenstrom  $Q_{\text{ges}}$  gebildet.

Bei Festbettreaktoren ist neben der Ermittlung einer volumenbezogenen Stoffänderungsgeschwindigkeit auch ein Bezug auf die Festbettoberfläche nach Gleichung (2.9) sinnvoll.

$$r_i = \frac{\Delta c \cdot Q}{A_S} = \frac{\Delta c \cdot Q}{a_s \cdot V_s} \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (2.9)$$

Während für Füllkörper die spezifische Oberfläche  $a_s$  als Herstellerangabe vorliegt, muß bei Schütttschichten aus körnigen Partikeln diese über den äquivalenten Kugeldurchmesser  $\phi \cdot d_w$  ermittelt werden (Gleichung (2.10)). Der wirksame Korndurchmesser  $d_w$  berechnet sich aus der Sieblinie  $(d_{90} + d_{10})/2$ .

$$a_s = \frac{6 \cdot (1 - \epsilon)}{\phi \cdot d_w} \quad (2.10)$$

Eine Beschreibung der Strömungsverhältnisse in Schütttschichten und Festbetten kann über die REYNOLDS-Zahl entweder auf Grundlage der umströmten Einzelpartikel mit dem Partikeldurchmesser  $d_p$  oder der Strömung durch eine Stromröhre mit dem Durchmesser  $d_h$  erfolgen. Bei den körnigen Festbettmaterialien wird der wirksame Korndurchmesser  $d_w$  verwendet. Die Form von Füllkörpern macht die Berechnung eines fiktiven Partikeldurchmessers mit der Gleichung:

$$d_p = \frac{6 \cdot (1 - \epsilon)}{A_S} \quad (2.11)$$

erforderlich. Zur Berechnung der fiktiven Durchmesser der Stromröhren kann nach KRANAWETTREISER [48] Gleichung (2.12) verwendet werden.

$$d_h = \frac{\epsilon \cdot d_p}{\frac{d_p}{D} + \frac{3}{2} \cdot (1 - \epsilon)} = \frac{\epsilon \cdot D}{1 + A_S \cdot \frac{D}{4}} \quad (2.12)$$

Zur Berechnung der jeweiligen REYNOLDS-Zahlen mit der Filtergeschwindigkeit  $v_f$  dienen die Gleichungen (2.13) und (2.14).

$$\text{Re}_p = \frac{v_f \cdot d_p}{\nu} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon)} \quad (2.13)$$

$$\text{Re}_h = \frac{v_f \cdot d_h}{\nu} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \quad (2.14)$$

### 2.3.3 Aufbereitungsleistungen von Versuchsreaktoren

Der Vergleich verschiedener Reaktoren zur Sulfatreduktion wird anhand der Stoffänderungsgeschwindigkeiten für Sulfat vorgenommen, die der Literatur entnommen werden konnten oder aus den veröffentlichten Kenngrößen berechnet wurden.

**Tabelle 2-6 Aufbereitungsleistungen von Versuchsreaktoren**

Autor	Bakterien	Reaktortyp	Reaktor- volumen [L]	Energie-/C-quelle	Temperatur [°C]	rSO <sub>4</sub> [mmol/(L*h)]
Edenborn [24]	mix	natürliches Sediment				0,005 – 0,02
Meier [59]	mix	Sediment RL 111				0,0002
Drury [22]	mix	Festbett	50	Molke, Rinderdung, Sägespäne	14 – 24	0,002 – 0,01
Bolliger [8]	<i>Desulfobacula toluolica</i>	batch	0,12	Toluen	28	0,01 – 0,02
Waybrant [94]	mix	Festbett	0,8	Holzchips, Sägespäne, kompostierter Klärschlamm, Laubkompost		0,015 – 0,05
Cocos [16]	mix	batch	0,3	Holzchips, Laubkompost, Hühnermist	22	0,015 – 0,068
Tsukamoto [85]	mix mix	Festbett, down-flow Bodenfilter	7,82 100000	Methanol Methanol		0,107 0,035
Kolmert [46]	mix	Festbett	2	Ethanol, Milchsäure, Glycerol		0,1 – 0,13
Maree [57]	mix	Festbett, rezirkuliert	0,7	Zucker		0,68
Glombitza [30]	mix	Festbett, rezirkuliert	3900	Methanol	30	1,39
Yamaguchi [97]	mix	UASB	14,5	Succrose + Pepton	35	1,69
Foucher [28]	mix	Festbett, rezirkuliert	21,6	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	30	2,08
Mizuno [61]	mix	Chemostat	0,5	Succrose	35	0,59 – 2,88
Omil [72]	mix	UASB	5,5	Acetat + Propionat + Butyrat	30	1,6 – 6,1
van Houten [90]	mix	Gas-lift Reaktor	4,5	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	30	5,2 – 6,0
de Smul [19]	mix	EGSB	2,3	Ethanol, Ethylenglycol	33 – 55	5,2 – 7,8
van Houten [89]	mix	Gas-lift Reaktor	4,5	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	30	6,08 – 13
Stucki [83]	<i>Desulfotomaculum acetoxidans</i>	Festbett, rezirkuliert	3,85	Essigsäure	35	25

Die in Tabelle 2-6 aufgelisteten Versuchsdaten zeigen, daß bei Verwendung von organischen Feststoffen als Substrat offenbar nur Raum-Zeit-Ausbeuten im Bereich des Umsatzniveaus in natürlichen Sedimenten erreicht werden. Weiterhin ist die Übertragung der Ergebnisse von Laborversuchen auf größere Maßstäbe nicht unproblematisch, wie die Arbeiten von TSUKAMOTO [85] belegen. Die umsatzstärksten Anlagen wurden ausnahmslos im Bereich der Optimaltemperatur und des Optimal-pH-Wertes (Korrektur erforderlich) betrieben, wobei der Hochleistungsreaktor von STUCKI [83] zwingend die Verwendung einer Stripp-Säule zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs und Kohlendioxids erforderte.

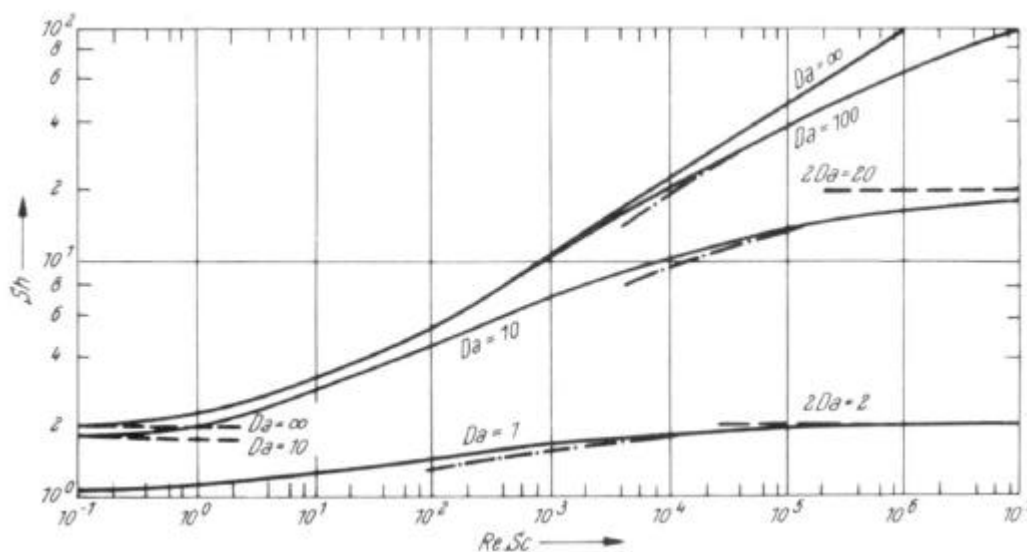
## **2.4 Charakterisierung von Stofftransport und Stoffumsatz**

Der Stoffumsatz durch immobilisierte Biomasse und Transport der Reaktanten mit dem Prozeßwasser kann als heterogene, katalytische Reaktion aufgefaßt werden. Für deren Ablauf sind verschiedene Teilschritte zu unterscheiden.

1. Schritt: Die Nährstoffmoleküle gelangen durch Diffusion aus dem strömenden Medium durch die Grenzschicht zur Festphasenoberfläche. Bei dichten Biofilmen muß der Transport in die tiefer gelegenen Schichten ebenfalls durch Diffusion erfolgen.
2. Schritt: Die Nährstoffmoleküle werden an den Oberflächen der Bakterien angelagert, hauptsächlich durch Adsorption und/oder Chemosorption.
3. Schritt: Es erfolgt ein enzymatischer Transport der Nährstoffmoleküle in die Bakterienzellen.
4. Schritt: In den Bakterienzellen läuft ein enzymatisch und diffusiv gesteuerter Umsatz der Nährstoffe zu den jeweiligen Produkten ab.
5. Schritt: Die Produkte werden mittels enzymatischen Transports aus den Bakterienzellen herausgeschleust.
6. Schritt: Durch Desorption lösen sich die Produkte von den Bakterienoberflächen.
7. Schritt: Die Produkte gelangen durch diffusiven Transport durch die Grenzschicht (den Biofilm) in die freie Strömung [34], [44].

Um eine möglichst optimale Prozeßführung erreichen zu können, ist der für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt zu bestimmen. Dieser kann durch Diffusion (Schritt 1 und 7), Adsorption/Desorption (Schritt 2 und 6) oder der enzymatischen Reaktion (Schritt 3 bis 5) hervorgerufen werden.

Durch dimensionslose Ähnlichkeitskennzahlen können experimentell ermittelte Zusammenhänge zwischen physikalischen Größen verallgemeinert und auf andere Bedingungen übertragen werden. Zur Veranschaulichung der Wechselwirkungen von Stofftransport und Stoffumsatz und der Möglichkeiten zur Einflußnahme dient Bild 2-7.



**Bild 2-7** Mittlere Sherwood-Zahl bei heterogen-katalytischen Reaktionen an der Oberfläche einer starren Kugel für die Reaktionsordnung  $n = 1$  [44]

Bei großen Reaktionsgeschwindigkeiten ( $Da \rightarrow \infty$ ) wird häufig die Nachlieferung der Reaktanten zum limitierenden Faktor. Durch erhöhte Strömungsgeschwindigkeiten ( $ReSc \rightarrow \infty$ ) kann die Transporthemmung minimiert werden. Dagegen ist bei sehr langsamen Reaktionen ( $Da \rightarrow 0$ ) durch den Stofftransport keine Einflußnahme auf den Umsatz möglich. Eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit kann dann zum Beispiel durch Temperaturerhöhung erreicht werden. Bei enzymatischen Reaktionen ist das nutzbare Temperaturintervall allerdings eingeschränkt (s. Kapitel 2.2.1).

Da für die beabsichtigte Reaktion die Geschwindigkeitskonstante unbekannt ist, kann erst durch Versuche eine Aussage über den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt getroffen werden. Allgemein werden enzymatische Reaktionen als langsame Reaktionen eingestuft.

## 2.5 Zusammenfassung der Erkenntnisse

Für die Durchführung einer in situ Behandlung schwefelsaurer Tagebauseen ist die Schaffung geeigneter Reaktionsräume unabdingbare Voraussetzung. Die Milieuparameter in den Reaktoren müssen sich dauerhaft von den Verhältnissen des Sees unterscheiden, da für die Aktivität sulfatreduzierender Bakterien anoxische Verhältnisse, ein niedriges Redoxpotential und ein etwa neutrales pH-Niveau erforderlich sind.

Als Energie- und Kohlenstoffquelle ist die Zugabe von leicht abbaubarer organischer Substanz notwendig. Auf Grund einer konstanten Qualität, hoher Konzentration, guten Transport- und Lagermöglichkeiten und nicht zuletzt durch einen relativ günstigen Preis bietet sich die Verwendung von Methanol an, zumal verschiedene Literaturstellen einen erfolgreichen Einsatz zur mikrobiellen Sulfatreduktion erwarten lassen. In Abhängigkeit der Inhaltsstoffe des zu behandelnden Seewassers ist eine Ergänzung weiterer Hauptnährelemente wie Stickstoff und Phosphor wahrscheinlich notwendig.

Mit dem Ziel, der Fällung von Eisensulfiden, ist eine Erhöhung der Eisenfracht erforderlich, da der überwiegende Teil des bei der Pyritverwitterung freigesetzten Eisens in oxidierter Form im Seesediment partikulär vorliegt. Die Verwendung von Eisenhydroxiden erscheint vorteilhaft, eine geeignete Technologie muß erprobt werden. Mit der Fällung der Eisensulfide wird gleichzeitig die Konzentration an Schwefelwasserstoff im Reaktor minimiert. Eine Hemmung der Bakterien durch Schwefelwasserstoff sollte dadurch zu verhindern sein.

Da von einer mehrjährigen Behandlung auszugehen ist, unterliegt die Aufbereitungsanlage den Temperaturschwankungen des Jahreszyklus. Sieht man von einer Heizung ab, so wird die Optimaltemperatur der SRB im Sommer nicht ganz erreicht werden können. Im Winter kommt die Aufbereitungsleistung der Anlage wahrscheinlich zum Erliegen. Eine einfache Wiederinbetriebnahme ist bei Festbettreaktoren bekannt, so daß dieser Reaktortyp favorisiert wird. Eine abwärts gerichtete Durchströmung ist in Bezug auf Verstopfungssicherheit und Kanalbildung zu bevorzugen. Weiterhin ist der erforderliche Energieeintrag bei Festbettreaktoren im allgemeinen geringer als bei anderen Reaktortypen. Um das Verfahren möglichst robust und technisch unkompliziert zu gestalten, wird eine Betriebsweise ohne Rezirkulation und ohne weitere Elemente



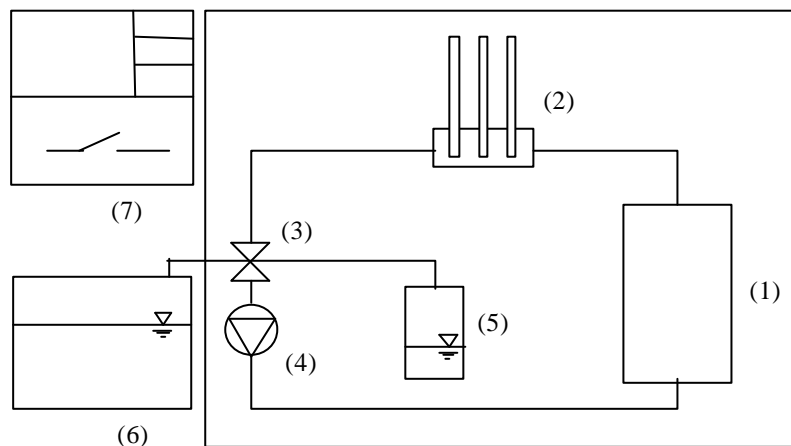
wie Stripp-Säulen usw. angestrebt. Gleichzeitig minimiert sich damit der Energiebedarf des Verfahrens. Trifft die Annahme zu, daß bei enzymatischen Reaktionen die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges durch Reaktionshemmung bestimmt wird, wäre auch aus diesem Grund keine Rezirkulation erforderlich.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Aufbau der Versuchsanlagen

#### 3.1.1 Fluidzirkulationsanlage

Die Laborversuche wurden mit zwei REV-Fluidzirkulationsanlagen durchgeführt. Bei jeder Anlage sind vier unabhängig zu betreibende Batch-Versuchs-Systeme in einem Klimaschrank angeordnet. Mit der Fluidzirkulationsanlage können die Strömungsverhältnisse sowie das Temperaturniveau innerhalb bestimmter Grenzen variiert werden. Der schematische Aufbau ist in Bild 3-1 dargestellt. Die Aufzeichnung der Meßwerte für pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit und Temperatur ist in Zeittakten ab einer Minute möglich. Die Leitfähigkeitsmessung kennzeichnet die Kreislaufkonzentration des Reaktors. Die Verwendung dieses Parameters für kinetische Betrachtungen setzt einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen Ionenkonzentration und Leitfähigkeit voraus.



**Bild 3-1** Schematischer Aufbau der Fluidzirkulationsanlage  
 Probenbehälter (1), Meßeinheit für pH, Redoxpotential und Leitfähigkeit (2),  
 Magnetventile (3), Schlauchpumpe (4), Behälter für Eluat (5), externer  
 Vorratsbehälter (6), Steuereinheit und Meßwerterfassung (7)

### 3.1.2 Säulenfilteranlage

Für die Versuchsdurchführung wurden fünf vertikal aufgestellte Filtersäulen montiert, deren wirksame Filterstrecke sich auf einer Länge von 2,0 m erstreckte. Die Säulen haben einen Durchmesser von 15 cm, woraus sich ein Bettvolumen von 35,34 L ergibt. Die Beaufschlagung der Reaktoren mit Prozeßwasser sowie den Substraten erfolgte mit Schlauchpumpen. Zur Rezirkulation kamen Kreislumpen zum Einsatz. Im Bearbeitungszeitraum wurden mit diesen Filtersäulen mehrere Versuchsreihen mit unterschiedlichen Festbettmaterialien realisiert. Zur besseren Orientierung ist in Anlage 2 ein Balkendiagramm zur jeweiligen Versuchsanordnung dargestellt. Die letzte Entwicklungsstufe der Versuchsanlage ist Bild 3-2 zu entnehmen. Die Versuche liefen bei Raumtemperatur, so daß Schwankungen im Tages- und Jahresgang auftraten.

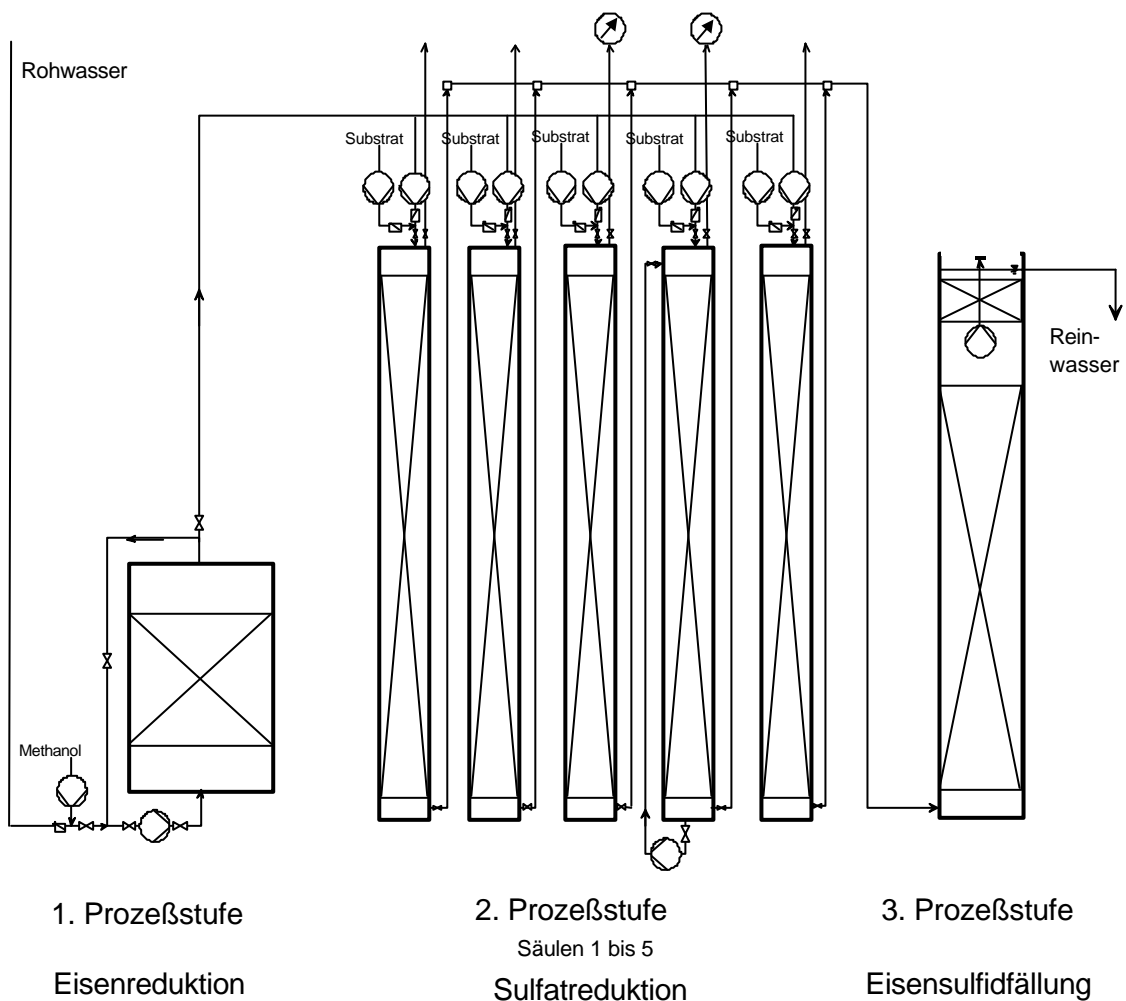
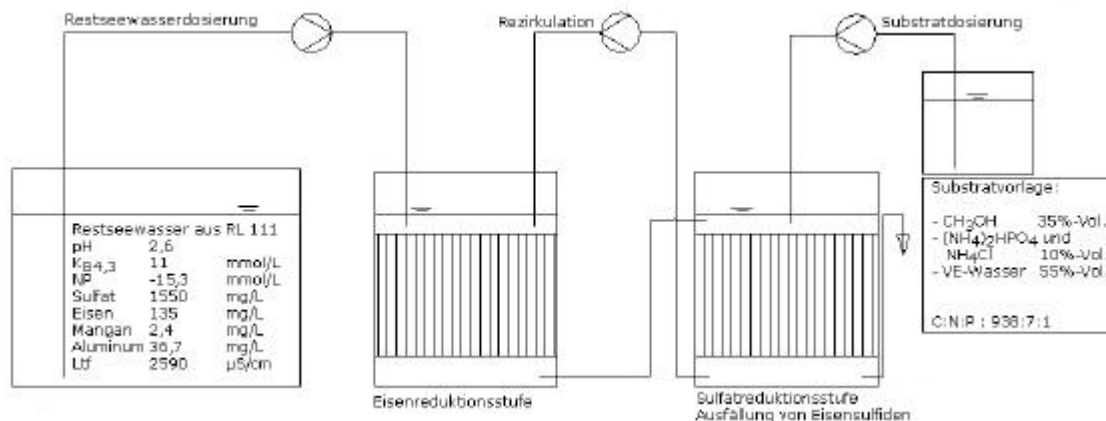


Bild 3-2 Schematischer Aufbau der Säulenfilteranlage

### 3.1.3 Kleintechnische Anlage

Als Reaktionsräume wurden bei dieser Anlage zwei handelsübliche Regentonnen mit jeweils 200 L Fassungsvermögen eingesetzt. Der prinzipielle Aufbau ist Bild 3-3 zu entnehmen.

Das Festbett der ersten Prozeßstufe zur reduktiven Eisenlösung bestand aus einer Mischung der Füllkörper „Danpak“ des Herstellers Pandan und „HX25KLL“ des Herstellers Stöhr. Die Packungshöhe lag bei 0,7 m und die Oberfläche der Packung erreichte 46,37 m<sup>2</sup>. Durch einen Lochboden wurde das Überstauvolumen von der Packung getrennt. Die Zulaufleitungen waren tangential angeordnet, so daß die dadurch erzeugte Spiralströmung zur Durchmischung des Überstauvolumens und damit zur gleichmäßigen Beaufschlagung des Reaktors führte.



**Bild 3-3 Schematischer Aufbau der kleintechnischen Versuchsanlage**

Der Reaktionsraum der zweiten Prozeßstufe zur Sulfatreduktion wurde durch ein Gazezkreuz in vier gleich große Kammern aufgeteilt, so daß unterschiedliche Füllkörper parallel getestet werden konnten. Die Packungshöhe erreichte 0,5 m. In die Kammern wurden die Füllkörper Pandan „Danpak“ ( $A_S = 9,0 \text{ m}^2$ ), Rauschert „Bioflow 30“ ( $A_S = 7,47 \text{ m}^2$ ), Stöhr „HX25KLL“ ( $A_S = 9,8 \text{ m}^2$ ) und aus eigener Fertigung Naturfaserpellets ( $A_S$  unbekannt) eingebaut. Das Überstauvolumen war ebenfalls durch einen Lochboden von der Packung getrennt. Die Zulaufleitung von der ersten Stufe wurde radial in das Überstauvolumen eingebunden, wodurch sich zwei symmetrische Spiralwirbel zur Durchmischung ausbilden konnten.

Die Beaufschlagung der Reaktoren mit Prozeßwasser sowie dem Substrat erfolgte mit Schlauchpumpen. Zur Rezirkulation kam eine intermittierend betriebene Kreiselpumpe

zum Einsatz. Die Versuche liefen bei Raumtemperatur, so daß Schwankungen im Tages- und Jahresgang auftraten.

## **3.2 Festbettmaterialien**

### **3.2.1 Sand**

Der verwendete Sand entstammt der Kippe des Tagebaus Gräbendorf. Gemäß DIN 4022 ist dieser Sand als Mittelsand, grobsandig, schwach feinsandig, schwach feinkiesig einzustufen. Als wirksamer Korndurchmesser wurden 1,13 mm ermittelt. Da dieser Sand nicht versauert war, konnte er als chemisch inert betrachtet werden.

### **3.2.2 Kies**

Der Kies wurde von der Firma Cottbuser Frischbeton GmbH bezogen. Entsprechend der Anforderungen als Zuschlagstoff für die Betonproduktion werden dort klassierte Sande und Kiese der Kiesgrube Jethe (Nähe Forst/Lausitz) verarbeitet. Das verwendete Material ist gemäß DIN 4022 als Feinkies, mittelmäßig mit einem wirksamen Korndurchmesser von 4,65 mm einzustufen. Der verwendete Kies war als chemisch inert zu betrachten.

### **3.2.3 Stroh**

Bei dem verwendeten Stroh handelt es sich um Weizenstroh, das vom Landwirtschaftsbetrieb Baiko in Kolkwitz bezogen wurde.

Stroh ist durch einen mehrschichtigen Aufbau gekennzeichnet, wobei die drei Hauptbestandteile Cellulose, Xylan und Lignin zu unterscheiden sind. Cellulose ist ein lineares Polyglucan, welches kristalline Bereiche mit hohem Orientierungsgrad und amorphe Bereiche mit geringerer Orientierung aufweist. Cellulose wird durch enzymatische Spaltung zur Cellobiose umgesetzt, welche unter anaeroben Bedingungen zu Ethanol, Acetat, Formiat und Lactat abgebaut wird. Die Xylane bilden eine Gruppe von Polysacchariden, die neben Glucose weitere Hexosen enthalten. Der Polymerisationsgrad der Xylose-Moleküle ist deutlich geringer als der von Cellulose. Deshalb erfolgt der mikrobielle Abbau der Xylane schneller als der von Cellulose. Beide Stoffgruppen stellen die in der Natur am weitesten verbreiteten Kohlenhydrate dar. Beim Lignin handelt es sich um ein hochkomplexes Polymer aus Phenylpropan-

Einheiten, welches mikrobiell am langsamsten abgebaut wird. [82], [84] In Tabelle 3-1 ist die mittlere Zusammensetzung von Weizenstroh in Auswertung von Literaturquellen zusammengestellt.

**Tabelle 3-1 Mittlere Zusammensetzung von Weizenstroh [82], [84]**

Substanz	[%]
Cellulose	$35 \pm 8$
Xylan	$28 \pm 7$
Lignin	$17 \pm 3$
Proteine	$3,5 \pm 1,5$
lösliche Kohlenhydrate	$0,8 \pm 0,5$
Asche	$6,5 \pm 1,5$
Kalium	$1,1 \pm 0,1$
Phosphor	0,08
wasserlösliche Stoffe	4
C : N Verhältnis	ca. 100 : 1

**Tabelle 3-2 Wasserlösliche Bestandteile der Naturfaserpellets**

Parameter	Dimension	Wert
Na	g/kg TM	0,2
K	g/kg TM	7,8
Mg	g/kg TM	2,5
Ca	g/kg TM	13,3
Cl	g/kg TM	1,1
SO <sub>4</sub>	g/kg TM	2,4
TOC	g/kg TM	31,3
TIC	g/kg TM	1,4
TN	g/kg TM	1,0
TP	g/kg TM	1,6
CSB	g/kg TM	94,5
biol. abbaubarer Anteil vom TOC	%	> 68

### 3.2.4 Naturfaserpellets

Bei der industriellen Trennung von Hanffasern fallen in der Staubabsaugung sogenannte Ultrakurzfasern an, die bisher kaum vermarktet werden können. Dieses Material wurde in einem Kompaktor (Hosokawa Bepex GmbH, Typ L200/50) zu Pellets gepreßt. Mit den verfügbaren Lochwalzen entstanden Pellets mit 8 mm Durchmesser und einer Länge zwischen 10 und 30 mm. Die mechanische Verbindung der Einzelfasern erfolgt durch zellinterne Bindestoffe (Lignin), die jedoch durch Einwirkung von Wasser oder Wärme aktiviert werden müssen. Eine feuchte Verarbeitung der Fasern war für die Herstellung von handhabbaren Pellets ausreichend. Die für die Verwendung als submerse Aufwuchskörper erforderliche mechanische Stabilität ließ sich erst durch Trocknung bei 120 °C erzielen. Die chemisch-biologischen Eigenschaften dieser Naturfaserpellets sind in Tabelle 3-2 zusammengefaßt.

### 3.2.5 Kunststoff-Füllkörper

Die Hauptmerkmale der in den Versuchen eingesetzten Füllkörper sind in Tabelle 3-3 zusammengefaßt.

**Tabelle 3-3 Kennwerte der Kunststoff-Füllkörper**

Anbieter Typ	Material	Größe/ Durchmesser [mm]	Form	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	Porosität [%]	Abbildung
<b>Pandan</b> Danpak	PE/PP	55	strukturierte Kugel	300	90	
<b>Rauschert</b> Bioflow 30	PE/PP	30	strukturierter Zylinder	320	90	
<b>Stöhr</b> HX25KLL	PE	25	strukturierter Zylinder	371	90	

## 3.3 Schwefelsaure Wässer

### 3.3.1 Synthetisches Modellwasser

Für die orientierenden Batchversuche wurde aus Cottbuser Trinkwasser durch Zugabe einer Stammlösung ein synthetisches Restseewasser hergestellt, das folgende Merkmale aufwies:

Fe = 1 mmol/L  
 SO<sub>4</sub> = 10 mmol/L  
 NP = - 6 mmol/L

O<sub>2</sub> = luftgesättigt  
 pH ≈ 2,5

### 3.3.2 Wasser des Tagebausees RL 111

Für die Durchführung der kleintechnischen Versuche wurde Wasser aus dem Restloch 111 verwendet, transportiert durch die Peitzer Edelfisch Handelsgesellschaft mbH vom RL 111 zum Versuchsstand nach Cottbus und gespeichert in einem Rundbecken mit 20 m<sup>3</sup> Inhalt bei Raumtemperatur. Die Beprobung der Beschaffenheit des Rohwassers erfolgte in monatlichen Abständen. Die mittlere Rohwasserbeschaffenheit enthält Tabelle 3-4.

**Tabelle 3-4 Mittlere Wasserbeschaffenheit des RL 111**

Parameter	Dimension	Wert
pH	l	2,5
Leitfähigkeit	mS/cm	2,7
K <sub>S4,3</sub>	mmol/L	-11,0
Fe <sub>ges</sub>	mg/L	131
Fe <sup>2+</sup>	mg/L	4,0
Mn	mg/L	2,5
Al	mg/L	36,8
NP	mmol/L	-15,4
NH <sub>4</sub>	mg/L	1,3
Na	mg/L	8,7
K	mg/L	3,2
Mg	mg/L	27,0
Ca	mg/L	271,7
Cl	mg/L	12,0
NO <sub>3</sub>	mg/L	3,9
ortho-PO <sub>4</sub>	µg/L	3
SO <sub>4</sub>	mg/L	1560
TOC	mg/L	6,0
TIC	mg/L	1,3
DOC	mg/L	4,8
DIC	mg/L	0,6
Ni	mg/L	0,5
Cu	mg/L	0,17
Zn	mg/L	3,09
As	µg/L	< 10
Pb	µg/L	45,4
Cd	µg/L	3,3
Cr	µg/L	33,5
Co	µg/L	353
Mo	µg/L	20,4



### 3.4 Substrate

Für den überwiegenden Teil der Versuche wurde als Energie- und Kohlenstoffquelle Methanol verwendet. Entsprechend der Versuchsdurchführung erfolgte teilweise eine Zugabe der Nährelemente Stickstoff und Phosphor in Form einer Stammlösung aus Ammoniumchlorid und Diammoniumhydrogenphosphat. Aus Dosierungsgründen wurde die Substratlösung mit entionisiertem Wasser verdünnt. Die 1 L-Vorlageflaschen lagerten bei Raumtemperatur.

Bei zwei Versuchen kam als Substrat Molke zum Einsatz. Diese wurde vom Ziegenhof „Zwölf Eichen“ aus Gulben bezogen. Diese Molke fällt bei der Käseherstellung an und wurde ohne jegliche weitere Behandlung (z.B. Homogenisierung usw.) eingesetzt. Aus Dosierungsgründen war ein Verdünnen mit entionisiertem Wasser erforderlich. Während der Lagerung veränderte sich die Zusammensetzung der Molke. In Tabelle 3-5 sind charakteristische Parameter dargestellt. Der Molkevorrat wurde bei 5 °C gelagert; die verdünnte Dosiervorlage war Umgebungsbedingungen ausgesetzt.

**Tabelle 3-5 Beschaffenheit der Molke**

Parameter	Dimension	Molke
pH	[-]	4,7 ... 3,7
CSB	[g/L]	40 ... 72
BSB	[g/L]	20 ... 30
DOC	[g/L]	17 ... 50
N <sub>ges</sub>	[mg/L]	800 ... 2000
P <sub>ges</sub>	[mg/L]	47 ... 660
Na	[mg/L]	540 ... 700
K	[mg/L]	1400 ... 2300
Mg	[mg/L]	100 ... 160
Ca	[mg/L]	1300 ... 1500
Cl	[mg/L]	1750 ... 1950
NO <sub>3</sub>	[mg/L]	15 ... 60
SO <sub>4</sub>	[mg/L]	140 ... 1750

### 3.5 Eisenquellen

Um die zur Eisensulfidfällung benötigten Eisenmengen bereitzustellen, kamen verschiedene Eisenhydroxidschlämme zum Einsatz. Diese fallen als Filterspülschlämme in den regionalen Wasserwerken an. Es wurden Schlämme des Wasserwerkes 1 in Cottbus, des Wasserwerkes Peitz sowie des Experimentalwasserwerkes des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau der BTU Cottbus verwendet. Als weitere Eisenquelle wurde eingearbeiteter Filtersand eines Wasserwerkes der Lausitzer Wasser GmbH & Co. KG genutzt. Außerdem wurde die Eignung des Seesedimentes des RL 111 erprobt. Die wesentlichen Beschaffenheitsmerkmale sind in Tabelle 3-6 zusammengefaßt.

**Tabelle 3-6 Stoffliche Zusammensetzung der verwendeten Eisenquellen bezogen auf deren Trockenmasse**

Parameter	Dimen- sion	Filterspülschlamm			Filtersand (2 Proben)	Seesediment RL 111 (3 Proben)
		WW 1 Cottbus (4 Proben)	WW Peitz (pelletiert)	WW LS WT (2 Proben)		
Al	[%]	< NG	0,15	< BG	< NG	6,34
Si	[%]	3,55	1,87	2,35	29,78	20,4
P	[%]	1,89	1,44	0,40	< NG	< NG
S	[%]	< NG	< BG	< BG	< NG	0,9
Cl	[%]	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
K	[%]	< BG	< BG	< NG	0,57	1,1
Ca	[%]	2,77	6,14	0,74	0,48	0,15
Mn	[%]	0,26	1,4	0,18	1,4	0,03
Fe	[%]	42,24	31,1	42,7	6,1	12,8
Cr	[mg/kg]	< NG	< BG	< BG	< BG	< BG
Ni	[mg/kg]	< NG	< NG	< BG	< BG	< NG
Cu	[mg/kg]	< NG	< BG	< BG	< BG	< NG
Zn	[mg/kg]	132	76	1664	< BG	< BG
Cd	[mg/kg]	< NG	< NG	< NG	< BG	< NG
Pb	[mg/kg]	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
K <sub>84,3</sub>	[mol/kg]	1,0	3,1	0,4	0,08	-

NG: Nachweisgrenze (3\* Fehler), BG: Bestimmungsgrenze (10\* Fehler)

### 3.6 Analytisch bestimmte Parameter

Die verwendeten Bestimmungsmethoden sind nachfolgend tabellarisch zusammen gefaßt. Die Analyse der Flüssigproben erfolgte im ein- bis zweiwöchigen Rhythmus.

**Tabelle 3-7 Analysemethoden**

Parameter	Verfahrensbezug	Bestimmungsmethode
<b>flüssige Proben</b>		
pH-Wert	DIN 38 404 Teil 5	Einstabmesskette
Redox- Spannung	DIN 38 404 Teil 6	Einstabmesskette
elektrischen Leitfähigkeit	DIN EN 27 888	
Anionen (Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat und Sulfat)	DIN 38 405 Teil 20, DIN EN ISO 10304-1	Ionenchromatographie
Phosphor	DIN 38 405 Teil 11	Spektralphotometrie
Sulfid	Laborvergleichsverfahren	Spektralphotometrie
Kationen (Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium)	DIN EN ISO 10304-1, DIN EN ISO 10304-2	Ionenchromatographie
Ammonium	Laborvergleichsverfahren	Spektralphotometrie
Eisen(II) –Ionen, gelöst	DIN 38 406 Teil 1	Spektralphotometrie
Mangan, Eisen	DIN 38 406 Teil 22	Atomabsorptionsspektrometrie
Aluminium	DIN 38406-25	Atomabsorptionsspektrometrie
TC, TIC	DIN 38 409 Teil 3	Infrarot- Spektrometrie
Säure- und Basekapazität	DIN 38 409 Teil 7	Titrierautomat
CSB	Laborvergleichsverfahren	Spektralphotometrie
BSB	DIN 38 409 Teil 51	
Milchsäure	Laborvergleichsverfahren	Reflektometrie
Methanol	Laborvergleichsverfahren	Headspace-Gaschromatographie
<b>feste Proben</b>		
Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb	Laborvergleichsverfahren	Röntgenfluoreszenzanalyse
C, N, S	Laborvergleichsverfahren	C-N-S-Analyser
TRIS ( $\Sigma$ AVS, CRS, S <sup>0</sup> )	Laborvergleichsverfahren	Polarographie
<b>gasförmige Proben</b>		
Methan, Kohlendioxid	Feldmethode	Infrarot- Spektrometrie
Schwefelwasserstoff	Feldmethode	Dräger-Röhrchen

### 3.7 Rechnerisch ermittelte Parameter

Zur Charakterisierung der Säurefrachten bergbaulich beeinflusster Wässer ist der pH-Wert allein nicht ausreichend, da je nach Oxidationsstufe die dominierenden Säurefrachten auch als Kationensäuren vorliegen können. Deshalb wird zur Beschreibung des Säurestatus der zu behandelnden Wässer das **Neutralisationspotential NP** verwendet. Dieser ursprünglich von EVANGELOU [26] definierte Parameter erfaßt alle säurebildenden Wasserinhaltsstoffe sowie das Pufferungsvermögen des Wassers bis zum Neutralpunkt. Durch SCHÖPKE [80] erfolgte eine Vereinfachung bei der Bestimmung dieses Summenparameters in der Form:

$$NP \approx K_{S_{4,3}} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Fe^{2+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad (3.15)$$

Durch Titration der Säurekapazität  $K_{S_{4,3}}$  (Base = negative Säure) werden die Konzentration der Protonen, des Hydrogensulfates, des Eisen (III) und des Hydrogenkarbonates usw. berücksichtigt. Da Eisen (II) und Mangan (II) bei der Titration nicht quantitativ gefällt werden und Aluminium bis pH= 4,3 überwiegend in Lösung bleibt, sind diese säurebildenden Kationen rechnerisch zu ergänzen.

Für die Kennzeichnung der **Redoxverhältnisse** wird der Parameter **rH<sub>2</sub>** verwendet, da so die pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials berücksichtigt wird. Nach RABOTNOWA erfolgt die Berechnung mit der Formel:

$$rH_2 = \frac{Eh}{0,029(V)} + 2 \cdot pH \quad (3.16)$$

Im Wertebereich zwischen 0 bis 42,6 werden alle Sättigungsgrade wässriger Lösungen mit Wasserstoff und Sauerstoff erfaßt [45].

Bei den kontinuierlichen Versuchen war die Konzentration des **gelösten organischen Kohlenstoffs im Reaktorzulauf** nicht direkt zugänglich. Das resultiert aus den relativ kleinen Volumenströmen und der Rückvermischung innerhalb des Reaktors. Die für die Bilanzierung verwendeten Werte wurden aus der Konzentration der Substratvorlage, dem mittleren Volumenstrom der Substratdosierung und dem Volumenstrom der Prozeßwässer berechnet.

Zur Charakterisierung der in den Reaktorabläufen relevanten **Puffersysteme** wurde die gemessene Titrationskurve (pH-Intervall von 3,5 bis 8,5) als Linearkombination von drei Komponenten rechnerisch nachgebildet. Dabei wurden berücksichtigt:

- Acetat ( $pK_S = 4,75$ )
- Hydrogencarbonat ( $pK_S = 6,4$ )
- diverse Puffer ( $pK_S > 7$ )

Weil sich die pH-Werte der Prozeßwässer hauptsächlich im Bereich  $\leq 6,4$  einstellten, waren die „diversen Puffer“ als konstante Größe zu betrachten. Die Komponente „Acetat“ kennzeichnet streng genommen acetatähnliche Bestandteile, da bei sehr kleinen Differenzen der  $pK_S$ -Werte ( $< 1$ ) eine exakte Unterscheidung nicht mehr möglich ist. Mit dieser Methode konnte halbquantitativ die **Konzentration der acetatähnlichen Stoffe** bestimmt werden (Anpassungswert  $\geq 2 \cdot \sigma$ ).

### 3.8 Meßmethoden

Die Bestimmung der **Durchflüsse** bei den kontinuierlichen Versuchen erfolgte stichprobenartig durch Auslitern. Bei der Säulenfilteranlage war eine tägliche Kontrolle des Durchflusses der Gesamtanlage möglich, da das Rohwasser vom Speicherbecken diskontinuierlich in einen Vorlagebehälter gepumpt wurde. Aus dem Füllstand im Vorlagebehälter und einer Zählung der Pumpzyklen konnte der Gesamtdurchfluß berechnet werden.

Die tägliche Messung der **Gasvolumenströme** bei zwei Säulen der Säulenfilteranlage wurde über Trommelgaszähler der Firma Ritter, Typ TG 05 realisiert. Den Trommelgaszählern nachgeschaltet bzw. direkt an die automatischen Schnellentlüfter der Säulen angeschlossen waren 1,5 L-Urinbeutel mit Entleerungsventil. Im Normalbetrieb blieb das Entleerungsventil geöffnet, so daß der Beutel im Falle einer Gasentwicklung durchströmt wurde. Zum Sammeln der Proben für die **Gasanalytik** wurden die Ventile in Abhängigkeit vom Volumenstrom für mehrere Stunden geschlossen.

Die tägliche Messung von **ph-Wert** und elektrischer **Leitfähigkeit** erfolgte bei den kontinuierlichen Versuchen in den Niveaugefäßen am Ablauf des jeweiligen Reaktors.

Diese waren im Normalbetrieb lose abgedeckt. Lediglich aus dem Ablauf der ersten Prozeßstufe der Säulenfilteranlage mußte zur Messung eine Probe entnommen werden.

An der Säulenfilteranlage erfolgte eine **Temperaturmessung** der Raumluft im Intervall von 30 Minuten. Der aus diesen Meßwerten gebildete Tagesmittelwert wurde zur Auswertung der Versuchsergebnisse herangezogen. Waren keine Tagesmittelwerte verfügbar, wurde auf die Temperaturwerte der Leitfähigkeitsmessung zurückgegriffen. In der Säule mit Rezirkulation war ein Temperaturfühler direkt installiert.

## **4 Experimentelle Ergebnisse und deren Diskussion**

### **4.1 Orientierende Batchversuche**

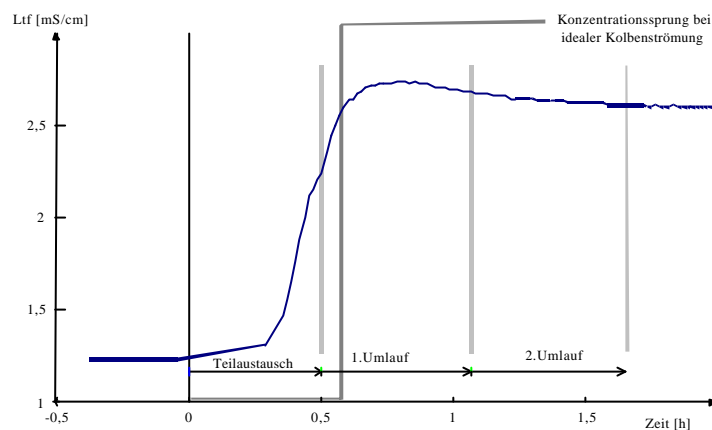
Die Batch-Systeme der beiden Fluidzirkulationsanlagen (Zellen A, B, C, ..., H) wurden im Kreislauf mit diskontinuierlicher Probenahme als Teilaustausch der jeweiligen Kreislaufösungen betrieben. Durch den unterschiedlich starken Austausch saurer Zulaufösungen (80, 40, 20 bzw. 10 % des Fluidvolumens) sollte die Stabilität des sich einstellenden sulfatreduzierenden Milieus gegenüber Säurezufuhr bestimmt werden. Die Zellen A-D wurden ohne zusätzliches Substrat betrieben. Das Zulaufwasser der Zellen E-H wurde mit 10 mmol/L Methanol versetzt. Für die kleinen Austauschanteile (10 %) waren die Zellen D und H mit größerer Mantellänge ausgestattet (1 L Systemvolumen), um noch ausreichende Probenvolumina erhalten zu können. Es wurde in allen Systemen 150 g Filtersand, 20 bzw. 40 g Stroh als Aufwuchsträger sowie zum Impfen eingearbeitetes Stroh aus vorangegangenen Orientierungsversuchen eingesetzt. Die erste Fluidbefüllung wurde mit dem anaeroben Ablauf der vorangegangenen Orientierungsversuche durchgeführt und für einen Tag im Außenkreislauf betrieben, so daß die mit dem Stroh eingebaute Porenluft weitgehend verdrängt werden konnte. Bei den nachfolgenden Beprobungen wurde das synthetische Restseewasser zum Verdrängen der Kreislaufösung verwendet. Die Versuche wurden bei 20 °C und 10 °C durchgeführt.

#### **4.1.1 Hydraulische Verhältnisse**

Bereits aus der Füllzeit und dem Füllvolumen während der Erstbefüllung konnte der Volumenstrom jedes Systems abgeschätzt werden. Bei dem späteren diskontinuierlichen Austausch der Kreislaufösung ließ sich ebenfalls aus Zeitspanne und Probenvolumen der Volumenstrom berechnen. Für die Systeme A bis D lag der Durchfluß bei 0,8 L/h und bei den Systemen E bis H bei 1,0 L/h. Verwendet man die Filtergeschwindigkeit und den Zellendurchmesser ( $D_Z = 81 \text{ mm}$ ) bzw. einen mittleren Durchmesser der Strohhalmes ( $D_{St} = 3 \text{ mm}$ ) für die Berechnung der Reynolds-Zahl, so ergeben sich in

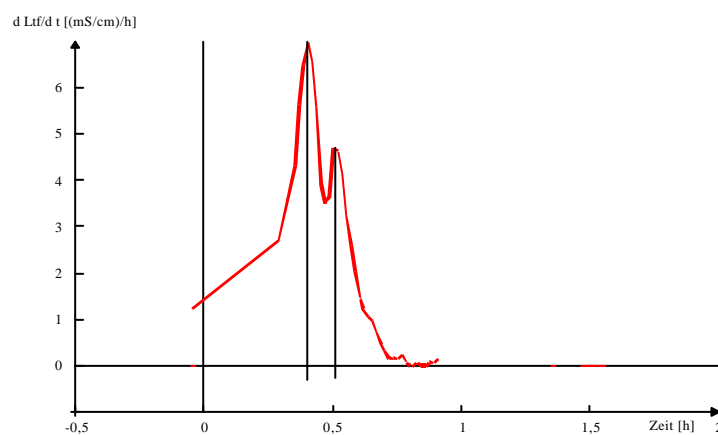
beiden Fällen Werte im streng laminaren Strömungsbereich ( $Re_Z = 2,6$  bis  $3,4$ ;  $Re_{St} = 0,1$  bis  $0,12$ ).

Der Teilaustausch der Kreislaflösung ging mit einem deutlichen Sprung der elektrischen Leitfähigkeit einher, so daß der Einmischvorgang des synthetischen Restseewassers näher verfolgt werden konnte. Den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit des Systems A mit 80 % Austauschvolumen zeigt beispielhaft Bild 4-1.



**Bild 4-1** Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit bei einem Teilaustausch der Kreislaflösung von System A

Bei idealer Kolbenströmung wäre der Durchbruch nach einer Raumzeit (0,58 h) zu erwarten. Tatsächlich setzte der Leitfähigkeitsanstieg schon nach 0,25 h ein. Mit der in Bild 4-2 dargestellten 1. Ableitung nach der Zeit wird ersichtlich, daß zwei Hauptströmungen mit den mittleren Verweilzeiten von 0,4 und 0,5 h auftraten. Die relativ flachen Anstiege weisen auf eine hohe Rückvermischung hin.



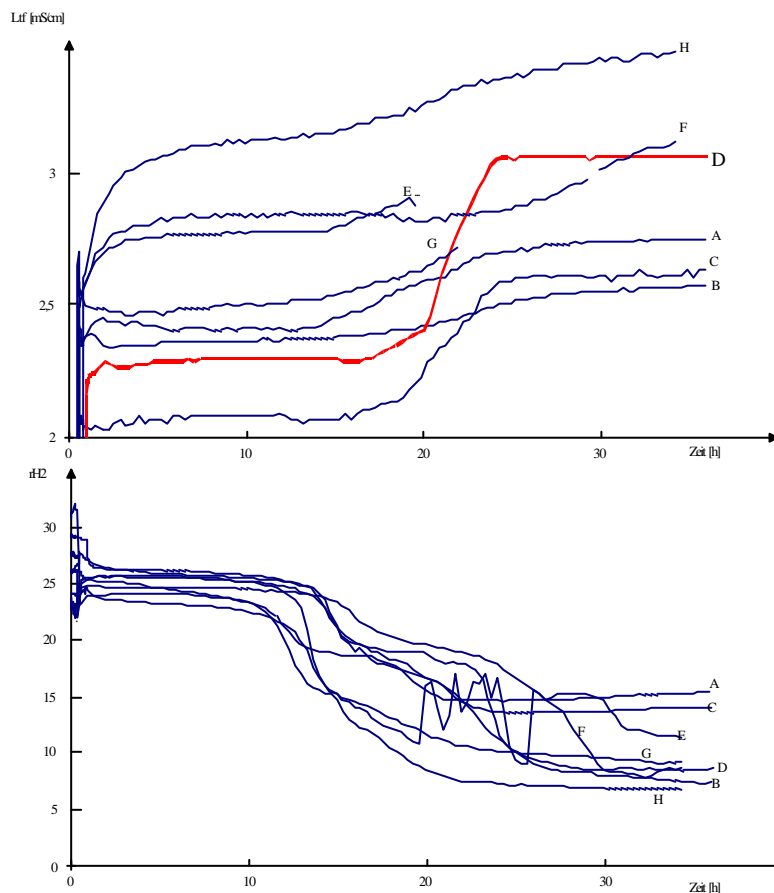
**Bild 4-2** 1. Ableitung nach der Zeit für einen Teilaustausch der Kreislaflösung von System A



Für das vollständige Einmischen der ausgetauschten Lösung sind nur zwei Raumzeiten erforderlich, da sich dann die Leitfähigkeit auf einen stabilen Wert wieder eingestellt hatte.

#### 4.1.2 Verlauf der Reduktionsprozesse

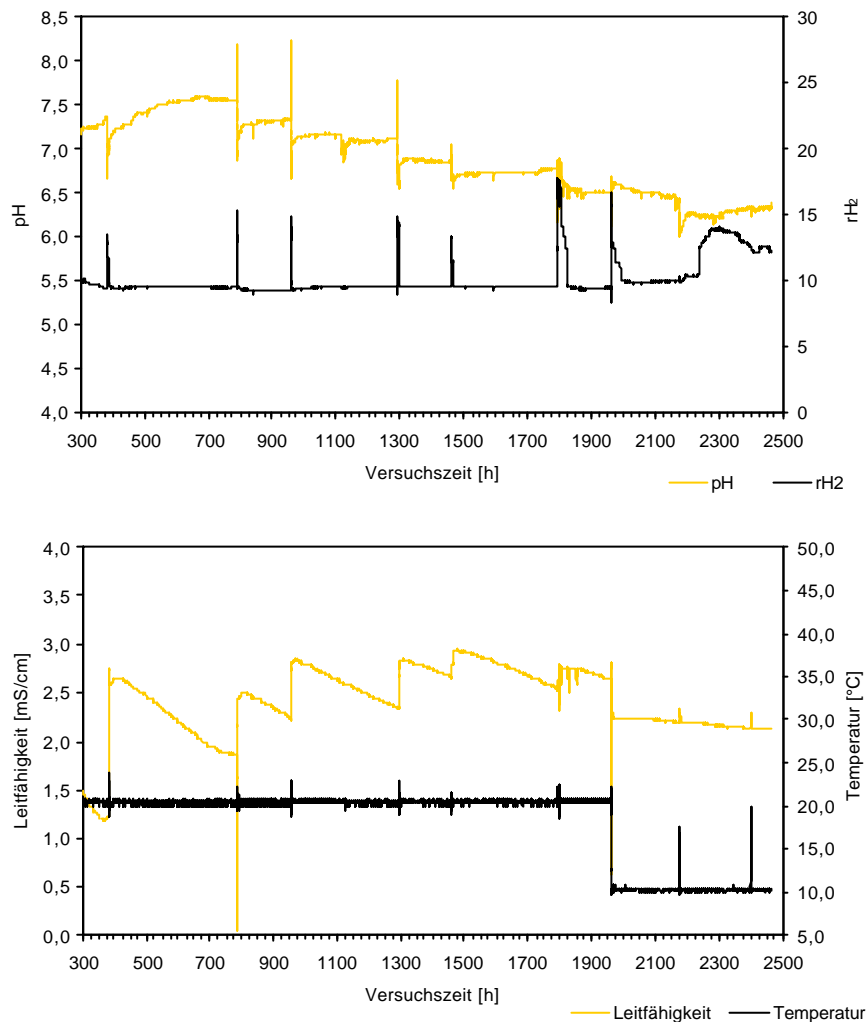
Mit der Inbetriebnahme der acht Batch-Systeme stabilisierte sich vorübergehend das Niveau der Leitfähigkeit und der Redoxverhältnisse ( $rH_2$  um 25). Bei 20 Versuchsstunden zeigen alle Systeme einen Anstieg der Leitfähigkeit. Besonders deutlich fällt dieser bei den Systemen C und D aus (s. Bild 4-3). Erfahrungsgemäß ist der sehr langsame Anstieg (z.B. System H) durch eine unzureichende Anströmung der Elektrode verursacht und kennzeichnet nicht den tatsächlichen Systemzustand.



**Bild 4-3** Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit und des  $rH_2$  während der ersten 35 Betriebsstunden

Der Anstieg der Leitfähigkeit geht mit einem Absinken der Redoxspannung einher. Der im Inneren der Strohhalme eingeschlossene Luftsauerstoff wurde offenbar in dieser Zeit

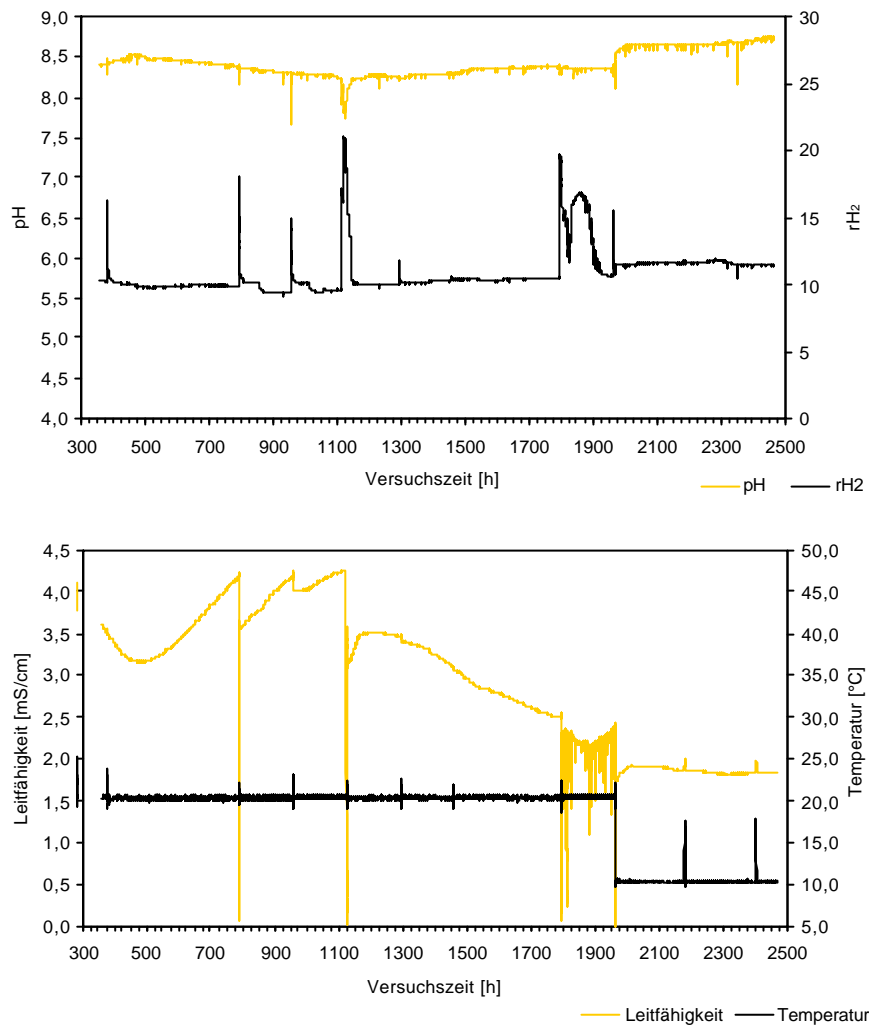
gezehrt, so daß anaerobe Zustände erreicht wurden. Die sich im weiteren Verlauf stabilisierenden  $rH_2$ -Niveaus stellten sich bei den Systemen ohne Methanol im Bereich 8,6 bis 10,8 und bei den Systemen mit Methanol im Bereich 4,75 bis 5,3 ein.



**Bild 4-4** Entwicklung von pH,  $rH_2$ , Leitfähigkeit und Temperatur über die Versuchszeit für das System A

Während des Kreislaufbetriebes sank die elektrische Leitfähigkeit etwa linear zur Versuchszeit ab (Bild 4-4). Die Abnahme der Leitfähigkeit korrelierte mit der Sulfatkonzentration, so daß diese zur Berechnung der Stoffänderungsgeschwindigkeiten verwendet werden konnte. Insbesondere in den ersten Kreislaufphasen war ein Anstieg des pH-Wertes zu beobachten, der vermutlich aus dem Protonenverbrauch bei der Sulfatreduktion resultierte. Mit jedem Austausch von Kreislauflösung sank das pH-Niveau etwas ab und wies mit zunehmender Versuchsdauer geringere Veränderungen

innerhalb der Kreislaufphasen auf. Wahrscheinlich führte die Akkumulation von Reaktionsprodukten zur Stabilisierung der Milieu-Parameter.



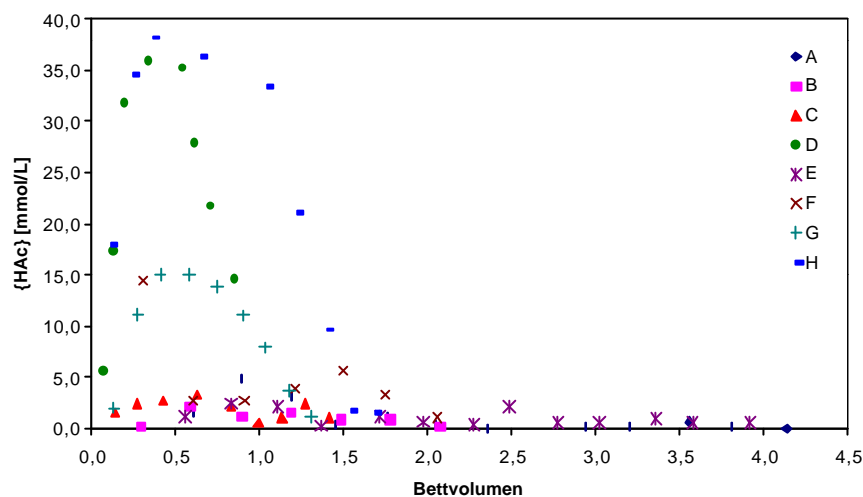
**Bild 4-5** Entwicklung von pH,  $rH_2$ , Leitfähigkeit und Temperatur über die Versuchszeit für das System D

Bei den Systemen D und H mit nur 10 % Austauschvolumen erschöpft sich der Sulfatvorrat relativ schnell. Nachfolgend war ein Ansteigen der Leitfähigkeit und eine sprunghafte Abnahme des Redoxpotentials zu beobachten (Bild 4-5). In dieser Versuchsphase wurde das Puffervermögen der untersuchten Proben ausschließlich durch acetatähnliche Stoffe hervorgerufen. Gleichzeitig trat eine Gasentwicklung (Methan, Kohlendioxid) auf. Durch den Austausch von 50 % der Kreislauflösung nach 1120 Versuchsstunden und der damit verbundenen Erhöhung der Sulfatkonzentration wechselte der Reaktionsverlauf wieder zur beabsichtigten Sulfatreduktion.

Die diskontinuierliche Zugabe von luftgesättigtem synthetischem Restseewasser verursachte eine schlagartige Veränderung aller Milieu-Parameter (Bild 4-4 und Bild 4-5). Die erneute Einstellung der Milieu-Parameter auf das Ausgangsniveau erfolgte innerhalb von 2 bis 8 Versuchsstunden.

### 4.1.3 Bildung puffernder Substanzen

Mit der Auswertung der Titrationskurven wurde deutlich, daß sich die Puffersysteme mit der Versuchszeit veränderten.



**Bild 4-6 Entwicklung der acetatähnlichen Pufferkomponenten**

Nur während des Durchsatzes der ersten zwei Bettvolumina traten in allen Systemen acetatähnliche Stoffe mit einem Pufferungsvermögen kleiner 5 mmol/L in Erscheinung. Diese sind wahrscheinlich durch leicht lösliche Bestandteile des Strohfestbettes verursacht. Dagegen stiegen bei erschöpftem Sulfatvorrat die Konzentrationen der acetatähnlichen Stoffe bis auf 35 mmol/L an (Systeme D, G, H).

Das durch Hydrogencarbonat hervorgerufene Puffervermögen erreichte bei allen Systemen Werte zwischen 5 und 15 mmol/L. Bei den Systemen mit Methanoldosierung lag der Anteil des anorganischen Kohlenstoffs mit zunehmender Versuchsdauer etwas über den Vergleichssystemen.

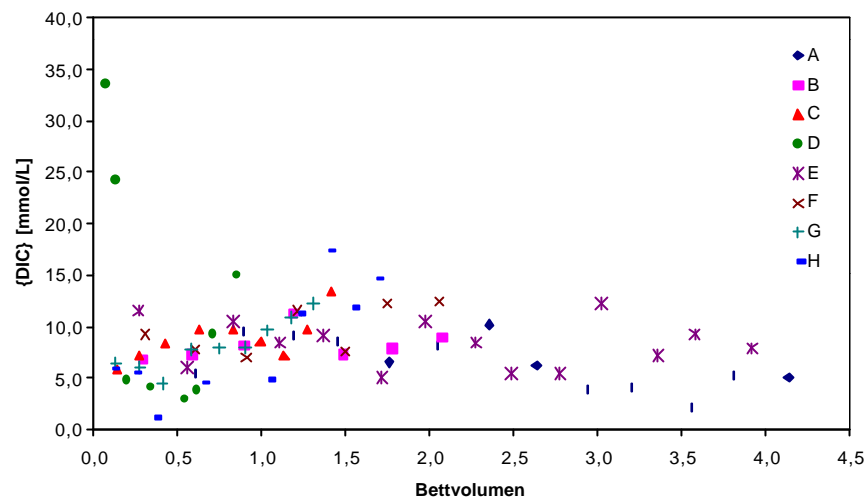
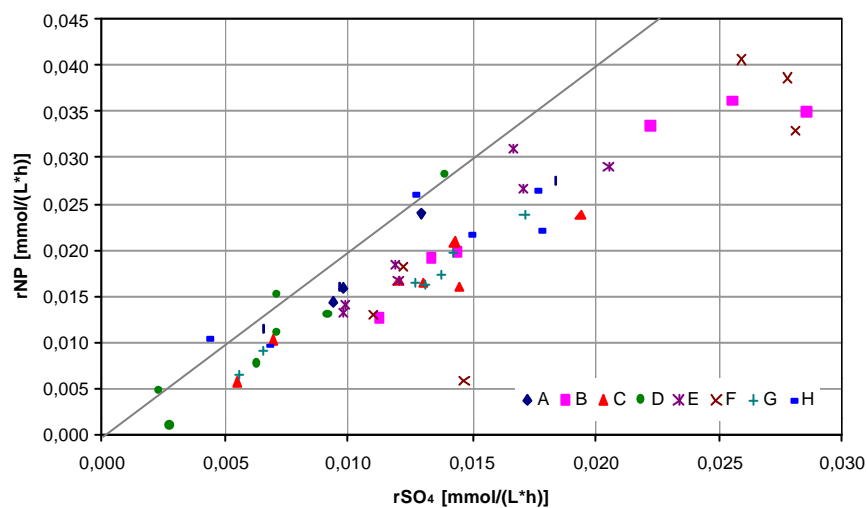


Bild 4-7 Entwicklung des Hydrogencarbonatpuffers

#### 4.1.4 Stoffänderungsgeschwindigkeiten

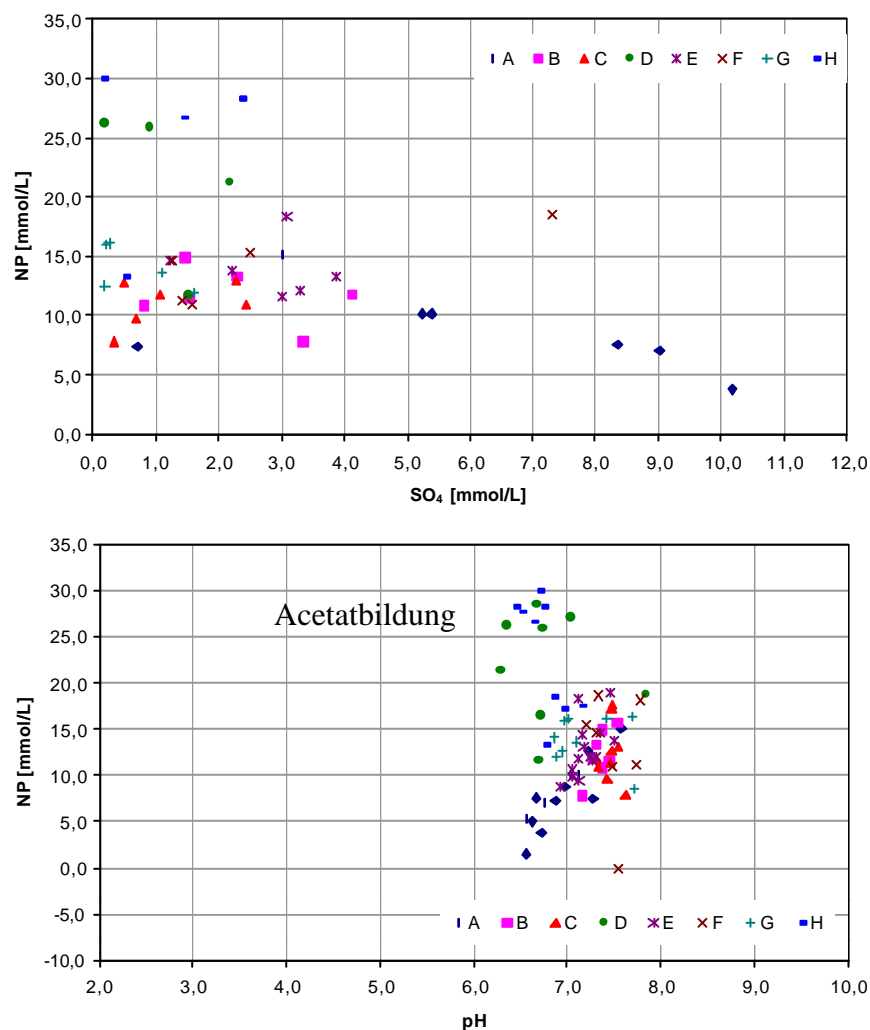
Die berechneten Sulfatreduktionsgeschwindigkeiten weisen insgesamt eine starke Streuung über einen Bereich von 0,002 bis 0,029 mmol/(L\*h) auf. Ein Zusammenhang mit der Teilaustauschrate kann nicht hergestellt werden.

Bild 4-8 Verhältnis der Stoffänderungsgeschwindigkeiten  $r_{NP}$  zu  $r_{SO_4}$ 

Die Systeme ohne Methanoldosierung erreichen ein Maximum bei einem Durchsatz von 1 bis 1,5 Bettvolumen und fallen danach wahrscheinlich wegen rückläufiger Substratverfügbarkeit ab. Bei den am stärksten beaufschlagten Systemen A und E deutete sich mit der Versuchsdauer eine zunehmende Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten an.

Mit Methanoldosierung stabilisierte sich die Umsatzrate für Sulfat bei ca. 0,015 mmol/(L\*h), ohne Methanol bei ca. 0,01 mmol/(L\*h).

Mit zunehmender Einarbeitung der Reaktoren verläuft die Änderungsgeschwindigkeit des Neutralisationspotentials synchron zum Sulfatumsatz. Die Entsäuerung müßte theoretische den doppelten Wert des Sulfatumsatzes erreichen (Gerade in Bild 4-8). Bei diesen Versuchen wurde überwiegend ein Verhältnis von 1,5 ermittelt. Neben der Entsäuerung durch Desulfurikation müssen noch weitere Prozesse den Reaktionsverlauf geprägt haben.



**Bild 4-9** Zusammenhang zwischen Neutralisationspotential und der Änderung der Sulfatkonzentration sowie des pH-Wertes

Die Auftragung der Wertepaare NP/ $SO_4$  in Bild 4-9 zeigt keinen eindeutigen Zusammenhang, obwohl ein linearer Verlauf infolge Sulfatreduktion entstehen müßte. Bei den Systemen D und H wurde eine starke Abweichung durch die Acetatbildung

hervorgerufen. Diese Wertepaare bilden auch in der Darstellung Neutralisationspotential über pH-Wert eine eigene Gruppe. Für die Abweichungen der anderen Systeme ist ein Einfluß aus den Festbettmaterialien zu vermuten.

Mit der Änderung der Temperatur von 20 °C auf 10 °C verlangsamte sich erwartungsgemäß der Stoffumsatz. In Auswertung der Änderung der Leitfähigkeit (Bild 4-4) reduzierte sich die Reaktionsgeschwindigkeit um 30 %. Das entspricht den in Kapitel 2.2.1 dargestellten Verhältnissen für mesophile Bakterien.

#### 4.1.5 Diskussion

In den strohgefüllten Reaktoren stellten sich in sehr kurzer Zeit anaerobe Verhältnisse ein. Mit der Lösung organischer Substanz aus dem Stroh, pH-neutralen Verhältnissen schon bei der Erstbefüllung und der Zugabe von Impfmateriel waren Bedingungen geschaffen, die umgehend die Aktivität sulfatreduzierender Bakterien ermöglichten. In Folge der Korrelation zwischen Sulfatkonzentration und elektrischer Leitfähigkeit konnte der Prozeß meßtechnisch einfach verfolgt werden. Nach vollständigem Umsatz des Sulfatvorrates verändern sich die Stoffwechselwege und führen zur Akkumulation von Acetat und zur Bildung von Gas, Methan und Kohlendioxid. Bei einer kontinuierlichen Prozeßführung sollte deshalb ein vollständiger Sulfatumsatz vermieden werden. Das biochemisch entsäuerte Modellwasser wies überwiegend eine sehr starke Pufferkapazität (5 bis 10 mmol/L) auf. Die Abweichungen vom stöchiometrischen Reaktionsverlauf konnten nur im Fall der Acetatbildung geklärt werden. Eine Reduktion von 5 mmol/L Sulfat hätte bei diesem Wasser zur Entsäuerung ausgereicht, wobei eine Pufferkapazität von ca. 4 mmol/L erreicht werden würde (Bild 4-9).

Zur Verwendung von Methanol als Energie- und Kohlenstoffquelle sind nur begrenzt Aussagen möglich, da der Einfluß des Strohfestbettes dominierend war. Zu Versuchsende erzielten die Systeme mit Methanol eine etwas höhere Reaktionsgeschwindigkeit und wiesen höhere Konzentrationen an anorganischem Kohlenstoff auf. Vermutlich erschöpft sich der Anteil leicht verfügbarer organischer Substanz aus dem Stroh schon nach dem Durchsatz weniger Bettvolumina.

Die erzielten Reaktionsgeschwindigkeiten liegen mit 0,01 bis 0,02 mmol/(L\*h) in dem Bereich, der bei Verwendung von Festsubstraten auch durch andere Untersuchungen ermittelt wurde (s. Tabelle 2-6). Die relativ großen Streuungen auch innerhalb eines Systems können eine Folge der diskontinuierlichen Betriebsweise sein.



## 4.2 Kontinuierliche Versuche

Der überwiegende Teil der kontinuierlichen Versuche wurde mit der Säulenfilteranlage realisiert. In Tabelle 4-1 sind die charakteristischen Kenngrößen der Einzelversuche aufgelistet. Über die zeitliche Abfolge der Versuche gibt Anlage 2 Auskunft. In Anlage 3 sind Diagramme zur Dokumentation der Einzelversuche enthalten. Anlage 4 beinhaltet Fließbilder der technologischen Entwicklungsstufen. Bei allen Versuchen wurde Wasser aus dem Tagebausee 111 verwendet.

**Tabelle 4-1 Kenngrößen der Säulenfilterversuche**

Versuch Nr.	C-Quelle	Festbett	Durchströmungs- richtung	Rezirkulation	Eisenquelle
1	Methanol	Sand	abwärts	keine	Filtersand
2	Methanol	Sand	abwärts	keine	Filtersand
3	Methanol	Stroh	abwärts	keine	keine/Spülschlamm WW Cbs
4	Methanol	Stroh	abwärts	keine	Spülschlamm WW Cbs/ 1. Prozeßstufe
5	Methanol	Stroh	abwärts	keine	Spülschlamm WW Cbs/ 1. Prozeßstufe
6	Methanol	Kies	abwärts	keine	Spülschlamm WW Cbs/ 1. Prozeßstufe
7	Methanol/ Molke	Kies	abwärts	keine	Pellets WW Peitz/ 1. Prozeßstufe
8	Methanol/ Molke	Rauschert Bioflow 30	abwärts	22,6 m/h, 13,6 m/h	Sediment RL 111/ 1. Prozeßstufe
9	Methanol	Rauschert Bioflow 30	abwärts	keine	Sediment RL 111/ Spülschlamm WW Cbs/ 1. Prozeßstufe
10	Methanol	kein	aufwärts	1 m/h	1. Prozeßstufe

### 4.2.1 Inbetriebnahme der Reaktoren zur Sulfatreduktion

#### 4.2.1.1 Durchlaufbetrieb

Die Inbetriebnahme der Versuche 1 bis 6 erfolgte im Durchlauf mit Methanol-Dosierung. Neben den unterschiedlichen Festbettmaterialien ergaben sich aus den eingesetzten Eisenquellen verschiedene Anfangsbedingungen (Tabelle 4-2).

Bei den Versuchen 1 und 2 wurden innerhalb der ersten 2000 Betriebsstunden mit  $rNP > 0,15 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$  relativ hohe Entsäuerungsgeschwindigkeiten erreicht (s. Anlage 3). Diese resultieren aber hauptsächlich aus der Pufferkapazität des verwendeten Filtersandes. Mit pH-Werten um 8,0 erreichte der Protonenverbrauch durch Eisen(III)- und Mangan(IV)-Lösung sein theoretisches Maximum. In Folge der zu hohen Anfangsdurchflüsse zeigte die Stoffänderungsgeschwindigkeit für Sulfat  $rSO_4$  von anfänglich über  $0,05 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$  einen rückläufigen Trend. Mit der Drosselung der Reaktorbeaufschlagung stabilisierte sich die Aktivität der Desulfurikanten wieder. Aufgrund der eingebauten Menge von 16,3 kg Filtersand übertraf die Freisetzung von Eisen und Mangan deren Verbrauch durch Sulfidfällung bei weitem. Im Ablaufwasser waren deshalb anfänglich die Kationensäuren (Fe(II) und Mn(II)) mit jeweils bis zu  $3 \text{ mmol/L}$  enthalten und senken dadurch das Neutralisationspotential deutlich ab ( $NP < 0 \text{ mmol/L}$ ).

**Tabelle 4-2 Anfangsbedingungen der Säulenversuche 1 bis 6 durch die jeweiligen Eisenquellen**

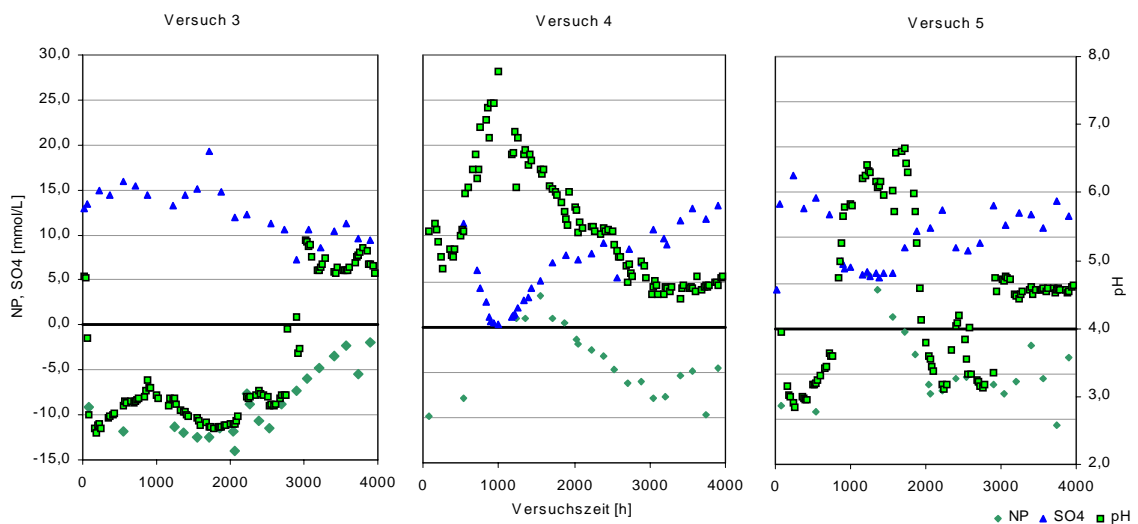
Versuch	Eisenquelle / Einbauart	Stoffmenge Eisen [mol]	Stoffmenge Mangan [mol]	Pufferkapazität [mol]
1	Filtersand homogen eingemischt	15,3	4,15	1,3
2	Filtersand homogen eingemischt	15,3	4,15	1,3
3	keine	-	-	-
4	Spülschlamm WW Cottbus homogen eingespült	2,25	0,01	0,3
5	Spülschlamm WW Cottbus punktuell eingebaut	2,25	0,01	0,3
6	Spülschlamm WW Cottbus homogen eingespült	0,2	0,001	0,02

Bei Versuch 3 wurde zu Versuchsbeginn kein Eisenschlamm eingesetzt. Der pH-Wert blieb unter 3,0. Eine signifikante Aktivität sulfatreduzierender Bakterien sowie eine Entsäuerung des Wassers konnte in diesem Versuchsabschnitt nicht erreicht werden. Mit der erstmaligen Zugabe von Eisenhydroxidschlamm ( $2,25 \text{ mol Fe}$ ) nach 2222 Versuchsstunden war eine Anhebung des pH-Wertes verbunden und damit setzte die gewünschte Sanierungsreaktion ein (Bild 4-10).

In Folge der unterschiedlichen Einbauarten der Eisenhydroxidschlämme bei den Versuchen 4 und 5 verlief die Einarbeitung dieser Reaktoren nicht völlig identisch. Mit dem gleichmäßigen Einspülen des Schlamms bei Versuch 4 und der dadurch möglichen

Nutzung des gesamten Bettvolumens konnte eine Reduktion des Sulfates unter 500 mg/L nach 750 Versuchsstunden erreicht werden (Bild 4-10). Bei Versuch 5 war zum Erreichen dieses Zustandes eine Zeitspanne von 1000 Stunden erforderlich.

Nach den Anfangserfolgen war bei den Versuchen 4 und 5 eine deutliche Verschlechterung der Aufbereitungsleistung zu verzeichnen. Die Hauptursachen lagen vermutlich in den sinkenden Raumtemperaturen (bis zum Gefrierpunkt), der Erschöpfung des Depots an Eisenhydroxidschlamm und damit einer unzureichenden Korrektur des Rohwasser-pH-Wertes und durch Abnahme des diffusen Nährstoffeintrags aus dem Strohfestbett einem Mangel an Stickstoff und Phosphor.



**Bild 4-10 Einarbeitung der Versuche 3 bis 5**

Auch bei Versuch 6, der mit einem inerten Festbett und einem Temperaturniveau zwischen 15 und 25 °C begonnen wurde, folgte nach der anfänglich vollständigen Sulfatreduktion die charakteristische Phase der Teilentsäuerung mit Ablauf-pH-Werten um 5,0 und NP um 0,0 mmol/L. Zur pH-Anhebung des Zulaufwassers war bei diesem Versuch bereits eine weitere Prozeßstufe vorgeschaltet (s. Kapitel 4.2.2.2). Die Zeitspanne zum Erreichen von Sulfatkonzentrationen unter 500 mg/L betrug 650 Stunden.

#### 4.2.1.2 Kreislaufbetrieb

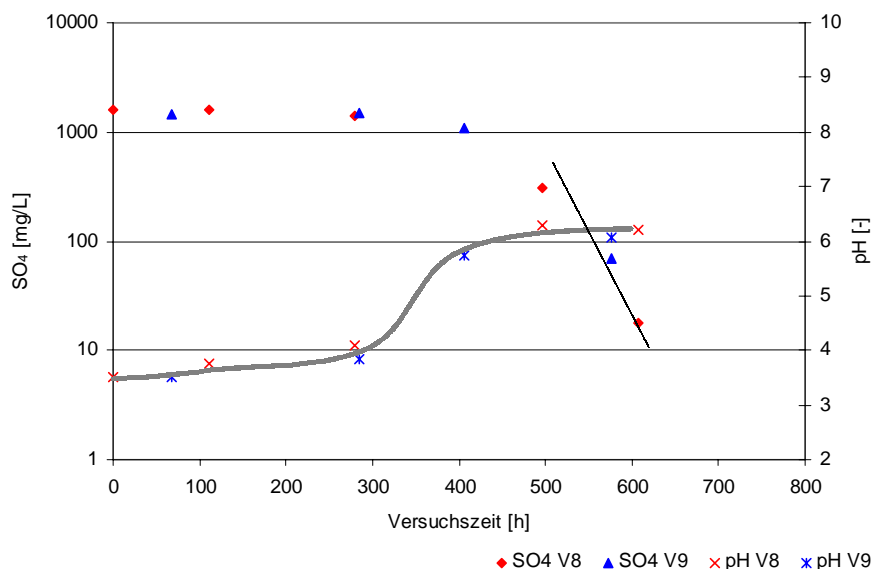
Das Anfahren der Versuche 7 bis 10 wurde im Kreislaufbetrieb vorgenommen, wobei als charakteristischer Verlauf der Inbetriebnahme die Versuche 8 bis 10 erläutert

werden. Das Festbett von Versuch 7 (Kies) war bereits im Versuch 6 verwendet worden, so daß dieses Material bereits „eingearbeitet“ war. Durch die Beprobung des Festbettes nach Beendigung des Versuches 6 und das dafür erforderliche Aus- und Wiedereinbauen der Kiespackung ergibt sich ein undefinierter Anfangszustand, der weder als Inbetriebnahme noch als Wiederinbetriebnahme auswertbar ist.

**Tabelle 4-3 Anfangsbedingungen bei der Inbetriebnahme der Säulenversuche 8 bis 10**

Versuch	Erstbefüllung	besiedelbare Oberfläche [m <sup>2</sup> ]	Q <sub>Kreislauf</sub> [L/h]	Re <sub>Partikel</sub> [-]
8	2 L Sediment und 36 L Wasser v. RL111, 192 mL Methanol + N,P-Lösung	10,566	400	108,7
9	2 L Sediment und 32,8 L Wasser v. RL111, 2 L Prozeßwasser SO <sub>4</sub> -Reduktion, 77 mL Methanol + N,P-Lösung	10,566	85	23,1
10	10 L Prozeßwasser Fe-Reduktion, 29 L Prozeßwasser SO <sub>4</sub> -Reduktion, 1,8 L FeS-Schlamm v. Versuch 4 und 6, 17,5 mL Methanol + N,P-Lösung	0,966	35	

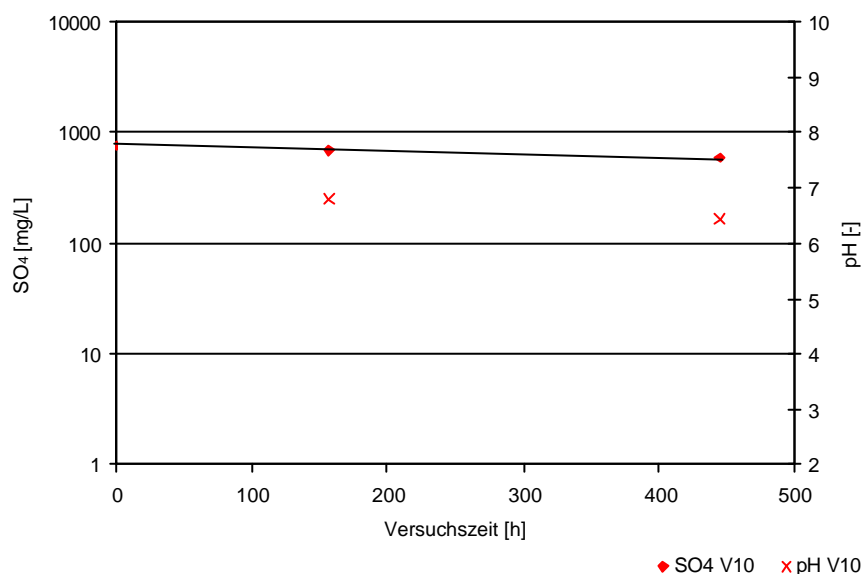
In Folge der Kreislauffahrweise zur Einarbeitung der Reaktoren wurde eine exponentielle Abnahme der Sulfatkonzentration erwartet. Dieses Verhalten trat bei den Versuchen 8 und 9 erst nach einer Lag-Phase auf.



**Bild 4-11 Zeitliche Entwicklung von pH und Sulfatkonzentration bei der Inbetriebnahme der Versuche 8 und 9**

Ursache dafür waren die niedrigen Anfangs-pH-Werte. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von MEIER [59] setzt das Zellwachstum der SRB erst bei pH-Werten

über 6,0 ein. Die unterschiedliche hydraulische Beanspruchung übte keinen Einfluß aus, da die Messwerte beider Versuche einen einheitlichen Verlauf zeigen. Allerdings konnte bei Versuch 9 erst verzögert (ab 950 Versuchsstunden) die Einarbeitung erreicht werden, weil im Vorfeld mehrere Havarien den Versuchsverlauf störten. Zur Darstellung in Bild 4-11 wurde die Zeitachse korrigiert. Die Zeitspanne zum Erreichen von Sulfatkonzentrationen unter 500 mg/L lag bei beiden Versuchen bei 450 Stunden. Zur Befüllung von Versuch 10 wurden Prozeßwässer bereits laufender Versuche verwendet. Dadurch lagen schon zu Versuchsbeginn pH-Werte über 6,0 vor. Die Sulfatreduktion setzte ohne Verzögerung ein, die Umsatzraten waren allerdings sehr gering (Bild 4-12). Die Ursache kann in der geringen Methanol-Dosierung liegen, so daß sich durch Konkurrenz um die Kohlenstoffquelle keine dominierende Population entwickeln konnte. Ob die fehlende Besiedlungsfläche ebenfalls einen Einfluß auf die Inbetriebnahme ausübt, kann durch diesen Versuch nicht eingeschätzt werden.



**Bild 4-12** Zeitliche Entwicklung von pH und Sulfatkonzentration bei der Inbetriebnahme von Versuch 10

Mit der Umstellung auf Durchflußbetrieb bei den Versuchen 8 und 9 lief die Sulfatreduktion stabil weiter, so daß eine kontinuierliche Steigerung der Reaktor-beaufschlagung möglich war. Damit kann auf eine Fixierung von Biomasse auf den Füllkörpern geschlossen werden. Dagegen war bei Versuch 10 mit der Umstellung auf Durchflußbetrieb ein sofortiges Ansteigen der Sulfatkonzentration verbunden (s. Anlage 3). Bereits nach 10-tägiger Beaufschlagung wurde eine erneute Kreislaufphase zur

Stabilisierung des Systems erforderlich. Die Substratdosierung lief aber weiter. Auch bei der zweiten Umschaltung auf Durchlaufbetrieb brach der Umsatz an Sulfat ein, so daß wieder eine Kreislaufphase notwendig war. Erst bei dem dritten Versuch der kontinuierlichen Beaufschlagung konnte ein stabiler Zustand, allerdings nur der Teilaufbereitung, erreicht werden. Offenbar lag bei dieser Versuchsanordnung die Biomasse überwiegend in suspendierter Form vor. Mit dem Wechsel auf Durchlaufbetrieb wurde diese wahrscheinlich ausgewaschen. Damit bestätigt sich, daß für den Betrieb von UASB-Reaktoren die Pelletierung der Biomasse zwingende Voraussetzung ist.

Entscheidend für die zügige Einarbeitung der Reaktoren ist die Schaffung optimaler Milieuparameter (reduzierende Verhältnisse, pH im Neutralbereich, ausreichende Versorgung mit Nährstoffen). Das ist sowohl im Durchlauf- als auch im Kreislaufbetrieb möglich. Die Zeitspanne zur Einarbeitung verkürzt sich allerdings bei Kreislaufbetrieb, da ein Verlust an suspendierter Biomasse verhindert wird. Gleichzeitig vermeidet man den Anfall teilbehandelter Wässer während der Einarbeitungsphase.

#### **4.2.2 Erhöhung der Eisenverfügbarkeit**

Da das Wasser des Tagebausees 111 nur eine Konzentration von 2,4 mmol/L Eisen bei 16,25 mmol/L Sulfat aufweist, ist für die angestrebte Fällung von Eisensulfiden eine Erhöhung der Eisenkonzentration erforderlich. Durch die Verwendung von Eisenhydroxidschlämmen ist bei deren Lösung gleichzeitig eine pH-Korrektur des Rohwassers möglich. Der Prozeß der Eisen(III)-lösung und -reduktion transformiert das Seewasser in die Beschaffenheitsform eines Kippengrundwassers.

##### **4.2.2.1 Direkte Zugabe von Eisenhydroxidschlämmen (einstufige Aufbereitung)**

Die prinzipielle Machbarkeit einer einstufigen Aufbereitung wurde mit den Versuchen 1 bis 7 (Betrieb bis zu 493 d) und insbesondere mit der Inbetriebnahme von Versuch 3 nachgewiesen.

Das Hauptproblem bei der einstufigen Aufbereitung ergibt sich aus der Tatsache, daß der Umfang der Eisenlösungsreaktion und damit der Veränderung des pH-Wertes meßtechnisch nicht zugänglich war. Eine Abgrenzung verschiedener Reaktionszonen (Eisenlösung – Eisenreduktion – Sulfatreduktion) entlang des Fließweges konnte nicht

festgestellt werden. Dafür waren die erreichten Filtergeschwindigkeiten mit 0,01 bis 0,03 m/h zu gering.

Aus dem diskontinuierlichen Nachführen von Eisenhydroxidschlämmen in den Reaktorkopf ergaben sich größere Schwankungen der Milieuparameter. Unmittelbar nach der Schlammzugabe überwog die Eisenlösung/-reduktion. Die Ablaufkonzentrationen für Eisen(II) lagen über 150 mg/L. Mit zunehmender Erschöpfung des Eisendepots überwog dagegen die Sulfatreduktion. Die Eisen(II)-konzentrationen im Ablauf der Reaktoren erreichten nur noch Werte zwischen 0 und 2 mg/L. Eine definierte Erhöhung der Eisenfracht war somit nicht möglich.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil der einstufigen Aufbereitung liegt in der unvollständigen Lösung der zugegebenen Schlämme. Ein Verstopfen des oberen Teils des Festbettes ist dadurch vorbestimmt. Ob durch Rückspülen des Reaktors trotzdem ein langfristiger Betrieb möglich ist, wurde nicht überprüft.

#### 4.2.2.2 Vorgeschaltene Eisenreduktion (zweistufige Aufbereitung)

Als separate Prozeßstufe zur Eisenlösung und -reduktion wurden zwei unterschiedliche Reaktoren mit unterschiedlichen Eisenhydroxidschlämmen getestet.

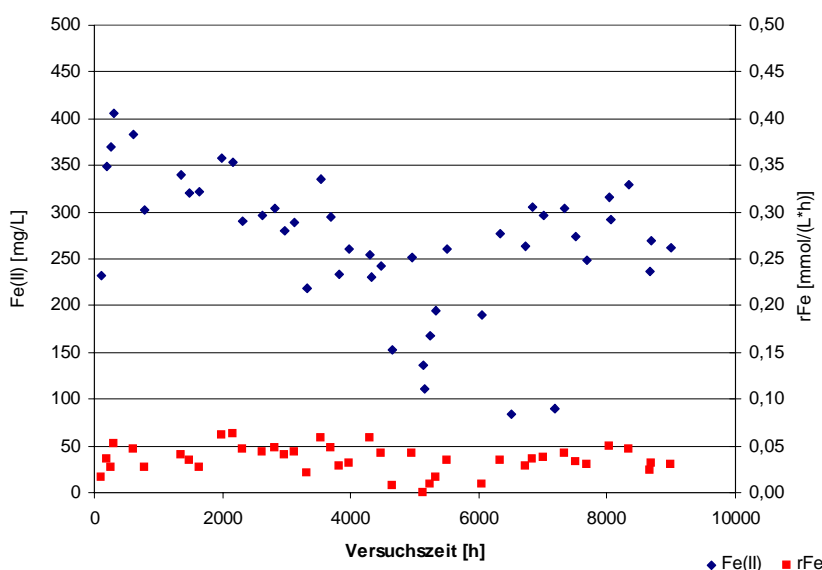
Die erste Konfiguration bildete ein Filter mit 80 L Leervolumen, in dem auf einer Stützschrift aus Quarzsand ca. 20 L Sediment aus dem Tagebausee 111 eingebaut wurden. Bei einem Kreislaufvolumenstrom von 350 L/h erreichte die Filtergeschwindigkeit einen Wert von 2,8 m/h. In den Kreislaufstrom wurde das Rohwasser sowie Methanol eingemischt. Der Durchlaufvolumenstrom ergab sich aus der Beaufschlagung der zweiten Prozeßstufe (Sulfatreduktion) und lag zwischen 0,5 und 2,1 L/h, überwiegend bei 1,1 L/h.

Durch die kontinuierliche Elution des Eisendepots gelang es die Konzentration an Eisen(II) auf ca. 300 mg/L einzustellen. Die Eisen(II)bildungsgeschwindigkeit<sup>2</sup>  $r_{\text{Fe(II)}}$  lag mit 0,05 mmol/(L·h) auf einem relativ konstanten Niveau. Mit der Erschöpfung des Eisendepots sanken die Eisen(II)-konzentrationen auf das Niveau des Rohwassers ab.

---

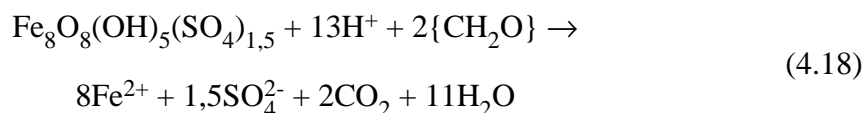
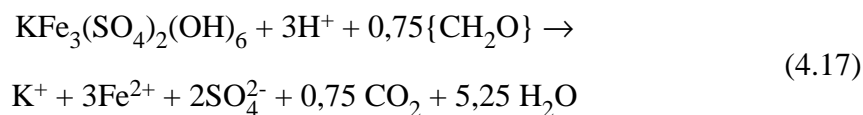
<sup>2</sup> Es wurde nur die Konzentrationsdifferenz zwischen Ablauf (Fe(II)) und Zulauf (Fe(III)) berücksichtigt als Folge der Eisenlösung.

Durch Nachfüllen von weiteren 10 L Seesediment bei 6000 Versuchsstunden stabilisierte sich die Eisen(II)-konzentration wieder bei 300 mg/L (s. Bild 4-13).



**Bild 4-13** Entwicklung von Eisen(II)-konzentration und Eisen(II)bildungsgeschwindigkeit bei der Elution von Sediment aus dem Tagebausee 111

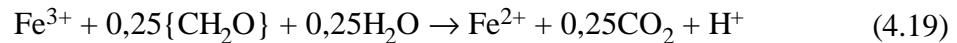
Bei Verweilzeiten über 60 h (bezogen auf das Bruttovolumen) führte die Anhebung des pH-Wertes durch die Lösung der Eisen(III)minerale des Seesedimentes maximal auf Werte um 3,5 (s. Bild 4-14, Bild 4-15). Der effektive Protonenverbrauch bei der Lösung und Reduktion von Eisenhydroxid beträgt 2 Mol  $H^+$  je freigesetztem Mol  $Fe^{2+}$  (Gl. (2.5)). Dagegen liegt der Protonenverbrauch bei der Lösung und Reduktion der für die Sedimente in schwefelsauren Seen typischen Eisenhydroxysulfate (Jarosit und Schwertmannit) [60] in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung auf einem geringeren Niveau. Beispielhaft mit dem Reduktionsmittel Kohlehydrat zeigen das die Gleichungen (4.17) für Jarosit und (4.18) für Schwertmannit.



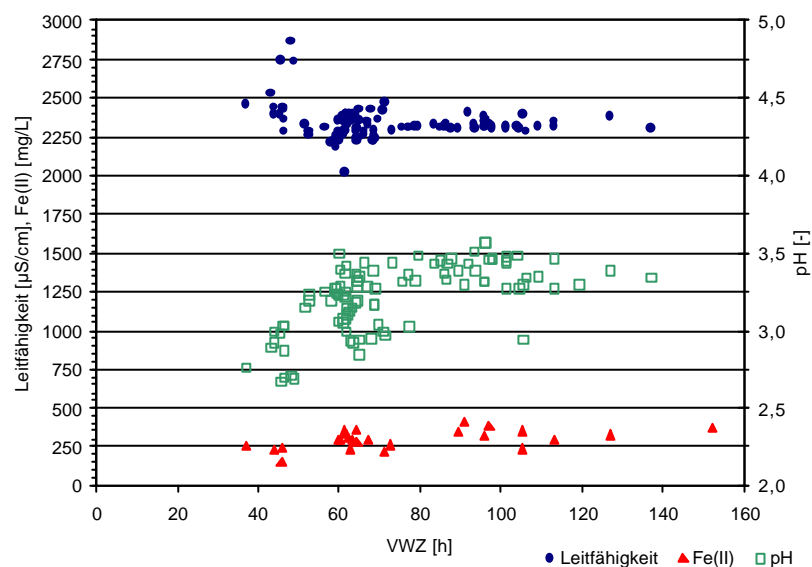
Der Anhebung des pH-Wertes von 2,5 auf 3,5 entspricht ein Protonenverbrauch von 2,8 mmol/L. Die Ablaufkonzentration von ca. 5,6 mmol/L Eisen(II) setzt sich aus der



Reduktion von 2,4 mmol/L im Seewasser gelösten Eisen(III) und der Lösung der Eisenminerale zusammen. Nach Gleichung (4.19) werden bei der Reduktion des gelösten Eisen(III) 2,4 mmol/L Protonen frei, so daß im Zuge der Eisenminerallösung und –reduktion ein Protonenverbrauch von insgesamt 5,2 mmol/L erfolgen muß.



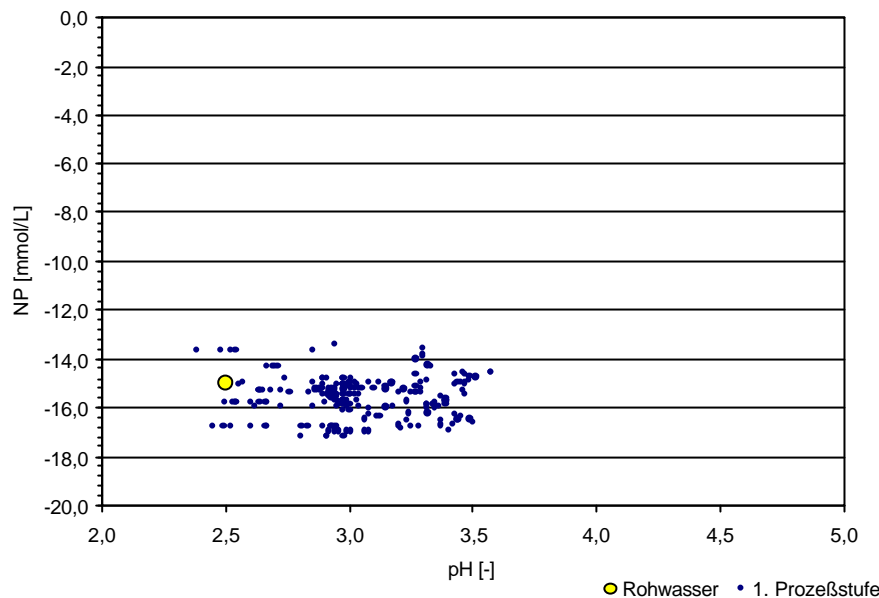
Bei Verwendung von Gleichung (4.18) wird tatsächlich für die Bildung der noch fehlenden 3,2 mmol/L Eisen(II) dieser Protonenverbrauch erzielt. Die exakte Zusammensetzung der Eisenminerale des verwendeten Seesedimentes ist zwar unbekannt, der Wirkungsmechanismus insgesamt ist aber damit plausibel. Insbesondere zu Versuchsbeginn scheint die Jarositlösung in stärkerem Umfang zu erfolgen, da vorübergehend die Kaliumkonzentrationen im Ablauf auf den 3fachen Wert des Rohwassers stiegen.



**Bild 4-14** Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit und Eisen(II)-Konzentration in Abhängigkeit der Verweilzeit bei der Lösung und Reduktion von Sediment aus dem Tagebausee 111

Die Anhebung des pH-Wertes durch die Lösung der Eisenminerale wirkt sich nicht auf den Säurestatus des Wassers aus. Wie Bild 4-15 zeigt, verbleibt NP bei –15 mmol/L. Die Streuung der Werte ist auf unvollständige Meßdatensätze zurückzuführen, da die Mangan- und Aluminiumkonzentrationen nicht durchgängig bestimmt wurden und somit durch interpolierte Werte ergänzt werden mußten. Die Veränderung der

Sulfatkonzentration durch die Lösung der Eisenhydroxysulfate lag innerhalb der Meßfehler.



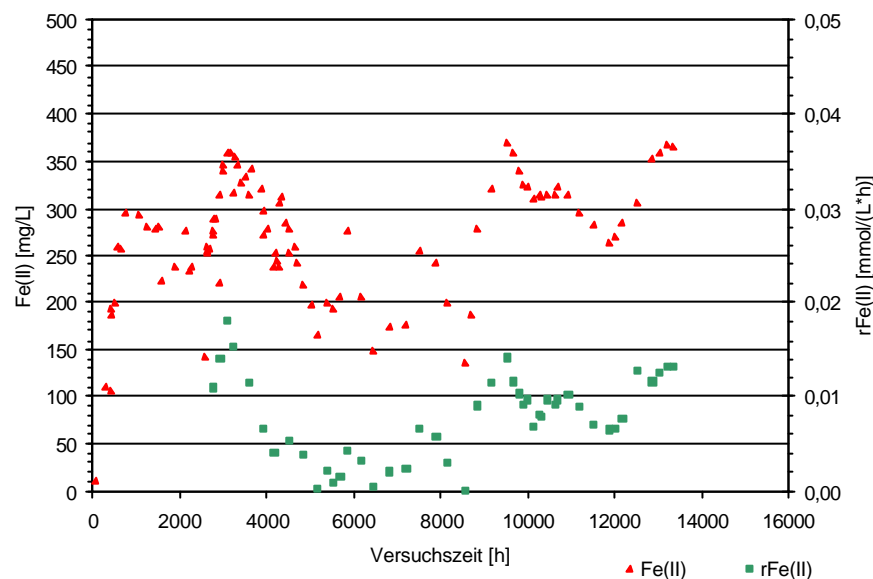
**Bild 4-15** Veränderung von pH und NP durch die Lösung und Reduktion von Sediment aus dem Tageausee 111

Auf Grund der verminderten Eisenlösung bei Verweilzeiten unter 60 h (Bild 4-14) wurde ein zweiter Reaktor mit 295 L Leervolumen eingesetzt. Füllkörper des Typs Danpak mit einer Gesamtoberfläche von 80 m<sup>2</sup> dienten als Träger für Filterspülschlamm aus dem Wasserwerk Cottbus und dem Wasserwerk des Lehrstuhls. Diese wurden an drei Stellen dem Reaktorkopf zugegeben und durch Kreislaufbetrieb bei einer Filtergeschwindigkeit von 6,1 m/h gleichmäßig über das gesamte Volumen verteilt. Im Normalbetrieb ergab sich bei einem Kreislaufvolumenstrom von 700 L/h eine Filtergeschwindigkeit von 2,8 m/h. In den Kreislaufstrom wurde das Rohwasser sowie Methanol eingemischt. Der Durchlaufvolumenstrom ergab sich aus der Beaufschlagung der zweiten Prozeßstufe (Sulfatreduktion) und lag zwischen 0,5 und 1,4 L/h, überwiegend bei 0,9 L/h.

Auch bei dieser Versuchsanordnung erreichte die Eisen(II)-Ablaufkonzentration Werte um 300 mg/L (Bild 4-16). Zwischenzeitlich stabilisierte sich die Eisen(II)-konzentration auf 200 mg/L. In diesem Versuchsabschnitt wurden nur relativ kleine Mengen Filterspülschlamm dem Reaktor zugegeben (< 0,01 g TM/m<sup>2</sup>), wodurch

Konkurrenzreaktionen (z.B. Sulfatreduktion) stärker in Erscheinung traten. Ein Teil des reduzierten Eisens wurde dadurch als Eisensulfid im Reaktor gebunden.

Der Protonenverbrauch bei der Lösung des überwiegend amorphen Eisenhydroxids der Filterspülschlämme fiel erwartungsgemäß höher aus, so daß pH-Werte bis 5,9 erreicht wurden (Bild 4-17). Bedingt durch diese pH-Verschiebung fällt Aluminium bereits vollständig aus. Eine Teilentsäuerung bis zu  $NP = -7$  mmol/L resultierte aus alkalischen Bestandteilen der eingesetzten Schlämme und der Aktivität von Desulfurikanten.

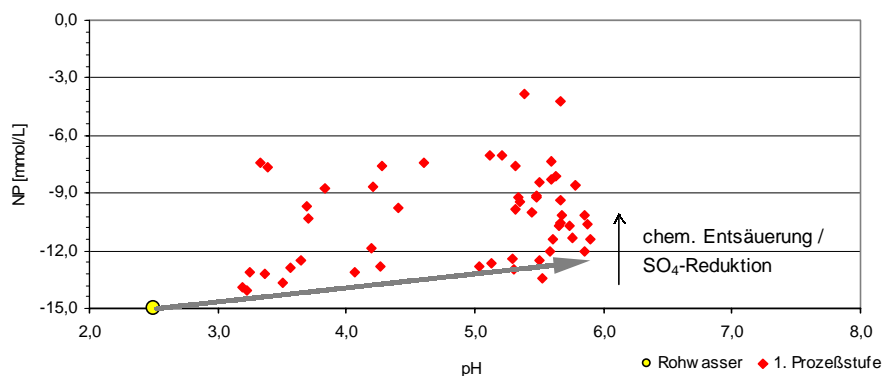


**Bild 4-16** Entwicklung von Eisen(II)-konzentration und Eisenbildungsgeschwindigkeit bei der Elution von Filterspülschlamm aus Enteisungsfiltern

Bei größerem Eisenvorrat im Reaktor stabilisieren sich die Redoxverhältnisse bei  $rH_2$ -Werten zwischen 18 und 20. Die bisher größte spezifische Beschickung mit Filterspülschlamm lag bei  $0,038$  g TM/m<sup>2</sup> und kann noch weiter gesteigert werden. Ist das Eisendepot jedoch zu gering, sinken die  $rH_2$ -Werte unter 14 in den Bereich der Sulfatreduktion.

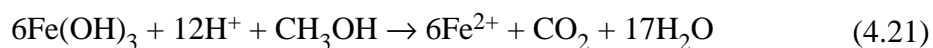
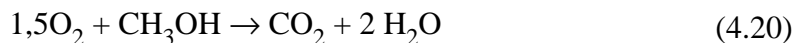
Die Eisen(II)bildungsgeschwindigkeit erreichte bei dieser Versuchsanordnung nur kurzzeitig  $0,018$  mmol/(L\*h) und lag meist bei  $0,01$  mmol/(L\*h). Daß diese Geschwindigkeit kleiner ausfällt als bei der Reduktion des Seesedimentes, ist dem großen Reaktorvolumen geschuldet (Betrieb in Unterlast). Ein Verweilzeiteinfluß auf den Reaktionsverlauf konnte bei den realisierten Durchflüssen nicht erreicht werden, da die Lösungsreaktion durch die Sättigung begrenzt wurde. Lediglich bei einer einmaligen

Erhöhung des Durchsatzes auf 2,35 L/h für 24 Stunden trat eine Überlastung des Systems (Abfall des pH-Wertes) auf. Somit ist der Maximalvolumenstrom für diese Versuchsanordnung nicht exakt bekannt. Die auf die Füllkörperoberfläche bezogene Umsatzgeschwindigkeit erreichte durchschnittlich 0,03 mmol/(m<sup>2</sup>\*h).



**Bild 4-17** Veränderung von pH und NP durch die Lösung und Reduktion von Filterspülschlamm aus Enteisungsfiltern

Für die reduktive Lösung von Eisenhydroxid ergibt sich der Substratbedarf aus der Zehrung des im Rohwasser gelösten Sauerstoffs und der Eisenreduktion. Bei Verwendung von Methanol ist die Stöchiometrie nach den Gleichungen (4.20) und (4.21) zu berücksichtigen.



Bei einer durchschnittlichen Sauerstoffkonzentration im Rohwasser von 10 mg/L ergibt sich für dessen Zehrung ein Methanolbedarf von 0,208 mmol/L. Für die Reduktion von ca. 6 mmol/L Eisen ist die Dosierung von 1,0 mmol/L Methanol erforderlich. Der stöchiometrische Gesamtbedarf an Methanol für die 1. Prozeßstufe erreicht somit 1,208 mmol/L  $\cong$  50  $\mu$ L/L. Der Versuchsbetrieb erfolgte überwiegend mit der 6-fachen Konzentration und wurde bisher auf den 3,5-fachen Wert abgesenkt. Trotz der Überdosierung lag die DOC-Konzentration im Ablauf meist um 7 mg/L, so daß durch Begleitreaktionen (Sulfatreduktion, u. a.) ein zusätzlicher Substratverbrauch verursacht wurde. Durch einen verminderten Kohlenstoffumsatz scheint sich die Löslichkeitsgrenze für Eisen(II) zu verschieben. Nach Reduzierung der Methanoldosierung bei

11800 Versuchsstunden stieg die Eisen(II)konzentration auf ca. 360 mg/L an (Bild 4-16).

#### 4.2.2.3 Raum-Zeit-Ausbeute bei der reduktiven Lösung von Eisenhydroxid-Pellets

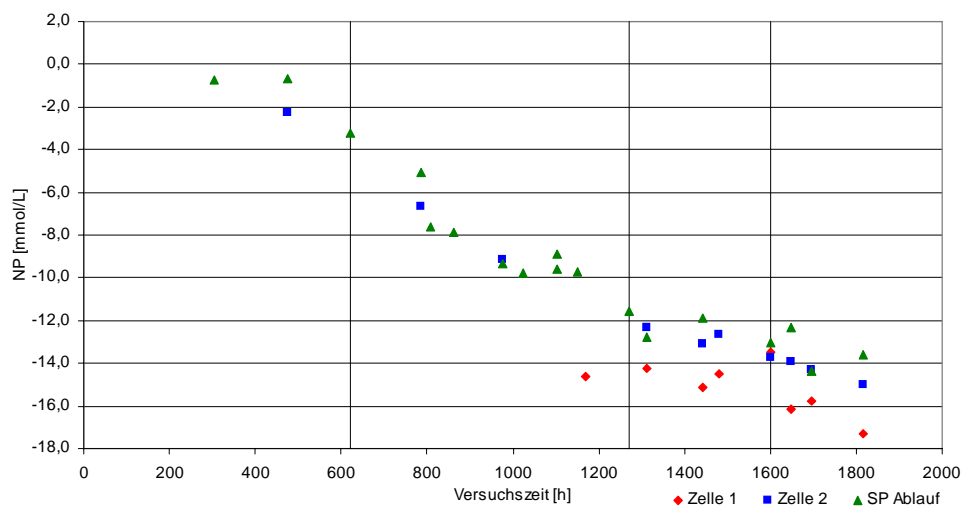
Die Zugabe der Eisenhydroxidschlämme als Eisentrübe hat den Nachteil, daß die zugegebene Menge erst rückwirkend, nach Bestimmung des Trockenrückstandes, ermittelt werden kann. Da die Bestimmung des TR und der chemischen Zusammensetzung der Schlämme nur stichprobenartig erfolgt, ist die Berechnung der Gesamtzugabe an Eisen nur näherungsweise möglich.

Deshalb wurde in Laborversuchen die Pelletierung von Eisenhydroxidschlämmen (Material von WW Peitz, WW LS WT) erprobt. Die Pelletierung erfolgte mit einem Pelletiermischer (EIRICH-Intensivmischer R02), wobei die Eisenhydroxidschlämme einen Feststoffgehalt von  $70 \% \pm 3 \%$  aufweisen mußten. Die trockenen Pellets sind hinreichend stabil, so daß deren Lagerung, Transport und Einbau als geschütteter Filter problemlos möglich ist. Aus einer repräsentativen Stichprobe läßt sich weiterhin die Zusammensetzung dieser Pellets ermitteln, so daß später eine definierte Zugabe in den Reaktor zur reduktiven Eisenlösung erfolgen kann.

Die Untersuchung der Lösungskinetik wurde in der Fluidzirkulationsanlage vorgenommen. Mit der Kornfraktion zwischen 1 bis 6,3 mm ( $d_w = 3,6$  mm) wurden jeweils zwei Edelstahlzellen als lose Schüttung gefüllt. Entsprechend der Zellengröße (1,0 L, 0,59 L) waren zu deren Füllung jeweils 817 g bzw. 470 g Pellets erforderlich. Die Elution erfolgte mit Wasser des Tagebausees 111, das mit 0,2 mL/L Methanol versetzt wurde. Gemäß der Reaktionsgleichungen (4.20) und (4.21) bei einer erwarteten Ablaufkonzentration von ca. 6 mmol/L Eisen(II) erfolgte die Methanoldosierung mit der vierfachen Konzentration.

Bedingt durch die Pufferkapazitäten der verwendeten Eisenhydroxidschlämme (s. Tabelle 3-6) war zu Versuchsbeginn eine chemische Entsäuerung des Wassers zu verzeichnen, die keine reduktive Eisenlösung zuläßt. Trotz einer Anfangsspülung mit 84 L Wasser aus dem RL 111 bewirkte das Material aus dem Wasserwerk Peitz auch nach 62 Tagen Versuchsbetrieb und dem Durchsatz von 20,5 Bettvolumina noch immer stabile Pufferkapazitäten des Ablaufwasser von 4 mmol/L, so daß innerhalb der Versuchszeit der eigentliche Arbeitsbereich nicht erreicht wurde.

Bei dem Material aus dem lehrstuhleigenen Wasserwerk erstreckte sich die Abnahme der puffernden Wirkung über 60 Tage und einem Durchsatz von 16 Bettvolumina (Bild 4-18). Initial wurde dieses Material mit 20 L Restseewasser gespült.



**Bild 4-18 Entwicklung des NP bei der reduktiven Eisenlösung von Eisenhydroxidpellets (Filterspülschlamm des WW LS WT)**

Im Arbeitsbereich ( $NP < -12 \text{ mmol/L}$ ,  $pH > 5,0$ ) lagen die Eisen(II)-konzentrationen im Ablauf von Zelle 1 bei  $360 \text{ mg/L}$  und nach Zelle 2 bei  $280 \text{ mg/L}$ . Die Konzentrationsdifferenz wird durch anorganischen Kohlenstoff verursacht, der als Siderit die Eisen(II)-Löslichkeit begrenzt. Das Auswaschen der Carbonat-Anteile aus den Pellets ist in Zelle zwei noch nicht abgeschlossen. Bei einer Verweilzeit von 60 Stunden erreichte die effektive Eisen(II)bildungsgeschwindigkeit  $0,13 \text{ mmol/(L}\cdot\text{h)}$ . Die Raum-Zeit-Ausbeute fällt bei der reduktiven Lösung der Eisenhydroxidpellets 10-fach größer aus als bei der Lösung der Schlämme. Bedingt durch die Sättigungsgrenze stellt dieser Wert noch nicht die Maximalgeschwindigkeit dar.

Mit einer Porosität  $\epsilon$  von 0,4 und einem geschätzten Formfaktor  $\phi$  von 0,9 erreicht die flächenbezogene Umsatzgeschwindigkeit  $0,023 \text{ mmol/(m}^2\cdot\text{h)}$ . Unter Berücksichtigung der Unschärfe dieser Berechnung ist der Wert vergleichbar mit den Verhältnissen bei Lösung der Eisenhydroxid-Schlämme.

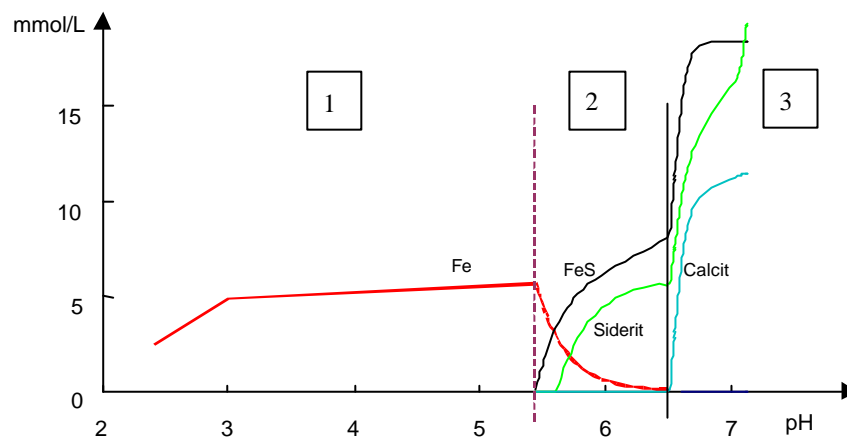
#### 4.2.2.4 Modellrechnungen zur reduktiven Eisenlösung

Im Versuchsbetrieb wurde eine Obergrenze für die Eisen(II)-löslichkeit unabhängig von den verwendeten Schlämmen (Eisenmineralen) ermittelt. Da eine möglichst hohe Eisen(II)-konzentration angestrebt wurde, sollten durch Rechnungen mit dem geochemischen Modell *PhreeqC* Einflußgrößen zur Maximierung der Eisenlöslichkeit erkannt werden.

Als Randbedingungen der Rechnungen wurden festgelegt:

- Rohwasser entsprechend der Beschaffenheit des Tagebausees 111
- Vernachlässigung von Aluminium, Mangan, Chlorid und Komplexbildnern
- kein Gleichgewicht für Eisenhydroxid
- Simulation von Methanol durch Zugabe von Methan und Sauerstoff

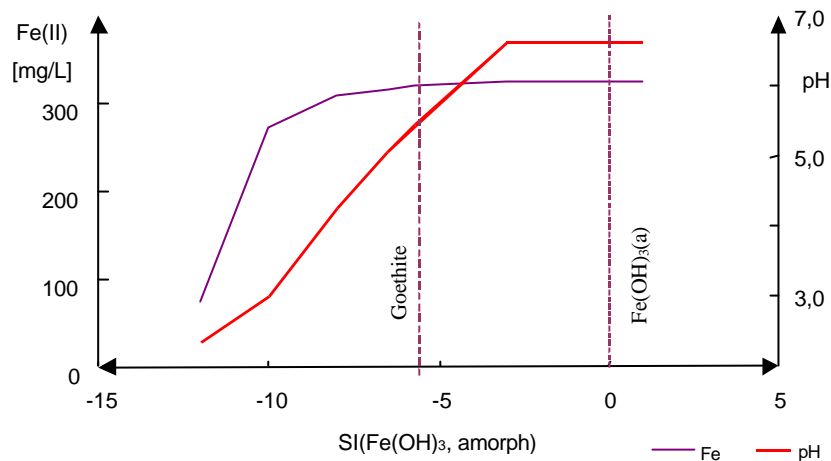
Bei der reduktiven Lösung von Eisenhydroxiden können drei charakteristische Bereiche unterschieden werden, die in Bild 4-19 dargestellt sind.



**Bild 4-19 Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit vom pH-Wert für die reduktive Lösung von Goethit**

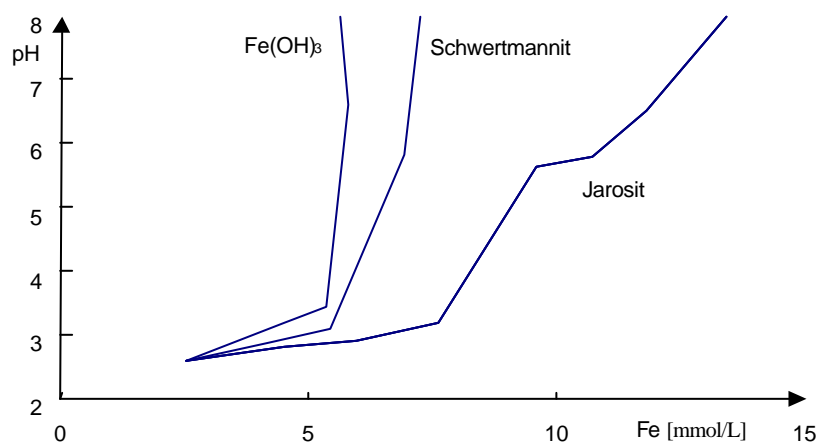
Im Bereich 1 wird Eisenhydroxid reduktiv gelöst, wodurch die Eisen(II)-konzentration und der pH-Wert ansteigen. Bei Bereich 2 setzt mit steigendem pH die Fällung von Eisen(II)mineralen (Siderit, Eisensulfid) ein, die zur Absenkung der Eisen(II)konzentration führt. Im Fall der vollständigen Festphasenumwandlung geht die Eisen(II)konzentration gegen Null. Mit der Fällung von Calcit, als Folge einer Hydrogencarbonatbildung, beginnt dann der Bereich 3.

Das erreichbare pH-Niveau resultiert aus der Löslichkeit der verwendeten Eisenminerale. Wie Bild 4-20 zeigt, verändert sich die Eisen(II)konzentration mit abnehmender Löslichkeit kaum. Dagegen sinkt der pH-Wert deutlich ab. Die geringere Löslichkeit wurde dabei durch Veränderung des Sättigungsindex für Eisenhydroxid simuliert.



**Bild 4-20 Eisenkonzentration und pH-Wert in Abhängigkeit der Löslichkeit des verwendeten Eisenhydroxides**

Weiterhin nimmt auf die erreichbare Eisen(II)konzentration und den zugehörigen pH-Wert die Beschaffenheit des Rohwassers (pH, Eisen(III)konzentration, DIC) Einfluß, da die Maximalkonzentration durch die Eisenmineraffällung (Siderit) begrenzt wird.



**Bild 4-21 Vergleich der reduktiven Lösung von Jarosit, Schwertmannit und amorphem Eisenhydroxid bezüglich Eisenkonzentration und pH-Wert**

Insgesamt bestätigen die Modellrechnungen die Versuchsergebnisse. Mit dem Wasser des Tagebausees 111 liegt die maximal erreichbare Eisen(II)konzentration um 300 mg/L (5,35 mmol/L) unabhängig von den verwendeten Eisenmineralen. Bei den für

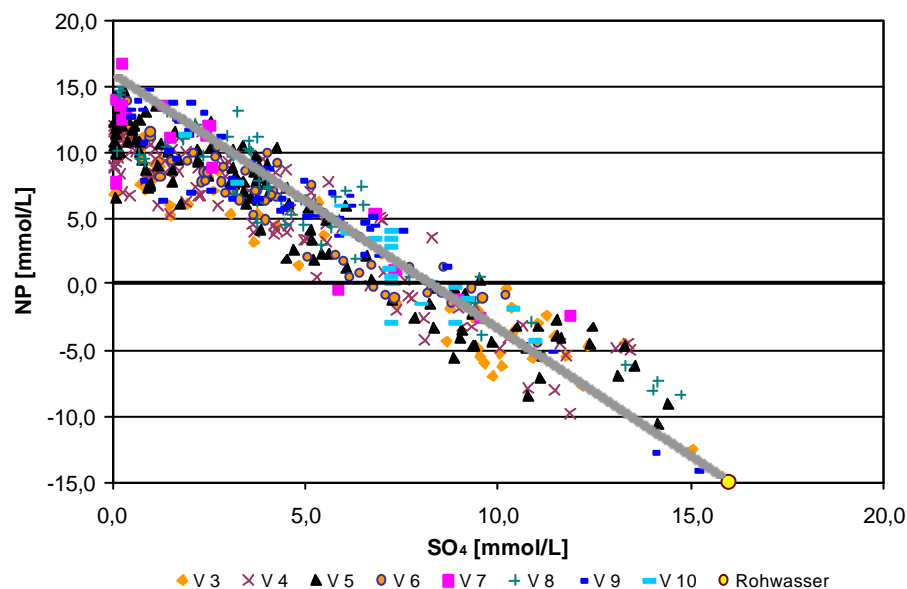


das Seesediment charakteristischen Mineralen Jarosit und Schwertmannit liegt in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen der pH-Wert bei maximaler Eisen(II)konzentration zwischen 3 und 4 (Bild 4-21).

### 4.2.3 Kontinuierlicher Betrieb der Reaktoren zur Sulfatreduktion

#### 4.2.3.1 Reaktionsverlauf und Stoffumsätze

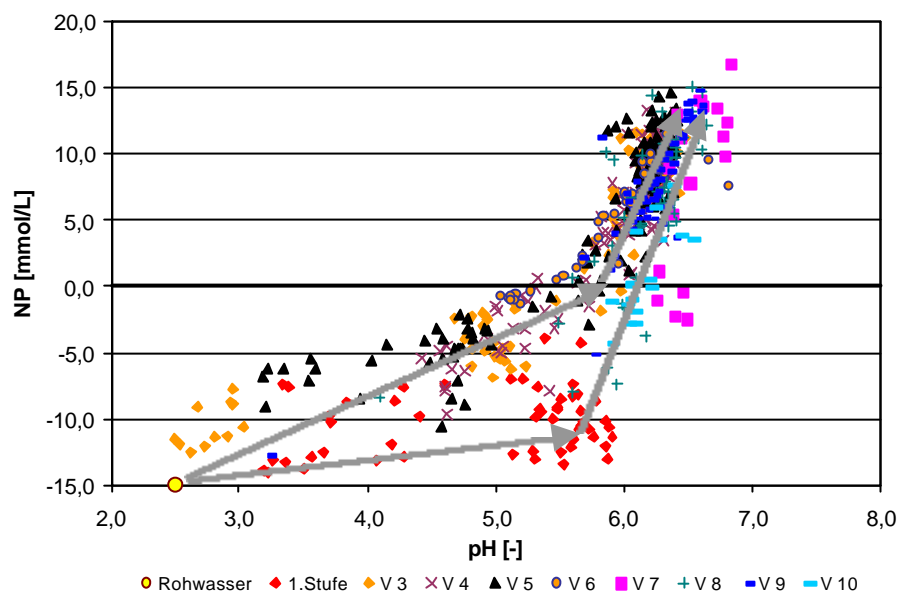
Die wesentlichen Versuchsparameter und die Änderungen der Wasserbeschaffenheit im Zuge der Behandlung durch Desulfurikation sind für die einzelnen Versuche in Anlage 3 ersichtlich. Den generellen Verlauf der Reaktion zeigt Bild 4-22. Die eingetragene Linie beschreibt den Reaktionsverlauf gemäß Gleichung (2.5). Die Meßwerte folgen diesem Verlauf ausgehend von der Rohwasserbeschaffenheit bis zu einem NP um 5 mmol/L ideal. Die Streuungen der Meßwerte in diesem Bereich sind Folge der analytischen Fehler, die mit  $\pm 10$  bis 15 % eingeschätzt werden. Im Bereich  $\text{NP} > 5 \text{ mmol/L}$  liegen dagegen fast alle Wertepaare unterhalb des theoretischen Verlaufes. Bei diesen sehr stark hydrogencarbonat-gepufferten Wässern wird bereits Calcit gefällt, wodurch ein Teil der gebildeten Alkalinität der Wasserphase wieder entzogen wird.



**Bild 4-22** Verlauf der Entsäuerung des Wassers aus RL 111 bei Reduktion der Sulfatkonzentration

Die Veränderung des pH-Wertes während der biochemischen Entsäuerung zeigt Bild 4-23. In dieser Darstellung sind zwei verschiedene Reaktionsführungen zu

unterscheiden. Der obere Vektor vom Rohwasser bis zu einem NP um 0 mmol/L kennzeichnet teilbehandelte Wässer, bei denen die Reaktionsprodukte (Eisen(II) und reduzierter Schwefel) noch gelöst vorliegen. Bei weiterer Entsäuerung knickt der Reaktionsvektor nach oben ab, da infolge der pH-abhängigen Dissoziation des Schwefelwasserstoffs Eisensulfide gefällt werden (vgl. Kapitel 2.1). Diese Wässer sind hydrogencarbonat-gepuffert und der maximale pH-Wert wird durch die Kohlensäurekonzentration bestimmt.



**Bild 4-23 Zusammenhang zwischen Neutralisationspotential und pH-Wert**

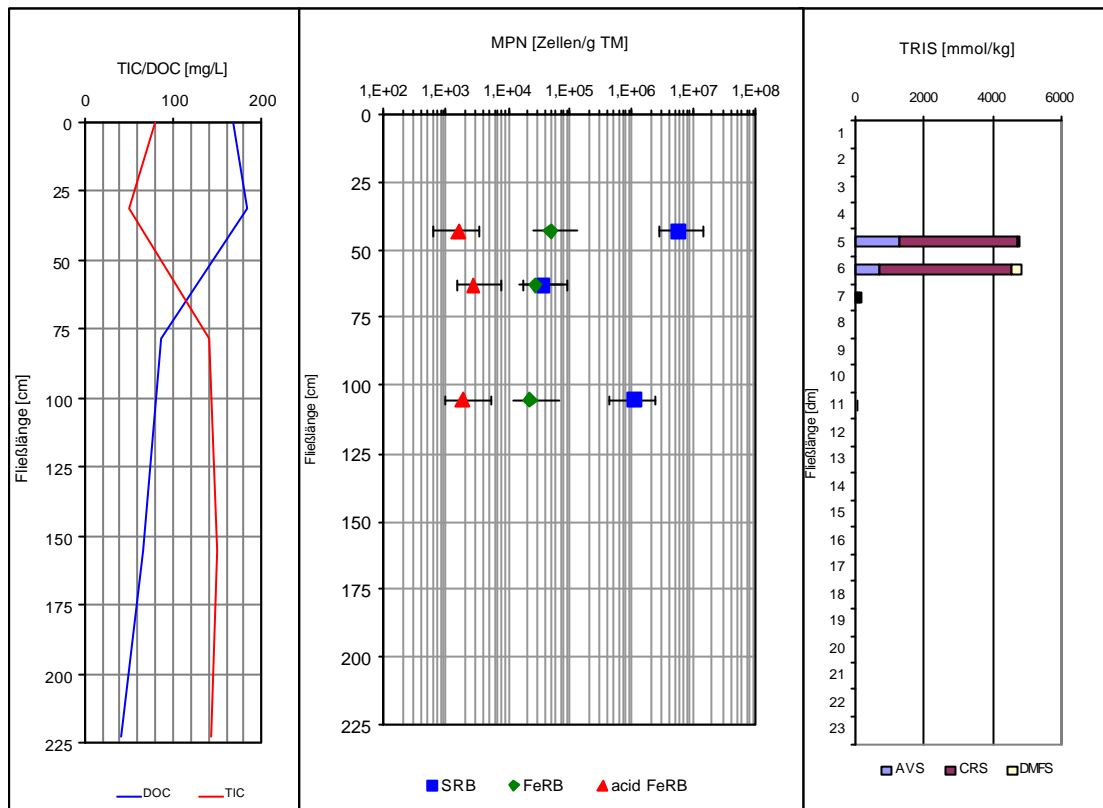
Der zweite in Bild 4-23 eingezeichnete Reaktionsverlauf entspricht der Darstellung in Bild 4-17 und resultiert aus dem Protonenverbrauch bei der Lösung von Eisenhydroxiden (1. Prozeßstufe, Kapitel 4.2.2.2). Der durch Sulfatreduktion in der 2. Prozeßstufe gebildete Schwefelwasserstoff kann sofort gefällt werden. Der Anstieg des pH-Wertes wird ebenfalls durch die Kohlensäurekonzentration begrenzt. Der Sulfatumsatz muß mindestens so weit geführt werden, daß der Hydrogencarbonatpuffer erreicht wird ( $\text{NP} > 0 \text{ mmol/L}$ ) und die Fällung der Eisensulfide erfolgt. Das ergibt für die Aufbereitung des Wassers aus dem Tagebausee 111 bei einer anzustrebenden Pufferung von 3 mmol/L einen Minimalumsatz von 9 mmol/L Sulfat (= 864 mg/L). Daraus folgt eine Ablaufkonzentration von maximal 670 mg/L Sulfat.

Das Erreichen des Minimalumsatzes bereitete bei den Versuchen 3 bis 6 zeitweilig Probleme. Obwohl mit der Inbetriebnahme ein hinreichender Sulfatumsatz erzielt

wurde, war im Anschluß ein Rückgang der Aufbereitungsleistung zu verzeichnen. Hauptursache war ein Mangel an Stickstoff und Phosphor, der durch einen diffusen Eintrag aus den Strohfestbetten (Versuch 3 bis 5) nicht ausgeglichen werden konnte. Die bis dato ausschließliche Dosierung von Methanol wurde mit Ammoniumchlorid und Diammoniumhydrogenphosphat ergänzt. Das C : N : P-Verhältnis lag anfangs bei 340 : 10 : 1, später bei 600 : 7 : 1 und zuletzt bei 1030 : 7 : 1. Der Bedarf an Stickstoff und Phosphor ist zu Versuchsbeginn besonders ausgeprägt, da in Größenordnungen Biomasse gebildet werden muß. Über die Versuchszeit entwickelt sich ein interner Stoffkreislauf, weil aus abgestorbener Biomasse Nährelemente wieder verfügbar werden. Damit reduziert sich der von außen zuzuführende Anteil. Bei der aktuellen Dosierung (C : N : P = 1030 : 7 : 1) liegen die Ablaufkonzentrationen für Ammonium unter 0,3 mg/L und für ortho-Phosphat unter 0,35 mg/L. Aus den Umsatzgeschwindigkeiten der Hauptnährelemente errechnet sich für die Versuchsabschnitte mit optimaler Substratdosierung ein für den Dauerbetrieb erforderliches C : N : P-Verhältnis von 1100 : 10 : 1.

Bei den Versuchen mit den engporigen Festbetten (Sand, Kies, Stroh) war eine rasche Zunahme des Filterwiderstandes als stetiger Anstieg der Überstauhöhe festzustellen. Versuch 2 wurde deshalb bereits nach 95 Tagen beendet. Die bilanzierte Stoffmenge des akkumulierten reduzierten Schwefels ließ mit nur 0,65 mol eine Kolmation durch Fällungsprodukte nicht erwarten. Vielmehr zeigte sich, daß durch Gaseinschlüsse die Durchströmung der Packung behindert wurde. Die Versuche 1 und 3 bis 5 konnten als Druckfilter weiter betrieben werden. Die gebildeten Gasmengen entwichen spontan über die Ablaufleitung, so daß kaotische Schwankungen des Durchsatzes auftraten. Der Hauptumsatz an Nährstoffen und Sulfat erstreckte sich nicht mehr über das gesamte Festbett, sondern beschränkte sich auf eine schmale Zone im oberen Bereich der Reaktoren. Beispielfhaft verdeutlicht diese Situation Bild 4-24 bei Versuch 6. Nach Versuchsende mußte festgestellt werden, daß sich oberhalb des Festbettes eine Schlammauflage aus Reaktionsprodukten und Biomasse gebildet hatte. Dieser Belebtschlamm erzielte den eigentlichen Stoffumsatz. Zwar wurden im Festbett nahezu identische Zellzahlen bestimmt, mangels Stofftransport über die Flüssigphase leisteten diese aber keinen wesentlichen Beitrag zum Gesamtumsatz. Eine Zunahme des Filter-

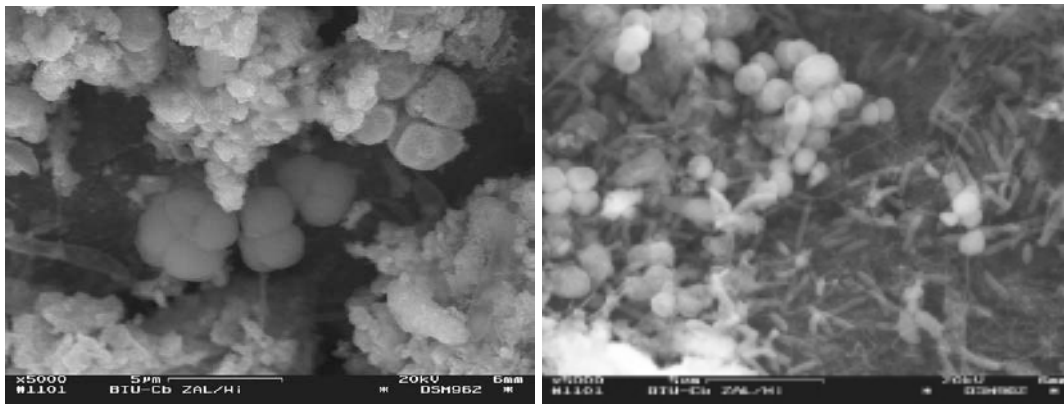
widerstandes durch die Schlammschicht oberhalb des Festbettes trat auch bei den Reaktoren im Tagebausee 111 auf (Strohfestbett).



**Bild 4-24 Beschaffenheitsprofile von Versuch 6**

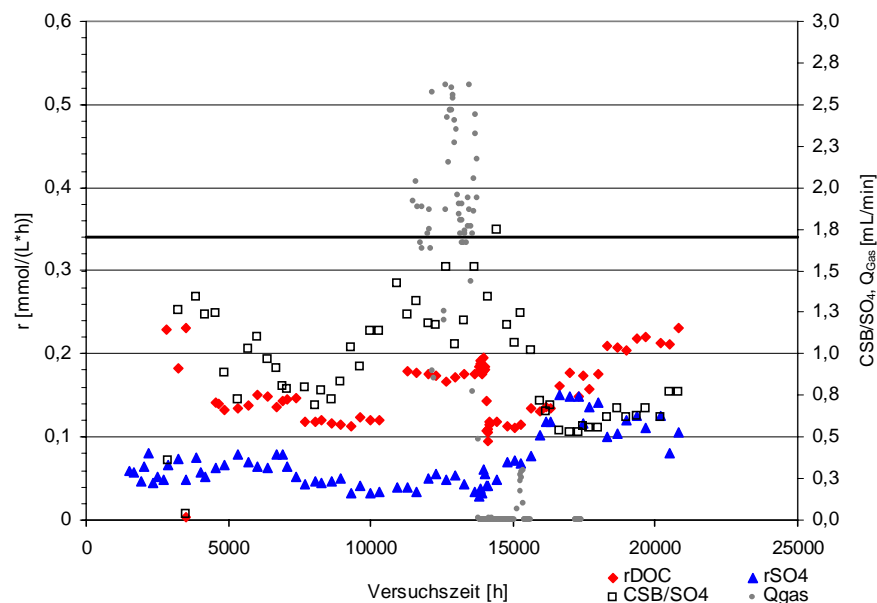
Erst bei den Versuchen mit Füllkörperpackung war infolge der groben Porenstruktur eine ungehinderte Bewegung der Gasphase und deren kontinuierliche Ableitung möglich. Bei Versuch 8 erreichte der Gasvolumenstrom 80 mL/h und bei Versuch 9 zwischen 100 und 160 mL/h. Die mittlere Zusammensetzung der Gasphase lag jeweils bei 70 % Methan und 19 % Kohlendioxid. Damit liegt eine Konkurrenz zwischen Sulfatreduzierern und Methanbildnern vor. Das ist insofern überraschend, da MPB eine sehr geringe Toleranz bezüglich des pH-Bereiches aufweisen. Allgemein wird ein Bereich von pH 6,8 bis 7,5 angegeben mit einer sehr starken Einschränkung der Stoffwechseltätigkeit bei pH-Werten unter 6,5 [7]. Das pH-Niveau im Versuchsbetrieb lag ständig unter 6,5, meist um 6,2. In der Literatur wird lediglich eine Spezies beschrieben, die bei pH-Werten unter 6,5 zur Methanbildung befähigt ist. *Methanosarcina barkeri* ist leider auch der einzige Vertreter der Methanbildner, welcher Methanol verwerten kann [7], [50]. Das morphologische Erscheinungsbild von

*Methanosarcina barkeri* (Kokken) findet sich auch auf den REM-Aufnahmen wieder (s. Bild 4-25), so daß sehr wahrscheinlich diese Spezies in Konkurrenz zu den SRB tritt.



**Bild 4-25** REM-Aufnahmen der Festbettflächen bei den Versuchen: 3, 4

Als einen Einflußfaktor auf die Konkurrenzbeziehung zwischen SRB und MPB geben CHOI & RIM [13] das Verhältnis von CSB- zu Sulfatkonzentration an (vgl. Kapitel 2.2.5).

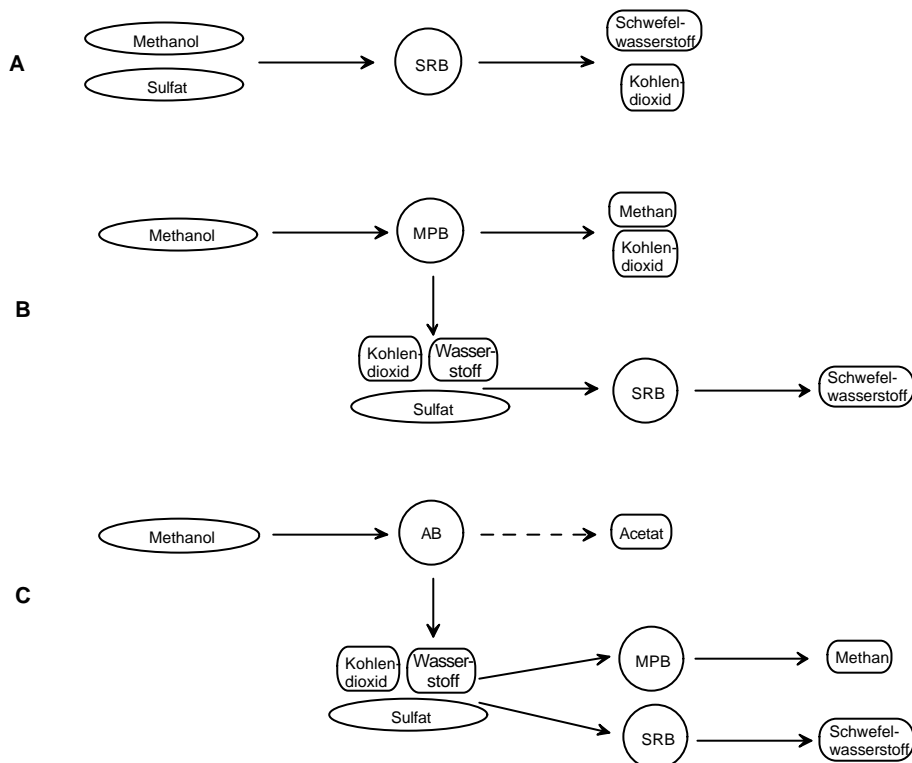


**Bild 4-26** Entwicklung von DOC- und Sulfatumsatzgeschwindigkeit, CSB/SO<sub>4</sub>-Verhältnis und Gasvolumenstrom bei Versuch 9

Obwohl beispielsweise bei Versuch 9 der kritische Schwellenwert von 1,7 fast ausnahmslos unterschritten war, ließ sich ein Vorteil für die Sulfatreduzierer nicht erzielen (Bild 4-26). Vielmehr war ein Rückgang der anfänglichen Umsatzraten für Sulfat von 0,079 mmol/(L\*h) auf 0,035 mmol/(L\*h) zu verzeichnen, der auch durch

Steigerung der Substratdosierung (nach 11000 h) nicht korrigiert werden konnte. Ein Substratmangel konnte deshalb als Ursache ausgeschlossen werden.

In Auswertung weiterer Literaturquellen war die Frage zu klären, ob zwischen MPB und SRB womöglich eine Symbiose vorliegt. Zu möglichen Stoffwechselwegen bei dem Umsatz von Methanol werden in der Literatur drei Varianten diskutiert (Bild 4-27).



**Bild 4-27** Mögliche Stoffwechselwege bei dem Umsatz von Methanol

Bei Variante A ist eine direkte Verwertung von Methanol durch SRB gegeben. Diese Möglichkeit stützen die Untersuchungen von MEIER [59]. Dagegen kamen PHELPS et. al. [76] bei Untersuchungen an einer Mischkultur aus *Methanosarcina barkeri* und *Desulfovibrio vulgaris* zu dem Ergebnis, daß der Methanolumsatz durch die Methanbildner erfolgte und die Sulfatreduzierer auf Wasserstoff, der von den MPB abgegeben wird, angewiesen sind (Variante B in Bild 4-27). Eine direkte Verwertung von Methanol war für *Desulfovibrio vulgaris* nicht möglich. Die in Bild 4-27 dargestellte Variante C wurde von CORD-RUWISCH & OLLIVIER [18] diskutiert. Bei deren Untersuchungen wurde Methanol vom Acetatbildner *Sporomusa acidovorans* verstoffwechselt, wobei als Zwischenprodukt Wasserstoff anfällt. In Co-Kultur mit SRB (*Desulfovibrio vulgaris*) und MPB (*Methanobacterium formicicum*, *Methanospirillum hungatei*) wurde das Zwischenprodukt Wasserstoff verbraucht. In Folge der größeren

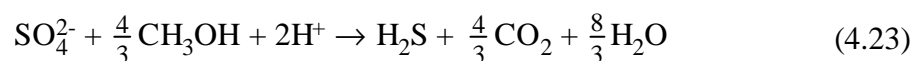
Wasserstoff-Affinität von *Desulfovibrio vulgaris* war der Wasserstoffverbrauch vollständig, so daß kein Acetat mehr gebildet werden konnte. In Co-Kultur mit den MPB blieb eine geringe Acetatbildung bestehen.

Um bei den eigenen Versuchen insbesondere die Relevanz der Variante B beurteilen zu können, wurde bei Versuch 9 durch Zugabe von 2-Bromethansulfonsäure (BES) die Aktivität der MPB spezifisch gehemmt. Den Wirkungsmechanismus beschreiben OREMLAND & CAPONE [75]. BES stellt ein Strukturanalogon von Coenzym M (Mercaptoethansulfonsäure) dar, welches ausschließlich bei Methanogenen vorkommt. Durch BES wird der Stoffwechsel der Methanogenen blockiert.

Mit der Zugabe von 51 g BES-Natriumsalz (5,4 mmol/L bezogen auf das Bettvolumen) nach 13760 Versuchsstunden kam die Gasbildung schlagartig zum Erliegen (Bild 4-26). Der Umsatz an organischem Kohlenstoff fiel auf ein geringeres Niveau.



Entsprechend Reaktionsgleichung (4.22) läßt sich die Differenz des DOC-Umsatzes in guter Näherung auf den Methanolverbrauch durch Methanbildung zurückführen (ohne Korrektur des Gasvolumenstromes mit Druck und Temperatur). Bei optimaler Substratdosierung liegt der Umsatz des organischen Kohlenstoffs (Methanol) durch SRB im Bereich der stöchiometrisch erforderlichen Verhältnisse (Reaktionsgleichung (4.23)).

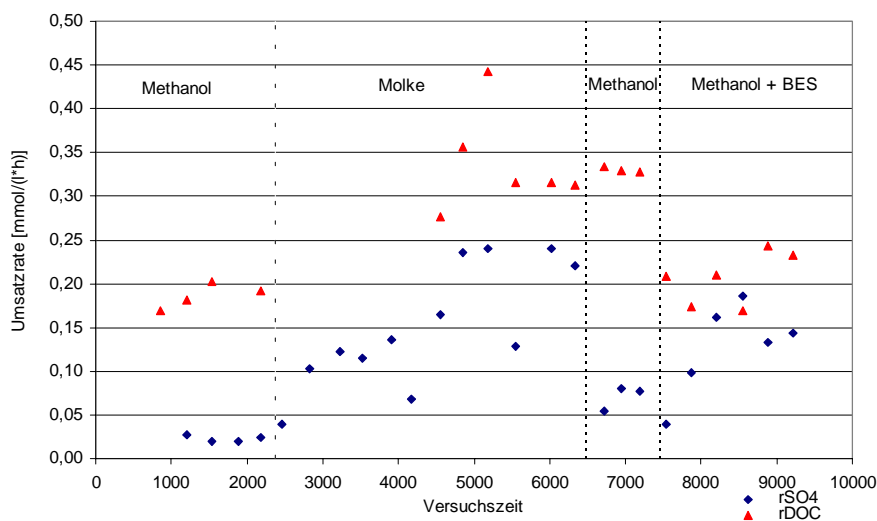


Da durch die Methanbildung auch Kohlendioxid produziert wurde, ergibt sich ein weiterer positiver Effekt. Bei der Pufferung der Ablaufwässer um 8 mmol/L liegt der pH-Wert ohne Methanbildung um 0,2 bis 0,3 höher und damit näher am Optimal-pH der SRB.

Die Wirkung der einmaligen BES-Zugabe kam nach 2 Monaten zum Erliegen, wodurch die Gasbildung erneut einsetzte (Bild 4-26). Durch anschließende kontinuierliche Dosierung bei allen Versuchen wird die minimal erforderliche Zugabemenge ermittelt. Nach bisherigen Ergebnissen sind als Minimaldosierung 10 µmol/L BES erforderlich.

Da nach dem Blockieren der Methanbildung der Sulfatumsatz nicht beeinträchtigt wurde, kann bezüglich der Stoffwechselwege die Variante B ausgeschlossen werden. Ohne Konkurrenz durch MPB konnte die Beaufschlagung der Reaktoren kontinuierlich gesteigert werden (z. B. Versuch 9, Bild 4-26 ). Die Akkumulation aktiver, sulfat-reduzierender Biomasse im Reaktor scheint noch nicht das Maximum erreicht zu haben. Offenbar wurde die Fixierung der SRB in den Reaktoren durch MPB stark beeinträchtigt. Eine mögliche Ursache könnte darin liegen, daß MPB ein größeres Vermögen aufweisen auf Oberflächen zu haften [40] und SRB dadurch stärker ausgewaschen werden [72].

Als weiterer Ansatz, die Methanbildung zu vermeiden, wurde bei Versuch 7 die Kohlenstoffquelle von Methanol auf Molke umgestellt. Die in der Molke hauptsächlich enthaltene Milchsäure ist den MPB nicht zugänglich.



**Bild 4-28** Entwicklung von DOC- und Sulfatumsatzgeschwindigkeit bei Versuch 7

Mit dem Wechsel der Kohlenstoffquelle kam die Methanbildung zum Erliegen und die Sulfatreduktionsgeschwindigkeit konnte bis auf 0,24 mmol/(L\*h) gesteigert werden (Bild 4-28). Im Ablaufwasser wurde kein Acetat nachgewiesen, so daß die Inhaltsstoffe der Molke vollständig oxidiert wurden. Da der weitere Bezug von Molke im Winter nicht möglich war, mußte wieder auf Methanoldosierung gewechselt werden. Das führte zu einem schlagartigen Umsatzeinbruch. Ob die beiden Kohlenstoffquellen durch unterschiedliche SRB-Populationen umgesetzt werden, wurde nicht untersucht. Auch bei diesem Versuch führte die anschließende kontinuierliche Dosierung von Methanol mit



BES zu einer Steigerung der Sulfatumsatzgeschwindigkeit, die bislang fast das Niveau bei Molkedosierung erreicht hat.

Bei Versuch 8 wurden zwischenzeitlich 25 % des Methanol-Kohlenstoffs durch Molke ersetzt. Dadurch konnte die Sulfatreduktionsgeschwindigkeit um ca. 25 % gesteigert werden. Die Methanbildung dagegen blieb auf unverändertem Niveau.

Fraglich bleibt, wie eine Steuerung der Konkurrenzbeziehung zwischen SRB und MPB bei Verwendung von Methanol dauerhaft möglich ist. WEIJMA et. al. [95] schlagen im Ergebnis ihrer Versuche vor, bei technischen Prozessen durch kurzzeitige Veränderung der Prozeßbedingungen (Absenken des pH, Substratmangel) den Wachstumsvorteil der SRB zu nutzen und dadurch die Methanbildung auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

**Tabelle 4-4 Repräsentative Sulfatreduktionsgeschwindigkeiten**

Versuch Nr.	Festbett	Substrat	$rSO_4$ [mmol/(L*h)]
1	Sand	Methanol	0,02
2	Sand	Methanol	-
3	Stroh	Methanol	0,11
4	Stroh	Methanol	0,20
5	Stroh	Methanol	0,13
6	Kies	Methanol	0,10
7	Kies	Methanol	0,02
		Molke	0,24
		Methanol + BES	0,15
8	Rauschert Bioflow 30	Methanol	0,038
		Methanol + Molke	0,051
		Methanol + BES	0,074
9	Rauschert Bioflow 30	Methanol	0,05
		Methanol + BES	0,15
10	kein	Methanol	0,02

In Tabelle 4-4 sind die in den Versuchen erreichten Stoffänderungsgeschwindigkeiten für Sulfat aufgetragen. Diese wurden für repräsentative Versuchsphasen gemittelt, wobei das Erreichen der Entsäuerung ( $NP > 0$  mmol/L) Voraussetzung war. Bei den Versuchen mit BES-Dosierung sind bisher noch keine eindeutigen Maxima erreicht worden. Es handelt sich somit um vorläufige Ergebnisse, weshalb diese kursiv dargestellt sind. Bei drei Versuchen (4, 7, 9) erreichten die Umsatzgeschwindigkeiten 0,15 mmol/(L\*h). Zieht man in Betracht, daß sich bei den engporigen Festbetten die

eigentliche aktive Zone auf eine Schicht von maximal 15 cm erstreckte, fallen die effektiven Umsatzgeschwindigkeiten größer aus.

Mit der Verwendung von Kunststoff-Füllkörpern (Versuch 9) ist es gelungen, das gesamte Reaktorvolumen für die Umsatzprozesse zu nutzen. Dagegen konnte mit der Kreislaufführung zur Anhebung der Filtergeschwindigkeit bei Versuch 8 keine positive Wirkung auf die Leistungsfähigkeit des Reaktors erzielt werden. Demnach stellt nicht der Stofftransport sondern die biochemische Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt dar. Nach den Untersuchungen von BEYENAL & LEWANDOWSKI [6] ist die Struktur des sich bildenden Biofilms eine Folge der hydraulischen Verhältnisse. Zwar wurden beide Versuche im laminaren Strömungsbereich durchgeführt (Kapitel 4.2.3.3), aber mit einer Erhöhung der REYNOLDS-Zahl um den Faktor 1500 hätte nach Bild 2-7 bereits ein Einfluß des Stofftransportes deutlich werden müssen<sup>3</sup>. Der Betrieb eines Schlammbettreaktors (Versuch 10) brachte ebenfalls keine Verbesserung der Aufbereitungsleistung im Vergleich zum Festbettreaktor. Eine Pelletbildung der Biomasse erfolgte nicht. Da dies aber unbedingte Voraussetzung für dieses Verfahrenskonzept ist, scheint eine Anwendbarkeit zur Behandlung schwefelsaurer Wässer nicht gegeben zu sein. Zu welchen Anteilen sich der dennoch erzielte Umsatz auf den Biofilm an der Innenwand des Reaktors und die Schlammschicht auf dem Düsenboden aufteilte, kann nicht angegeben werden.

Die in Anlage 3 enthaltenen Diagramme zur Abhängigkeit der Sulfatreduktionsgeschwindigkeiten vom pH-Wert zeigen trotz streuender Werte durch veränderte Versuchsbedingungen (Konkurrenz, Temperatur, Substratdosierung), daß bei pH-Werten kleiner 5,0 nur geringe Umsatzraten erreichbar sind. Unter den vorherrschenden Prozeßbedingungen wird mit pH-Werten um 6,5 der Optimalbereich vieler SRB erreicht (vgl. Tabelle 2-3). Im Gegensatz zum pH-Wert weisen die Abhängigkeiten von der Temperatur keinen eindeutigen Zusammenhang auf (Anlage 3). Damit wird deutlich, daß der Einfluß durch andere Versuchsparameter (z. B. pH-Wert) und deren Veränderung im Versuchszeitraum überwog.

---

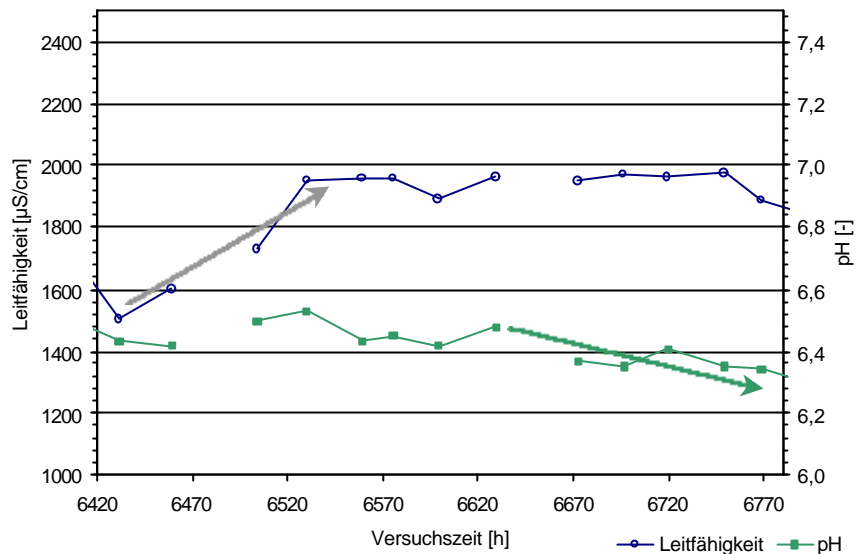
<sup>3</sup> Schmidt-Zahl für  $H_2S$  = 712 [91]: Versuch 9  $ReSc$  = 30,6; Versuch 8  $ReSc$  = 46280

Mit der simultanen Eisensulfidfällung verbleiben die Konzentrationen an Gesamtsulfid unter 50 mg/L. Entsprechend der Literaturlauswertung (Kapitel 2.2.4.1) sind in diesem Konzentrationsbereich keine hemmenden Einflüsse auf das Wachstum oder die Aktivität der SRB zu erwarten. Bei den eigenen Untersuchungen waren auch bei Konzentrationen um 100 mg/L Gesamtsulfid keine Einschränkungen bezüglich der Aktivität der SRB festzustellen (z. B. Versuche 3 – 5). Ob die Sulfidkonzentration geeignet ist die Konkurrenz mit den MPB zu beeinflussen, sollte in zukünftigen Versuchen überprüft werden.

#### 4.2.3.2 Prozeßstabilität

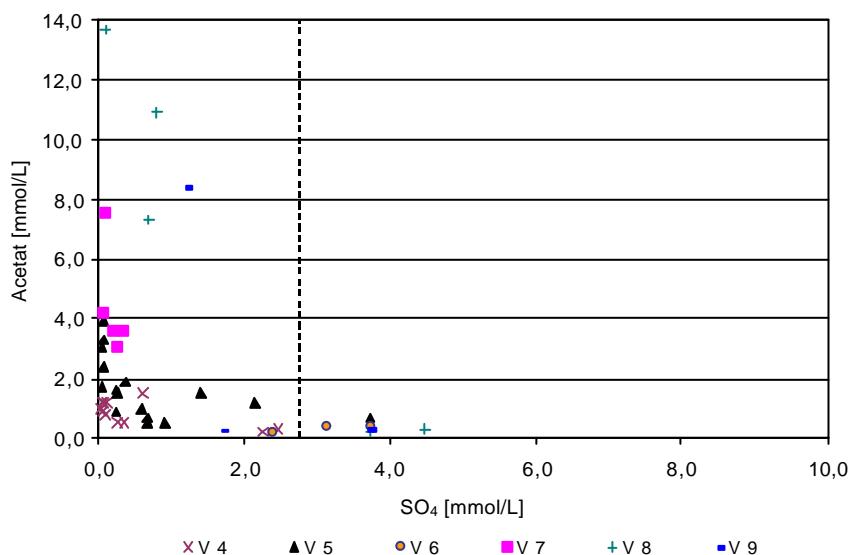
Durch Änderungen der Randbedingungen während des Versuchsbetriebes, die teilweise gezielt durchgeführt wurden und teilweise Folge von Havarien waren, lassen sich Aussagen über die Stabilität der Umsatzprozesse treffen.

Im Zuge der reduktiven Eisenlösung wird das Prozeßwasser auf pH-Werte zwischen 5,0 und 5,9 vorkonditioniert. Durch Protonenverbrauch bei der Sulfatreduktion erreichen die Ablauf-pH-Werte der zweiten Prozeßstufe Werte um 6,5. Eine Erhöhung der Reaktorbeaufschlagung über die aktuelle Umsatzleistung hinaus führt zu einem unmittelbaren Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit (Korrelation mit der Sulfatkonzentration). Dagegen fällt der pH-Wert erst verzögert ab, wenn bei längerer Einarbeitung durch Calcitfällung eine Depot angelegt wurde, welches vorübergehend den pH-Wert stabilisiert. Dieses Verhalten ist am Beispiel von Versuch 7 in Bild 4-29 ersichtlich. Damit wird das Gesamtsystem mit zunehmender Betriebszeit unempfindlicher gegenüber kurzzeitigen Belastungsschwankungen. Die Reaktionsführung bis zur beginnenden Calcitfällung erleichtert die verfahrenstechnische Beherrschung des Aufbereitungsprozesses.



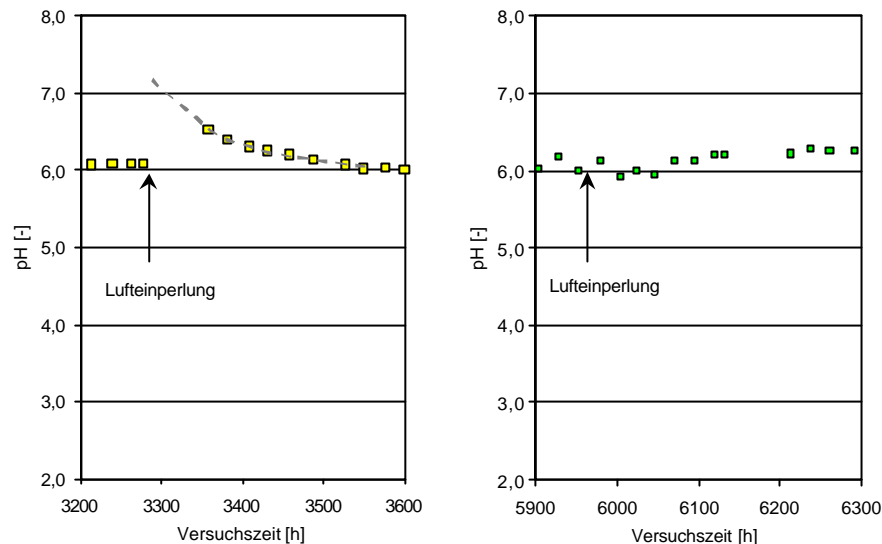
**Bild 4-29** Veränderung von elektrischer Leitfähigkeit und pH-Wert bei Überlastung der 2. Prozeßstufe am Beispiel von Versuch 7

Sind bei Vorhandensein von verwertbarem Substrat die Verweilzeiten dagegen zu groß, dann kann Sulfat vollständig umgesetzt werden. In der Phase des Sulfatmangels tritt in den Ablaufwässern zunehmend Acetat in Erscheinung (Bild 4-30) begleitet von einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Deshalb wird für die Behandlung des Wassers aus Tagebausee 111 eine Restkonzentration von mindestens 250 mg/L Sulfat vorgeschlagen.



**Bild 4-30** Zusammenhang zwischen Acetat- und Sulfatkonzentration im Ablauf der 2. Prozeßstufe

Zur Umwälzung bei Versuch 10 wurde eine Schlauchpumpe verwendet. Durch Defekt des Pumpschlauches erfolgte gelegentlich die Einperlung von Luft. Dabei reagierte das System in der Phase der Methanbildung mit einem Anstieg des pH-Wertes, dagegen blieb nach Unterdrückung der Aktivität von MPB eine Reaktion des pH-Wertes aus.



**Bild 4-31 Störung des Milieus durch Lufteintrag: links mit rechts ohne Methanbildung**

Erwartet wurde durch den Luftsauerstoff eine Oxidation von Eisen(II), was ein Absinken des pH-Wertes bewirken würde. In der Gegenwart von Methan wurde der gegenteilige Effekt beobachtet (Bild 4-31). Das kann dadurch erklärt werden, daß die Oxidation von Eisen(II) durch Methan gehemmt wird. Diese Wirkung wurde beispielsweise bei der Enteisung von Grundwasser festgestellt (Dr. Schöpke, BTUC, pers. Mitt.). Damit konnte durch den Lufteintrag Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff gestrippt werden, was zum Ansteigen des pH-Wertes führte. Dagegen scheint sich ohne Methan die Erhöhung des pH durch den Strippeffekt und die Verringerung durch die Eisen(II)-Oxidation aufzuheben. Die Pufferkapazitäten waren zu beiden Zeitpunkten mit ca. 3 mmol/L vergleichbar.

#### 4.2.3.3 Strömungsverhältnisse in den Reaktoren

Zur Charakterisierung der Strömungsverhältnisse sind in Tabelle 4-5 für die Versuchsanordnungen mit Festbetten die wesentlichen Parameter aufgetragen.

**Tabelle 4-5 Parameter zur Charakterisierung der hydraulischen Verhältnisse bei der Durchströmung der Festbetten bei Maximaldurchfluß**

Versuch Nr.	Q <sub>D</sub> [L/h]	Q <sub>K</sub> [L/h]	VWZ [h]	ε [-]	d <sub>p</sub> [m]	d <sub>h</sub> [m]	Re <sub>p</sub> [-]	Re <sub>h</sub> [-]
1	0,5		28	0,4	0,0011	0,00025	0,009	0,006
2	0,5		28	0,4	0,0011	0,00025	0,009	0,006
3	0,35		51	0,5	0,003	0,0008	0,018	0,012
4	0,6		30	0,5	0,003	0,0008	0,031	0,020
5	0,4		44	0,5	0,003	0,0008	0,021	0,014
6	0,24		97	0,35	0,0047	0,001	0,018	0,012
7	0,36		56	0,4	0,0047	0,001	0,027	0,017
8	0,36	240	108	0,9	0,002	0,0125	65	43,5
9	0,38		96	0,9	0,002	0,0125	0,043	0,029
1. Stufe	1,3	700	208	0,9	0,002	0,0121	12,5	8,33
3. Stufe	1,3		92	0,9	0,002	0,0118	0,02	0,027

Mit Ausnahme von Versuch 8 herrschten bei allen Versuchen streng laminare Strömungsverhältnisse ( $Re \ll 6$ ). In Folge der Umwälzung in Versuch 8 wurden Strömungsverhältnisse erreicht, bei denen der Übergang vom laminaren zum turbulenten Strömen gerade beginnt, jedoch noch keine voll turbulente Strömung ausgebildet ist [48]. Für Versuch 10, der ohne Füllkörper betrieben wurde, erreichte bei einem Kreislaufvolumenstrom von 35 L/h die REYNOLDS-Zahl für Rohrströmung den Wert 63,8. Somit herrschten auch bei dieser Versuchsanordnung laminare Verhältnisse ( $Re < 2320$ ).

Mit Tracer-Versuchen wurde mehrfach das Verweilzeitverhalten der Reaktoren untersucht (Anlage 5). Als Tracer kam Kaliumbromid zum Einsatz, wobei nur Bromid detektiert wurde. Bei einer Stoßzugabe von Natrium-Bromethansulfonsäure bei Versuch 9 wurde das Natriumsignal versuchsweise ebenfalls als Tracer ausgewertet. Die Bestimmung der BODENSTEIN-Zahl erfolgte durch Anpassung der Funktion [62]:

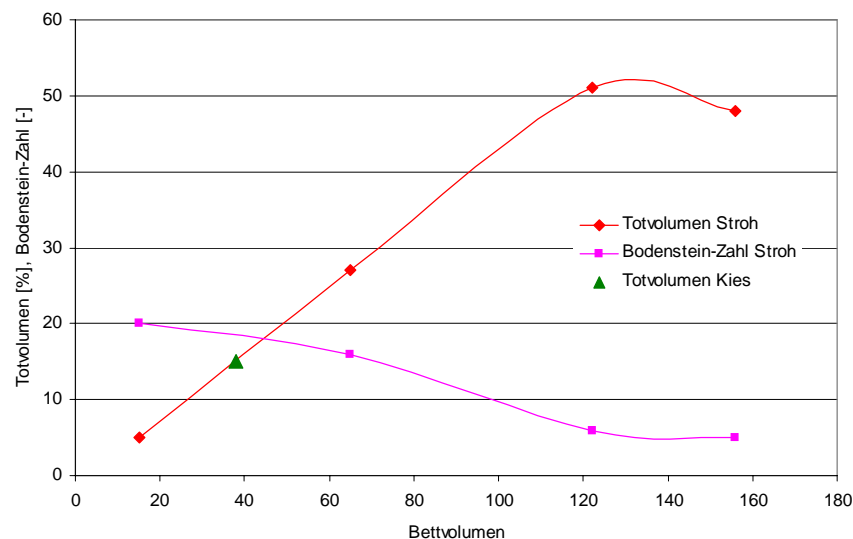
$$E\left(\frac{t}{\tau}\right) = 0,5 \cdot \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \frac{t}{\tau}}} \cdot \exp\left(-\frac{\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2 \cdot Bo}{4 \cdot \frac{t}{\tau}}\right) \quad (4.24)$$

an die Meßwerte, wobei die Verweilzeitdichtefunktion in die Verweilzeitsummenfunktion transformiert wurde.

Tabelle 4-6 Ergebnisse der Tracerversuche

Versuch	Versuchszeit [h]	ausgetauschte Bettvolumen [-]	Totvolumen [%]	Bodenstein-Zahl [-]
3	11600	65	27	16
4	3200	15	5	20
4	20600	156	48	5
5	20700	122	51	6
6	10400	38	15	8
8	2600	9	0	2
9	4000	12	30	4
9	14000	60	unsicher	unsicher

Die Versuche 3 bis 5 waren formal mit identischen Strohpackungen gefüllt. Deshalb wird in Bild 4-32 eine gemeinsame Darstellung über das durchgesetzte Bettvolumen vorgenommen. Während nach dem Durchsatz von 15 Bettvolumen ein Totvolumen von 5 % festgestellt wurde, nimmt dieser Anteil kontinuierlich zu und erreicht mit etwa 50 % einen Maximalwert. Bemerkenswert ist, daß sich das Totvolumen von Versuch 6 (Kies) exakt in diese Entwicklung einfügt. Mit der Zunahme des Totvolumens verändert sich die Strömungscharakteristik von einer hinreichenden Kolbenströmung zu einer verstärkten Rückvermischung.



**Bild 4-32** Entwicklung der Durchströmungscharakteristik in Abhängigkeit vom durchgesetzten Bettvolumen bei Stroh- und Kiespackung

Das Blockieren des Reaktionsraumes wurde bei diesen Versuchen nicht durch Fällungsprodukte sondern durch Gaseinschlüsse verursacht. Da die Porenstruktur der

Stroh- und Kiespackung sehr ähnlich sind (vgl. Tabelle 4-5), weisen beide Materialien ein gleichermaßen begrenztes Vermögen zur Ableitung der Gasphase auf.

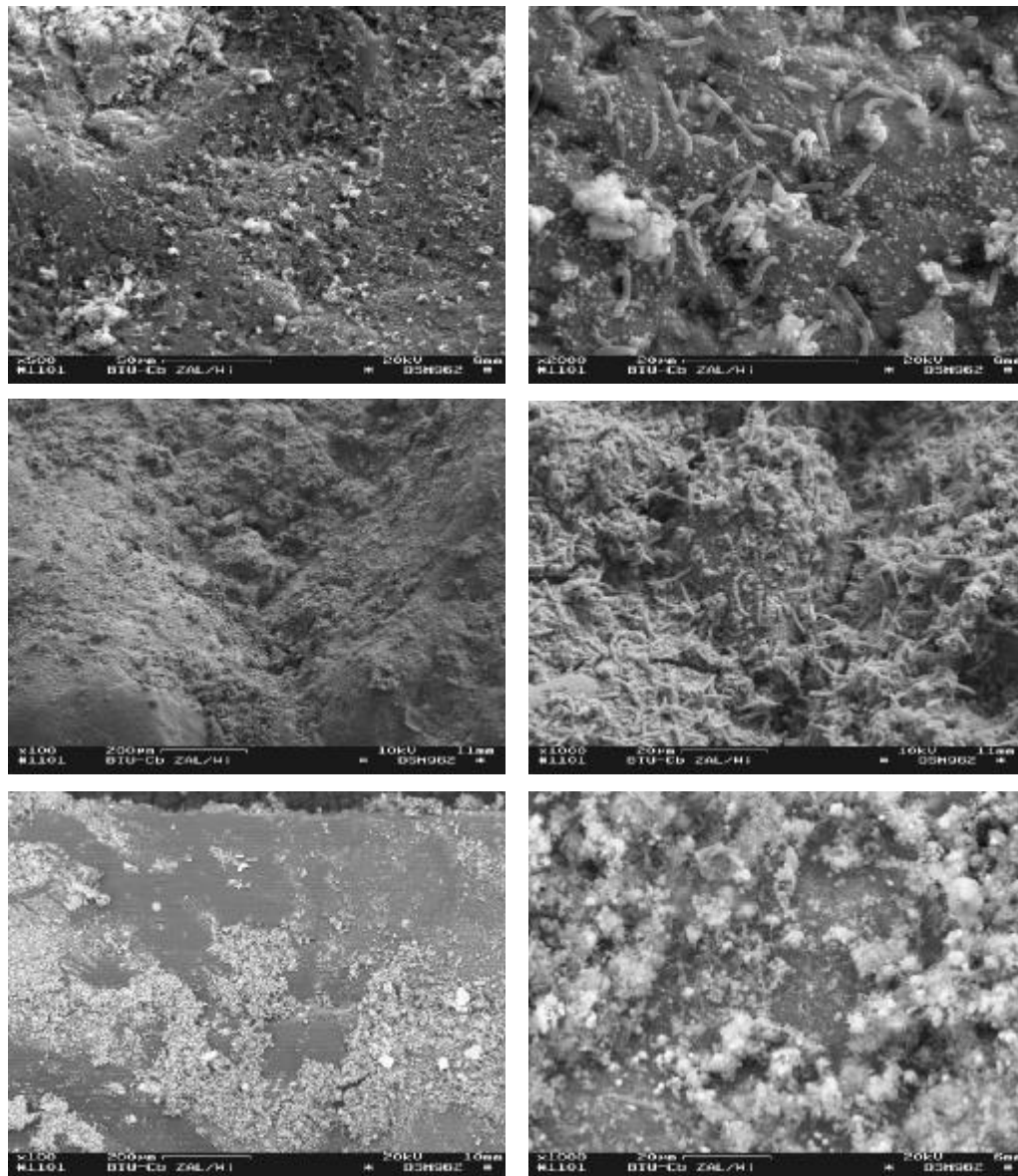
Bei Versuch 8 konnte infolge der Umwälzung ein ideales Rührkesselverhalten nachgewiesen werden.

Die Tracerversuche bei Versuch 9 belegen eine extreme Veränderung der Durchströmungsverhältnisse. Zum ersten Zeitpunkt wurde eine starke Rückvermischung durch schnell aufsteigende Gasblasen festgestellt. Die Struktur des Festbettes ermöglichte eine fast ungehinderte Bewegung der Gasphase, so daß der Verlust von 30 % des Bettvolumens noch weitere Ursachen haben mußte, die aber bisher nicht geklärt werden konnten. Die Zugabe von Natrium-BES erfolgte vorrangig zur spezifischen Hemmung von Methanbildnern, der Ursache der Gasentwicklung. Die Zugabemenge war wesentlich größer als sie zum Zweck eines Tracerversuches eingesetzt werden würde. Deshalb überlagerte anfänglich eine Dichteströmung das eigentliche Strömungsprofil. Mit der Zugabe von BES stoppte unmittelbar die Gasentwicklung. Dadurch veränderte sich ebenfalls die Reaktorhydraulik. Dieser nicht ideale Tracerversuch deutete an, daß sich ohne Gasphase die Durchströmung des Reaktors in Richtung Kolbenströmung verlagert. Das wird auch dadurch bestätigt, daß erst nach Unterdrückung der Gasentwicklung ein Gradient über den Fließweg beispielsweise für den Parameter DOC auftrat.

#### **4.2.3.4 Besiedelung unterschiedlicher Aufwuchskörper**

Bei den mit der Säulenfilteranlage durchgeführten Untersuchungen konnten nur bei den bereits abgeschlossenen Versuchen Proben aus den Festbetten analysiert werden. Bild 4-33 zeigt beispielhaft REM-Aufnahmen für die mit Sand, Kies und Stroh gefüllten Reaktoren. Insbesondere bei Kies und Stroh ist eine Krustenbildung durch Fällungsprodukte erkennbar. Ein geschlossener Biofilm auf den Trägermaterialien war jedoch nicht nachweisbar, auch wenn ein nicht quantifizierbarer Verlust durch die Probenvorbereitung berücksichtigt wird.

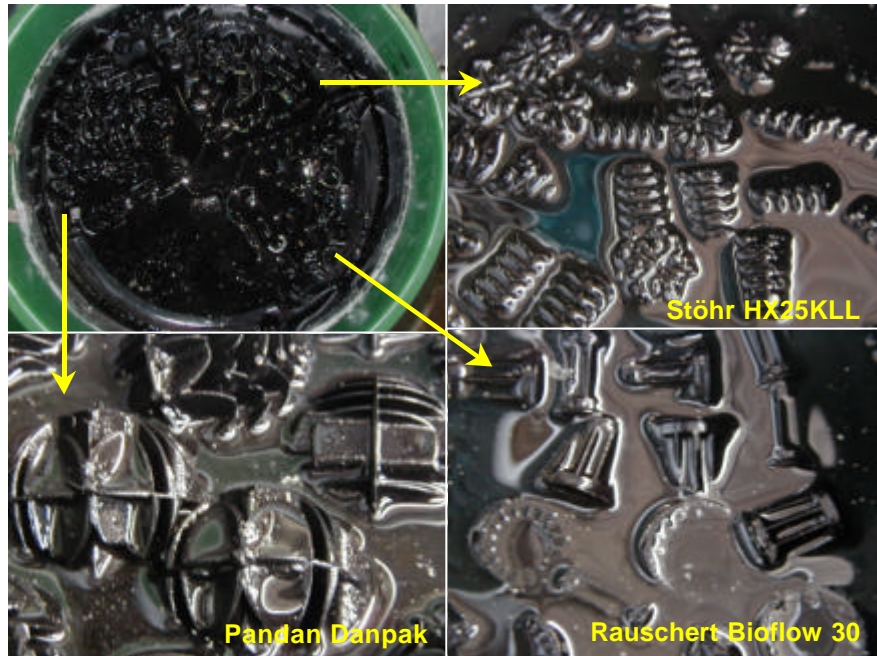




**Bild 4-33 REM-Aufnahmen von Festbettoberflächen:** 1. Reihe - Versuch 1 (Sand) 337 Tage  
 2. Reihe - Versuch 6 (Kies) 595 Tage  
 3. Reihe - Versuch 4 (Stroh) 1108 Tage

In Folge der Gaseinschlüsse innerhalb der Festbetten wurde der Stofftransport zu den eigentlichen Besiedlungsflächen erheblich eingeschränkt. Die Hauptaktivität von SRB beschränkte sich bei diesen Versuchen auf den Bereich der Schlammauflage oberhalb der Packung (s. Bild 4-24).

Anders stellte sich die Situation bei den in der kleintechnischen Versuchsanlage eingesetzten Füllkörpern dar. Bei dieser Anlage konnten bereits während des Versuches aus dem obersten Bereich der Packung Füllkörper entnommen werden (Bild 4-34).



**Bild 4-34** Blick in die 2. Prozeßstufe der kleintechnischen Versuchsanlage bei abgesenktem Füllstand und entnommenen Lochboden

Neben den in Bild 4-35 dargestellten REM-Aufnahmen wurden innerhalb der ersten 200 Versuchstage bei den Kunststoff-Füllkörpern drei Beprobungen durchgeführt. Die Aufwuchskörper wurden mit 1 molarer Salzsäure 30 Minuten im Ultraschallbad gewaschen und von der Waschlösung der TOC bestimmt. Die Anzahl der entnommenen Füllkörper wurde so gewählt, daß jede Fraktion etwa die gleiche Oberfläche aufwies (ca. 1500 cm<sup>2</sup>). Für die Naturfaserpellets war diese Methode nicht anwendbar. Eine Information über die Aktivität der Biomasse ist mit diesem Test jedoch nicht möglich. Diese ergibt sich aus den ermittelten Umsatzgeschwindigkeiten.

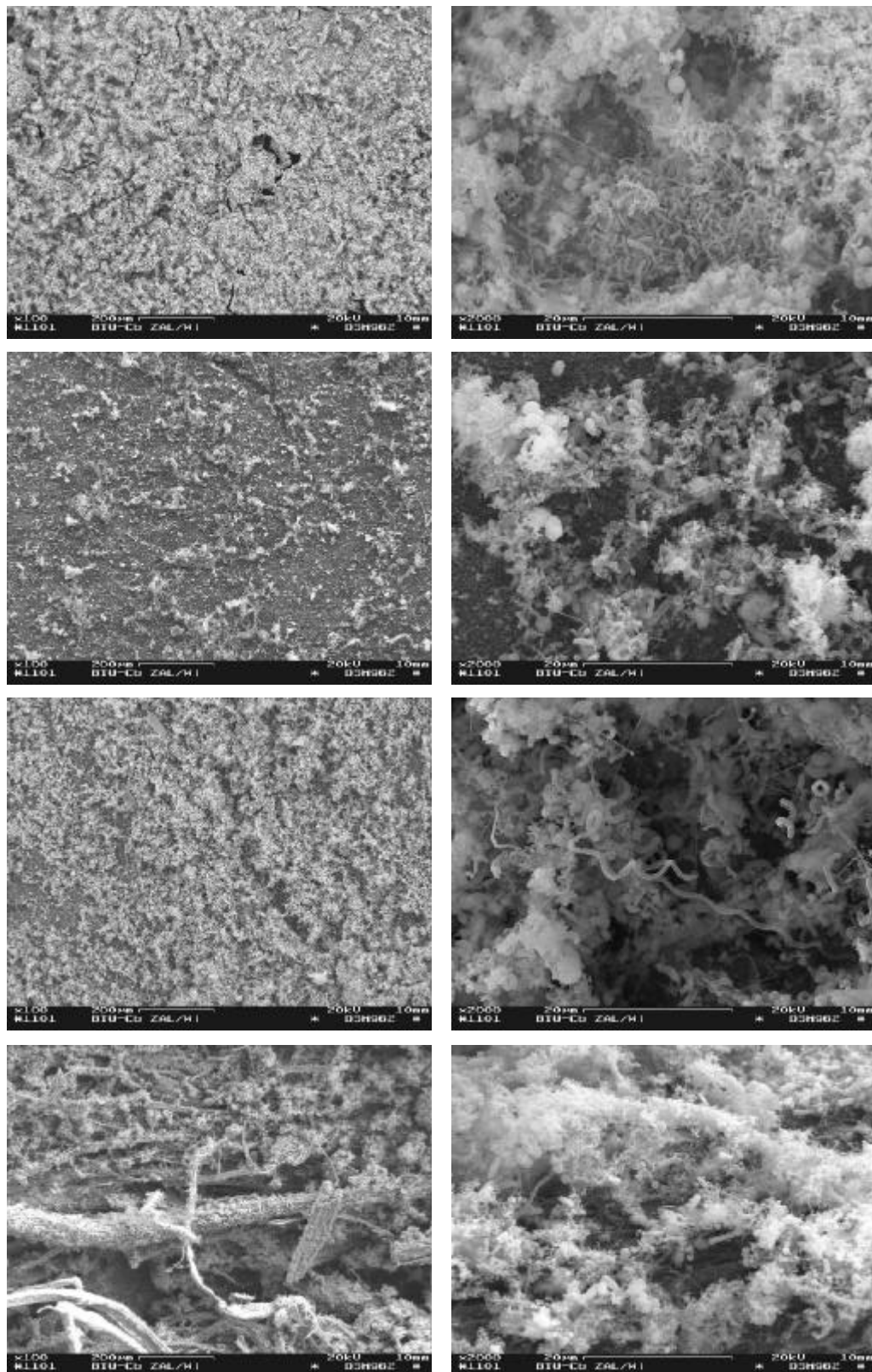
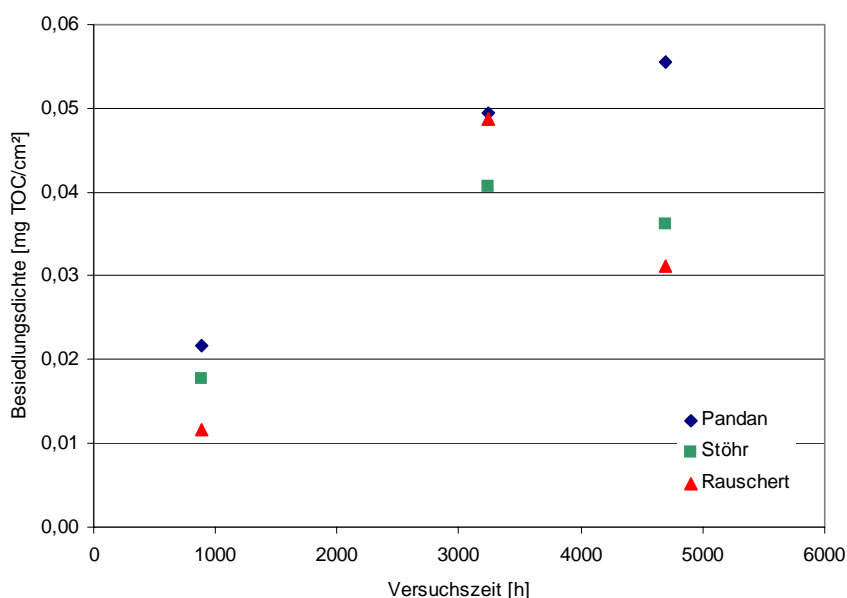


Bild 4-35 REM-Aufnahmen der Füllkörper nach 196 Tagen:

1. Reihe - Pandan Danpak
2. Reihe – Rauschert Biolfow 30
3. Reihe – Stöhr HX25KLL
4. Reihe – Naturfaserpellets

Innerhalb der ersten 150 Tage wiesen alle drei Fraktionen eine Zunahme der fixierten Biomasse auf (Bild 4-36). Bei den Pandan-Füllkörpern setzte sich dieser Trend fort, dagegen zeigten die beiden anderen Fraktionen eine Abnahme. Da nach der zweiten Probenahme das Rücklaufverhältnis geändert wurde, könnte darin eine Ursache liegen. Die Rangfolge bezüglich der fixierten Biomasse am dritten Probenahmetermin zeigt eine gute Übereinstimmung mit den zeitgleich angefertigten REM-Aufnahmen (Bild 4-35). Der Belag auf den Aufwuchskörpern wird in allen Fällen durch eine Mischung aus Biomasse und Fällungsprodukten gebildet.

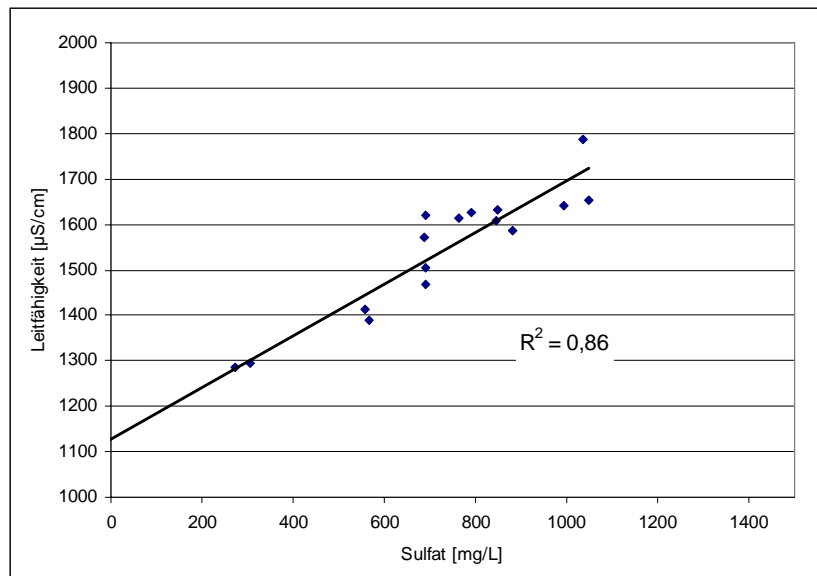


**Bild 4-36** Zeitliche Entwicklung der Besiedlungsdichte in der 2. Prozeßstufe der kleintechnischen Versuchsanlage

Rein visuell nimmt die Geschlossenheit des Belages auf den Füllkörpern in der Reihenfolge Pandan, Stöhr, Rauschert ab. Das könnte eine Folge der Oberflächenstruktur sein. Wie die Detailaufnahmen zeigen, wird der Biofilm durch mehrere Bakterienlagen gebildet. Allerdings muß davon ausgegangen werden, daß durch die Fällungsprodukte Anteile der Besiedlungsflächen blockiert werden. Die Ablagerung von Fällungsprodukten ist bei den Pandan-Füllkörpern besonders deutlich. Diese weisen relativ große, geschlossene Flächenelemente auf, die ein Abspülen der Beläge erschweren.

#### 4.2.3.5 Automatische Regelung der Beaufschlagung

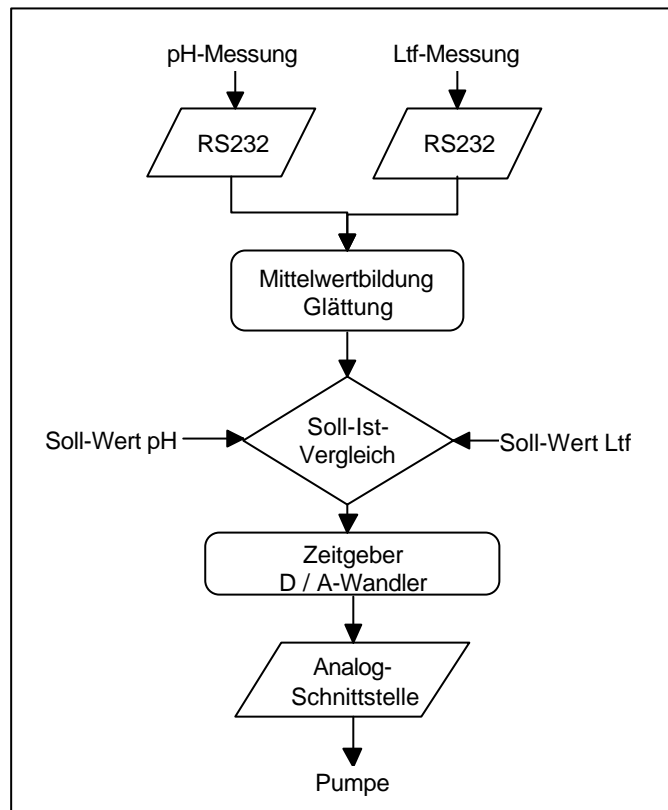
Die Ablaufwässer der 2. Prozeßstufe weisen eine hinreichende Korrelation zwischen Säurestatus und pH-Wert auf. Diese Abhängigkeit zeigt Bild 4-23. Zwischen der Sulfatkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit besteht ein nahezu linearer Zusammenhang, wie Bild 4-37 beispielhaft verdeutlicht. Der Absolutwert der elektrischen Leitfähigkeit wird durch die Beschaffenheit des Rohwassers und die verwendete Nährlösung unmittelbar beeinflusst. Eine Anpassung der Soll-Größen an die jeweiligen Prozeßbedingungen ist deshalb erforderlich.



**Bild 4-37** Abhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit von der Sulfatkonzentration bei Versuch 10

Zur Erfassung der pH- und Leitfähigkeits-Messwerte und zur Ansteuerung der Pumpe wurde ein PC mit Meßkarte (ADVANTECH® PCL-812PG) genutzt. Die Verarbeitung und Transformation der Messwerte erfolgte mit einer im Programm DASYLab® 7.0 entworfenen Schaltung, deren logische Struktur Bild 4-38 zeigt. Wird der Soll-Wert für den pH-Wert über- und der Soll-Wert für die Leitfähigkeit unterschritten, folgt eine Drehzahlsteigerung der Pumpe. Im umgekehrten Fall wird die Drehzahl gesenkt. Die Schrittweiten zur Erhöhung und Verringerung können frei gewählt werden. Weicht nur ein Messwert von der Vorgabe ab, wird die aktuelle Drehzahl beibehalten. Das Zeitintervall zur Ansteuerung der Pumpe richtet sich nach der Verweilzeit des Reaktors und sollte bis zur nächsten Änderung den Durchsatz von drei Bettvolumina berücksichtigen. Bei regulären Betriebsverhältnissen ist die Regelung der Reaktorbeaufschlagung in Abhängigkeit von pH-Wert und Leitfähigkeit sehr gut möglich. Probleme treten jedoch dann auf, wenn bei vollständiger Sulfatreduktion die

Bildung von acetat-ähnlichen Stoffen einsetzt. Die Leitfähigkeit steigt dabei unabhängig von der Sulfatkonzentration wieder an.



**Bild 4-38** Fließbild zur Pumpenregelung

#### 4.2.4 Fällung von gelösten Sulfiden

##### 4.2.4.1 Vorversuche zum Einsatz möglicher Eisenquellen

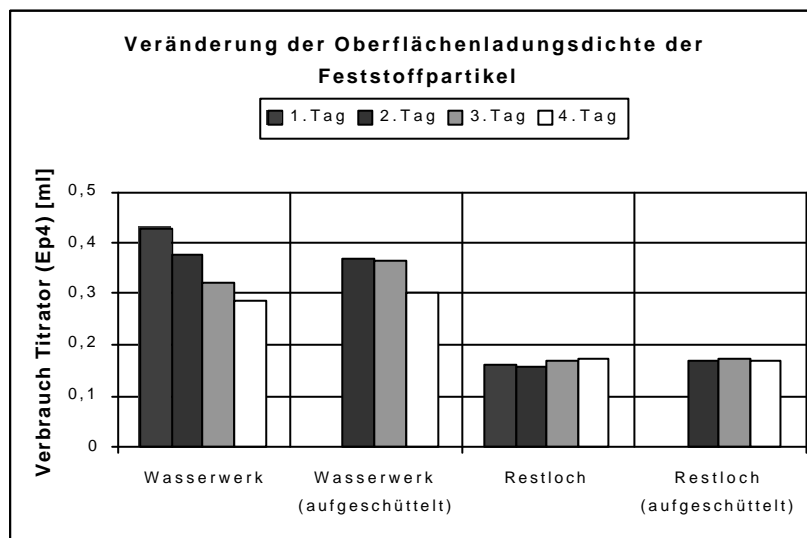
Um die gelösten Sulfide der Ablaufwässer aus den Reaktoren zur Sulfatreduktion als Eisensulfide gemäß Gleichung (2.2) entfernen zu können, wurden die Dosis-Wirkungs-Beziehungen bestimmt für die Eisenquellen: Filterspülschlamm aus dem Wasserwerk Cottbus, Sediment aus dem Tagebausee 111 und eine Eisen(III)chlorid-Lösung. Da die Eisenzugabe jeweils als dreiwertiges Eisen erfolgte, war die Reduktion zum zweiwertigen Eisen der Fällungsreaktion vorgelagert. Die verwendeten reduzierten, sulfidhaltigen Prozeßwässer der Säulenfilteranlage dienten gleichzeitig als Reduktionsmittel. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur (22 °C) in vollständig gefüllten 250 mL Enghals-Standflaschen mit Glasstopfen durchgeführt. Das Durchmischen der Lösungen erfolgte durch Magnetrührer.

Die amorphen Eisenhydroxide des Filterspülschlammes und die Eisen(III)chlorid-Lösung zeigten ein sehr ähnliches Verhalten. Sofort bei der Mischung der Eisenquellen mit der Sulfidlösung setzte die Fällungsreaktion ein. Entsprechend Gleichung (2.2) wurde die vollständige Fällung der Sulfide bei dem Stoffmengenverhältnis 1:1 von Eisen und Sulfid erreicht (s. Anlage 6, Blatt 1). Dagegen mußte bei Verwendung des Seesedimentes die doppelte bis dreifache Stoffmenge an Eisen für die vollständige Sulfidfällung zugegeben werden. Weiterhin war eine minimale Reaktionszeit von 60 Minuten erforderlich. Dieses Verhalten resultiert aus der stärkeren Mineralisation der im Seesediment vorhandenen Eisenphasen (z.B. Jarosit, Schwertmannit, Goethit) und den diversen Begleitstoffen (z.B. Sand, Tonminerale, Kohle, usw.), die verschiedene Parallelreaktionen bewirken können. Lediglich bei der Reaktion mit der Eisen(III)chlorid-Lösung bildeten sich bei leichter Überdosierung absetzbare Flocken. Dabei übt der pH-Wert einen starken Einfluß auf die sich bildenden Mineralphasen aus. Wird der maximal sulfidisch gebundene Anteil des zugegebenen Eisens als Eisenmonosulfid berücksichtigt, so steigt der als Siderit bzw. Eisenhydroxid gefällte Anteil mit dem pH-Wert. Insbesondere die gut sedimentierbaren Eisenhydroxidflocken bewirken die bessere Reinigung der Suspension (s. Anlage 6, Blatt 2). Dagegen wiesen die mit Filterspülschlamm und Seesediment hergestellten Eisensulfidsuspensionen eine über mehrere Tage stabile Trübung auf.

#### 4.2.4.2 Vorversuche zur Optimierung der Fest-Flüssig-Trennung

Bei der Reaktion gelöster Sulfide mit Eisenhydroxidschlämmen liegen die gebildeten Eisensulfide als Feinstpartikel vor, die nur sehr langsam sedimentieren. Mit den Vorversuchen wurde die Eignung von Flockungshilfsmitteln (FHM) zur schnelleren Reinigung der Eisensulfidsuspensionen untersucht.

Um die Vielzahl möglicher FHM einzuschränken, wurden Ladungsmessungen (Polyelektrolyttitration mittels Strömungspotentialmesser Mürtek PCD-03) der Eisensulfidsuspensionen durchgeführt. Für die Herstellung der Suspensionen kam Prozeßwasser der Säulenfilteranlage und als Eisenquellen Filterspülschlamm des Wasserwerkes Cottbus und Sediment des Tagebausees 111 zum Einsatz. Die Ergebnisse der Messungen an vier aufeinanderfolgenden Tagen zeigt Bild 4-39. Bei der unaufgeschüttelten Probe mit Wasserwerksschlamm deutet die abnehmende Ladungsdichte auf eine Verringerung des Feststoffgehaltes durch Sedimentation hin. Die anderen Proben zeigen relativ konstante Ladungsdichten. Bei allen Proben weisen die Feststoffe negative Ladungen auf, so daß kationische Flockungshilfsmittel eingesetzt werden müssen.



**Bild 4-39** Veränderung der Oberflächenladungsdichte der Eisensulfidsuspensionen

Für die eigentlichen Flockungsversuche wurden die FHM in Tabelle 4-7 gemäß der Herstellerangaben verwendet. Für die Orientierungsmessung ist eine Dosierung von 1 kg Flockungshilfsmittel je Tonne Feststoff anzustreben. Mit TR ist der Trockenrückstand nach vollständiger Trocknung bei ca. 70°C bezeichnet. Dieser entspricht nicht dem Feststoffgehalt der Sulfid-Suspension, weil bei der Trocknung



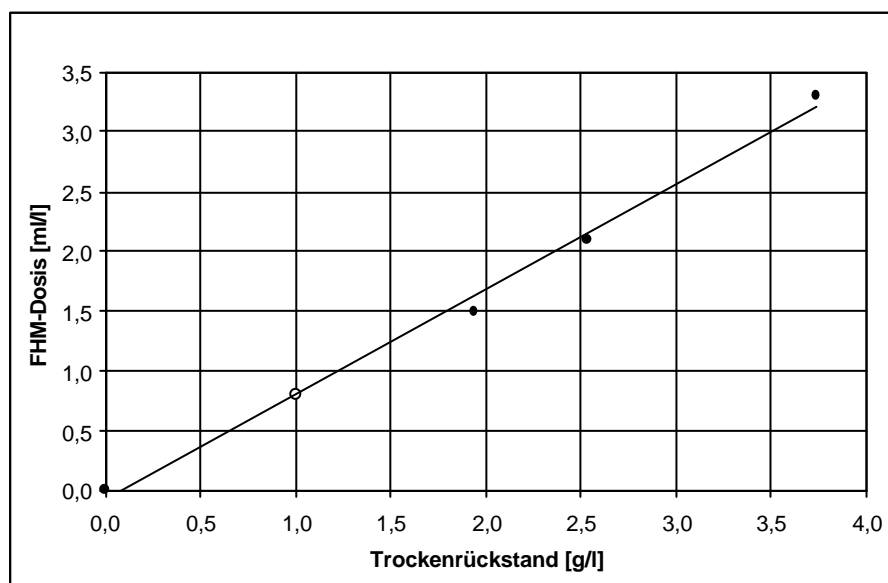
unter Sauerstoffatmosphäre verschiedene Stoffumsetzungen stattfinden. Der Trockenrückstand lag im Bereich von etwa 2-2,5 g/L.

Der FHM-Dosierung schloß sich eine 5-minütige Durchmischung mittels Magnetrührer an. Anschließend folgte eine Sedimentationsphase von 15 Minuten. Die Trübungsmessung des Überstandwassers erfolgte mit einem Turbidimeter (MERCK Turbiquant 3000IR). Die stärkste Sedimentation konnte mit dem FHM Superfloc C444 erreicht werden (Tabelle 4-7), so daß nur für dieses FHM nachfolgend die optimale Dosierung ermittelt wurde.

**Tabelle 4-7 Flockungshilfsmittel und Ergebnisse der Orientierungsmessung**

Hersteller	Bezeichnung	Molekularität	Ladungsdichte	Trübungsmessung	Orientierungsmessung
CYTEC Industries	Superfloc C492	hoch	mittel	190 NTU	
BASF	Sedipur CF403	mittel	mittel	187 NTU	
CYTEC Industries	Superfloc C444	schwach	mittel	117 NTU	

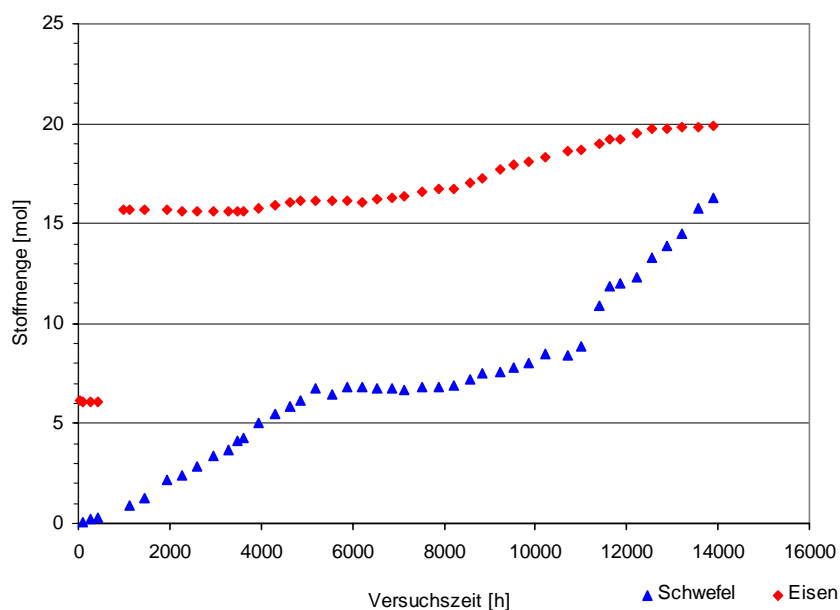
Neben der Trübungsmessung kam auch die Messung der Ladungsdichte zur Ermittlung der Optimaldosierung zum Einsatz (Anlage 7). Aus Bild 4-40 und der verwendeten FHM-Konzentration von 0,4 % ergibt sich ein optimaler Bedarf des FHM Superfloc C444 von 3,2 g / kg TR, wobei mit ca. 8 L Eisensulfidschlamm je kg TR zu rechnen ist. Aus der Messung der Schlammvolumina ergibt sich, daß bei einer leichten Überdosierung die Zunahme des Schlammvolumens geringer ausfällt als bei einer Unterdosierung.



**Bild 4-40 Zusammenhang zwischen Trockenrückstand und FHM-Dosis**

#### 4.2.4.3 Kontinuierlicher Betrieb mit nachgeschalteter Fällung (dreistufige Aufbereitung)

Eine stöchiometrische Dosierung von geeigneten Eisenquellen ist nicht praktikabel, da die automatische Bestimmung der gelösten Sulfidkonzentration im Dauereinsatz erhebliche Probleme bereiten würde. Zur Fällung der restlichen Sulfide ist unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Kapitels 4.2.4.1 eine Reaktionsführung im Eisenüberschuß vorteilhaft. Die Eisensulfidfällung wurde deshalb als heterogene Oberflächenreaktion konzipiert, indem Eisenhydroxidschlämme als Depot auf Füllkörpern (Typ Danpak, Hersteller Pandan) eingebracht wurden. Die dafür verwendete Filtersäule hat einen Durchmesser von 0,25m und eine Länge von 2,5 m. Im Kontakt mit dem stark anaeroben, sulfidhaltigen Wasser ist zumindest anfänglich eine stärkere reduktive Lösung von Eisen zu erwarten, als zur Fällung von Eisensulfid erforderlich ist. Um den Verlust an gelöstem Eisen möglichst gering zu halten, wurde das Wasser im offenen Reaktorkopf belüftet (s. Bild 3-2). Dabei wird das gelöste Eisen durch Oxidation wieder in die Festphase überführt und sinkt zurück in die Zone der Eisensulfidfällung. Die Ablaufkonzentration für Gesamteisen lag dadurch unter 5 mg/L.

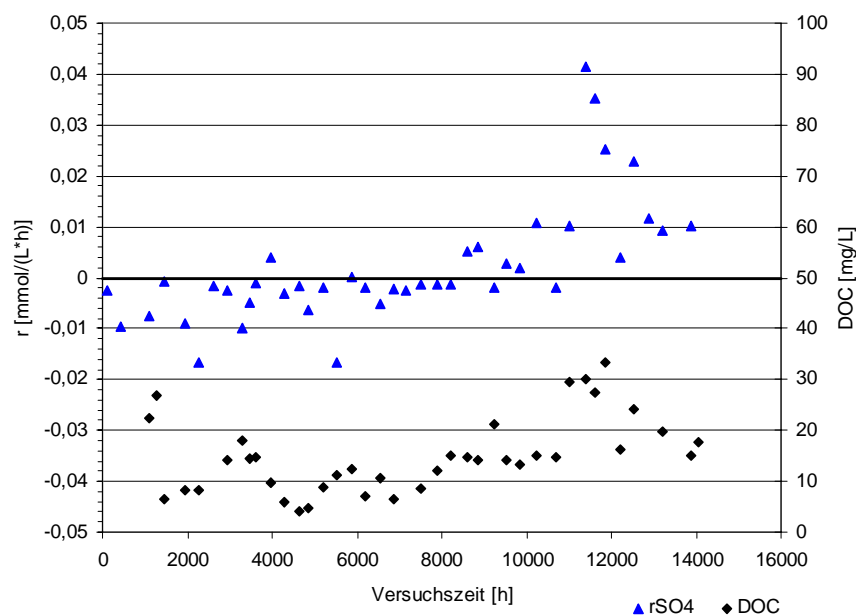


**Bild 4-41** Zeitliche Entwicklung der akkumulierten Eisen- und Sulfidstoffmengen in der dritten Prozeßstufe

Die Befüllung des Reaktors erfolgte initial mit Sediment des Tageausees 111 (6,15 mol Fe) sowie nach 978 Betriebsstunden mit Filterspülschlamm des Wasserwerkes Cottbus (9,66 mol Fe). Aus der Beschaffenheit der Zu- und

Ablaufwässer ( $\text{Fe}_{\text{ges}}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) berechnen sich die in Bild 4-41 dargestellten akkumulierten Stoffmengen. Die mittlere Konzentration des gelösten Sulfids im Zulauf lag bei 30 mg/L, die mittlere Ablaufkonzentration bei 0,01 mg/L. Damit wurden durchschnittlich 99,97 % des gelösten Sulfids entfernt. Infolge der Belüftung des Reaktorkopfes könnte auch durch Strippeffekte die Gesamtsulfidkonzentration gesenkt worden sein. Da aber bereits bei 70 % der durchflossenen Packungshöhe durchschnittlich unter 0,5 mg/L Sulfid gemessen wurden, ist dieser Anteil vernachlässigbar gering.

Bei optimalem Betrieb der Reaktoren zur Sulfatreduktion weisen die Zulaufwässer des Fällungsreaktors Konzentrationen an DOC unter 20 mg/L auf. Eine weitere Sulfatreduktion wird dadurch unterbunden. Vielmehr ist infolge der Belüftung eine minimale Rückoxidation von reduziertem Schwefel zum Sulfat vorhanden (um 0,002 mmol/L\*h)). Bei erhöhtem Nährstoffangebot ist dagegen eine Weiterführung der Sulfatreduktion festzustellen (s.Bild 4-42).



**Bild 4-42** Entwicklung der Sulfatreduktionsgeschwindigkeit und des Zulauf-DOC in der dritten Prozeßstufe

#### 4.2.4.4 Kontinuierlicher Betrieb mit Teilstrom-Rückführung (zweistufige Aufbereitung)

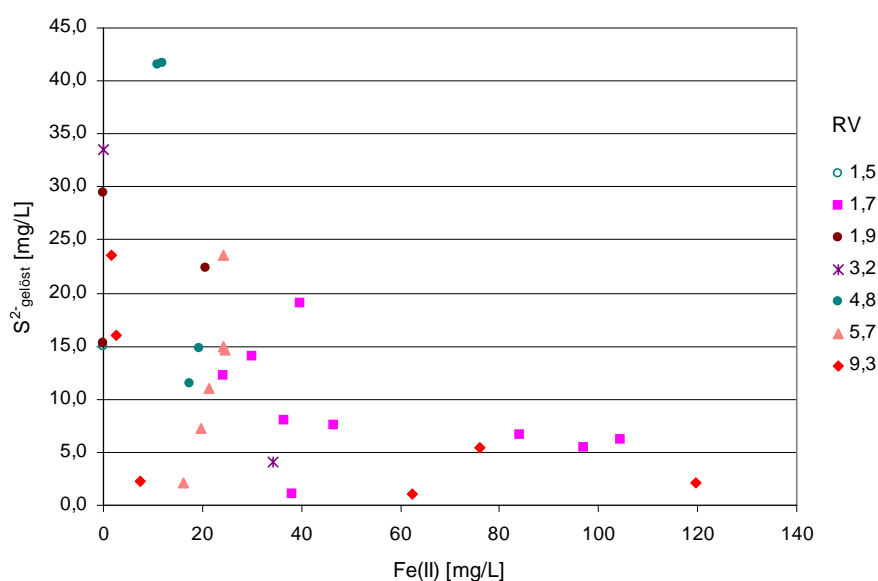
Mit dieser technologischen Variante wird das Ziel verfolgt, die von der ersten zur zweiten Prozeßstufe transportierte Fracht an reduziertem Eisen zu erhöhen. Im Idealfall

könnten dadurch die Eisen- und Sulfidkonzentrationen in der zweiten Stufe soweit angeglichen werden, daß keine gelösten Sulfide mehr im Ablauf der Aufbereitungsanlage vorliegen. Die im Tagebausee 111 installierten Reaktoren sind nach diesem Prinzip geschaltet.

Das Ziel der durchgeführten Versuche bestand in der Ermittlung des optimalen Rücklaufverhältnisses RV.

Bisher wurde das Rücklaufverhältnis zwischen 1,5 bis 9,3 variiert, jedoch nur bei Verhältnissen kleiner 2 bleibt die beabsichtigte Trennung in die beiden Prozeßstufen Eisenreduktion und Sulfatreduktion bestehen. Bei größeren Rücklaufverhältnissen bildet sich ein Mischreaktor aus.

Bei allen bisher realisierten Einstellungen waren im Ablauf der Anlage noch gelöste Sulfide nachweisbar, obwohl teilweise ein deutlicher Überschuß an Eisen(II)-Ionen vorlag (Bild 4-43).



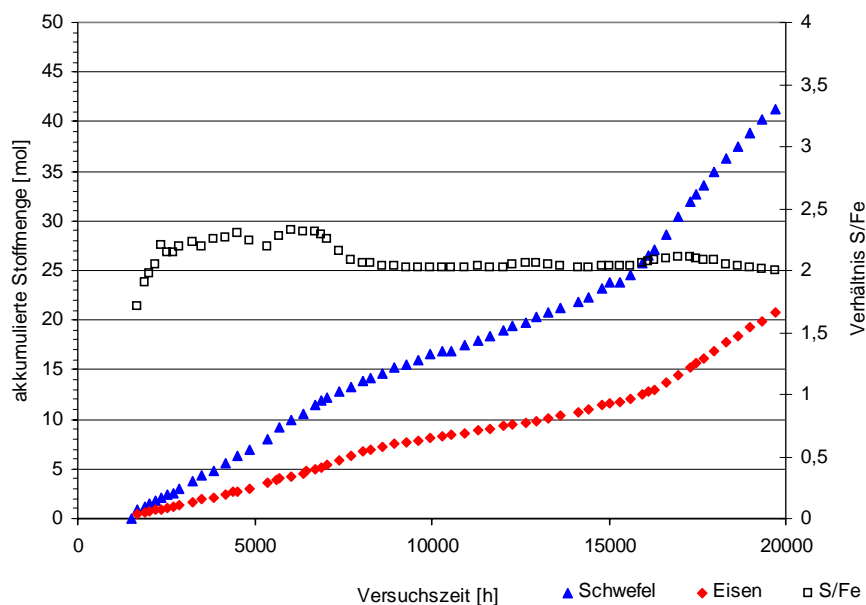
**Bild 4-43** Abhängigkeit der Konzentration gelöster Sulfide von der Eisen(II)konzentration im Ablauf der kleintechnischen Versuchsanlage

Insgesamt streuten die Meßwerte auch innerhalb der einzelnen Kreisläufeinstellungen relativ stark. Mit der Veränderung der Rücklaufverhältnisse ergeben sich im Zulauf der ersten Stufe aus der Mischung von Roh- und Reinwasser sehr unterschiedliche Wasserbeschaffenheiten, die den Verlauf der nachfolgenden Reaktionen (Eisenlösung, -reduktion, Sulfatreduktion) im Vorfeld nicht kalkulierbar machen. Fällungsprodukte aus

vorangegangenen Versuchsabschnitten werden teilweise bei veränderten Einstellungen wieder gelöst, wodurch nicht reproduzierbare Zwischenzustände verursacht werden. Um die Reaktionsabläufe in den beiden Prozeßstufen in Analogie der Verhältnisse ohne Rückführung zu halten, muß bei der Fortführung der Untersuchung mit noch kleineren Rücklaufverhältnissen gearbeitet werden. Die Rückführung der hydrogencarbonat-gepufferten Ablaufwässer in die erste Prozeßstufe wirkt sich generell ungünstig auf die maximal erreichbare Eisen(II)konzentration aus. Diese wird durch Sideritfällung weiter herabgesetzt (vgl. Kapitel 4.2.2.4).

#### 4.2.4.5 Zusammensetzung der Eisensulfid-Schlämme

Entsprechend der Reaktionsgleichung (2.2) wurde die Fällung der Reaktionsprodukte als Eisenmonosulfid erwartet. Über die Bilanzierung der Zu- und Ablaufwässer der 2. Prozeßstufe bezüglich ihrer Eisen-, Sulfat- und Sulfidfrachten ergab sich für alle Versuche übereinstimmend mit zunehmender Versuchsdauer eine Akkumulation etwa der doppelten Menge Schwefel im Verhältnis zum Eisen. Bild 4-44 zeigt diese Entwicklung am Beispiel von Versuch 9. Bereits nach sehr kurzer Betriebszeit (ca. 40 Tagen) wurde bei mehreren Versuchen ein Verhältnis von 1,5 erreicht.



**Bild 4-44** Akkumulierte Stoffmenge an Eisen und reduziertem Schwefel bei Versuch 9 (Bilanz der Flüssigphase)

Eine Untersuchung von Eisensulfid-Schlammern auf ihre Zusammensetzung wurde nach Beendigung der Versuche 4 bis 6 vorgenommen. Dabei erbrachten die Bestimmung der reduzierten Schwefelverbindungen (TRIS = Total Reduced Inorganic Sulfur), des Schwefelgesamtgehaltes (CNS-Analyser) und des Eisengehaltes (RFA) übereinstimmende Ergebnisse. In den Reaktorbereichen mit hoher Aktivität der SRB lagen überwiegend Eisenmonosulfide (53 bis 68 %) vor. Der Gehalt an Eisendisulfiden erreichte bei diesen Schlammern zwischen 30 und 40 %. Der ermittelte Gehalt an elementarem Schwefel (2 bis 7 %) könnte die Folge einer partiellen Oxidation während der Probenahme bzw. Probenvorbehandlung gewesen sein. Entlang des Fließweges, der bei diesen Versuchen durch eine starke Abnahme der Aktivität von SRB gekennzeichnet war, nahm der Gehalt der Eisenmonosulfide ab und der Gehalt der Eisendisulfide zu (s. Bild 4-45). Offenbar erfolgt eine zeitproportionale Alterung und Umkristallisation der Fällungsprodukte. Bei den Proben direkt aus der Strohpackung scheint durch die geringen absoluten Konzentrationen an Eisensulfiden ein Einfluß durch Oxidation besonders ausgeprägt zu sein.

Das aus dem Gehalt an Gesamtschwefel und Eisen gebildete Verhältnis nahm über den Fließweg von 1,77 auf 2,3 zu und bestätigte damit den Prozeß der Umkristallisation. Allerdings kann das Verhältnis von 2,3 nicht ausschließlich durch Eisensulfide gebildet worden sein (Maximalverhältnis 2 bei Pyrit). Durch elementaren Schwefel, organische Schwefelverbindungen (Stroh, Biomasse) oder Meßfehler muß hier ein weiterer Einfluß vorliegen. Der Versuch, durch Röntgendiffraktometrie die einzelnen Mineralphasen zu identifizieren, war nicht erfolgreich, da überwiegend amorphe Strukturen eine zuverlässige Auswertung der Messungen unmöglich machten.

Der Bedarf an Eisen zur Fällung des Sulfid-Schwefels ist geringer als erwartet wurde. Der Fortschritt der Umkristallisation hängt von der Verweilzeit der Eisensulfid-schlammern in den Reaktoren ab. Bei einer für den Dauerbetrieb erforderlichen Spülung des Festbettes und der dadurch begrenzten Alterungszeit der Eisensulfide kann vorerst mit einem Verhältnis Sulfid zu Eisen von 1,2 bis 1,5 bei den anfallenden Schlammern gerechnet werden.

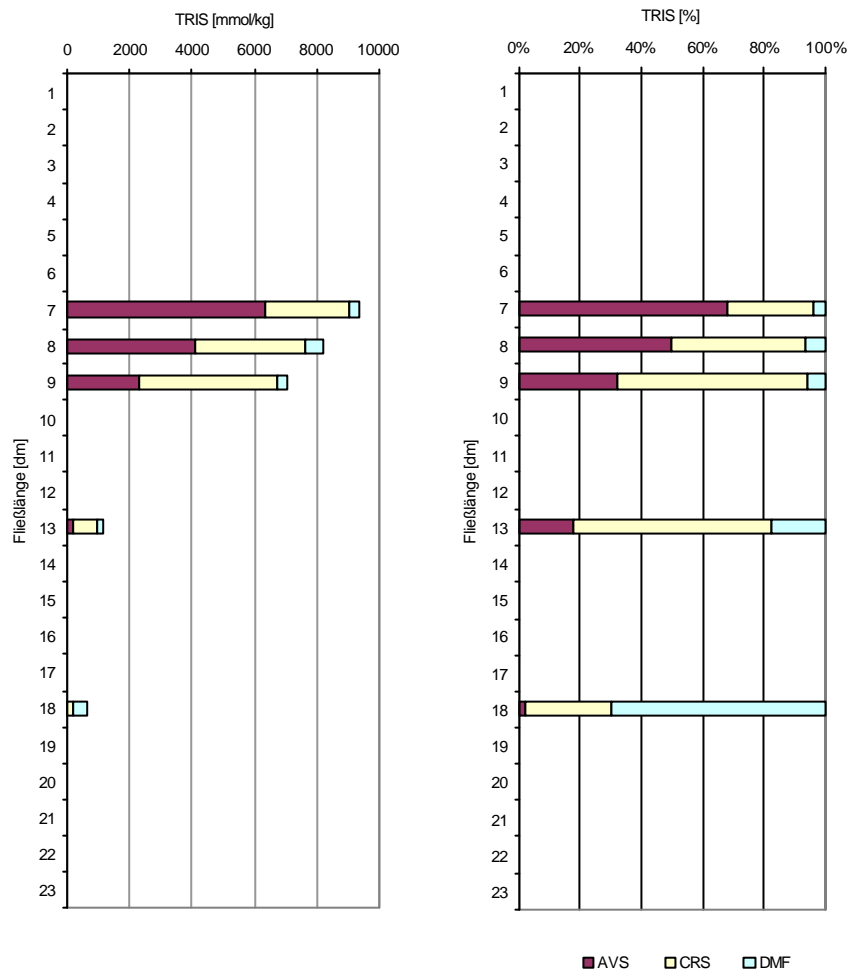


Bild 4-45 Beschaffenheitsprofil bezüglich reduzierter Schwefelverbindungen von Versuch 4

#### 4.2.5 Beschaffenheit des aufbereiteten Wassers

Die Probenahme zur Bestimmung der Reinwasserbeschaffenheit erfolgte am belüfteten Ablauf der dritten Prozeßstufe. Aus repräsentativen Versuchsphasen wurde eine mittlere Beschaffenheitsanalyse in Tabelle 4-8 zusammengestellt. Die Belüftung des Wassers erfolgte durch Verdüsen und diente der Oxidation von Eisen(II). Gleichzeitig wurde Ammonium, das bei zu hoher Dosierung im Vorfeld nicht vollständig umgesetzt wurde, zum Nitrat oxidiert. Mit Pufferkapazitäten um 8 mmol/L erfolgte eine Aufbereitung über die Minimalanforderung hinaus (s. Kapitel 4.2.3.1). Mit dem geochemischen Berechnungsmodell *PhreeqC* wurde für die Reinwasserproben meist eine Calcit-Übersättigung bestimmt. Durch kinetische Effekte reichte die kurzzeitige Belüftung nicht aus, um das Calcit-Gleichgewicht einzustellen.

**Tabelle 4-8 Mittlere Beschaffenheit des aufbereiteten Wassers**

Parameter	Dimension	Wert
pH	l	7,0 – 8,0
Leitfähigkeit	mS/cm	1,35
K <sub>S4,3</sub>	mmol/L	8,0
Fe <sub>ges</sub>	mg/L	<3
Fe <sup>2+</sup>	mg/L	<0,2
Mn	mg/L	2,0
Al	mg/L	<0,3
NP	mmol/L	8
NH <sub>4</sub>	mg/L	<0,3
Na	mg/L	10,5
K	mg/L	3,5
Mg	mg/L	27
Ca	mg/L	375
Cl	mg/L	22
NO <sub>3</sub>	mg/L	<3,0
ortho-PO <sub>4</sub>	mg/L	<0,3
SO <sub>4</sub>	mg/L	450
S <sup>2-</sup>	mg/L	<0,02
TOC	mg/L	<20,0
TIC	mg/L	140

Durch Intensivbelüftung der Ablaufproben im Labor wurde die Einstellung des Calcitgleichgewichtes vorgenommen. Die Pufferkapazität des Gleichgewichtswassers lag anschließend bei ca. 4 mmol/L.

Die Beschaffenheit des aufbereiteten Wassers wird durch die Zusammensetzung der verwendeten Substrate wesentlich geprägt. In dem Versuchsabschnitt mit Molke-dosierung waren beispielsweise wesentlich höhere Konzentrationen für Ammonium (6 mg/L) und Kalium (30 mg/L) zu verzeichnen, wobei durch die parallel betriebenen Reaktoren mit Methanoldosierung bereits eine Verdünnung erfolgte.

Für eine Bewertung des aufbereiteten Wassers bezüglich möglicher Reststoffe und unerwünschter Wirkungen bei Einleitung in ein Oberflächengewässer sind verschiedene Problemfelder zu betrachten.

Durch organische Stoffe, reduzierten Schwefel und zweiwertiges Eisen und Mangan könnte eine Sauerstoffzehrung verursacht werden. Mit der Eisensulfidfällung wurde der Sulfidschwefel vollständig entfernt und durch die Belüftung im Ablauf der Anlage überschüssiges Eisen(II) oxidiert. Die Mangankonzentrationen sind relativ gering, so daß sich die weitere Prüfung hauptsächlich auf die organischen Reststoffe richtet.



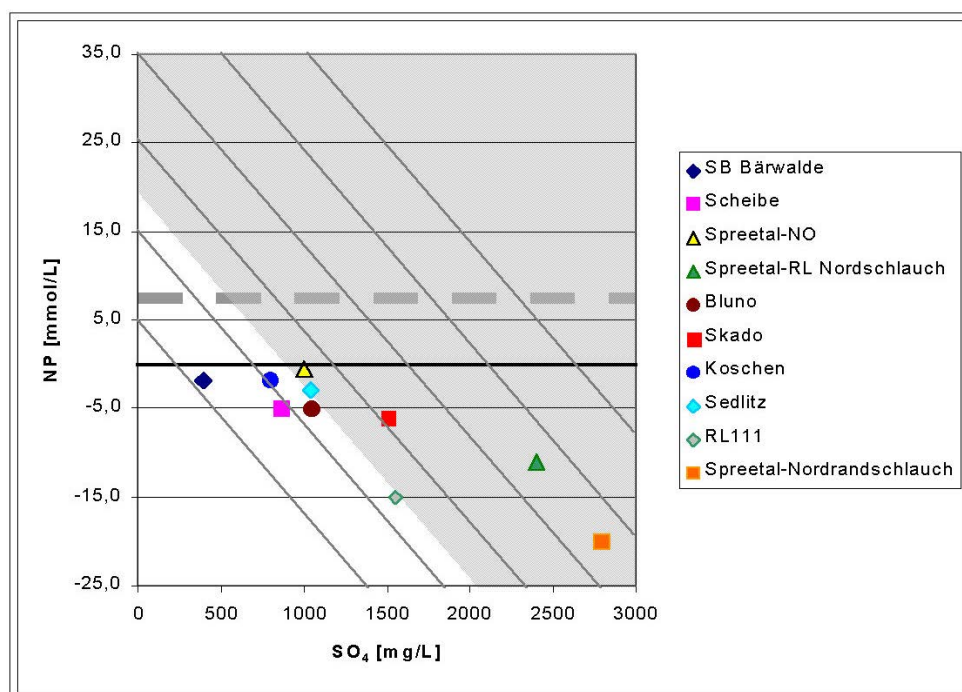
In Abhängigkeit von der Substratdosierung kann im Ablauf der Reaktoren zur Sulfatreduktion noch unverbrauchtes Substrat auftreten. Das war über lange Abschnitte des Versuchsbetriebes der Fall. Erst nach Erreichen einer stabilen Prozeßführung stand die Optimierung der Substratdosierungen im Vordergrund. Neben der Routinemessung des DOC wurde eine Ablaufprobe sowie eine aerob stabilisierte Probe des Ablaufes von Versuch 6 zur Analyse in das DOC-Labor-Huber (Karlsruhe) gegeben. Mit dem dort etablierten LC-OCD-Verfahren (Gelchromatographie mit hochsensibler Detektion des organischen Kohlenstoffs und des spektralen Adsorptionskoeffizienten  $SAK_{254}$ ) werden organische Inhaltsstoffe entsprechend ihrer Molekülgröße aufgetrennt. Dadurch können die Konzentrationen natürlich vorkommender organischer Substanzen (Neutralstoffe wie Aminosäuren, Alkohole, usw.; niedermolekulare Säuren; Building Blocks; Huminstoffe; Polysaccharide) bestimmt werden. Bei der anaeroben Probe wurden Methanol und organische Säuren, bei der aerob stabilisierten Probe neben Spuren von Methanol hauptsächlich Huminstoffe und Polysaccharide detektiert. Beide Proben wiesen damit auf eine intensive mikrobielle Aktivität hin und die stabilisierte Probe unterschied sich nicht vom Ablauf einer Kläranlage im Schwachlastbetrieb oder von einem natürlichen eutrophen Oberflächengewässer.

Durch weitere Optimierung der Substratdosierung läßt sich der ungenutzte Anteil des zugegebenen organischen Kohlenstoffs im Ablauf minimieren. Gleichmaßen betrifft das die weiteren Nährelemente Stickstoff und Phosphor. In der letzten Versuchsphase wurden die Anforderungen bezüglich des Ammonium-Stickstoffs ( $NH_4-N < 10 \text{ mg/L}$ ), die an den Ablauf von Kläranlagen ( $> 5.000 \text{ EW}$ ) gestellt werden, deutlich unterschritten. Die Orthophosphat-Konzentrationen schwankten realtiv stark zwischen  $0,1 \text{ mg/L}$  und  $3 \text{ mg/L}$ . Hier deutete sich eine Wechselwirkung mit der Fällung bzw. der Lösung von Mineralphasen bei Lastschwankungen an. Durch anfängliche Überdosierung wurde vermutlich ein Depot geschaffen, das bei ungünstigen Betriebsverhältnissen wieder gelöst werden kann.

Weitere Bewertungen von Wässern, die durch Desulfurikation entsäuert wurden, erfolgten am Lehrstuhl Wassertechnik im Rahmen eines BMBF-Forschungsprojektes [9]. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist keine negative Beeinflussung der Gewässer durch den Aufbereitungsprozeß zu erwarten. Eine gesonderte Prüfung erfordert allerdings die Verwendung spezifischer Inhibitoren wie beispielsweise BES.

### 4.3 Übertragung der Versuchsergebnisse auf weitere Tagebauseen des Lausitzer Reviers

Durch Verdünnung mit hydrogencarbonat-gepuffertem Oberflächenwasser und / oder Protonenverbrauch während der Untergrundpassage vor Eintritt in den See sowie weiterer Reaktionen (z.B. Gipsfällung) weisen die schwefelsauren Tagebauseen des Lausitzer Reviers ein weites Beschaffenheitsspektrum auf. In Bild 4-46 sind beispielhaft die aktuellen Beschaffenheiten von 10 Tagebauseen bezüglich ihres Säurestatus und ihrer Sulfatkonzentration dargestellt. Die eingezeichneten Diagonalen geben den Verlauf der Beschaffenheitsänderung durch Desulfurikation vor. Dieser lineare Verlauf ist etwa bis zur gestrichelten Linie ( $\text{NP} \approx 6 \text{ mmol/L}$ ) gültig. Bei weiterreichender Sulfatreduktion weichen die tatsächlichen Beschaffenheiten von dem dargestellten Verlauf ab, da dann zunehmend Calcit gefällt wird und die gebildete Alkalinität nicht vollständig in der Wasserphase gelöst bleibt.



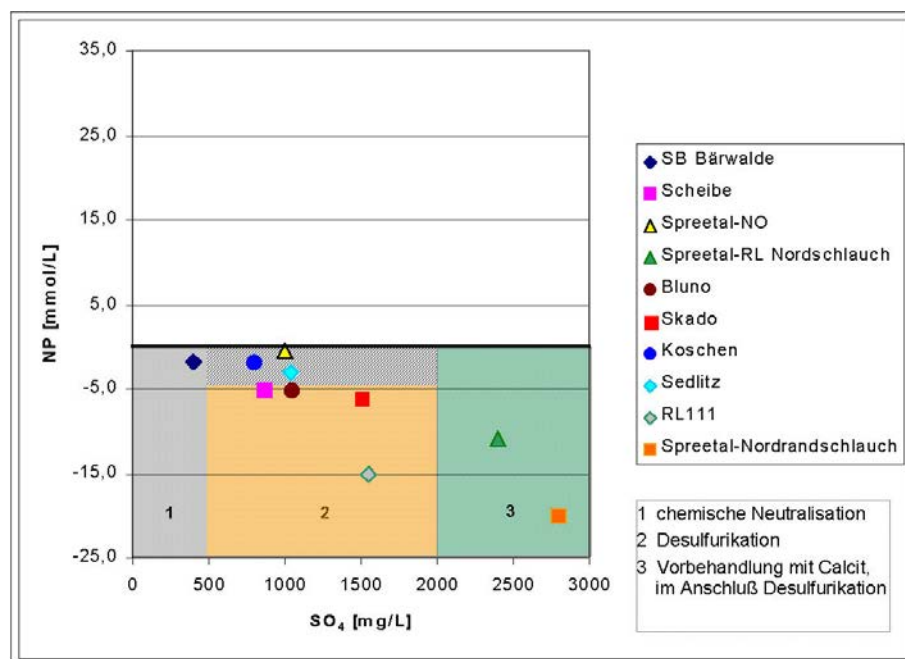
**Bild 4-46** Mögliche Beschaffenheitsänderung verschiedener Tagebauseen durch Desulfurikation in der Darstellungsebene Neutralisationspotential über Sulfatkonzentration

Für die realistischen Behandlungsziele

- Erreichen des Hydrogencarbonatpuffers (NP im positiven Bereich)
- Sulfatkonzentrationen  $\leq 600 \text{ mg/L}$  (Einleitbedingungen in die Vorflut aktuell **£ 400 mg/L !!!**)

ergeben sich in Bild 4-46 zwei Beschaffenheitskategorien.

Während bei den Tagebauseen im weißen Feld durch die zur Entsäuerung erforderliche Verringerung der Sulfatkonzentration beide Behandlungsziele erreicht werden können, weisen die Tagebauseen im grauen Feld bei ausreichender Entsäuerung ( $\text{NP} = 2$  bis  $5 \text{ mmol/L}$ ) noch teilweise erhebliche Sulfatkonzentrationen (bis  $2000 \text{ mg/L}$ ) auf. Um auch bei diesen extremen Wässern die Sulfatkonzentration auf die Zielvorgabe absenken zu können, ist eine so weitreichende Behandlung erforderlich, daß ein erheblicher Anteil der gebildeten Alkalinität als Calcit gefällt werden muß. Bei den eigenen Versuchen wurden mehrfach calcitabscheidende Verhältnisse erreicht. Bei Behandlung der Wässer mit Sulfatkonzentrationen über  $2000 \text{ mg/L}$  auf die Zielvorgabe, müßte theoretisch der gesamte Vorrat an Calcium- und Magnesium-Ionen durch Fällung als Carbonate verbraucht werden. Mit den bisher durchgeführten Versuchen liegen aber für diesen Fall keine gesicherten Erkenntnisse über den tatsächlichen Reaktionsverlauf vor.



**Bild 4-47** Klassifizierung von Behandlungstechnologien in Abhängigkeit der Wasserbeschaffenheiten von Tagebauseen

Anhand von Bild 4-47 läßt sich eine Unterteilung der vorherrschenden Wasserbeschaffenheiten bezüglich einer optimalen Behandlungstechnologie vornehmen. Für die mäßig sauren Wässer im Feld 1 mit Sulfatkonzentrationen  $\leq 500 \text{ mg/L}$  ist eine chemische Neutralisation vorteilhaft, da die Sulfatkonzentration nicht zwingend weiter gesenkt werden muß. Im Ergebnis der durchgeführten Versuche ist bei Entsäuerung

dieser Wässer durch Desulfurikation mit Methanol als Energie- und Kohlenstoffquelle mit dem Auftreten von acetat-ähnlichen Stoffen im Ablauf der Reaktoren zu rechnen, was eine zusätzliche Nachbehandlung erforderlich machen würde. Das Feld 2 kennzeichnet die Wässer, die für eine Behandlung durch Desulfurikation prädestiniert sind. Für die nur mäßig versauerten Seen mit  $\text{NP} \geq -5 \text{ mmol/L}$  gelingt es durch eine Teilstromrückführung den Zulauf der Sulfatreduktionsstufe auf  $\text{NP} \approx 0 \text{ mmol/L}$  und  $\text{pH} \geq 5$  zu konditionieren. Bei den stärker versauerten Wässern ist das durch hohe Rücklaufverhältnisse unwirtschaftlich, so daß dann die pH-Korrektur besser über die reduktive Eisenlösung erfolgt. Bei beiden technologischen Varianten bedarf es für die vollständige Fällung der Reaktionsprodukte als Eisensulfide einer Zugabe an Eisen(II). Bei den Extremwässern im Feld 3 verbleiben nach einer Entsäuerung mittels Desulfurikation die Sulfatkonzentrationen auf einem sehr hohen Niveau. Deshalb wäre eine Vorbehandlung mit Calcit sinnvoll, da sich durch Teilentsäuerung und Gipsfällung deren Beschaffenheiten in das Feld 2 verschieben würden und damit eine Behandlung durch Desulfurikation sinnvoll wird.

#### **4.4 Vorschlag einer Behandlungstechnologie im technischen Maßstab**

Im Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen wird ein Prozeßschema für eine technischen Anlage zur Behandlung von schwefelsauren Oberflächengewässern vorgeschlagen (Bild 4-48). Für eine sichere Übertragung der Versuchsergebnisse auf diese Anlagengröße bedarf es aber zwingend weiterer Untersuchungen auf verschiedenen Maßstabsebenen.

Das Verfahren erfordert die Prozeßschritte:

- Eisenkonditionierung,
- Sulfatreduktion,
- bedarfsweise Eisensulfidabscheidung,
- wahlweise Calcitfällung.

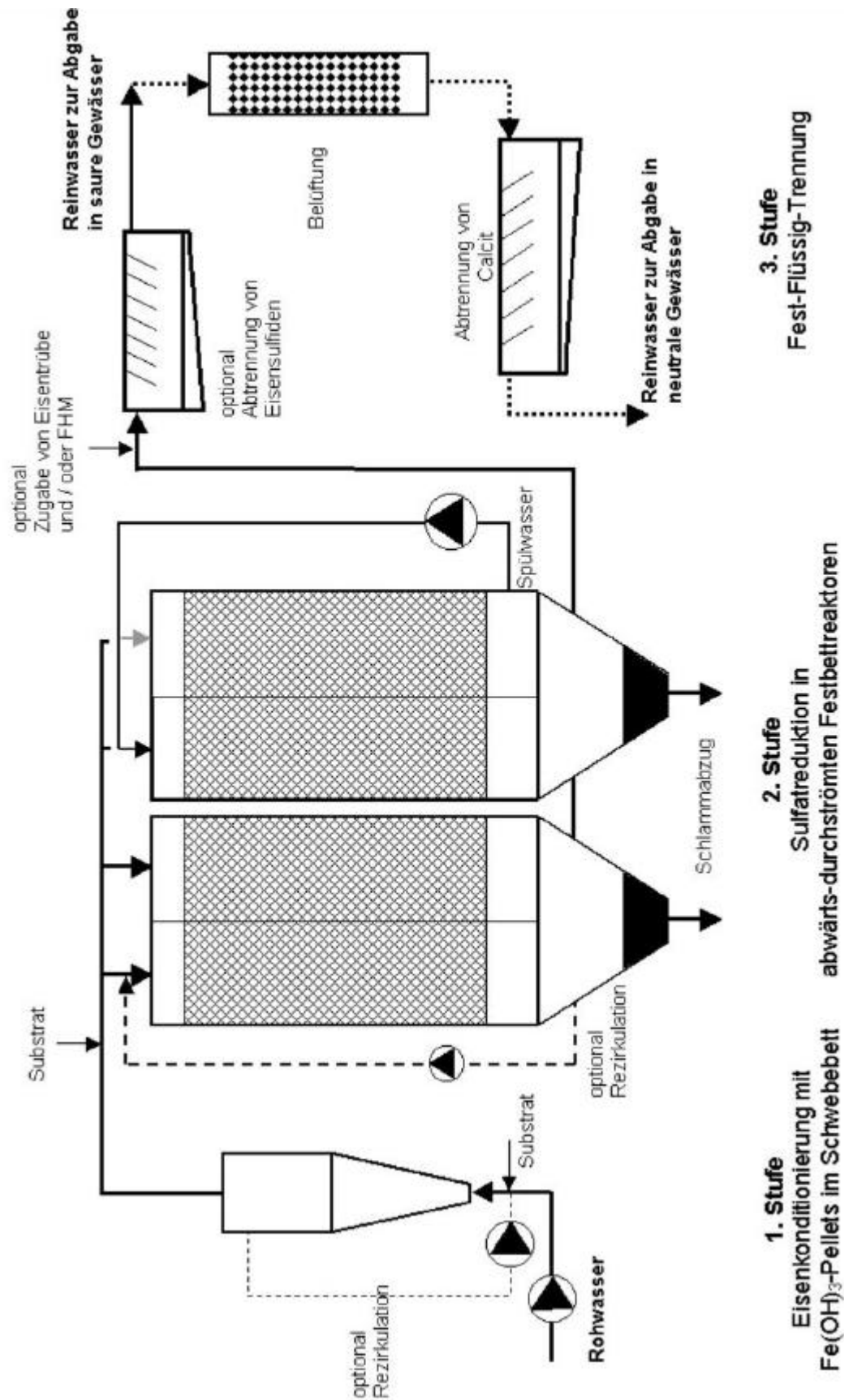


Bild 4-48 Schematische Darstellung des technischen Aufbereitungsverfahrens

Zur Realisierung einer Reaktorengröße von mehreren Tausend Kubikmetern, ist ein mehrstraßiger Anlagenbetrieb vorteilhaft. Nachfolgend werden die wesentlichen Elemente einer Behandlungsstrecke erläutert.

Die Eisenkonditionierung in der ersten Stufe erfolgt durch reduktive Lösung von Eisenhydroxid-Pellets im Schwebebett. Zur Deckung des Bedarfs an Eisenhydroxid-Schlämmen bietet sich die Verwendung der Schlämme aus Grubenwasserreinigungsanlagen an. Diese fallen in Größenordnungen an und werden bislang in die Tagebauseen verspült oder deponiert. Ob über die reduktiven Eisenlösung der gesamte Bedarf an Eisen(II) zur späteren Sulfidfällung gedeckt werden kann, ist von der Rohwasserbeschaffenheit und dem notwendigen Sulfatumsatz abhängig. Bei hohen Konzentrationsdifferenzen reicht der Protonenverbrauch bei der Lösung der Eisenhydroxide zur pH-Korrektur des Rohwassers bereits aus. In den Rohwasserstrom erfolgt die Dosierung des für die Sauerstoffzehrung und die Eisenreduktion erforderlichen Substrates. Eine Rezirkulation kann zum Erreichen der Bettfluidisierung erforderlich sein.

In der zweiten Stufe kommen zur Sulfatreduktion abwärts-durchströmte Festbettreaktoren zum Einsatz. Diese werden Höhen um 10 m und Seitenlängen um 20 m aufweisen müssen, um die erforderlichen Bettvolumina erreichen zu können. In den Zulauf der Prozeßwässer ist die Substratdosierung erforderlich. Eine Anhebung des pH-Wertes des Zulaufwassers kann im Bedarfsfall durch Teilstromrückführung vorgenommen werden. Das Rücklaufverhältnis ist entsprechend der aktuellen Wasserbeschaffenheit individuell anzupassen. Da die Festbetten spülbar sein müssen (mit anaeroben Wasser), ist eine vertikale Unterteilung in separate Kammern mit einem gemeinsamen Schlammsammelraum vorteilhaft. Dadurch können die Volumenströme für die Spülung sinnvoll begrenzt werden. Weiterhin ist eine relativ partikelfreie Spülwasserentnahme möglich, wenn diese mit maximalem Abstand zu der zu spülenden Kammer unterhalb der Festbetten erfolgt. Bezüglich eines Spülschemas liegen allerdings noch keine Erfahrungen vor. Dessen Entwicklung muß Schwerpunkt weiterer F & E-Vorhaben sein. Die Ablagerung der anfallenden Eisensulfidschlämme kann in den Tagebauseen erfolgen. Allerdings muß deren Rückoxidation dauerhaft verhindert werden.

Der Ablauf aus der zweiten Stufe kann in Abhängigkeit der Rohwasserqualität verschiedene Beschaffenheiten aufweisen. In der dritten Stufe erfolgen alle erforderlichen Nachbehandlungen. Sind im Prozeßwasser noch Sulfide gelöst, muß deren Fällung z. B. durch Zugabe von Eisentrübe vorgenommen werden. Daran schließt sich deren Abscheidung an, im Bedarfsfall unter Verwendung von Flockungshilfsmitteln. Das Prozeßwasser ist in Abhängigkeit der Rohwasserqualität und des Umfanges der biochemischen Entsäuerung mit Calcit übersättigt und erzielt dadurch bei der Einleitung in saure Gewässer eine maximale Wirkung zu deren Neutralisation. Da es sich um anaerobes Wasser handelt, wäre eine Sauerstoffzehrung im Gewässer die Folge. Die erforderliche Belüftung darf aber erst unmittelbar bei der Einmischung in das Gewässer erfolgen, weil sonst die Fällung von Calcit im Vorfeld einsetzen würde. Ist die Einleitung des entsäuerten Wassers in ein neutrales Gewässer vorgesehen, dann sollte im Rahmen der Aufbereitung die Calcitfällung erfolgen. Dafür ist eine intensive Belüftung des Prozeßwassers und eine anschließende Fest-Flüssig-Trennung erforderlich. Das abgetrennte Calcit kann zur chemischen Neutralisation in anderen Anlagen verwendet werden.

## 5 Kostenschätzung

### 5.1 Kostenvergleichsrechnung zur Behandlung von RL 111

Auf der Grundlage der durchgeführten Versuche sowie der im laufenden Forschungsprojekt erforderlichen Investitionskosten für die im Tagebausee 111 installierten technischen Systeme (Bild 5-1, ausführlich beschrieben durch LUTHER et. al. [56]) wird eine Kostenvergleichsrechnung durchgeführt, um die kostengünstigste Behandlungsvariante für diesen Tagebausee zu ermitteln. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Umsatzgeschwindigkeiten auch bei sinkender Sulfatkonzentration im Rohwasser (als Folge der Behandlung) erreicht werden.



**Bild 5-1** 30 m-Enclosure mit Reaktoren im Tagebausee 111

Die im Tagebausee 111 installierten Versuchsanlagen bilden die Basis für ein Reaktorsystem, das modular aus verschiedenen Einzelkomponenten zusammengestellt werden kann. Ein Enclosure (Folientauchwand) trennt ein Wasservolumen vom See ab. Die Grundfläche des Enclosures dient zur geordneten Ablagerung der anfallenden Reaktionsprodukte (Eisensulfide). Auf einer Schwimmpattform innerhalb des Enclosures sind alle Anlagen zur Energiegewinnung, Steuerung, Datenerfassung und Fernübertragung angeordnet. Am Umfang eines Enclosures mit 10 m Durchmesser können bis zu 20 schwimmende Reaktoren verankert werden. Diese können aus Gründen des einfachen Transportes und des Einbaus mit einfachen Mitteln einen Durchmesser von 2 m und eine Länge von 4 m aufweisen. Im Ergebnis der Technikumsversuche werden als Festbett Füllkörper aus Kunststoff verwendet. Zur



Behandlung größerer Volumenströme ist der Einsatz mehrerer dieser autarken Einheiten (Bild 5-1) erforderlich.

Eine detaillierte Aufstellung der für die Kostenvergleichsrechnung verwendeten Kostenpositionen beinhaltet Anlage 8. Für die technischen Chemikalien werden die in Tabelle 5-1 enthaltenen Preise verwendet. Werden diese Chemikalienpreise entsprechend der Reaktionsstöchiometrie auf den Umsatz von 1 mmol/L umgelegt, ergeben sich die in Tabelle 5-2 aufgeführten spezifischen Kosten und können als Kalkulationsgrundlage für die verschiedensten Tagebauseen verwendet werden. In Tabelle 5-2 werden weiterhin die spezifischen Kosten für die im Versuch ermittelten Dosierungen zur Behandlung des Wassers aus dem Tagebausee 111 ausgewiesen.

**Tabelle 5-1 Preise von Substraten und Hilfsstoffen**  
(lt. Angebot von Bayer Distribution Service, April 2004)

Substrat	Preis €/ 100 kg
Methanol	40,-
Calciumlactat	70,-
Natriumlactat	160,-
Ammoniumchlorid	330,-
Diammoniumhydrogenphosphat	1.700,-
2-Bromethansulfonsäure-Natrium-Salz	4.000,-

**Tabelle 5-2 Spezifische Kosten für Substrate und Hilfsstoffe**

Reaktion	Substrat	spezifische Kosten			
		stöchiometrisch	im Versuch ermittelt		
		[€/m <sup>3</sup> ]	[€/m <sup>3</sup> ]		
Sauerstoffzehrung	Methanol	je mmol/L O <sub>2</sub> 0,0086	für 0,31 mmol/L O <sub>2</sub> und		
Eisenreduktion	Methanol	je mmol/L Fe 0,0022	6 mmol/L Fe		0,012
Sulfatreduktion	Methanol	je mmol/L SO <sub>4</sub> 0,0166	für 10 mmol/L SO <sub>4</sub>		0,200
	Ca-Lactat	je mmol/L SO <sub>4</sub> 0,0448	für 10 mmol/L SO <sub>4</sub>		0,640
	Na-Lactat	je mmol/L SO <sub>4</sub> 0,1024			
	NH <sub>4</sub> CL		bei C : N : P = 1000 : 7 : 1		0,005
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		bei C : N : P = 1000 : 7 : 1		0,015
	BES		bei 10 µmol/L		0,084

Mit einem gewählten Behandlungszeitraum von 5 Jahren ergibt sich bei einem Seevolumen des RL 111 von 500.000 m<sup>3</sup> ein Volumenstrom von 12 m<sup>3</sup>/h. Dabei ist zur Entsäuerung dieses stark sauren Wassers ein Sulfatumsatz von 10 mmol/L erforderlich (Bild 4-46). Mit den im Versuch ermittelten Sulfatreduktionsgeschwindigkeiten berechnet sich das erforderliche Reaktorvolumen nach der Gleichung (5.25). Zur möglichen Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit im Zuge der Maßstabsvergrößerung liegen bisher keine Ergebnisse vor.

$$V_R = \frac{Q \cdot \Delta c}{r_{\text{SO}_4}} \quad (5.25)$$

Aus dem Volumen eines einzelnen Reaktors von 12 m<sup>3</sup> ergibt sich dann die erforderliche Anzahl an Reaktoren und der weiteren Elemente des Gesamtsystems.

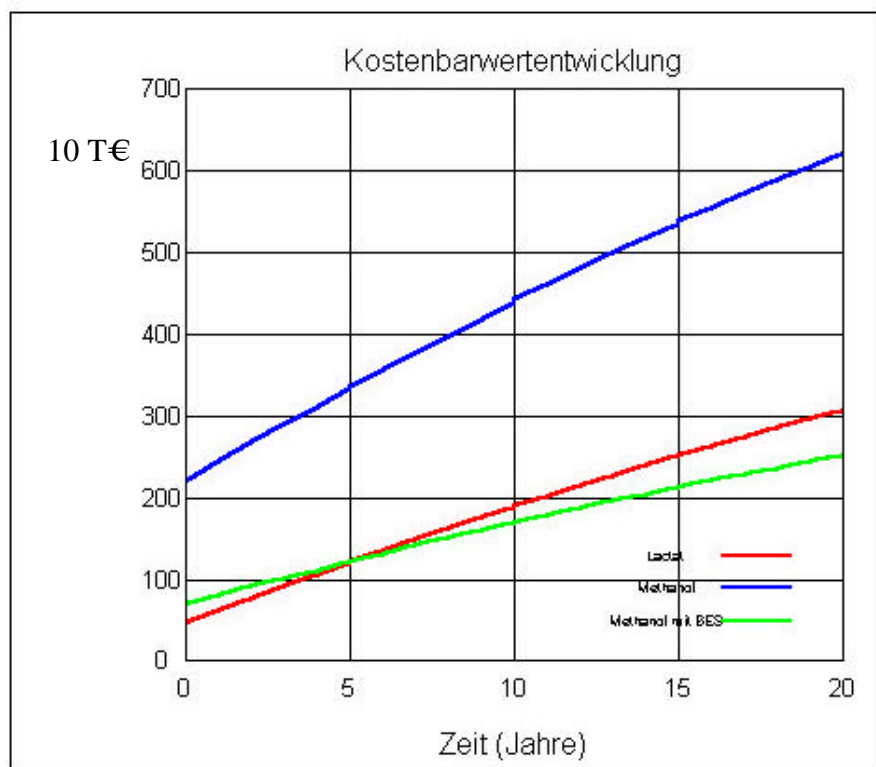
Für die Verwendung von drei unterschiedlichen Substraten sind die Grunddaten der Kostenvergleichsrechnung in Tabelle 5-3 zusammengefaßt. Eine ausführliche Darstellung findet sich in Anlage 8.

**Tabelle 5-3 Grunddaten der Kostenvergleichsrechnung**

Q = 12 m <sup>3</sup> /h	Molke / Lactat <sup>4</sup>	Methanol	Methanol mit BES
rSO <sub>4</sub> [mmol/(L*h)]	0,25	0,05	0,15
Reaktorvolumen [m <sup>3</sup> ]	480	2400	800
Reaktoranzahl	40	200	67
Enclosureanzahl	2	10	3
Investitionskosten [€]	455.000	2.207.000	700.000
Personalkosten [€/a]	50.000	178.000	71.600
Verbrauchstoffe [€/a]	101.000	41.500	29.500
Fremdleistungen [€/a]	3.200	16.000	5.400

Die Kostenvergleichsrechnung wurde für einen Zeitraum von 20 Jahren durchgeführt, wobei ein Zinssatz von 3 % und eine jährliche Preissteigerung von 1 % berücksichtigt wurden. Mit den bisher gewonnenen Betriebserfahrungen werden Reinvestitionskosten bei den Reaktoren alle 5 Jahre mit 5 % (Pumpen) und für die Energieversorgung alle 10 Jahre mit 25 % angesetzt.

<sup>4</sup> Die Sulfatreduktionsgeschwindigkeit wurde im Versuch mit Molke ermittelt. Es wird für die Kostenvergleichsrechnung angenommen, daß mit reinem Lactat gleichwertige Umsätze erzielt werden.



**Bild 5-2** Zeitliche Entwicklung der Kostenbarwerte für die Behandlung des Tagebausees 111

Die Kostenvergleichsrechnung zeigt eindeutig, daß bei der Verwendung von Methanol und Konkurrenz durch Methanbildung sehr große Reaktionsvolumina geschaffen werden müssen. Das verursacht höhere Investitionskosten und durch die bisher konzipierte kleingliedrige Bauweise auch einen höheren Wartungsaufwand. Die Ableitung und Verwertung des entstehenden Methangases wurde dabei noch nicht eingerechnet.

Dagegen sind die Varianten Methanol mit Zusatz von BES und Lactat bei kurzfristiger Behandlung kostenseitig als gleichwertig zu betrachten. Bei einem langfristigen Einsatz erzielt die Variante Methanol mit BES einen Kostenvorteil, da die Differenz der Investitionskosten durch die Differenz der Kosten für Verbrauchsstoffe überkompensiert wird. Allerdings dürfte die Verwendung von BES nicht genehmigungsfähig sein, da es sich um eine brom-organische Verbindung handelt. Weiterhin besteht die Gefahr, daß durch Adaption im Dauereinsatz immer höhere Dosierungen eingesetzt werden müßten. Somit erweist sich der Einsatz von Lactat für das konzipierte Reaktorsystem als Vorzugsvariante. Bei den eigenen Versuchen wurde Lactat vollständig zum Kohlendioxid oxidiert. Untersuchungen anderer Bearbeiter (z.B.

[64], [70], [71]) stellten einen nur unvollständigen Umsatz zum Acetat fest, welches eine weitere Nachbehandlung erforderlich machen würde. Für eine eindeutige Entscheidung zum Einsatz im Tagebausee 111 sind für die Verwendung von Lactat deshalb noch weitere Untersuchungen notwendig.

## 5.2 Beispielrechnung für mäßig saure Tagebauseen

Mehrere Tagebauseen des Lausitzer Reviers weisen durch diverse Pufferungsreaktionen einen teilentsäuerten Zustand auf, der durch Sulfatkonzentrationen um 1000 mg/L und ein Neutralisationspotential um  $-3$  mmol/L gekennzeichnet ist. Der pH-Wert liegt im Bereich des Eisenpuffers um 3,0. Für ein solches Wasser wird auf Grundlage der durchgeführten Versuche der Behandlungsaufwand abgeschätzt, der sich bei der biochemischen Aufbereitung für die Ausleitung eines Volumenstroms von  $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$  ergeben würde. Die Aufbereitung soll bis zu einem NP von ca. 6 mmol/L geführt werden, woraus eine Verringerung der Sulfatkonzentration um 5 mmol/L resultiert (vgl. Bild 4-46). Bei diesen Betrachtungen wird eine Temperierung des Wassers nicht berücksichtigt. Das ist insofern gerechtfertigt, da eine Einleitung in die Vorflut maßgeblich zur Niedrigwasseraufhöhung im Sommerhalbjahr erforderlich wird.

**Tabelle 5-4 Beispielrechnung zur Behandlung eines Volumenstroms von  $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$**

	Calcium-Lactat	Methanol mit BES
$r_{\text{SO}_4}$ [mmol/(L*h)]	0,25	0,15
$\Delta \text{SO}_4$ [mmol/L]	5	5
$Q$ [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]	1800	1800
$V_{\text{Reaktor}}$ [ $\text{m}^3$ ] (nach Gleichung (5.25))	36.000	60.000
spezifische Invest.kosten [€/m <sup>3</sup> ]	300	300
Substratkosten $\text{O}_2$ -Zehrung/Fe-Reduktion [T€/a]	930	146
Substratkosten $\text{SO}_4$ -Reduktion [T€/a]	4.730	2.365
Personalkosten [T€/a]	100	100
Energiekosten (H=10 m) [T€/a]	80	80
Wartung/Instandhaltung [T€/a]	50	50
Kapitaldienst (5% Abschreibung) [T€/a]	540	900
Investitionskosten [T€]	10.800	18.000
$\Sigma$ Betriebskosten [T€/a]	6.430	3.641
spezifische Betriebskosten [€/m <sup>3</sup> ]	0,41	0,23

Zur Bereitstellung des erforderlichen Bettvolumens wird nicht mehr von einer kleingliedrigen Reaktorbauweise, wie im Kapitel 5.1, ausgegangen. Um dennoch die Investitionskosten abschätzen zu können, findet eine in [2] veröffentlichte Kostenfunktion für den Bau von Faultürmen auf Kläranlagen Anwendung. Demnach kann von spezifischen Investitionskosten von mindestens 200 €/m<sup>3</sup> Bettvolumen ausgegangen werden. Da weitere Aufwendungen für die Festbetten, deren Spülung usw. erforderlich sind, werden die spezifischen Investitionskosten um 50 % erhöht. Für die Umsatzgeschwindigkeiten und Substratkosten werden die Angaben aus Tabelle 5-2 und Tabelle 5-3 verwendet. Die Energiekosten basieren auf einem marktüblichen Preis von 0,15 €/kWh. Die Kosten für Personal und Wartung wurden geschätzt.

Während die Investitionskosten vergleichbar zu den Aufwendungen anderer Behandlungsmaßnahmen sind (Fremdflutung, chemische Entsäuerung) [43], erreichen die Betriebskosten ein höheres Niveau. Maßgeblich verursacht werden diese durch die Kosten für die erforderlichen Substrate. Die Beispielrechnung zeigt, daß bei Verwendung von Methanol mit BES nur 50 % der Substratkosten im Vergleich zum Calciumlactat anfallen. Orientiert man sich an den spezifischen Betriebskosten anderer Verfahren der Wasseraufbereitung, so wird ein gleichwertiges Kostenniveau erreicht. HESSE et. al. [37] geben beispielsweise die spezifischen Kosten zur zentralen Enthärtung von Trinkwasser mit 0,10 bis 0,50 €/m<sup>3</sup> an.

Kritisch ist allerdings der Einsatz des Inhibitors BES zu werten. Eine Verwendung in dieser Größenordnung ist wahrscheinlich nicht genehmigungsfähig. Zumal dessen dauerhafte Wirksamkeit durch mögliche Resistenzen vermindert sein kann. Somit ergeben sich zwei wesentliche Fragen, die über eine realistische Anwendung der Desulfurikation als großtechnische Maßnahme der Gewässersanierung entscheiden werden:

- Gelingt es, die Aktivität von Methanbildnern durch unproblematische Stoffe oder Technologien zu unterbinden? Dadurch wäre der Einsatz des in jeglicher weiteren Hinsicht vorteilhaften Substrates Methanol möglich.
- Können andere kostengünstige, vollständig oxidierbare Substrate (Lactate) erschlossen werden?

## **6 Zusammenfassung und Ausblick**

### **6.1 Zusammenfassung**

Als Folge des Braunkohlebergbaus im Lausitzer Revier unterliegt der regionale Wasserhaushalt starken Veränderungen. Die Wasserbeschaffenheiten der vorhandenen und noch entstehenden Tagebauseen sind häufig durch die Verwitterungsprodukte der Pyritoxidation geprägt. Durch niedrige pH-Werte und hohe Eisen- und Sulfatkonzentrationen wird eine wasserwirtschaftliche Nutzung dieser Ressourcen sehr stark beeinträchtigt. Mit der Einbindung der Tagebauseen in das hydrologische Abflußsystem wirkt deren ökonomisches und ökologisches Gefährdungspotential über den Seewasserkörper hinaus. Insbesondere zur Einleitung des Seewassers in die Vorflut sind zum Erreichen der Einleitbedingungen (Inhaltsstoffe) technische Maßnahmen erforderlich. Bisher ist keine Technologie verfügbar, die eine Verminderung der Sulfatkonzentration im großtechnischen Einsatz leisten kann.

In den Sedimenten der Tagebauseen treten mikrobielle Stoffumsetzungen in Erscheinung, die zur Reduktion von Eisen- und Sulfat führen. Als Reaktionsprodukte entstehen Eisensulfide. Die schwefelsauren Tagebauseen weisen nur geringe Nährstoffkonzentrationen auf. Dadurch ist die Aktivität der Bakterien limitiert.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde nachgewiesen, daß die natürlichen Reaktionsmuster in den Sedimenten der Tagebauseen die Basis für ein technisches Aufbereitungsverfahren bilden können. Verfahrensschwerpunkt ist die Entsäuerung des schwefelsauren Wassers durch mikrobielle Sulfatreduktion und simultane Fällung von Eisensulfiden.

Die Wasserbeschaffenheit der schwefelsauren Tagebauseen unterscheidet sich erheblich von den Milieuanforderungen, die Voraussetzung für Wachstum und Aktivität der sulfatreduzierenden Bakterien sind. Mit der Schaffung von geeigneten Reaktionsräumen muß ein anaerobes Milieu, etwa pH-neutrale Verhältnisse und eine ausreichende Versorgung mit Nährstoffen gewährleistet sein.

Als robuste und energieeffiziente Variante gebräuchlicher Anaerobreaktoren kamen Festbettreaktoren zum Einsatz. Bei dem gewählten Verfahrensweg tritt generell eine Zwei-Phasen-Strömung (flüssig-fest) auf. Durch mögliche Gasentwicklung muß aber auch eine Drei-Phasen-Strömung beherrscht werden können. Mit einer groben Porenstruktur, wie sie durch Kunststoff-Füllkörper erreicht wird, ist der beabsichtigte Betrieb als Raumfilter möglich. Dagegen hatte sich die vorgegebene Verwendung von Stroh wie auch von Sand oder Kies als Aufwuchskörper nicht bewährt. Bei diesen engporigen Festbetten waren größere Bereiche durch Gaseinschlüsse blockiert. Es bildeten sich oberhalb der Packungen Schlammauflagen, in denen die eigentlichen Stoffumsätze auftraten.

Die erforderliche Korrektur des Rohwasser-pH-Wertes erfolgte durch eine reduktive Lösung von Eisenhydroxiden. Neben der Anhebung des pH-Wertes konnte so gleichzeitig die Eisen(II)konzentration bis zur Sättigungsgrenze gesteigert werden. Im Versuch und durch Modellrechnungen wurde gezeigt, daß die Löslichkeit von Eisen(II) durch Mineralneubildungen (Siderit, Eisensulfid) begrenzt wird. Mit der Verlagerung der reduktiven Eisenlösung in eine separate Prozeßstufe wurde ein stabiler und gut kontrollierbarer Reaktionsverlauf möglich.

Für die mikrobielle Sulfatreduktion in der zweiten Prozeßstufe kam überwiegend Methanol als Energie- und Kohlenstoffquelle zum Einsatz. Für sulfatreduzierende Bakterien (SRB) aus dem Tagebausee 111 wurde die Verwendbarkeit von Methanol bereits in anderen Untersuchungen nachgewiesen. Ein günstiger Preis, problemloses Transportieren und Lagern, konstante Qualität und ein vollständiger Umsatz durch SRB sind wesentliche Vorteile des Einsatzes von Methanol. Im Versuchsbetrieb war lediglich eine nachteilige Wirkung festzustellen. Neben des gewünschten Umsatzes durch SRB wurde Methanol auch von Methanbildnern (MPB) genutzt. Durch spezifische Hemmung der Methanbildner mittels 2-Bromethansulfonsäure (BES) wurde deutlich, daß in Folge dieser Konkurrenz der Sulfatumsatz limitiert war. Entgegen bisher veröffentlichter Versuchsergebnisse konnte bei geringer Substratdosierung kein Wachstumsvorteil der SRB erzielt werden.

Neben der Dosierung einer Kohlenstoffquelle erfordert die Beschaffenheit des Wassers aus dem Tagebausee 111 auch die Ergänzung der Nährelemente Stickstoff und

Phosphor. Während der Inbetriebnahme ist eine besonders starke Zunahme der Biomasse in den Reaktoren zu verzeichnen. Deshalb ist der Bedarf an Nährelementen in dieser Phase größer als im Dauerbetrieb. Langfristig reduziert sich der von außen zuzuführende Anteil auch durch interne Stoffkreisläufe. Für den Dauerbetrieb wurde für die Nährlösung ein erforderliches molares C : N : P-Verhältnis von 1100 : 10 : 1 ermittelt.

Als Alternative zur Methanoldosierung kam Molke zum Einsatz. Dieses komplexe Substrat erforderte keine Ergänzung weiterer Nährelemente. Hauptbestandteil von Molke ist Lactat, welches methanogenen Bakterien nicht zugänglich ist. Der Umsatz der Molke durch SRB verlief vollständig, wogegen nach Literaturangaben ein unvollständiger Umsatz von Lactat zu erwarten war. Unterschiedliche Beschaffenheiten der Molke und Veränderungen während der Lagerung gestalten die Handhabung dieses Substrates schwieriger als bei Verwendung technischer Chemikalien.

Der zur Entsäuerung des Wassers aus dem Tagebausee 111 erforderliche Umsatz an Sulfat übersteigt die Eisen(II)-Löslichkeit. Deshalb waren in den Ablaufwässern noch Sulfide gelöst, die in einer weiteren Prozeßstufe entfernt werden mußten. Die Fällung der restlichen Sulfide im Kontakt des Prozeßwassers mit Eisenhydroxidschlamm (heterogene Reaktion) hat sich als wirksam erwiesen. Durch Laborversuche wurden weiterhin Grundlagen geschaffen für eine schnellere Reinigung von Eisensulfidsuspensionen durch Zugabe von Flockungshilfsmitteln.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde eine Behandlungstechnologie entwickelt, die eine Entsäuerung von schwefelsauren Wässern mit einer deutlichen Verminderung der Sulfatkonzentration kombiniert. Die Ergebnisse der mit dem Wasser des Tagebausees 111 durchgeführten Untersuchungen sind auf weitere Tagebauseen übertragen worden. Mit den Anwendungsgrenzen der Desulfurikation wurden Kategorien aufgestellt, die die Auswahl einer zweckmäßigen Sanierungstechnologie zur Entsäuerung und sinnvollen Verminderung der Sulfatkonzentration ermöglichen.

In Kenntnis der Notwendigkeit weiterer Versuche für eine Maßstabsvergrößerung wurde auf der Grundlage der kleintechnischen Versuche eine Technologie für eine großtechnische Anlage zur Behandlung schwefelsaurer Wässer vorgeschlagen sowie eine Kostenrechnung vorgenommen. Weiterhin erfolgte eine Kostenvergleichsrechnung



für die Behandlung des Tageausees 111, um die kostengünstigste Variante für eine mögliche Behandlung des Sees im Rahmen eines Pilotprojektes zu ermitteln.

## 6.2 Ausblick

Die Entwicklung eines Verfahrens vom kleintechnischen Versuch bis zu einem großtechnischen Einsatz erfordert die Bearbeitung weiterer Problemstellungen in mehreren Maßstabsgrößen.

Die Schwerpunkte der weiteren Forschungstätigkeit richten sich auf die Erfassung der Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeiten von der verfügbaren Besiedelungsfläche. Dazu werden bei gleichartigen Füllkörpern die Packungshöhen variiert und bei gleicher Packungshöhe Füllkörper mit verschiedenen spezifischen Oberflächen eingesetzt. Parallel dazu bleibt die Optimierung der Substratdosierung und die Maximierung der Reaktorbeaufschlagung Gegenstand der Untersuchungen. Weiterhin ist die Entsäuerung eines 20 m<sup>3</sup>-Speicherbeckens geplant. Dieses Modell einer Ganzseebehandlung zielt insbesondere auf den Einfluß sinkender Sulfatkonzentrationen im Rohwasser auf den Verlauf der Umsatzprozesse ab.

Untersuchungsbedarf besteht darüber hinaus zur Problematik der Konkurrenz zwischen SRB und MPB. Für einen effizienten Einsatz der kostenintensiven Substrate müssen Konkurrenzreaktionen dauerhaft auf ein Minimum reduziert werden können. Ungeklärt ist bisher, ob das langfristig durch den Einsatz von spezifischen Inhibitoren, der Verwendung bestimmter Substrate oder durch eine besondere Betriebsweise der Anlagen realisiert werden kann.

Die Prozeßführung mit simultaner Fällung von Eisensulfiden führt zwangsläufig zu Ablagerungen innerhalb der Festbetten. Für einen Dauerbetrieb der Anlagen ist ein Austrag der Reaktionsprodukte erforderlich. Zu diesem Zweck muß ein Spülschema erarbeitet werden, welches die erforderlichen Spülmedien, die Dauer und Häufigkeit der Spülungen sowie die günstigste Austragsrichtung (mit oder gegen die Fließrichtung des Normalbetriebs) festlegt.

Zur Deckung des Eisenbedarfs zur Eisensulfidfällung hat sich die reduktive Lösung von Eisenhydroxidpellets als vorteilhaft erwiesen. Deren Herstellung erfolgte bisher mit getrocknetem und gemahlenem Filterspülschlamm aus Wasserwerken. Für einen

zukünftigen großtechnischen Einsatz wäre es vorteilhaft, wenn auf die Vorbehandlung der Schlämme verzichtet werden könnte und die Pelletierung von Naßschlämmen aus Grubenwasserreinigungsanlagen direkt erfolgen könnte. Die Machbarkeit dieser Fertigungstechnik sollte deshalb überprüft und die technologischen Randbedingungen im Versuch festgelegt werden.

Bei der vorgeschlagenen Behandlungstechnologie ist bei Einleitung des Reinwassers in ein neutrales Gewässer zuvor die Fällung von Calcit vorgesehen. Dieser Prozeßschritt wurde bisher nur separat im Laborversuch durchgeführt. Für die Anwendung in einem kontinuierlichen Verfahren bedarf es weiterer Versuche, um die Bemessung der technischen Elemente vornehmen zu können.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Aspé E., Martí M.C., Roeckel M. (1997) Anaerobic treatment of fishery wastewater using a marine sediment inoculum. *Wat. Res.* **31**(9), 2147-2160.
- [2] ATV-Handbuch: Betriebstechnik, Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung. Berlin: Ernst & Sohn, 1995.
- [3] Austermann-Haun U.: (1995) Inbetriebnahme anaerober Festbettreaktoren. Dissertation, Universität Hannover.
- [4] Baronofsky J., Schreurs W.J.A., Kashket E.R. (1984) Uncoupling by acetic acid limits growth of an acetogenesis by *Clostridium thermoaceticum*. *Appl. Environ. Microbiol.* **48**(6), 1134-1139.
- [5] Berner R.A. (1967) Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *AmJSci* **265**, 773-785.
- [6] Beyenal H., Lewandowski Z. (2001) Mass-transport dynamics, activity and structure of sulfate-reducing biofilms. *AIChE J.* **47**(7), 1689-1697.
- [7] Böhnke B., Bischofsberger W., Seyfried C.F.: *Anaerobtechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
- [8] Bolliger Ch., Schroth M.H., Bernasconi S.M., Kleikemper J., Zeyer J. (2001) Sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction by toluene-degrading bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**(19), 3289-3298.
- [9] BTUC (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees; eingereichter Abschlussbericht TP2; Brandenburgische TU Cottbus, LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau am 17.12.2003
- [10] Bunce N.J., Chartrand M., Keech P. (2001) Electrochemical treatment of acidic aqueous ferrous sulfate and copper sulfate as models for acid mine drainage. *Wat. Res.* **35**(18), 4410-4416.
- [11] Chang I.S., Shin P.K., Kim B.H. (2000) Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Wat. Res.* **34**(4), 1269-1277.
- [12] Chen Y.R., Hashimoto A.G. (1980) Substrate utilization kinetic model for biological treatment processes. *Biotechnol. Bioeng.* **22**, 2081-2095.

- 
- [13] Choi E., Rim J.M. (1991) Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. *Wat. Sci. Tech.* **23**, 1259-1264.
- [14] Christensen B., Laake M., Lien T. (1996) Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. *Wat. Res.* **30**(7), 1617-1624.
- [15] Clancy P.B., Venkataraman N., Lynd L.R. (1992) Biochemical inhibition of sulfate reduction in batch and continuous anaerobic digesters. *Wat. Sci. Tech.* **25**(7), 51-60.
- [16] Cocos I.A., Zagury G.J., Clément B., Samson R. (2002) Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment. *Wat. Res.* **32**, 167-177.
- [17] Copp G.H., Kennedy K.J. (1983) Support Materials for downflow stationary fixed film (DSFF) methanogenic reactors. *J. Ferment. Technol.* **61**(3), 333-336.
- [18] Cord-Ruwisch R., Ollivier B. (1986) Interspecific hydrogen transfer during methanol degradation by *Sporomusa acidovorans* and hydrogenophilic anaerobes. *Arch. Microbiol.* **144**, 163-165.
- [19] de Smul A., Goethals L., Verstraete W. (1999) Effect of COD to sulphate ratio and temperature in expanded-granular-sludge-blanket reactors for sulphate reduction. *Process Biochem.* **34**, 407-416.
- [20] Deneke R., Nixdorf B. (Hrsg.) (2002) Gewässereport (Nr. 7), Tagungsband zum Workshop "Biogene Alkalinitätsproduktion und Neutralisation als ergänzende Strategie für die Restaurierung von extrem sauren Tagebauseen", *BTUC-AR* **3/2002**
- [21] Donald R., Southam G. (1999) Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(13), 2019-2023.
- [22] Drury W.J. (1999) Treatment of acid mine drainage with anaerobic solid-substrate reactors. *Water Environ. Res.* **71**, 1244-1250.
- [23] Duis K. (2001) Acid tolerance of early life stages of indigenous fish species under the hydrochemical conditions of Lusatian post-mining lakes. Dissertation, Humboldt-Universität Berlin
- [24] Edenborn H.M., Brickett L.A. (2001) Bacteria in gel probes: comparison of the activity of immobilized sulfate-reducing bacteria with in situ sulfate reduction in a wetland sediment. *J. Microbiol. Methods* **46**, 51-62.

- [25] Elliott P., Ragusa S., Catcheside D. (1998) Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Wat. Res.* **32**(12), 3724-3730.
- [26] Evangelou V.P.: Pyrite oxidation and its control. Boca Raton, New York, London, Tokio, 1995.
- [27] Fischer R., Guderitz T. (1996) Konzepte zur chemischen und biologischen Remediation von sauren eisenhaltigen Restseen in Bergbaugebieten. *Wiss. Z. Univers. Dresden* **45**(2), 85-89.
- [28] Foucher S., Battaglia-Brunet F., Ignatiadis I., Morin D. (2001) Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery. *Chem. Eng. Sci.* **56**, 1639-1645
- [29] Fritsche W.: *Umwelt-Mikrobiologie Grundlagen und Anwendungen*. Jena: Gustav Fischer Verlag 1998
- [30] Glombitza F. (2001) Treatment of acid lignite mine flooding water by means of microbial sulfate reduction. *Waste Management* **21**, 197-203.
- [31] Gyure R.A., Konopka A., Brooks A. (1990) Microbial sulfate reduction in acidic (pH 3) strip-mine lakes. *FEMS Microbiol.* **73**, 193-202.
- [32] Hanselmann K.W., Kaiser J.P., Wenk M., Schön R., Bachofen R. (1995) Growth on methanol and conversion of methoxylated aromatic substrates by *Desulfotomaculum orientis* in the presence and absence of sulfate. *Microbiol. Res.* **150**, 387-401.
- [33] Hard B.C., Friedrich S., Babel W. (1997) Bioremediation of acid mine water using facultatively methylotrophic metal-tolerant sulfate-reducing bacteria. *Microbiol. Res.* **152**, 65-73.
- [34] Hartmann L.: *Biologische Abwasserreinigung*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1992.
- [35] Hauser J.Y., Holder G.A. (1986) Iron availability in mixed cultures of sulfate-reducing bacteria. *Biotechnol. Bioeng.* **28**, 101-106.
- [36] Henze M.: *Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors*. Oxford: Pergamon Press, 1983.
- [37] Hesse S., Baldauf G., Hillenbrand T. (2004) Ökologische und ökonomische Aspekte einer zentralen Enthärtung von Trinkwasser. *energie wasser – praxis* **5**, 46 – 49.
- [38] Hilton B.L., Oleszkiewicz J.A. (1988) Sulphide-induced inhibition of anaerobic digestion. *J. Environ. Eng.* **114**, 1377-1391

- 
- [39] Hürzeler R., Stucki G. (1990) Biologischer Abbau von Schwefelsäure im Hochleistungs-Festbett-Umlaufreaktor. *gwf Wasser Abwasser* **131**, 231-244.
- [40] Isa Z., Grusenmeyer S., Verstraete W. (1986) Sulphate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Microbiological aspects. *Appl. Environ. Microbiol.* **51**, 580-587.
- [41] Knöller K., Strauch G. (2002) The application of stable isotopes for assessing the hydrological, sulfur and iron balances of acidic mining lake ML 111 as a basis for biotechnological remediation. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* **2**, 3-14.
- [42] Koch R. (Hrsg.) (2000) Experimentell gestützte Grundwasserbeschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotentials von Innenkippen in Tagebaurestseen. Teilprojekt 1: Laborative Parameterermittlung. *Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt* Heft **5a**.
- [43] Koch R., Schöpke R., Preuß V., Mangold S. (2004) Marktrecherche „Saures Wasser“. erstellt im Auftrag des NEMO - Netzwerkmanagement-Ost; Bergbau, Sanierung und Revitalisierung; Fachcluster „Saures Wasser“.
- [44] Kögl B.: Grundlagen der Verfahrenstechnik. Wien, New York: Springer, 1981.
- [45] Köhler, M.; Völsger, F.: *Geomikrobiologie*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [46] Kolmert Å., Johnson D.B. (2001) Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria. *J Chem Technol Biotechnol* **76**, 836-843.
- [47] Koschorreck M, Kunze T., Luther G., Bozau E., Wendt-Potthoff K.: Accumulation and inhibitory effects of acetate in a sulphate reducing in-situ reactor for the treatment of an acidic mining lake. in Vorbereitung
- [48] Kranawettreiser J. (2004) Strömungsverhältnisse in einem Reaktor mit Füllkörpern. Arbeitsbericht, unveröffentlicht.
- [49] Kümmel, R.; Papp, S.: *Umweltchemie*. 2., unveränd. Aufl. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990
- [50] Kusch P. (1984) Die Methanbakterien. *wissenschaft und fortschritt* **34**, 288-291.
- [51] Laanbroek H.J., Geerligs H.J., Sijsma L., Veldkamp H. (1984) Competition for sulfate and ethanol among *Desulfobacter*, *Desulfobulbus* and *Desulfovibrio* species isolated from intertidal sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* **47**(2), 329-334.
- [52] Lampert W., Sommer U.: *Limnoökologie*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1993.

- [53] Lausitzer- und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH (LMBV) (2001) Flutungszentrale Lausitz. Broschüre der Abt. Presse- und Öffentlichkeitsarbeit
- [54] Lens P.N.L., van den Bosch M.C., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (1998) Effect of staging on volatile fatty acid degradation in a sulfidogenic granular sludge reactor. *Wat. Res.* **32**(4), 1178-1192.
- [55] Lettinga G. (1995) Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek* **67**, 3-28.
- [56] Luther G., Horn M., Koschorreck M., Müller M., Preuß V., Söding Z. (2003) Neutralisation schwefelsaurer Seen in der Lausitz: Vom Enclosure zum in situ-Bio-Reaktor. *Vom Wasser*, **101**, 1-14.
- [57] Maree J.P., Strydom W.F. (1985) Biological sulphate removal in an upflow packed bed reactor. *Wat. Res.* **19**(9), 1101-1106.
- [58] Maree J.P., Gerber A., Hill E. (1987) An integrated process for biological treatment of sulfate-containing industrial effluents. *J. Water Pollut Control Fed* **59**, 1069-1074.
- [59] Meier J.: Untersuchungen zum mikrobiellen Schwefelkreislauf in sauren Tagebau-Restseen der Niederlausitz (Brandenburg). *UFZ-Bericht* Nr. **21/2001**.
- [60] Meierling L., Schmidt N. (Hrsg) (2000) Systemintegrierte Umweltbiotechnologie zur Sanierung von organisch und anorganisch belasteten Grund- und Oberflächenwässern. *UFZ-Bericht* Nr. **4/2000**.
- [61] Mizuno O., Li Y.Y., Noike T. (1998) The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion. *Wat. Res.* **32**(5), 1626-1634.
- [62] Müller-Erlwein E.: Chemische Reaktionstechnik. Stuttgart, Leipzig: Teubner-Verlag, 1998.
- [63] Murray W.D., van den Berg L. (1981) Effect of support material on the development of microbial fixed films converting acetic acid to methane. *J. Appl. Bacteriol.* **51**, 257-265.
- [64] Nagpal S., Chuichulcherm S., Livingston A. (2000) Ethanol Utilization by Sulfate-Reducing Bacteria: An Experimental and Modeling Study. *Biotechnol. Bioeng.* **70**(5), 533-543.
- [65] Nixdorf B., Hemm M. (2001) Braunkohlentagebauseen in Deutschland – ein Überblick. Forschungsbericht 298 22 240, UBA-FB 000146. *UBA-Texte* **35/01**.
- [66] Nixdorf B., Uhlmann W. (2002) Ökotechnologische Steuerung der Gewässergüte in sauren Tagebauseen. Teil 1: Desulfurikation und Morphometrie. *Wasser & Boden* **54**, 16-21.

- 
- [67] O'Flaherty V., Lens P., Leahy B., Colleran E. (1998) Long-term competition between sulphate-reducing and methane-producing bacteria during full-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater. *Wat. Res.* **32**(3), 815-825.
  - [68] O'Flaherty V., Mahony T., O'Kennedy R., Colleran E. (1998) Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria. *Process Biochem.* **33**(5), 555-569.
  - [69] Okabe S., Characklis W.G. (1991) Effects of temperature and phosphorous concentration on microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Biotechnol. Bioeng.* **39**, 1031-1042.
  - [70] Okabe S., Nielsen P.H., Characklis W.G. (1992) Factors affecting microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* in continuous culture: limiting nutrients and sulfide concentration. *Biotechnol. Bioeng.* **40**, 725-734.
  - [71] Okabe S., Nielsen P.H., Jones W.L., Characklis W.G. (1995) Sulfide produkt inhibition of *Desulfovibrio Desulfuricans* in batch and continuous cultures. *Wat. Res.* **29**(2), 571-578.
  - [72] Omil F., Lens P., Hulshoff Pol L., Lettinga G. (1996) Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor. *Process Biochem.* **31**(7), 699-710.
  - [73] Omil F., Oude Elferink S.J.W.H., Lens P., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (1997) Effect of the inoculation with *Desulforhabdus Amnigenus* and pH or  $Q_2$  shocks on the competition between sulphate reducing and methanogenic bacteria in an acetate fed UASB reactor. *Biores. Technol.* **60**, 113-122.
  - [74] Oprime M.E.A.G., Garcia Jr O., Cardoso A.A. (2001) Oxidation of  $H_2S$  in acid solution by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. *Process Biochem.* **37**, 111-114.
  - [75] Oremland R.S., Capone D.G. (1988) Use of "specific" inhibitors in biogeochemistry and microbial ecology. *Advances in Microbial Ecology* **10**, 285-383.
  - [76] Phelps T.J., Conrad R., Zeikus J.G. (1985) Sulfate-dependent interspecies  $H_2$  transfer between *Methanosarcina barkeri* and *Desulfovibrio vulgaris* during coculture metabolism of acetat or methanol. *Appl. Environ. Microbiol.* **50**(3), 589-594.
  - [77] Postgate J.R.: *The sulphate-reducing bacteria*. Cambridge, Cambridge University Press, 1979.
  - [78] RWK Kalk AG Rüdersdorf: Untersuchung zur Optimierung von vorhandenen GWRA. unveröffentlicht
  - [79] Schlegel H.G.: *Allgemeine Mikrobiologie*. Stuttgart, Georg Thieme Verlag 1992



- [80] Schöpke R., Koch R., Striemann A., Preuß V., Regel R. (2002) Experimentelle Bestimmung des maximalen Säurebildungspotenzials bzw. Pufferungspotenzials von sulfidhaltigen Lockergesteinen. *Grundwasser* **2**, 96-100.
- [81] Schriftenreihe des DVWK, Heft 80: *Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers*. Verlag Paul Parey, 1988.
- [82] Schultz-Hock, R.: Schilf und Stroh als organische Kohlenstoffquelle für die biologische Denitrifizierung von Trinkwasser, Dissertation, Essen, 1994.
- [83] Stucki G., Hanselmann K.W., Hürzeler R.A. (1993) Biological Sulfuric Acid Transformation: Reactor Design and Process Optimization. *Biotechnol. Bioeng.* **41**, 303-315.
- [84] Theander, O.; Åman, P.: Anatomical and chemical characteristics. In: Sundstøl, F.; Owen, E.: *Straw and other fibrous by-products as feed*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 45-75, 1984.
- [85] Tsukamoto T.K., Miller G.C. (1999) Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Wat. Res.* **33**(6), 1365-1370.
- [86] Uhlmann W., Nixdorf B. (2002) Ökotechnologische Steuerung der Gewässergüte in sauren Tagebauseen. Teil 2: Primärproduktion und Respiration. *Wasser & Boden* **54**, 22-26.
- [87] van den Berg L., Lentz C.P. (1979) Comparison between up- and downflow anaerobic fixed film reactors of varying surface-to volume ratios for the treatment of bean blanching waste. 34<sup>th</sup> Purdue Industrial Waste Conference, 319-325.
- [88] van Gemerden H., de Wit R. (1986) Strategies of phototrophic bacteria in sulphide-containing environments. *Microbes in Extreme Environments*, 111-127.
- [89] van Houten R.T., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (1994) Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. *Biotechnol. Bioeng.* **44**, 586-594.
- [90] van Houten R.T., van der Spoel H., van Aelst A.C., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (1996) Biological sulfate reduction using synthesis gas as energy and carbon source. *Biotechnol. Bioeng.* **50**, 136-144
- [91] Vauck W.R.A., Müller H.A.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. 10. Aufl. Leipzig, Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994.
- [92] Visser A., Beeksma I., van der Zee F., Stams A.J.M., Lettinga G. (1993) Anaerobic degradation of volatile fatty acids at different sulphate concentrations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **40**, 549-556.

- [93] Wartenberg A.: *Einführung in die Biotechnologie*. Gustav Fischer Verlag Stuttgart, 1989.
- [94] Waybrant K.R., Ptacek C.J., Blowes D.W. (2002) Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: column experiments. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1349-1356.
- [95] Weijma J., Bots E.A.A., Tandlinger G., Stams A.J.M., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G. (2002) Optimisation of sulphate reduction in a methanol-fed thermophilic bioreactor. *Wat. Res.* **36**, 1825-1833.
- [96] Wolf K.H.: *Berechnungsbeispiele zur Bioverfahrenstechnik*. Hamburg, Behr's Verlag 1991.
- [97] Yamaguchi T., Harada H., Hisano T., Yamazaki S., Tseng I. (1999) Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulfate. *Wat. Res.* **33**(14), 3182-3190.

## 8 Abbildungsverzeichnis

Bild 2-1	Protolysekurven des Schwefelwasserstoffs	18
Bild 2-2	Temperaturabhängigkeit anaerober mesophiler Bakterien	21
Bild 2-3	Einfluß von Gesamtsulfid- bzw. $\text{H}_2\text{S}$ -Schwefel-Konzentration auf die Aktivität bzw. das Wachstum von Desulfurikanten	25
Bild 2-4	Einfluß des $\text{CSB}/\text{SO}_4$ -Verhältnisses auf den Umsatz von SRB	28
Bild 2-5	Vergleich der Wachstumsraten von acetatverwertenden SRB und MPB	29
Bild 2-6	Kenngrößen zur Beschreibung von Reaktoren	33
Bild 2-7	Mittlere Sherwood-Zahl bei heterogen-katalytischen Reaktionen an der Oberfläche einer starren Kugel für die Reaktionsordnung $n = 1$	37
Bild 3-1	Schematischer Aufbau der Fluidzirkulationsanlage	40
Bild 3-2	Schematischer Aufbau der Säulenfilteranlage	41
Bild 3-3	Schematischer Aufbau der kleintechnischen Versuchsanlage	42
Bild 4-1	Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit bei einem Teilaustausch der Kreislaufauflösung von System A	54
Bild 4-2	1. Ableitung nach der Zeit für einen Teilaustausch der Kreislaufauflösung von System A	54
Bild 4-3	Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit und des $r\text{H}_2$ während der ersten 35 Betriebsstunden	55
Bild 4-4	Entwicklung von pH, $r\text{H}_2$ , Leitfähigkeit und Temperatur über die Versuchszeit für das System A	56
Bild 4-5	Entwicklung von pH, $r\text{H}_2$ , Leitfähigkeit und Temperatur über die Versuchszeit für das System D	57
Bild 4-6	Entwicklung der acetatähnlichen Pufferkomponenten	58
Bild 4-7	Entwicklung des Hydrogencarbonatpuffers	59
Bild 4-8	Verhältnis der Stoffänderungsgeschwindigkeiten $r_{\text{NP}}$ zu $r_{\text{SO}_4}$	59
Bild 4-9	Zusammenhang zwischen Neutralisationspotential und der Änderung der Sulfatkonzentration sowie des pH-Wertes	60
Bild 4-10	Einarbeitung der Versuche 3 bis 5	65
Bild 4-11	Zeitliche Entwicklung von pH und Sulfatkonzentration bei der Inbetriebnahme der Versuche 8 und 9	66
Bild 4-12	Zeitliche Entwicklung von pH und Sulfatkonzentration bei der Inbetriebnahme von Versuch 10	67
Bild 4-13	Entwicklung von Eisen(II)-konzentration und Eisen(II)bildungsgeschwindigkeit bei der Elution von Sediment aus dem Tagebausee 111	70

Bild 4-14	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit und Eisen(II)-Konzentration in Abhängigkeit der Verweilzeit bei der Lösung und Reduktion von Sediment aus dem Tagebausee 111	71
Bild 4-15	Veränderung von pH und NP durch die Lösung und Reduktion von Sediment aus dem Tagebausee 111	72
Bild 4-16	Entwicklung von Eisen(II)-konzentration und Eisenbildungsgeschwindigkeit bei der Elution von Filterspülschlamm aus Enteisungsfiltern	73
Bild 4-17	Veränderung von pH und NP durch die Lösung und Reduktion von Filterspülschlamm aus Enteisungsfiltern	74
Bild 4-18	Entwicklung des NP bei der reduktiven Eisenlösung von Eisenhydroxidpellets (Filterspülschlamm des WW LS WT)	76
Bild 4-19	Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit vom pH-Wert für die reduktive Lösung von Goethit	77
Bild 4-20	Eisenkonzentration und pH-Wert in Abhängigkeit der Löslichkeit des verwendeten Eisenhydroxides	78
Bild 4-21	Vergleich der reduktiven Lösung von Jarosit, Schwertmannit und amorphen Eisenhydroxid bezüglich Eisenkonzentration und pH-Wert	78
Bild 4-22	Verlauf der Entsäuerung des Wassers aus RL 111 bei Reduktion der Sulfatkonzentration	79
Bild 4-23	Zusammenhang zwischen Neutralisationspotential und pH-Wert	80
Bild 4-24	Beschaffenheitsprofile von Versuch 6	82
Bild 4-25	REM-Aufnahmen der Festbetttoberflächen bei den Versuchen: 3, 4	83
Bild 4-26	Entwicklung von DOC- und Sulfatumsatzgeschwindigkeit, CSB/SO <sub>4</sub> -Verhältnis und Gasvolumenstrom bei Versuch 9	83
Bild 4-27	Mögliche Stoffwechselwege bei dem Umsatz von Methanol	84
Bild 4-28	Entwicklung von DOC- und Sulfatumsatzgeschwindigkeit bei Versuch 7	86
Bild 4-29	Veränderung von elektrischer Leitfähigkeit und pH-Wert bei Überlastung der 2. Prozeßstufe am Beispiel von Versuch 7	90
Bild 4-30	Zusammenhang zwischen Acetat- und Sulfatkonzentration im Ablauf der 2. Prozeßstufe	90
Bild 4-31	Störung des Milieus durch Lufteintrag: links mit rechts ohne Methanbildung	91
Bild 4-32	Entwicklung der Durchströmungscharakteristik in Abhängigkeit vom durchgesetzten Bettvolumen bei Stroh- und Kiespackung	93
Bild 4-33	REM-Aufnahmen von Festbetttoberflächen: Sand, Kies, Stroh	95
Bild 4-34	Blick in die 2. Prozeßstufe der kleintechnischen Versuchsanlage bei abgesenktem Füllstand und entnommenen Lochboden	96
Bild 4-35	REM-Aufnahmen der Füllkörper nach 196 Tagen: Pandan Danpak, Rauschert Biolfow 30, Stöhr HX25KLL, Naturfaserpellets	97
Bild 4-36	Zeitliche Entwicklung der Besiedelungsdichte in der 2. Prozeßstufe der kleintechnischen Versuchsanlage	98

Bild 4-37	Abhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit von der Sulfatkonzentration bei Versuch 10	99
Bild 4-38	Fließbild zur Pumpenregelung	100
Bild 4-39	Veränderung der Oberflächenladungsdichte der Eisensulfidsuspensionen	102
Bild 4-40	Zusammenhang zwischen Trockenrückstand und FHM-Dosis	103
Bild 4-41	Zeitliche Entwicklung der akkumulierten Eisen- und Sulfidstoffmengen in der dritten Prozeßstufe	104
Bild 4-42	Entwicklung der Sulfatreduktionsgeschwindigkeit und des Zulauf-DOC in der dritten Prozeßstufe	105
Bild 4-43	Abhängigkeit der Konzentration gelöster Sulfide von der Eisen(II)konzentration im Ablauf der kleintechnischen Versuchsanlage	106
Bild 4-44	Akkumulierte Stoffmenge an Eisen und reduziertem Schwefel bei Versuch 9 (Bilanz der Flüssigphase)	107
Bild 4-45	Beschaffenheitsprofil bezüglich reduzierter Schwefelverbindungen von Versuch 4	109
Bild 4-46	Mögliche Beschaffenheitsänderung verschiedener Tagebauseen durch Desulfurikation in der Darstellungsebene Neutralisationspotential über Sulfatkonzentration	112
Bild 4-47	Klassifizierung von Behandlungstechnologien in Abhängigkeit der Wasserbeschaffenheiten von Tagebauseen	113
Bild 4-48	Schematische Darstellung des technischen Aufbereitungsverfahrens	115
Bild 5-1	30 m-Enclosure mit Reaktoren im Tagebausee 111	118
Bild 5-2	Zeitliche Entwicklung der Kostenbarwerte für die Behandlung des Tagebausees 111	121

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1	Redoxpotentiale verschiedener Redoxreaktionen	17
Tabelle 2-2	Optimaltemperaturen verschiedener mesophiler Desulfurikanten	20
Tabelle 2-3	pH-Optimum verschiedener mesophiler Desulfurikanten	22
Tabelle 2-4	Preise technischer Substrate zzgl. MwSt und Pfand	23
Tabelle 2-5	Mittlere Wachstumsraten sulfatreduzierender Bakterien	30
Tabelle 2-6	Aufbereitungsleistungen von Versuchsreaktoren	35
Tabelle 3-1	Mittlere Zusammensetzung von Weizenstroh	44
Tabelle 3-2	Wasserlösliche Bestandteile der Naturfaserpellets	44
Tabelle 3-3	Kennwerte der Kunststoff-Füllkörper	45
Tabelle 3-4	Mittlere Wasserbeschaffenheit des RL 111	46
Tabelle 3-5	Beschaffenheit der Molke	47
Tabelle 3-6	Stoffliche Zusammensetzung der verwendeten Eisenquellen bezogen auf deren Trockenmasse	48
Tabelle 3-7	Analysemethoden	49
Tabelle 4-1	Kenngrößen der Säulenfilterversuche	63
Tabelle 4-2	Anfangsbedingungen der Säulenversuche 1 bis 6 durch die jeweiligen Eisenquellen	64
Tabelle 4-3	Anfangsbedingungen bei der Inbetriebnahme der Säulenversuche 8 bis 10	66
Tabelle 4-4	Repräsentative Sulfatreduktionsgeschwindigkeiten	87
Tabelle 4-5	Parameter zur Charakterisierung der hydraulischen Verhältnisse bei der Durchströmung der Festbetten bei Maximaldurchfluß	92
Tabelle 4-6	Ergebnisse der Tracerversuche	93
Tabelle 4-7	Flockungshilfsmittel und Ergebnisse der Orientierungsmessung	103
Tabelle 4-8	Mittlere Beschaffenheit des aufbereiteten Wassers	110
Tabelle 5-1	Preise von Substraten und Hilfsstoffen	119
Tabelle 5-2	Spezifische Kosten für Substrate und Hilfsstoffe	119
Tabelle 5-3	Grunddaten der Kostenvergleichsrechnung	120
Tabelle 5-4	Beispielrechnung zur Behandlung eines Volumenstroms von 0,5 m <sup>3</sup> /s	122

## Danksagung

Für die Überlassung des Themas sowie die Betreuung und Begutachtung meiner Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch. Durch die gebotenen Arbeitsmöglichkeiten und mit kritischen Diskussionen hat er die Voraussetzungen für deren Gelingen geschaffen.

Frau Prof. Dr. rer. nat. habil. B. Nixdorf und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. J. Kranawetterer gilt mein Dank für die Übernahme der Zweitgutachten und dem steten Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank richtet sich an Dr. rer. nat. R. Schöpke. Er hatte immer ein offenes Ohr für alle Fragen zur Chemie und machte die Modellierung mit *PhreeqC* erst möglich.

Für die vielfältigen analytischen Arbeiten danke ich den MitarbeiterInnen der Labore der Lehrstühle Wassertechnik, Abwassertechnik, Bauchemie, des Zentralen Analytischen Labors der Fakultät IV sowie des UFZ, Sektion Gewässerforschung in Magdeburg. Für die unkomplizierte Nutzung von Meß- und Gerätetechnik danke ich den MitarbeiterInnen der Lehrstühle Aufbereitungstechnik und Abfallwirtschaft.

Für die Unterstützung beim Aufbau und Betrieb der Versuchsanlagen richtet sich mein Dank an die Techniker der „Wasserlehrstühle“. Weiterhin sei allen Studenten gedankt, die im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten oder ihrer Tätigkeit als Hilfskraft ihren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Ferner möchte ich allen Firmen für die Überlassung der verschiedensten Versuchsmaterialien danken.

Für das wunderbare Arbeitsklima richtet sich mein Dank an die „Gruppe“, den Kollegen des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau sowie des Lehrstuhls Abwassertechnik.

Schließlich möchte ich meiner Familie, allen Freunden und Kollegen danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit in unterschiedlichster Weise unterstützt und zu ihrer Fertigstellung beigetragen haben.

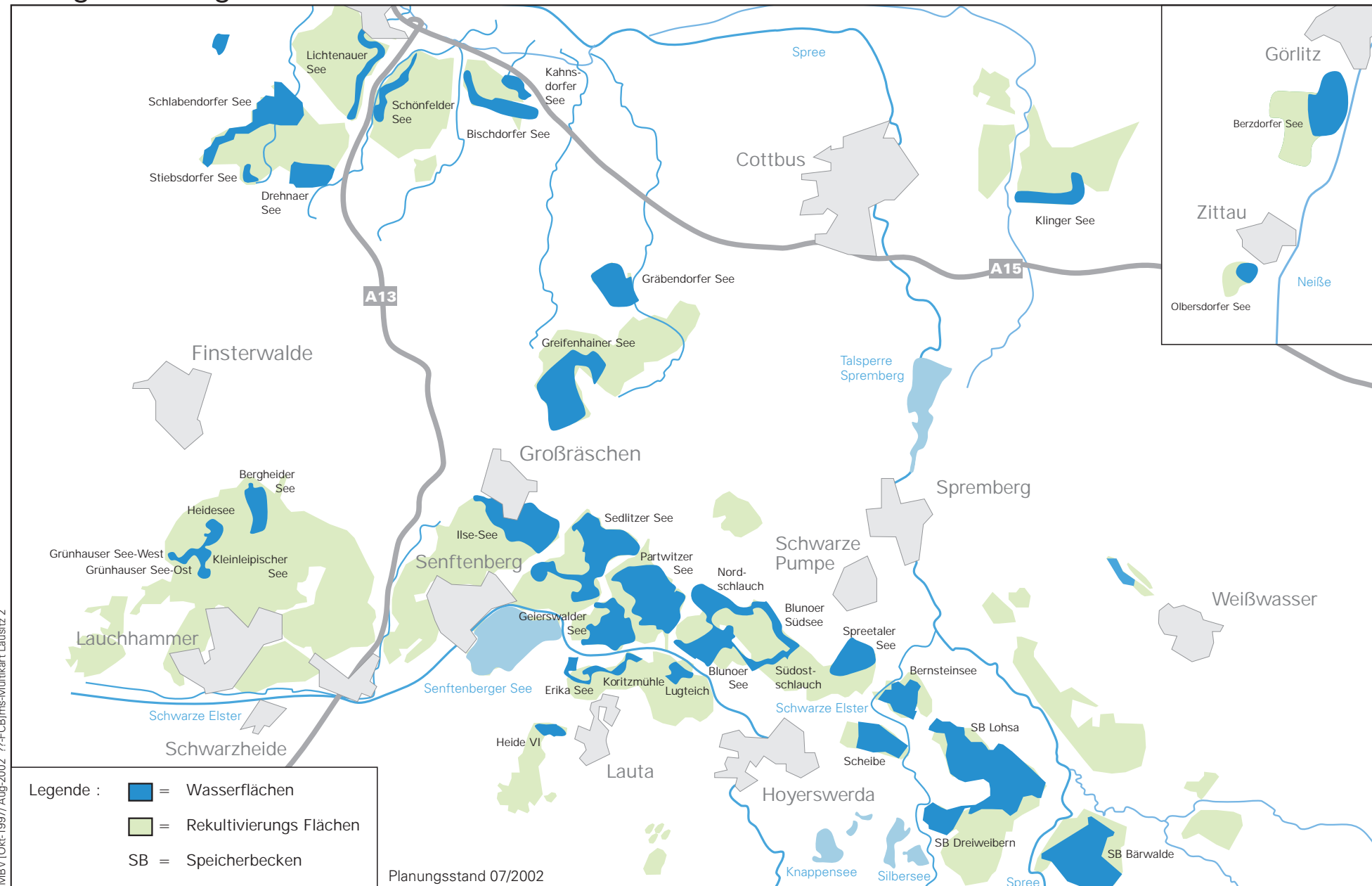




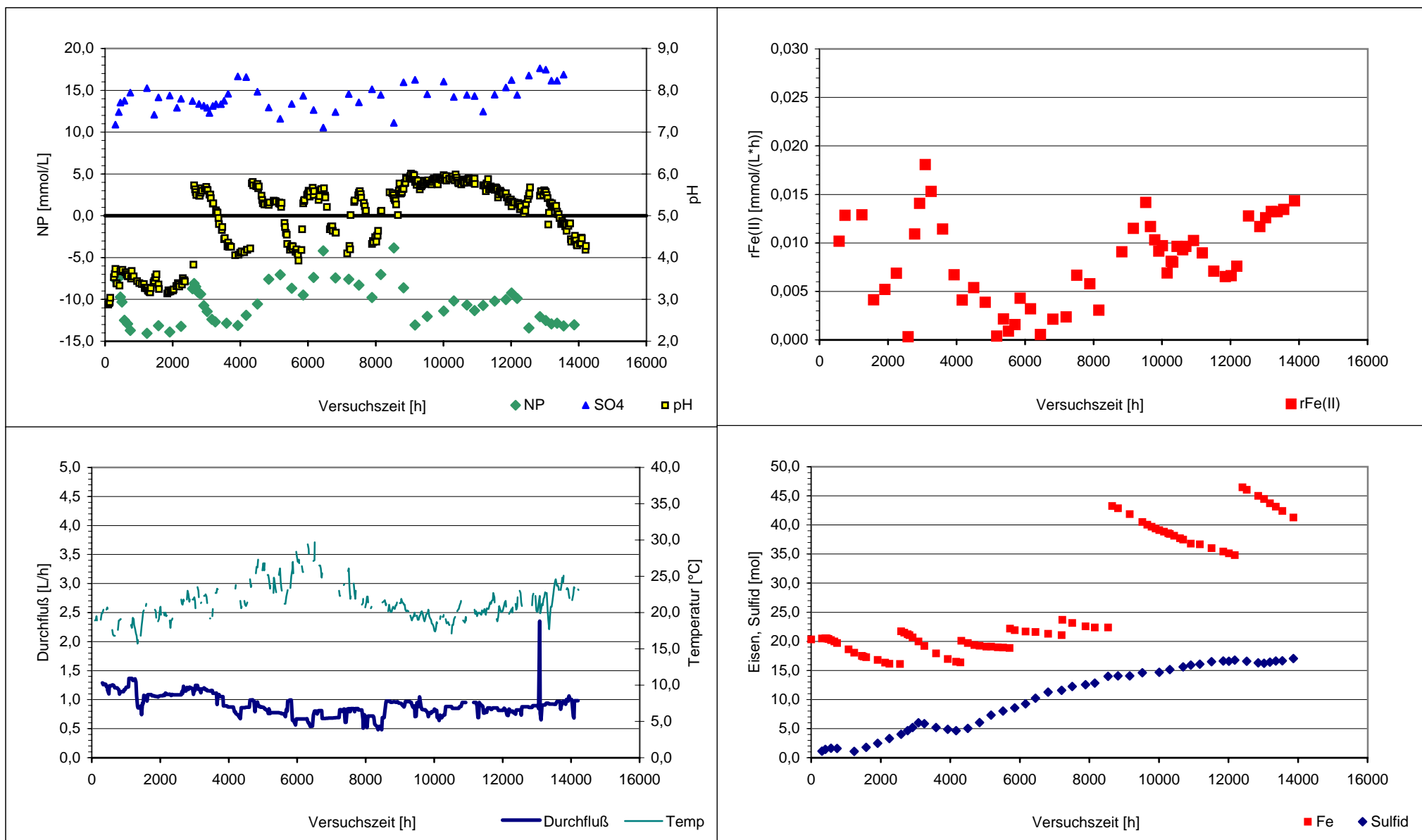
## 10 Anlagen

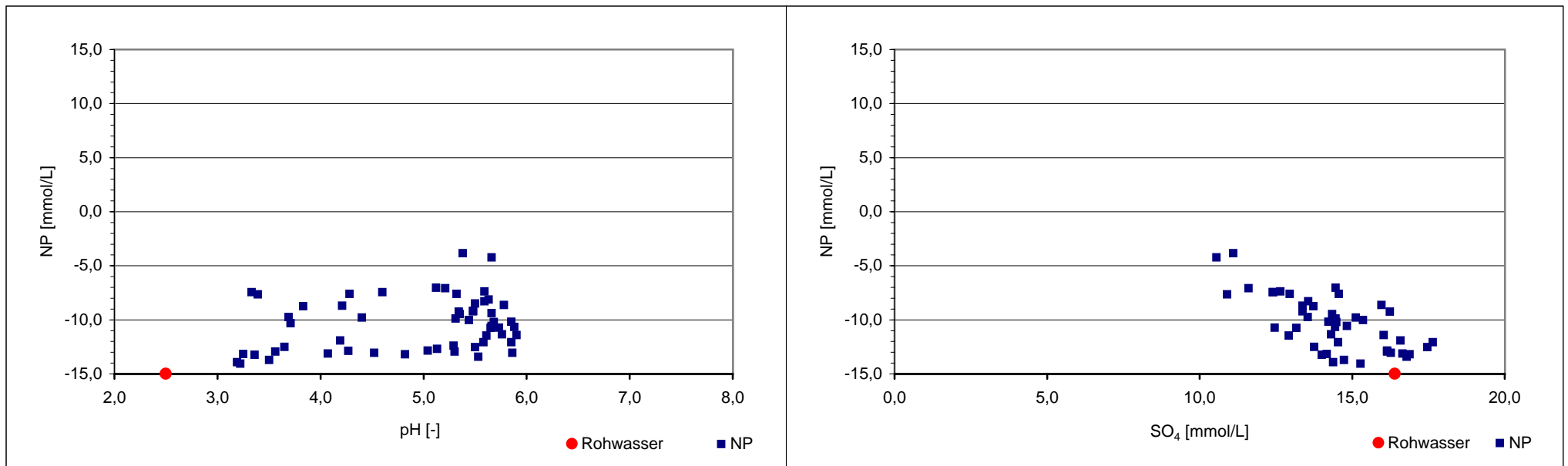
Anlage 1	Tagebaurestseen des Lausitzer Reviers
Anlage 2	Balkenplan Säulenfilteranlage
Anlage 3	Dokumentation der Säulenfilterversuche
Anlage 4	Fließbilder der technologischen Entwicklungsstufen
Anlage 5	Dokumentation der Tracerversuche
Anlage 6	Ergebnisse der Fällungsversuche
Anlage 7	Ergebnisse der Flockungsversuche
Anlage 8	Kostenrechnung

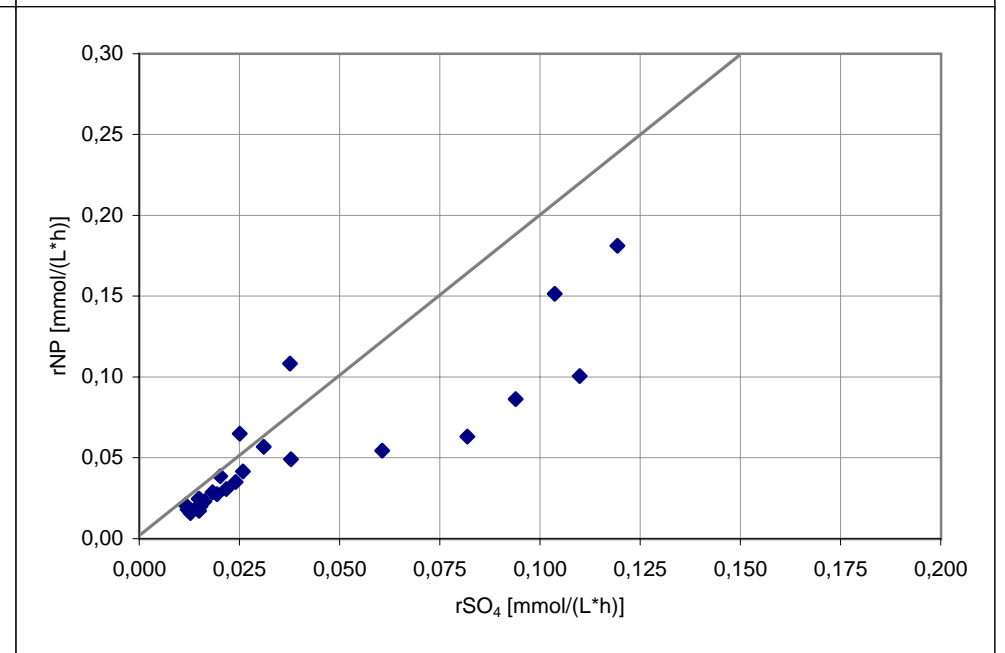
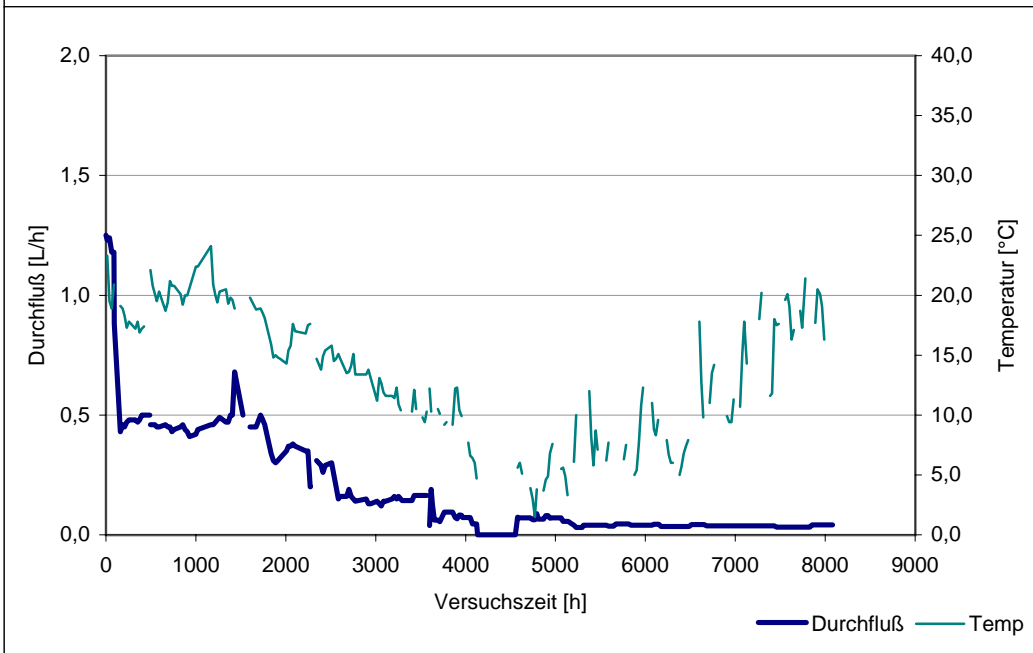
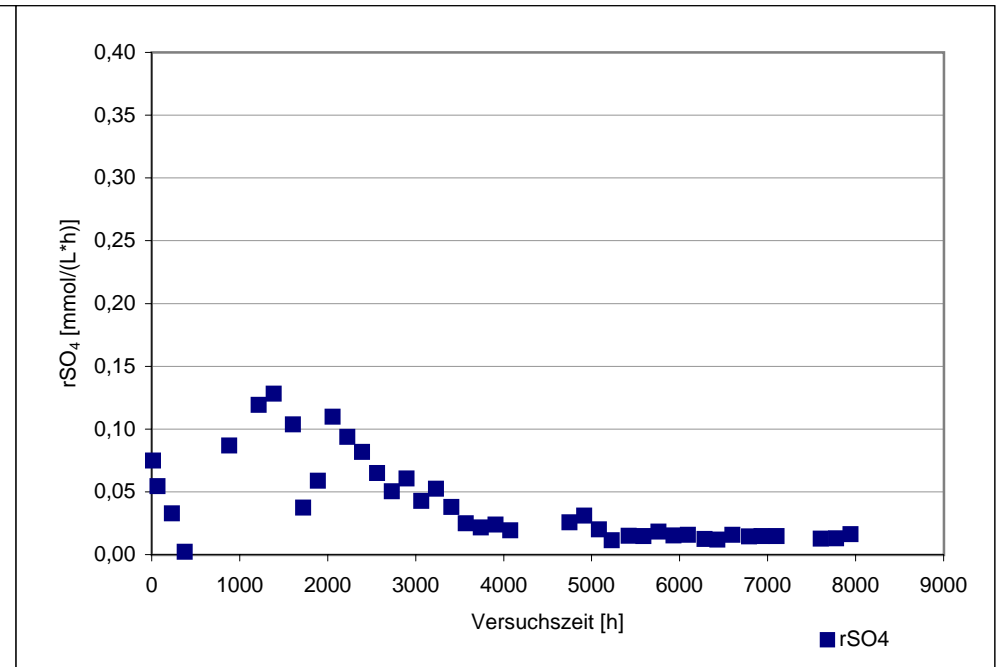
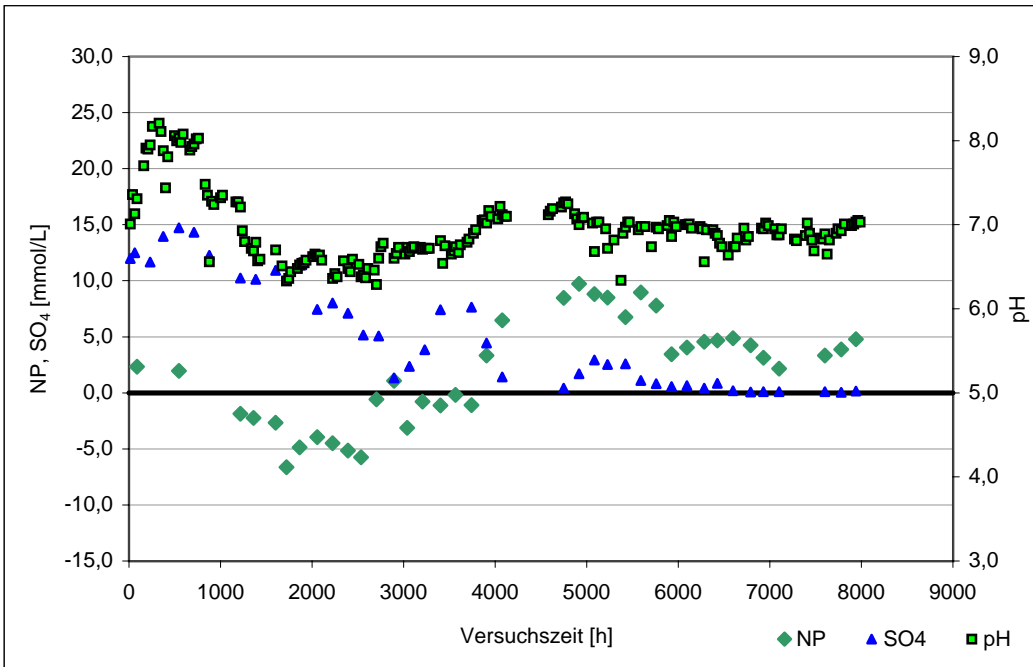
## Anlage 1 Tagebaurestseen des Lausitzer Reviers

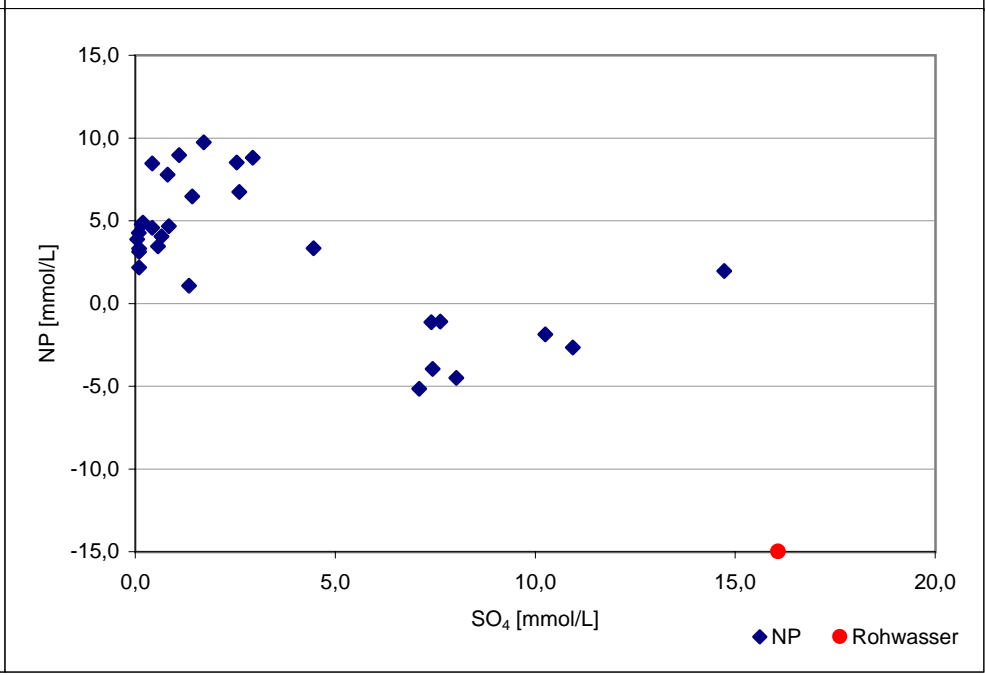
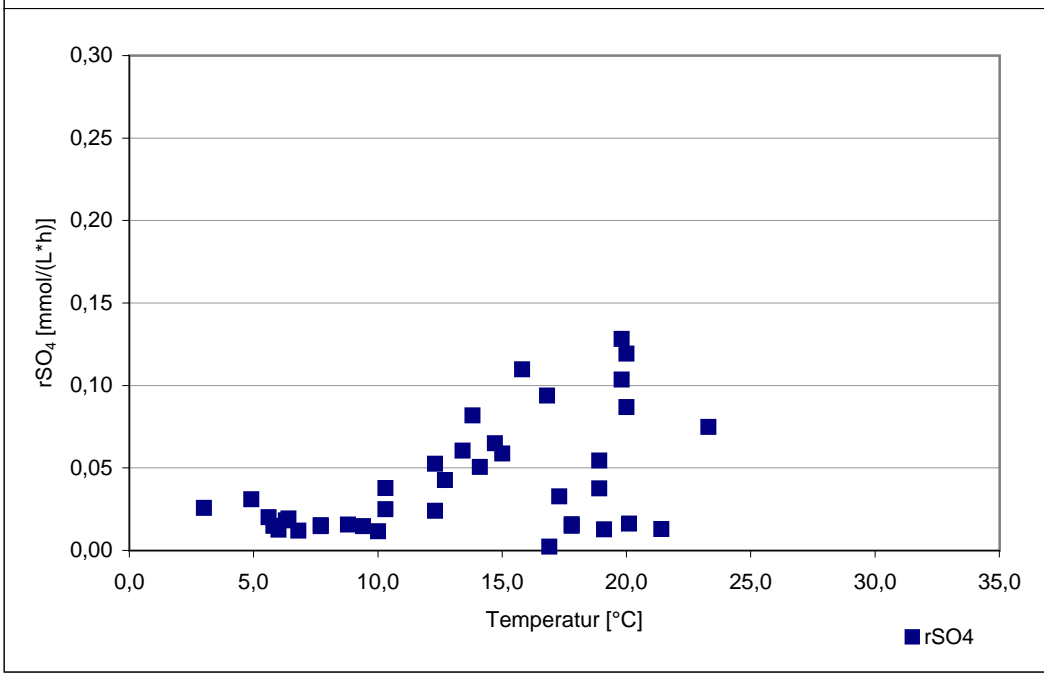
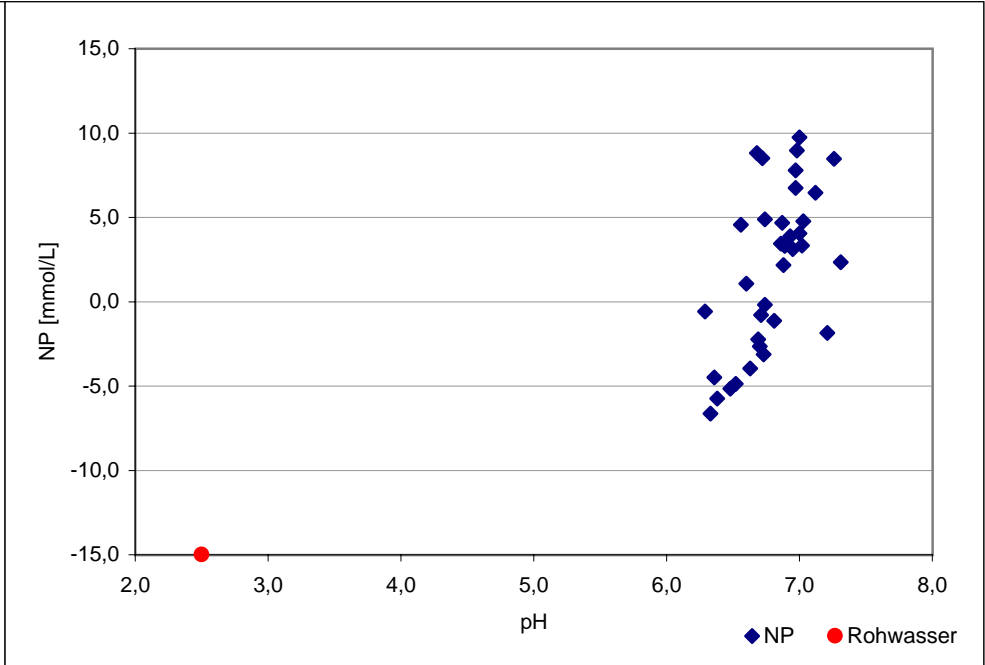
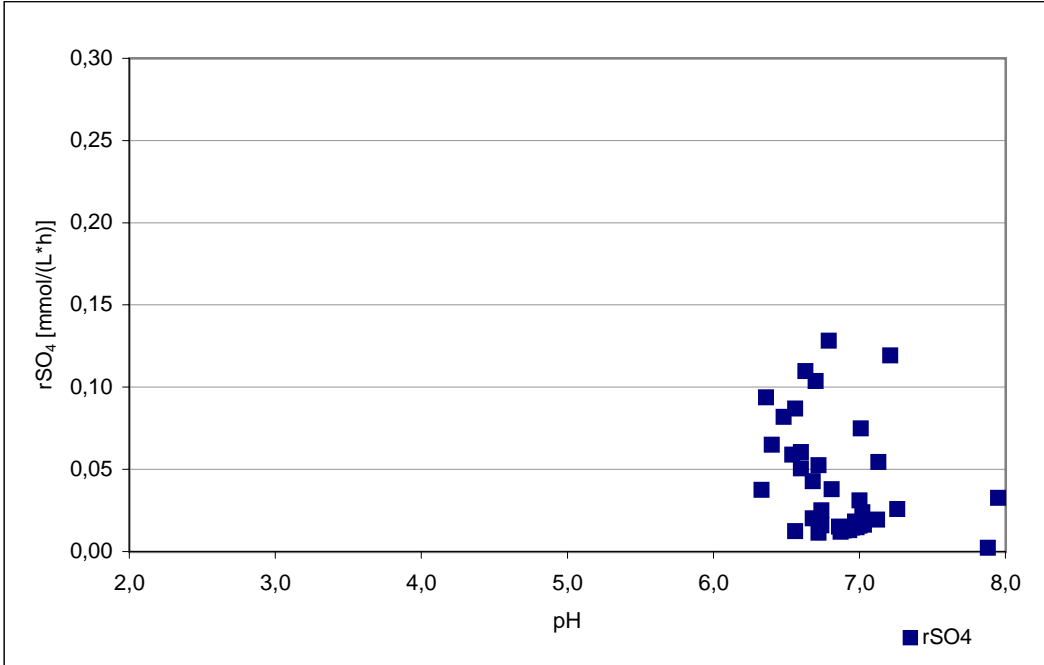


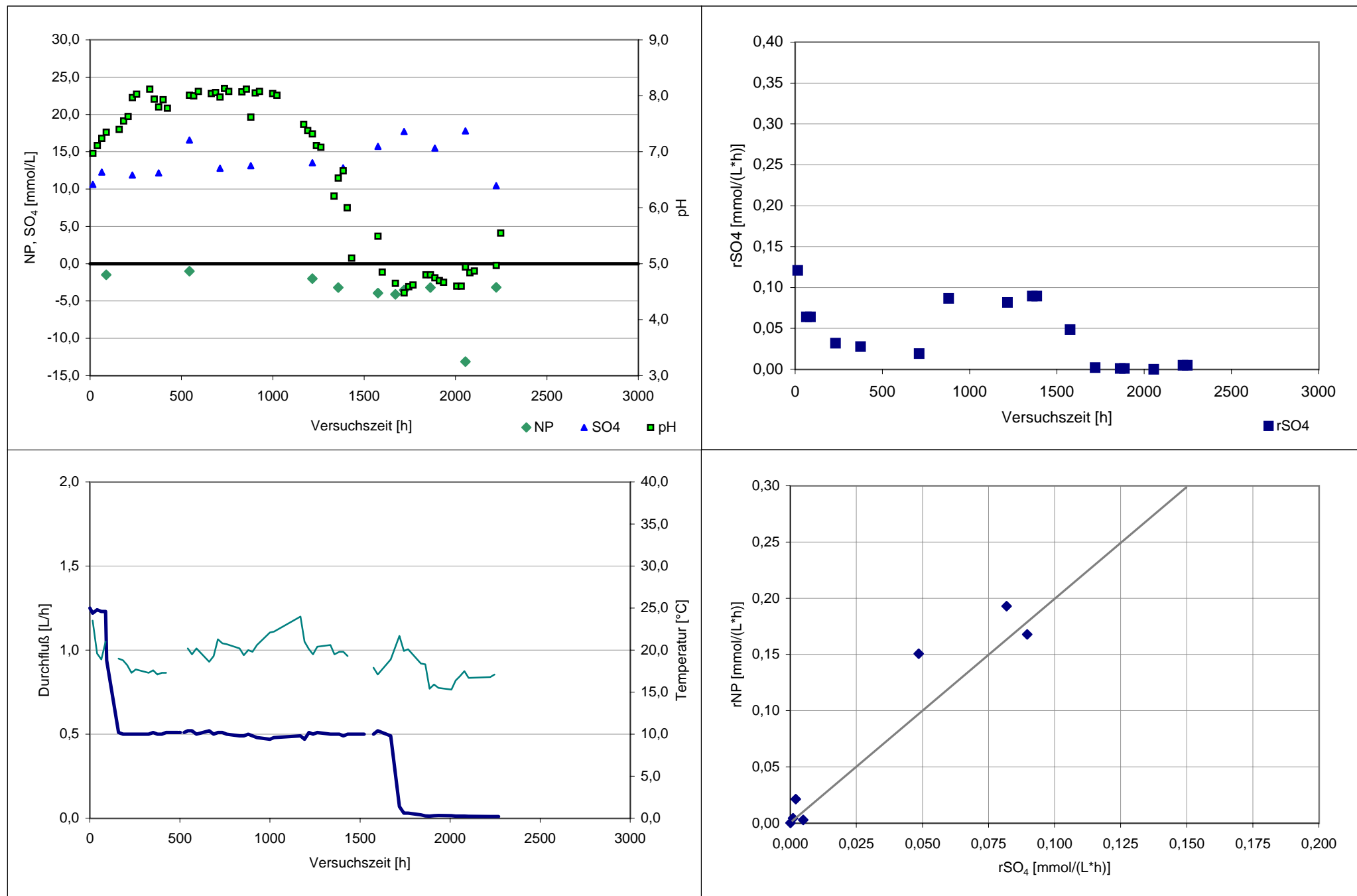
Filtersäule	Jun 00	Jul 00	Aug 00	Sep 00	Okt 00	Nov 00	Dez 00	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01	Jan 02	Feb 02	Mrz 02	Apr 02	Mai 02	Jun 02	Jul 02	Aug 02	Sep 02	Okt 02	Nov 02	Dez 02	Jan 03	Feb 03	Mrz 03	Apr 03	Mai 03	Jun 03	Jul 03	Aug 03	Sep 03	Okt 03	Nov 03	Dez 03	Jan 04	Feb 04	Mrz 04	Apr 04	Mai 04
1	Versuch 1 Sand Methanol															Versuch 6 Kies Methanol																	Versuch 7 Kies Methanol Molke Methanol+BES															
2	Versuch 2 Sand Methanol																							Versuch 8 Rauschert Bioflow 30 Methanol Molke/Me Methanol																								
3	Versuch 3 Stroh Methanol																							Versuch 9 Rauschert Bioflow 30 Methanol Methanol+BES																								
4	Versuch 4 Stroh Methanol																											Versuch 10 Schlammbett Methanol +BES																				
5	Versuch 5 Stroh Methanol																																															
1. Stufe																			Eisenlösung Sediment RL 111 Methanol												Eisenlösung Filterspülschlamm Methanol																	
3.Stufe																												Eisensulfidfällung Sediment RL111  Filterspülschlamm																				



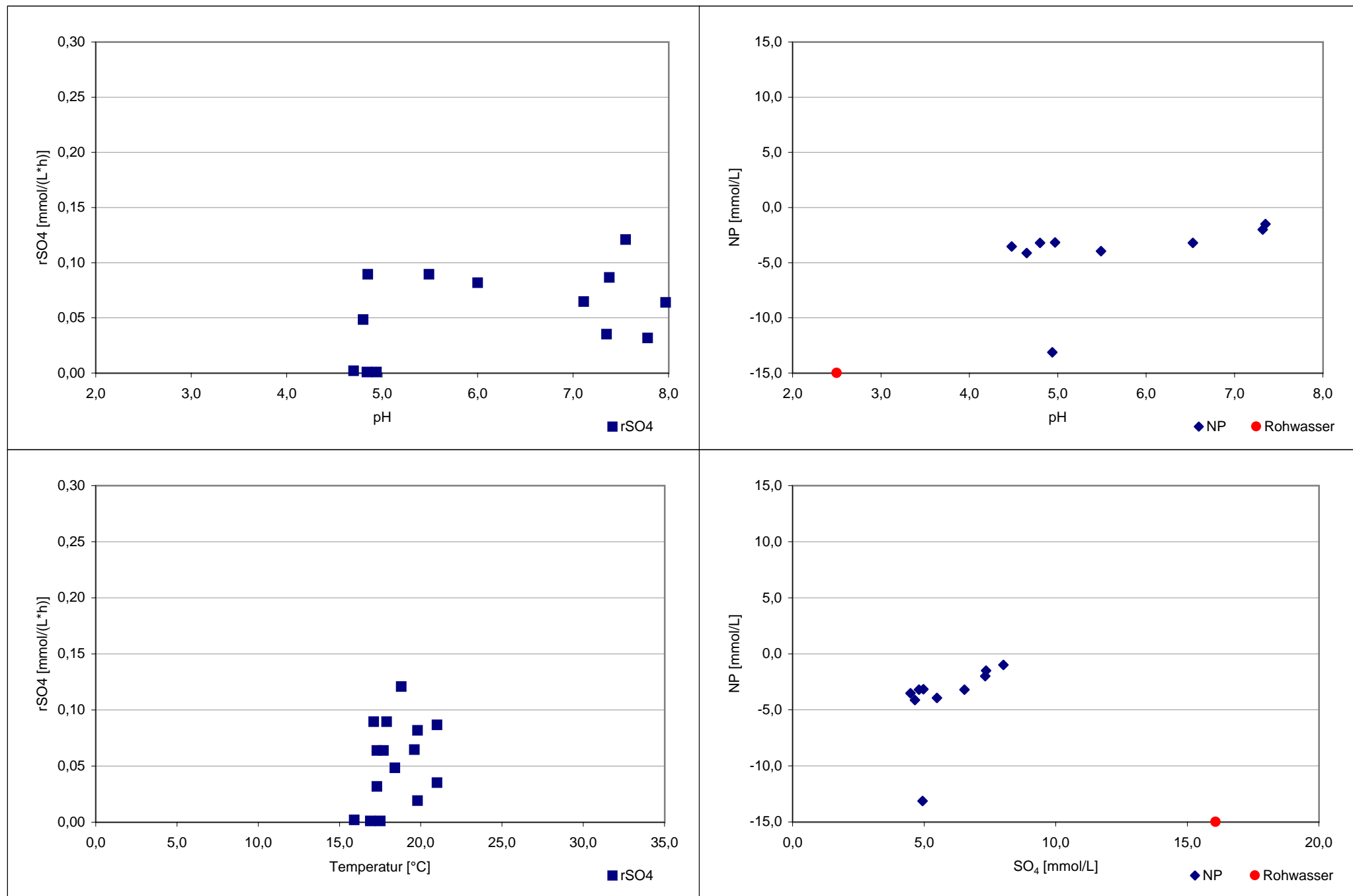


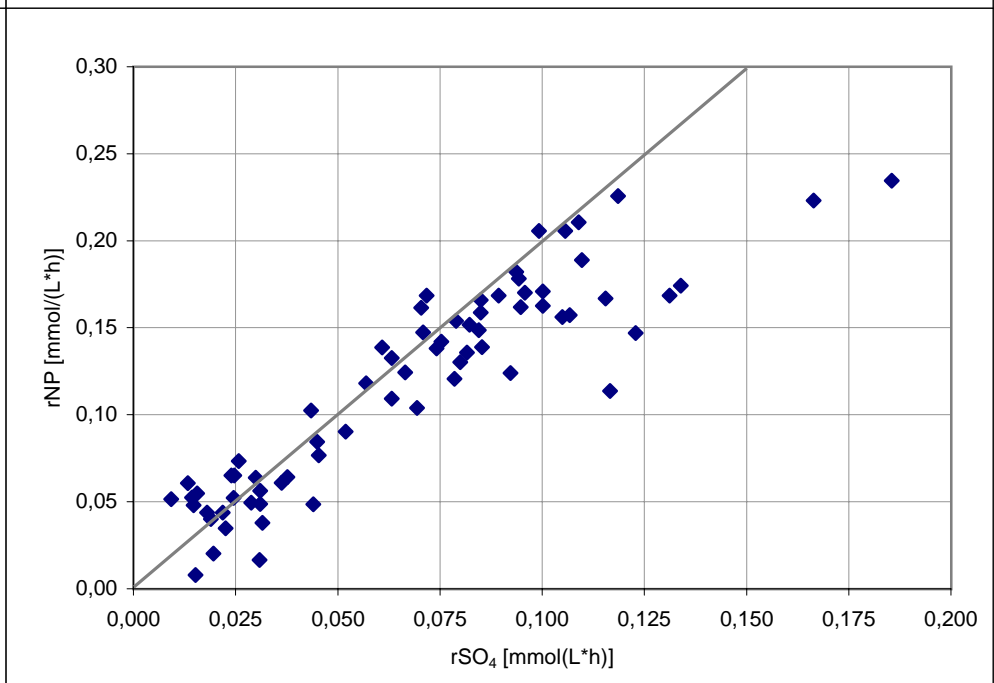
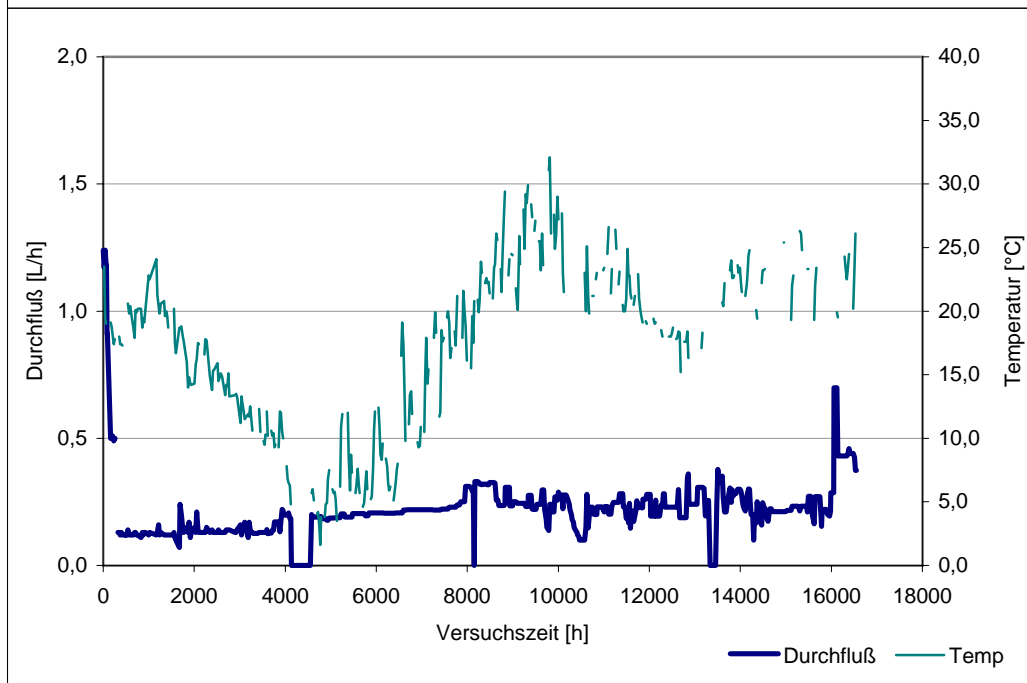
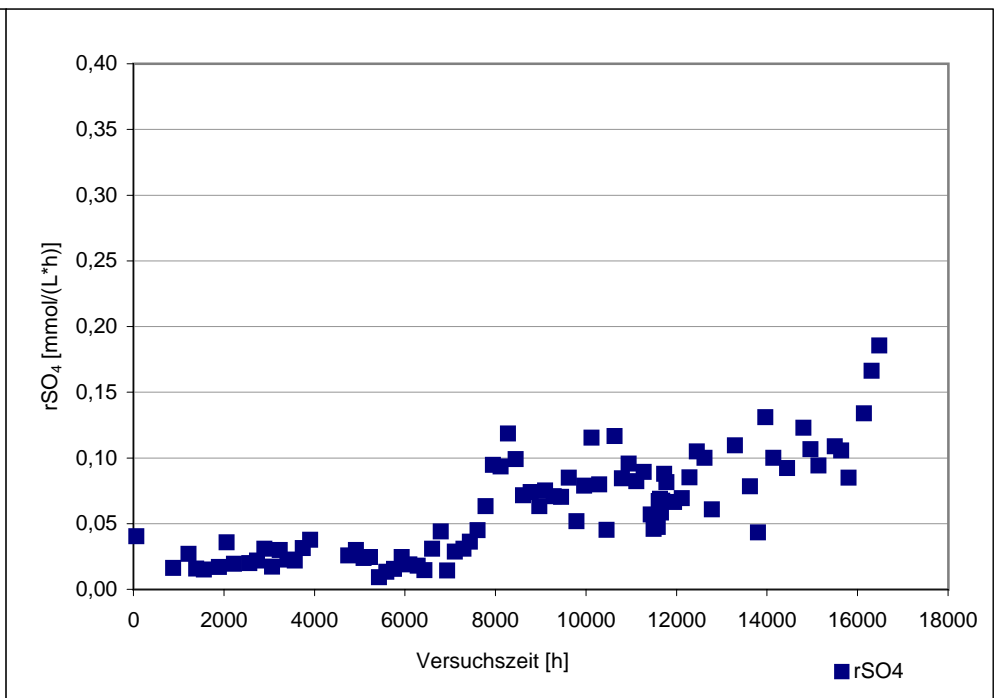
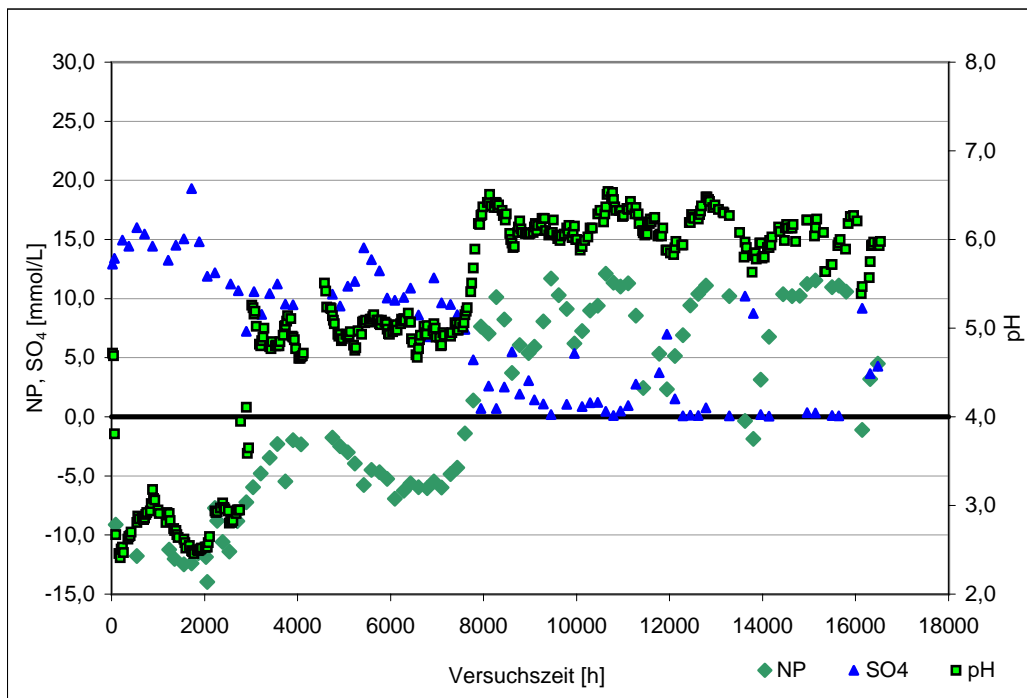


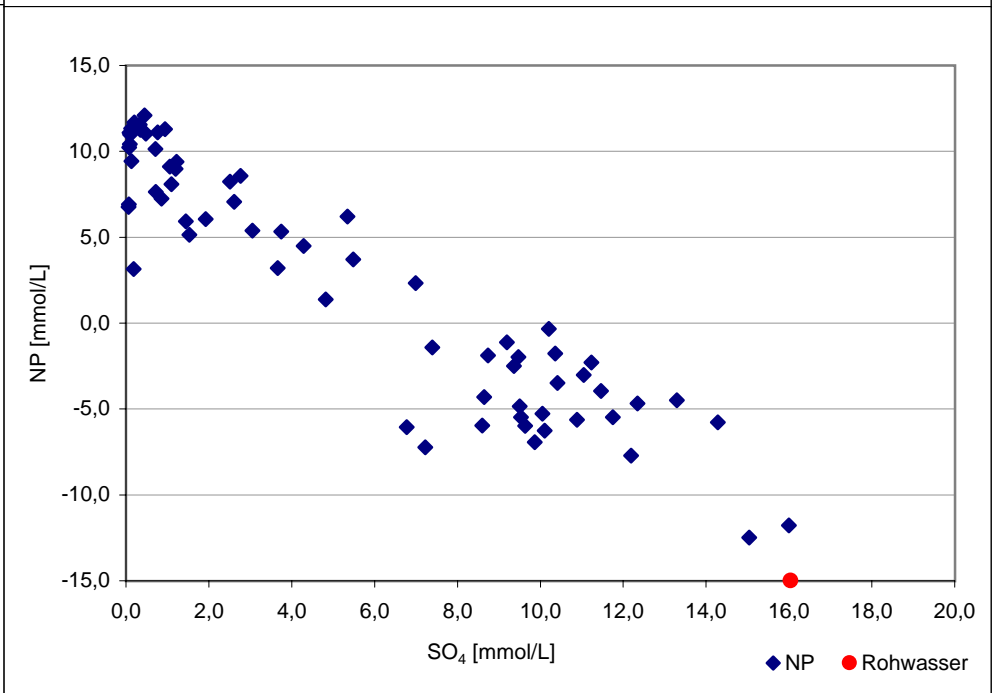
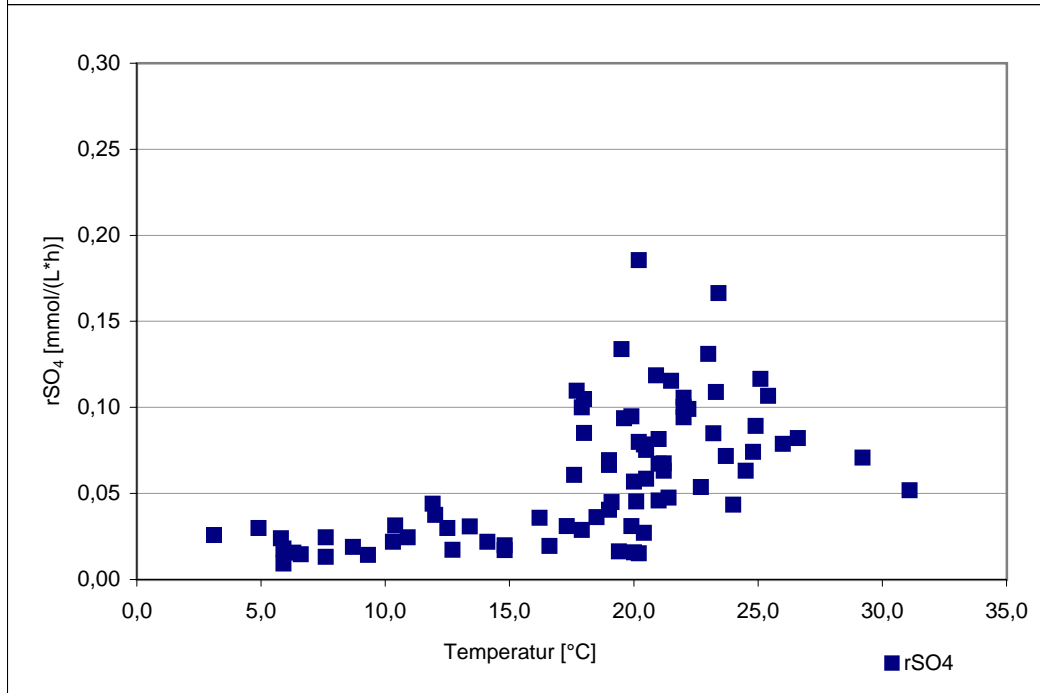
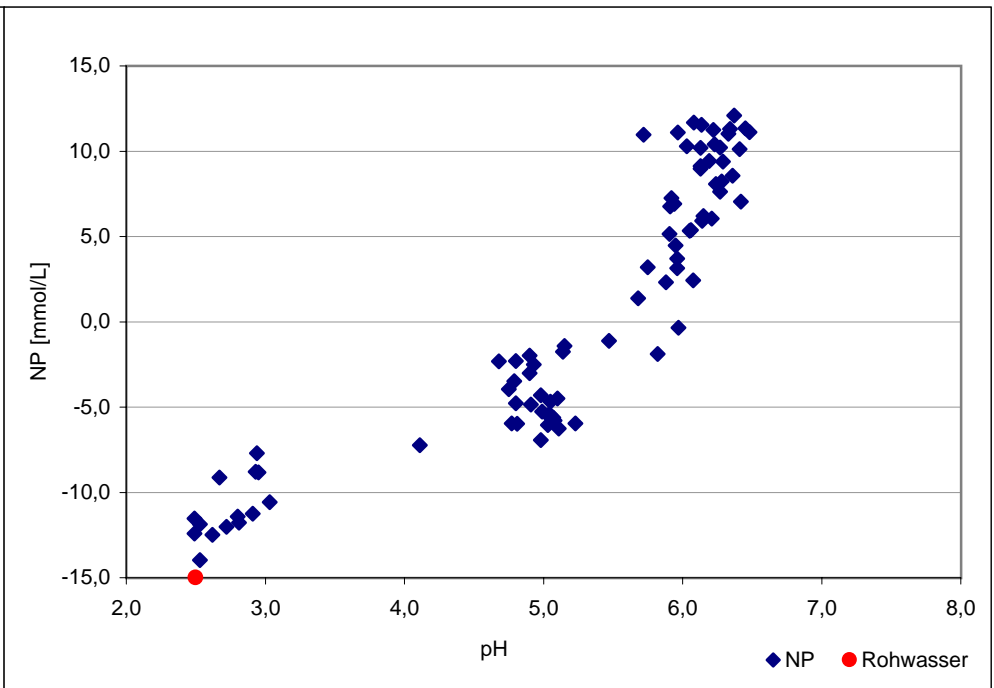
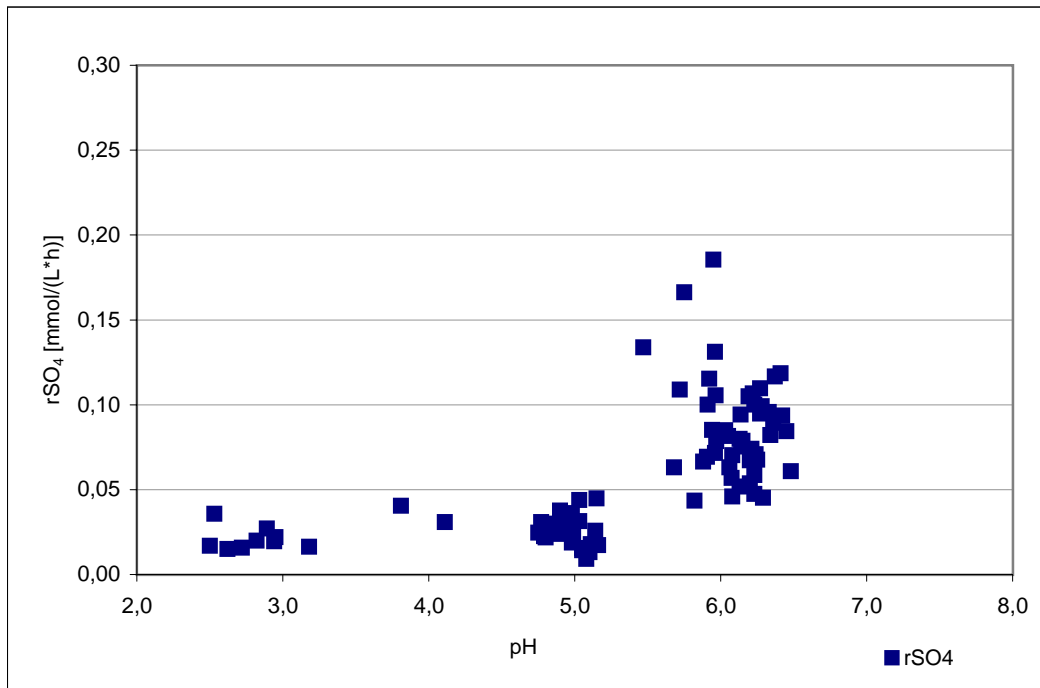


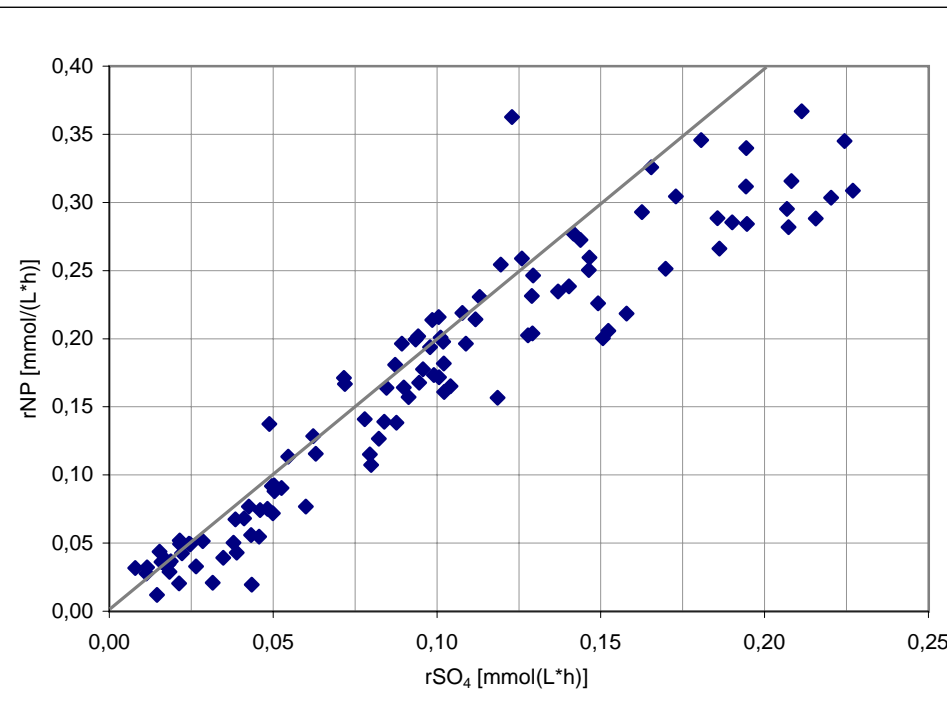
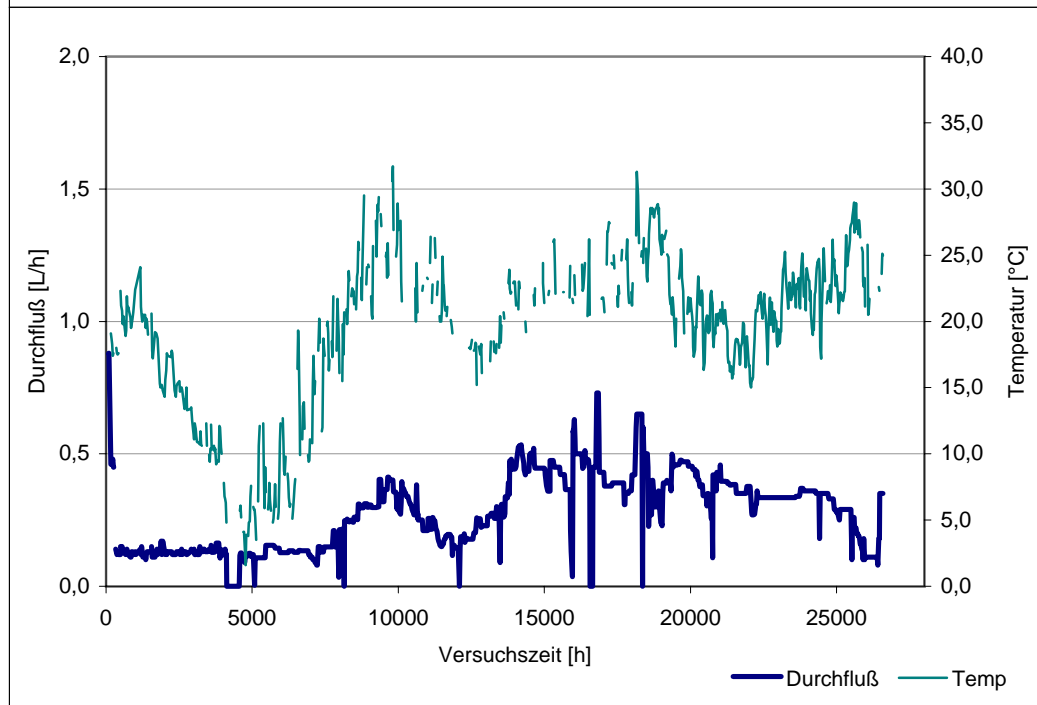
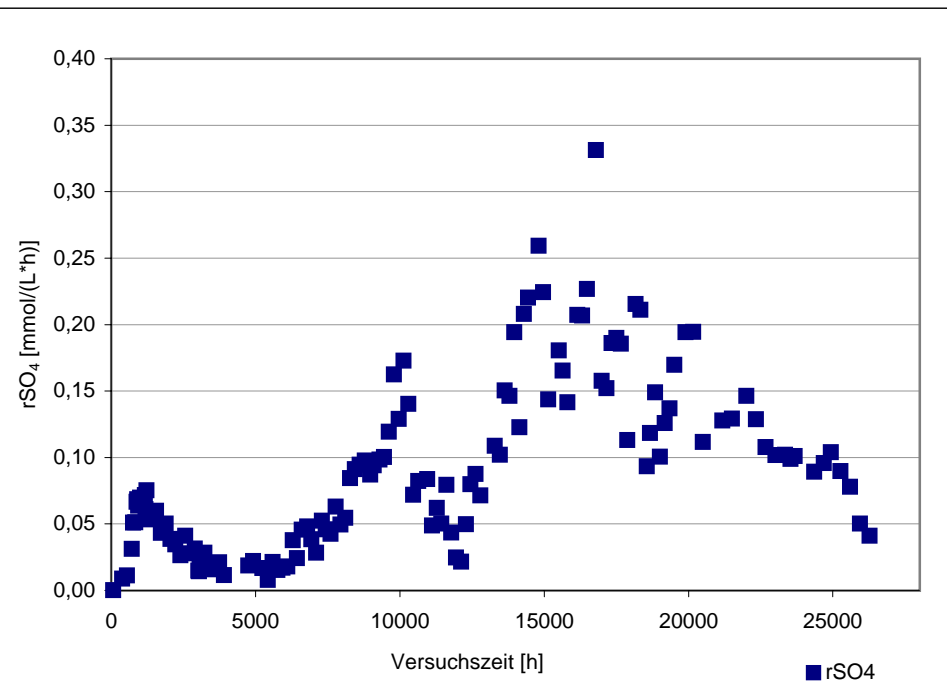
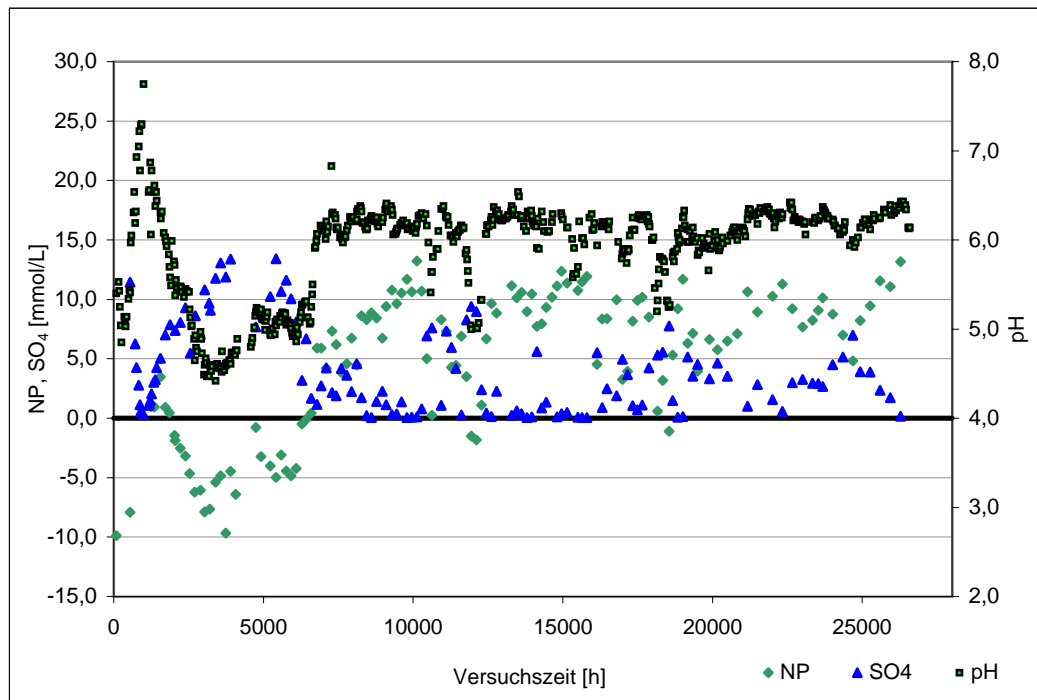


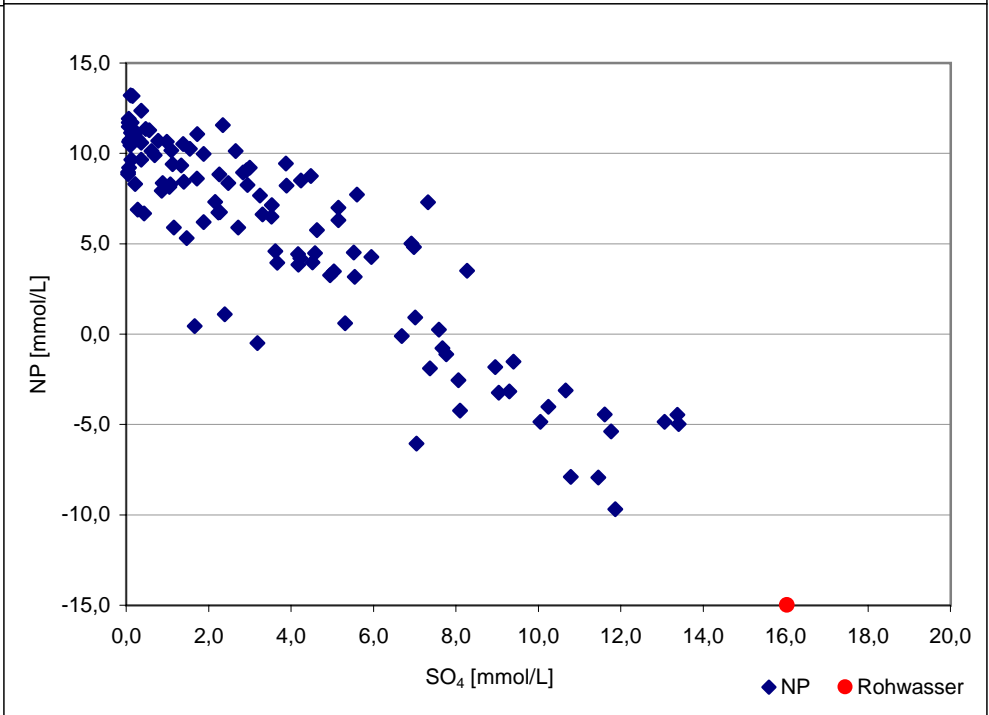
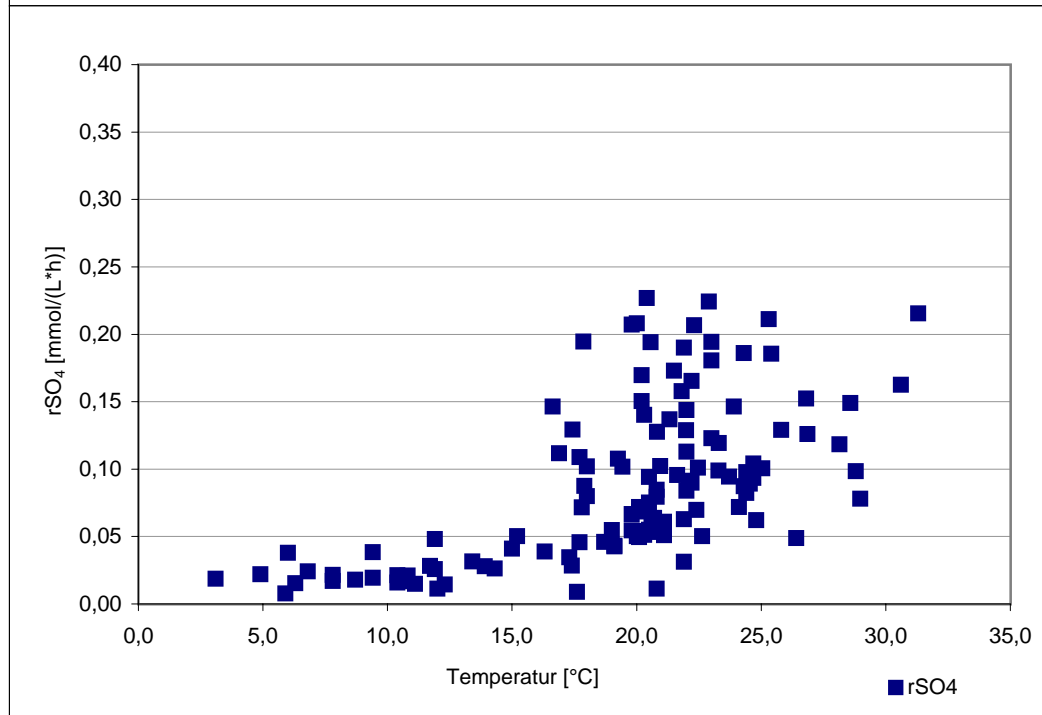
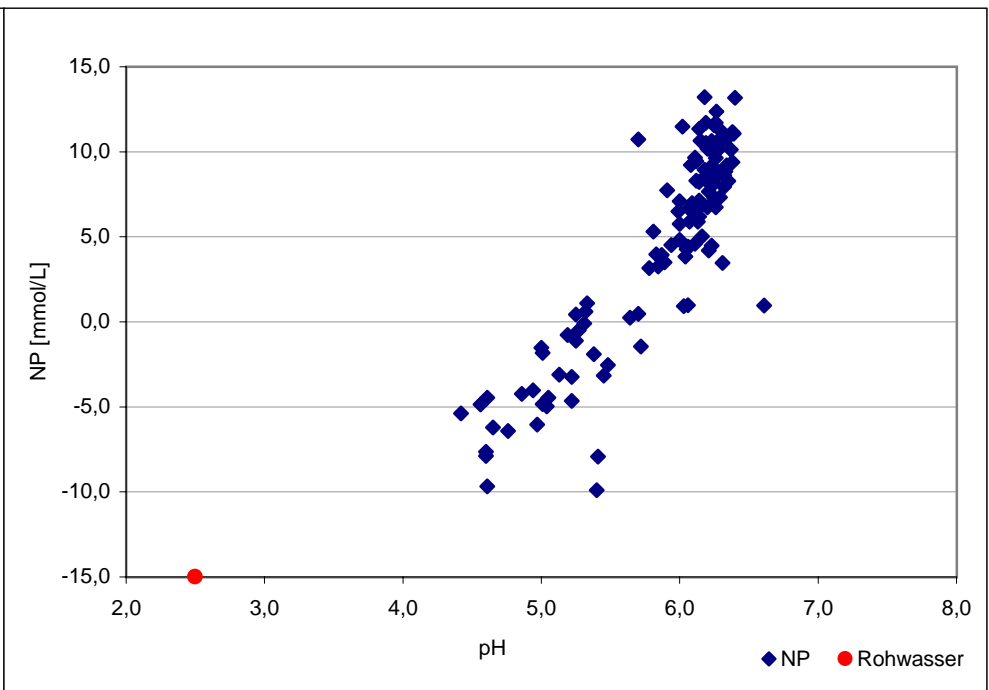
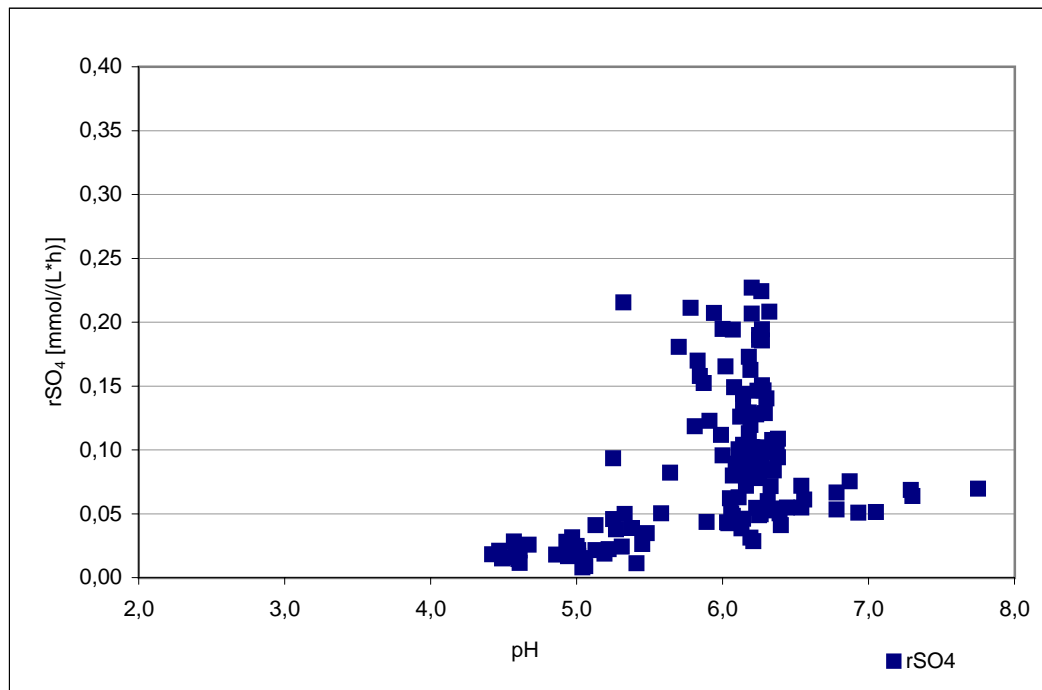


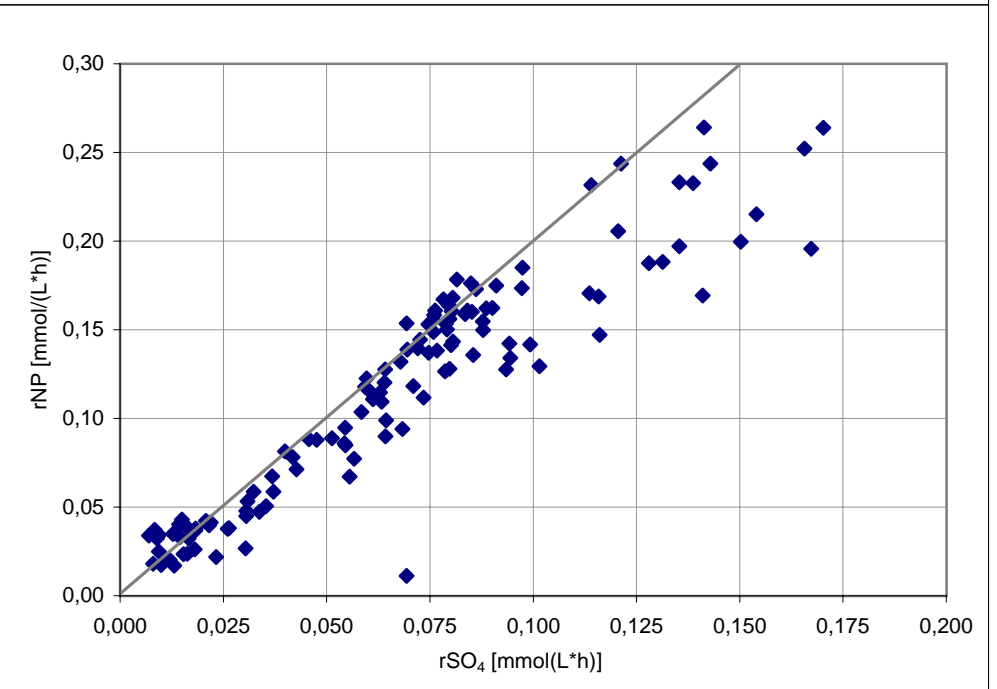
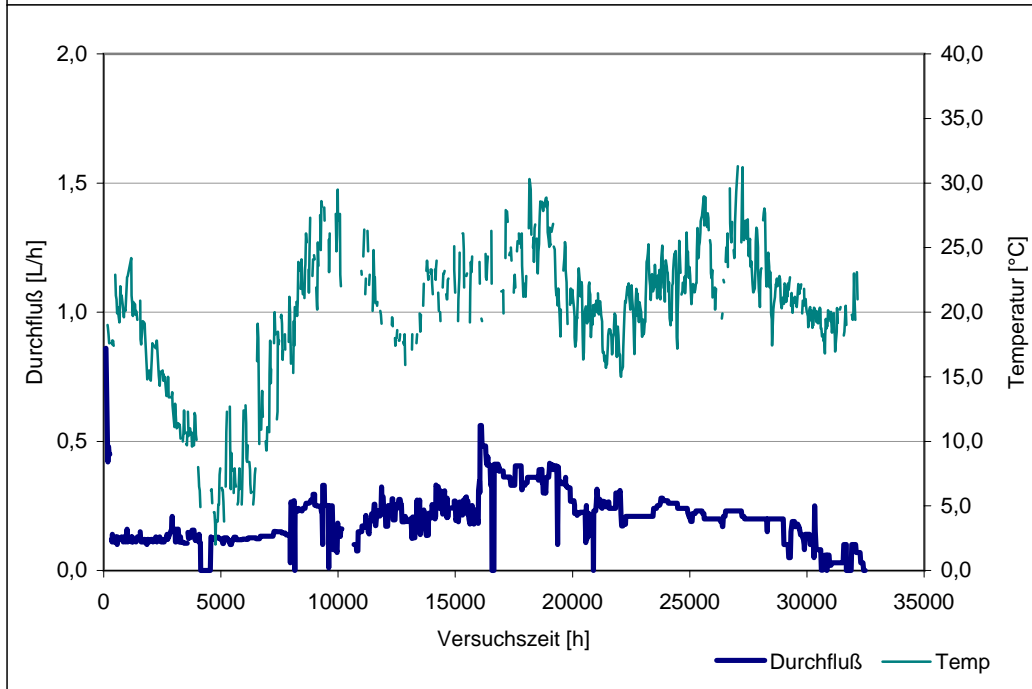
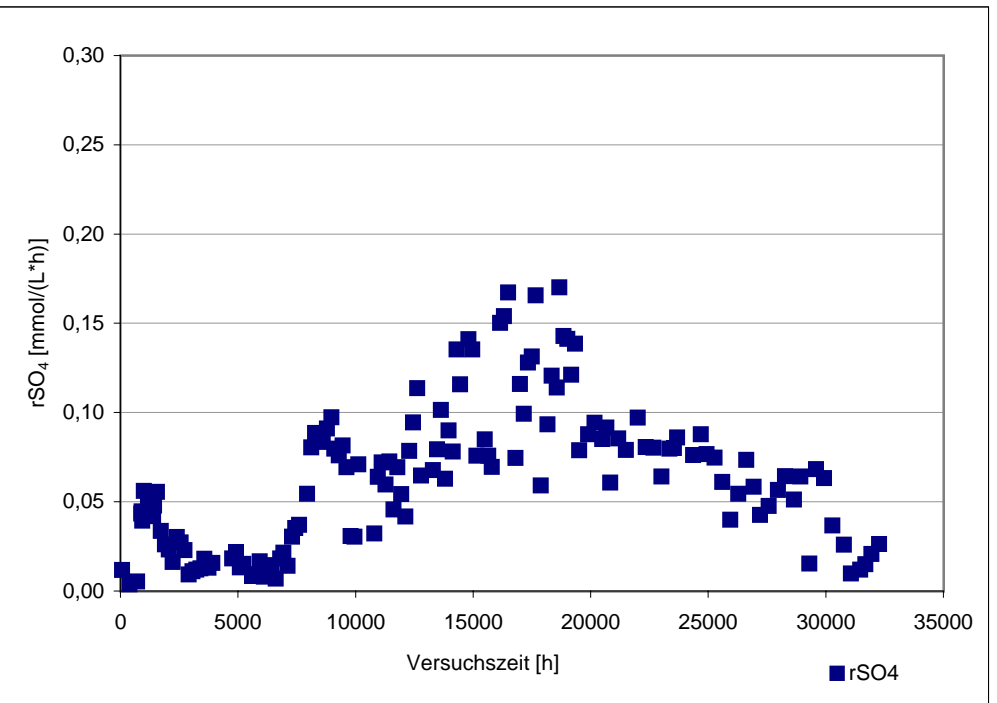
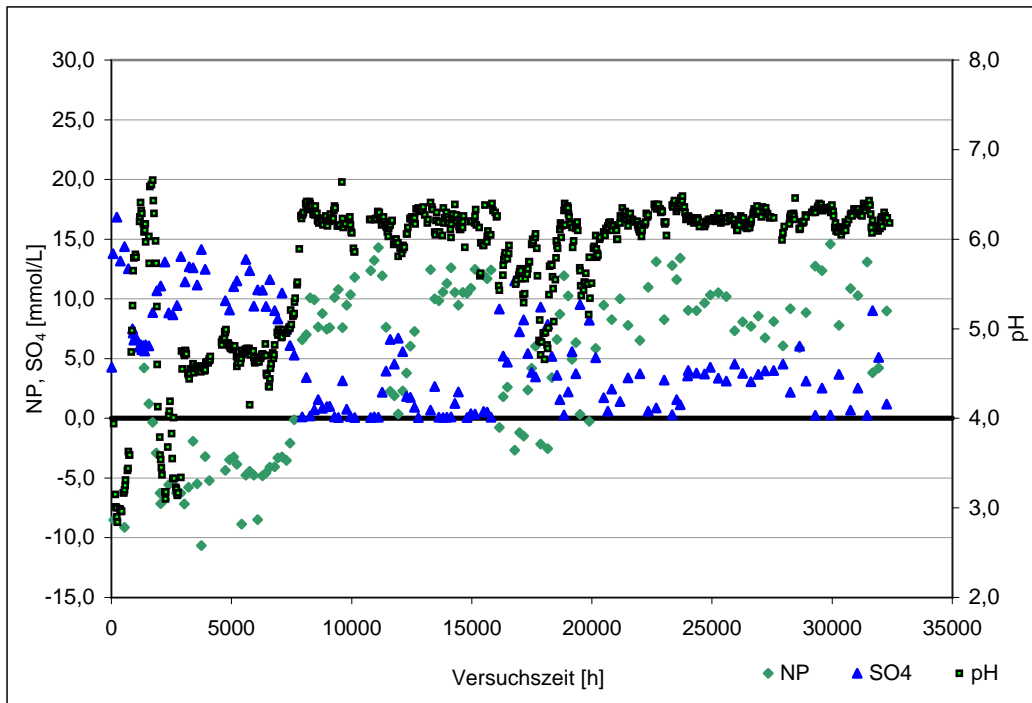


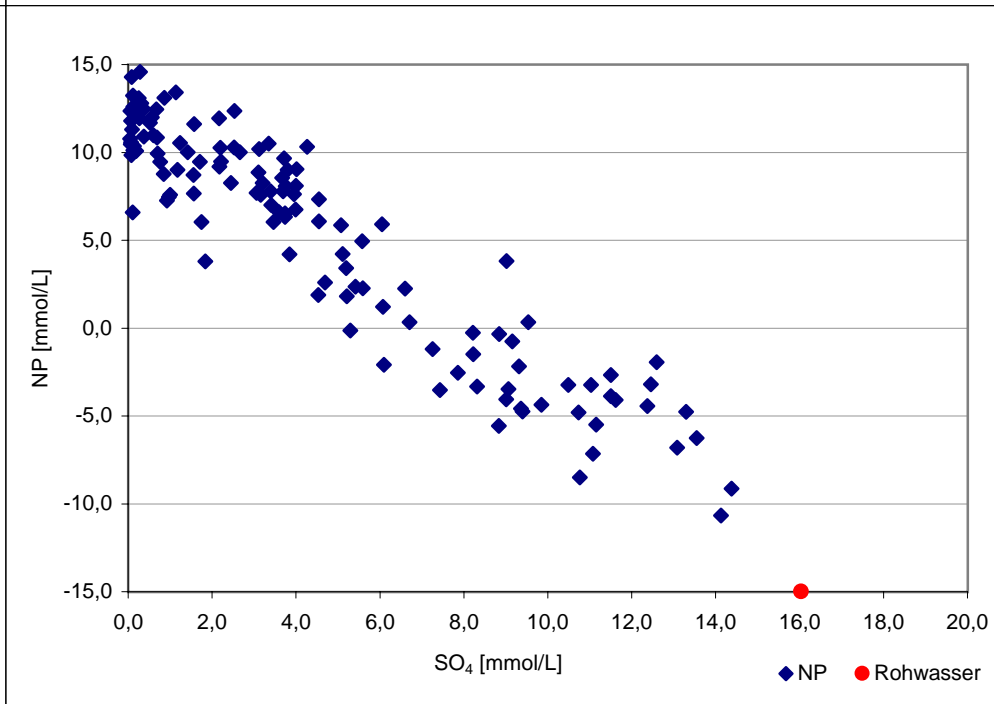
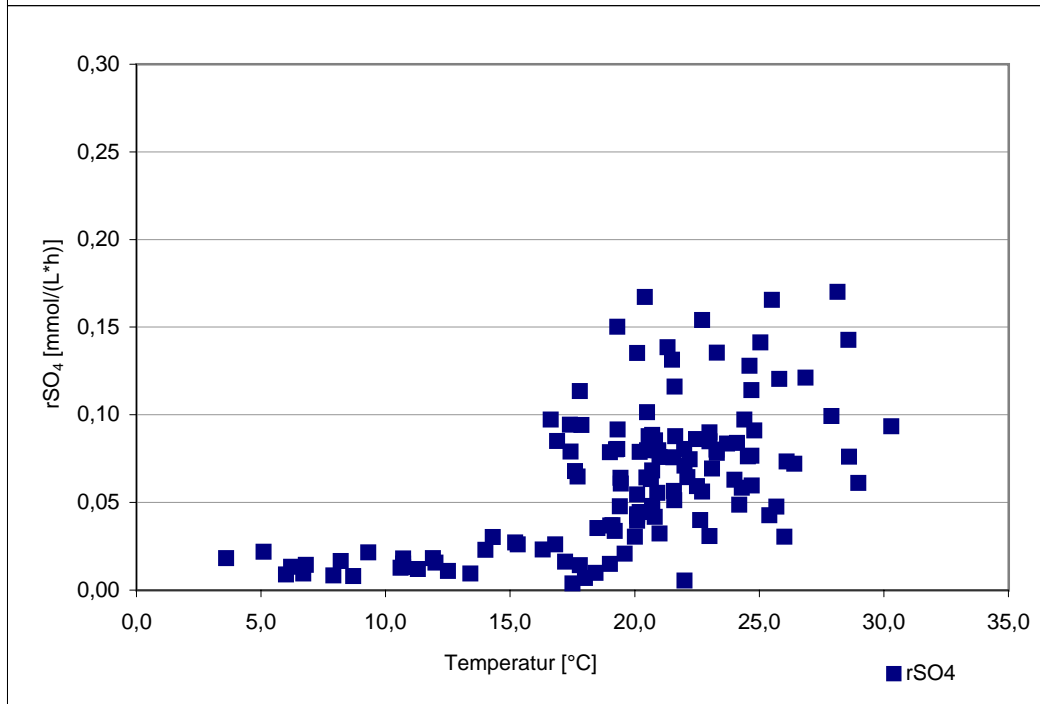
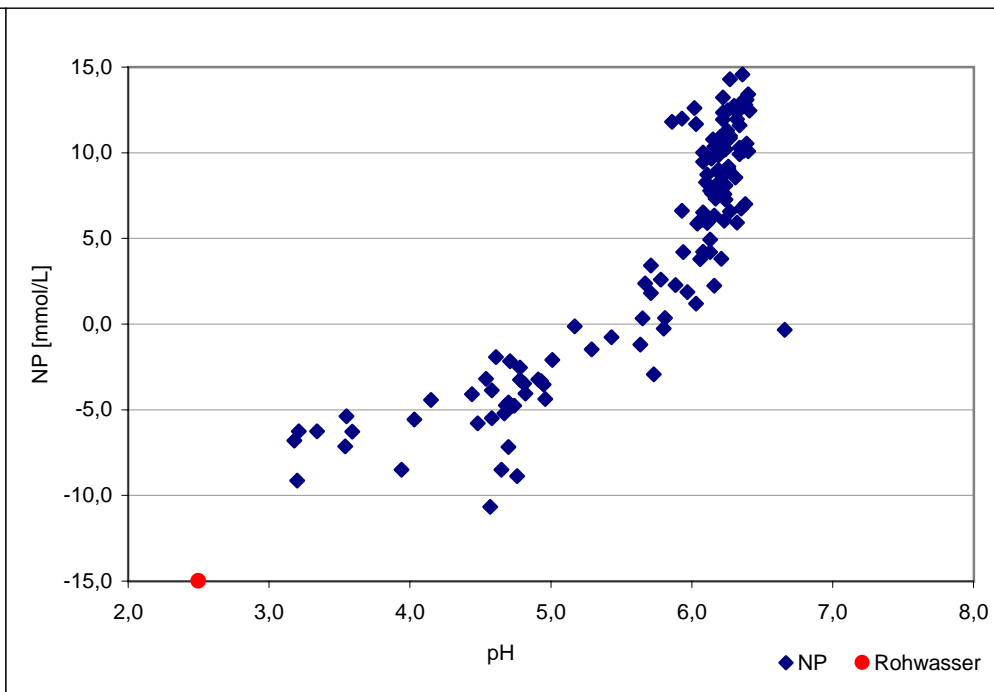
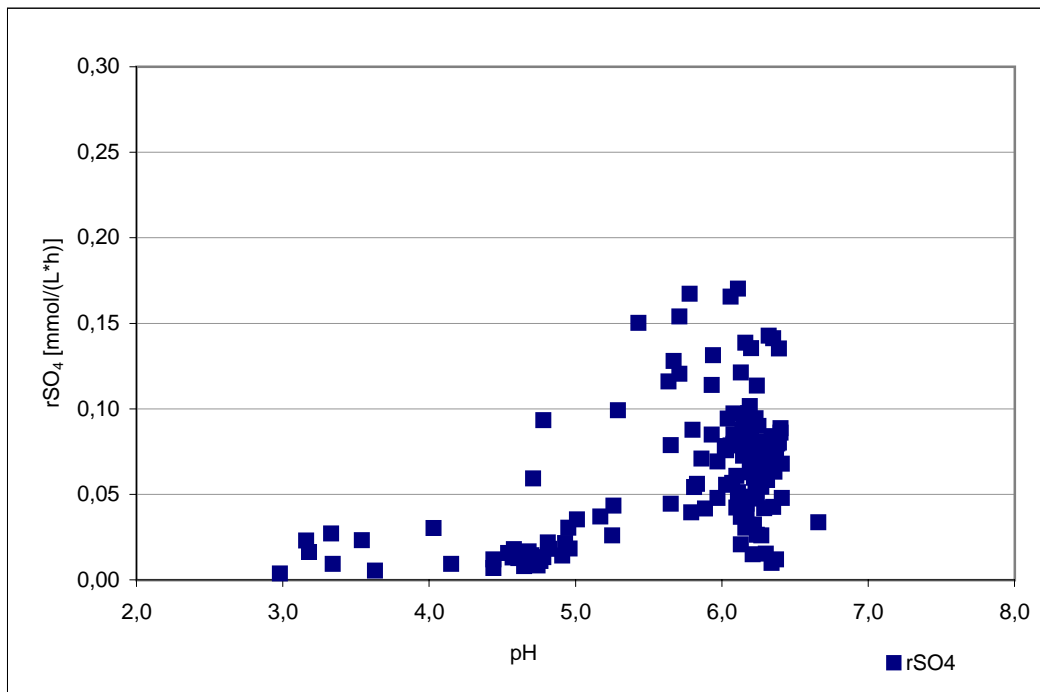


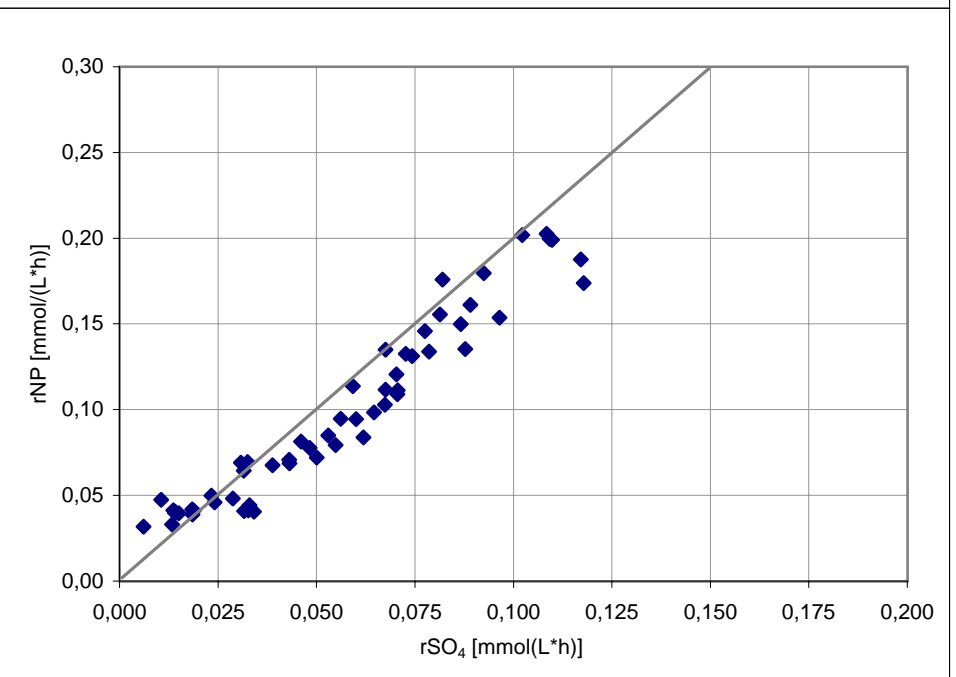
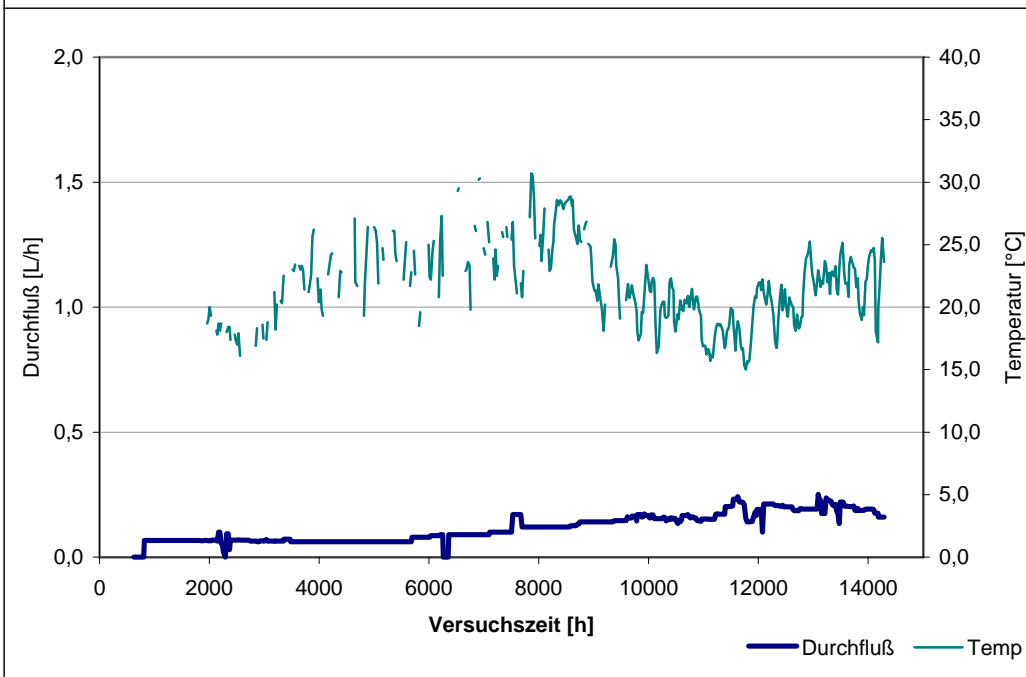
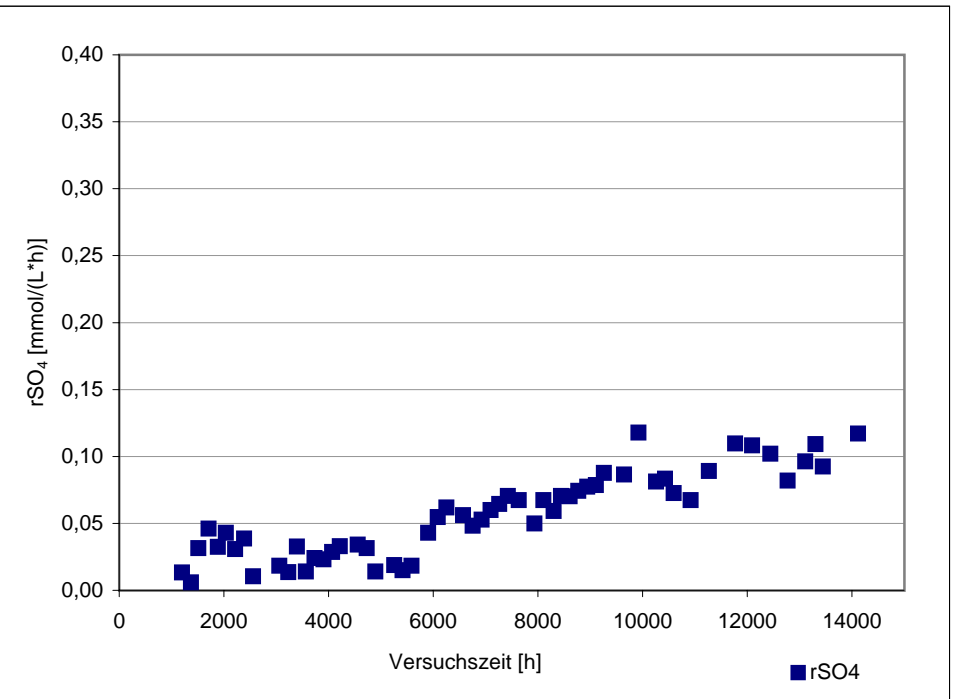
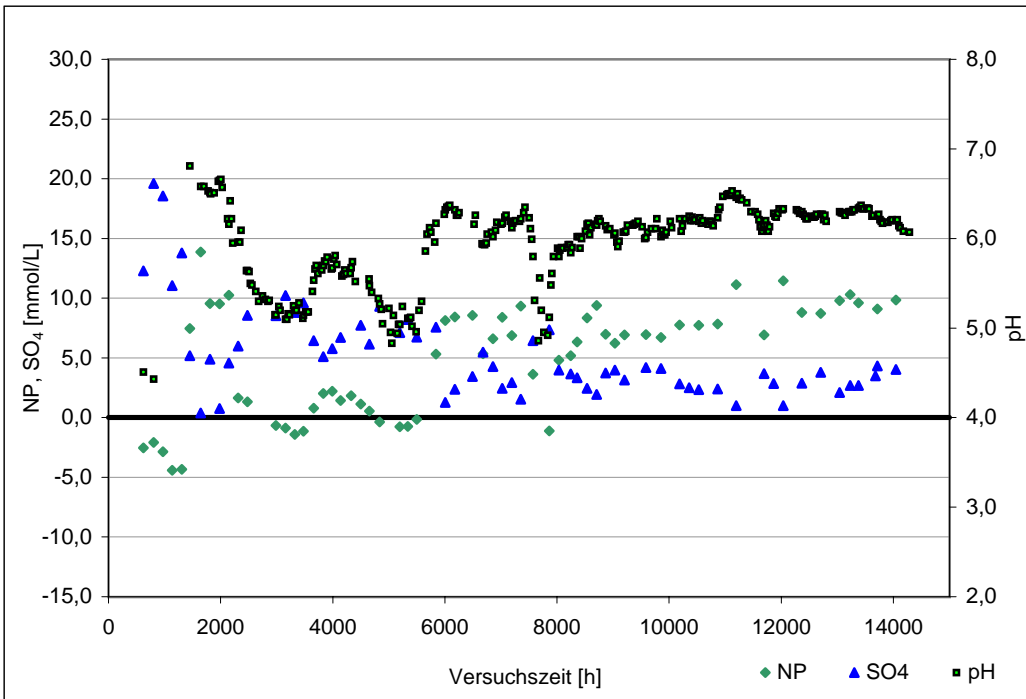




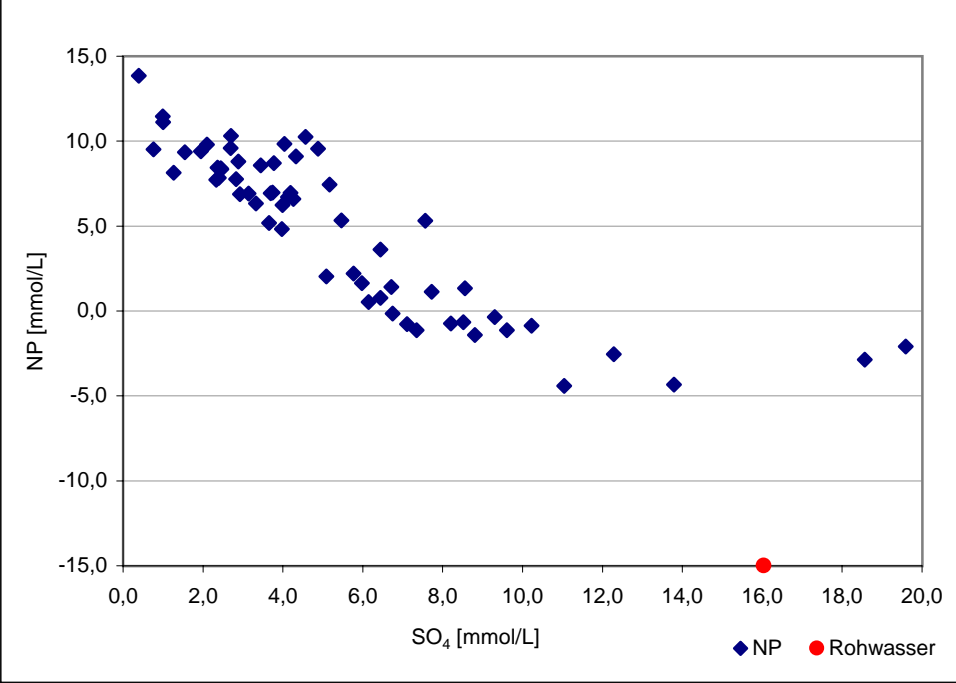
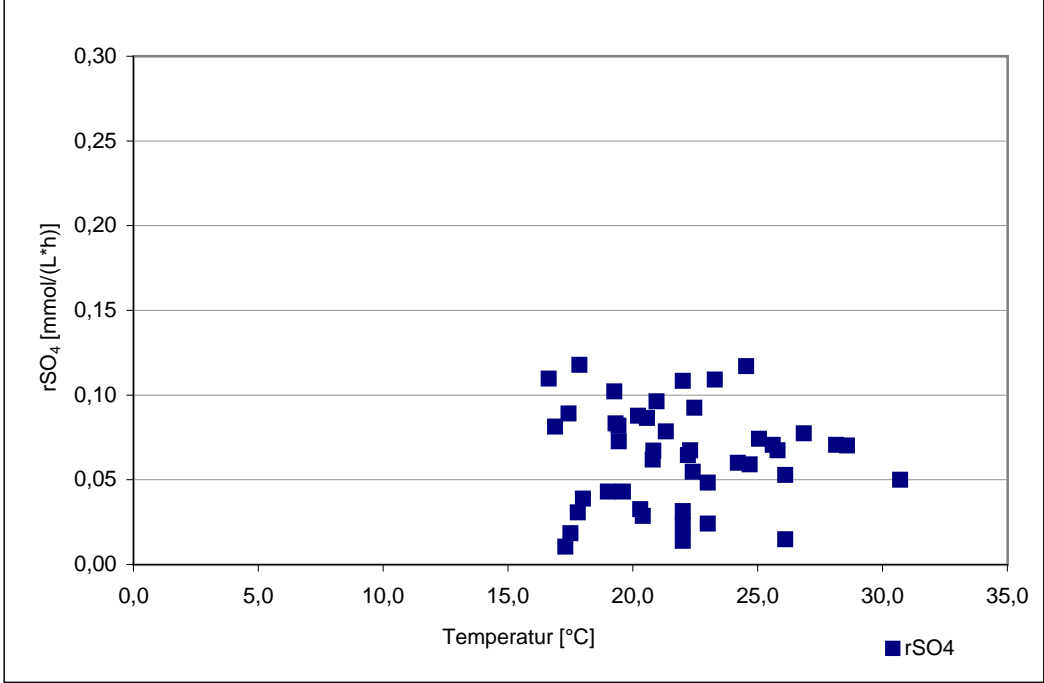
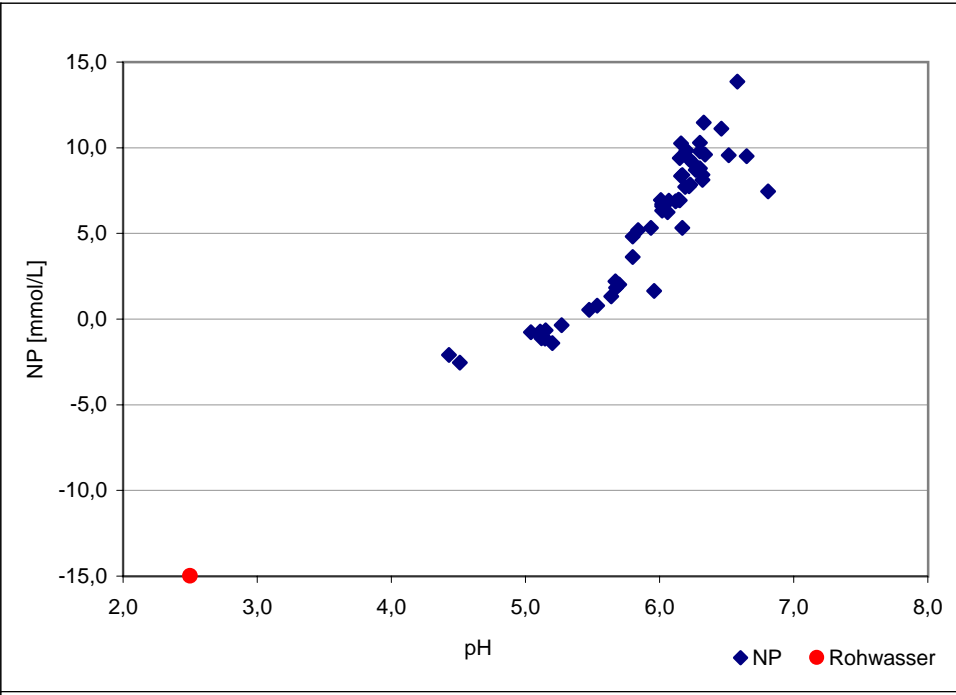
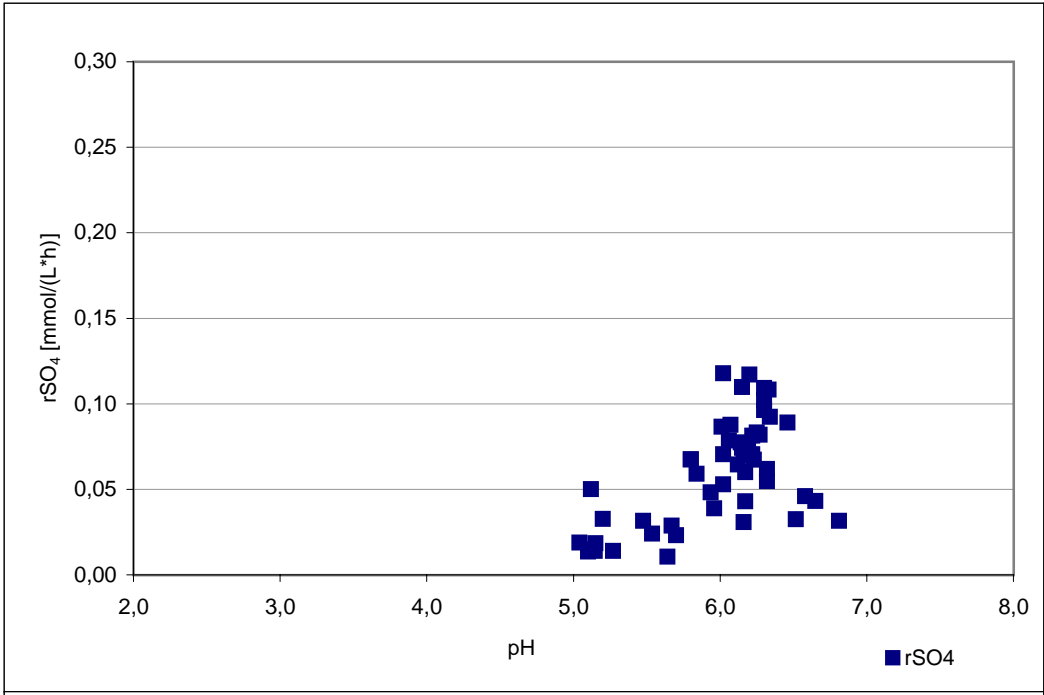


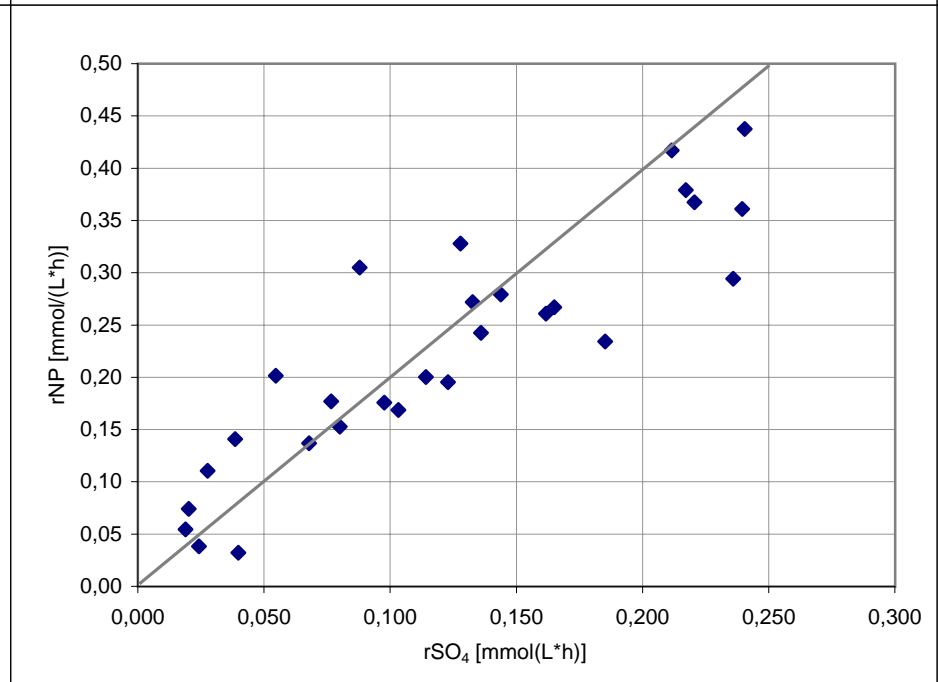
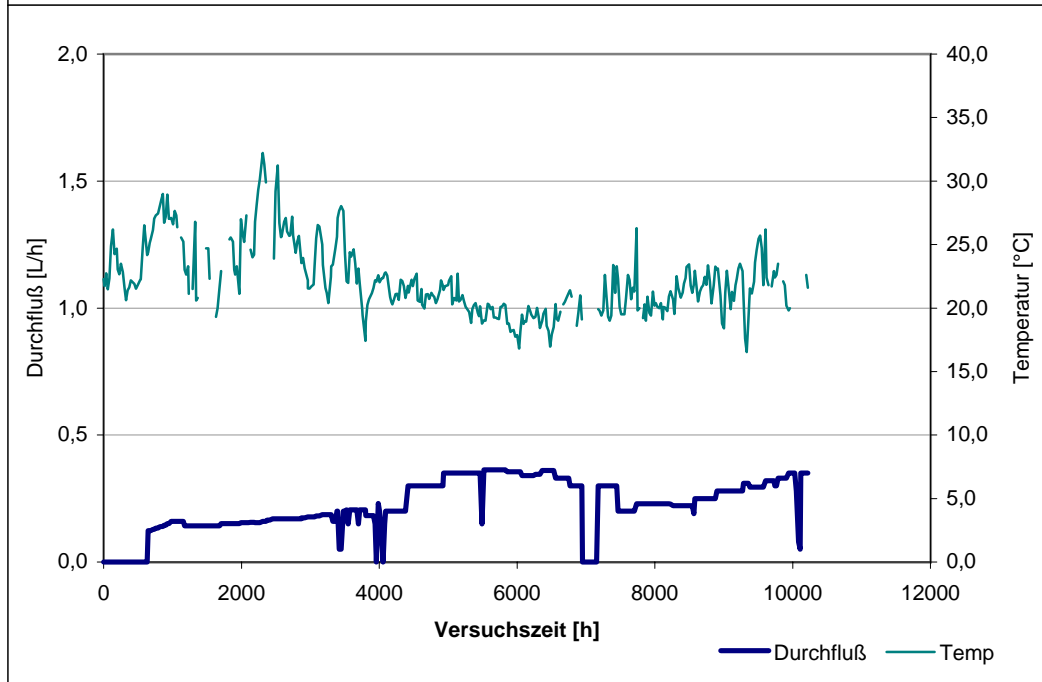
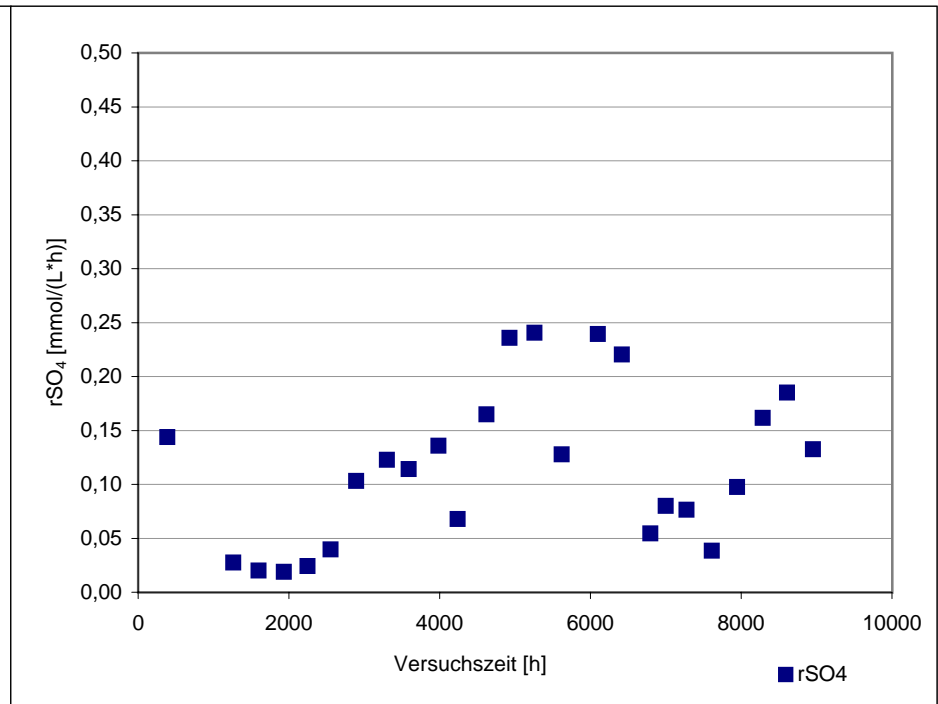
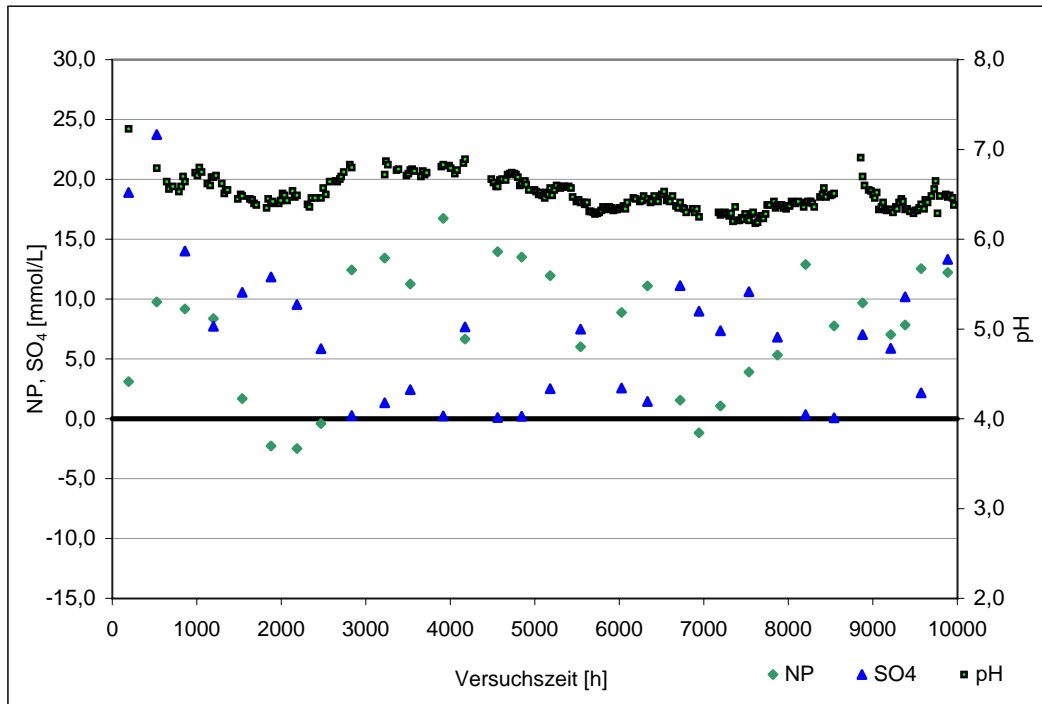


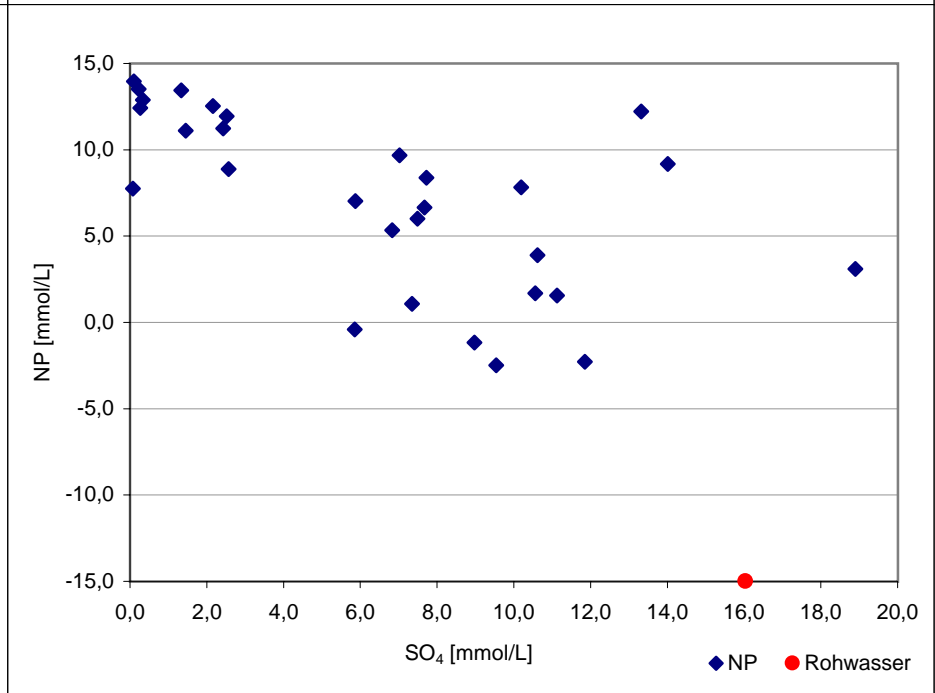
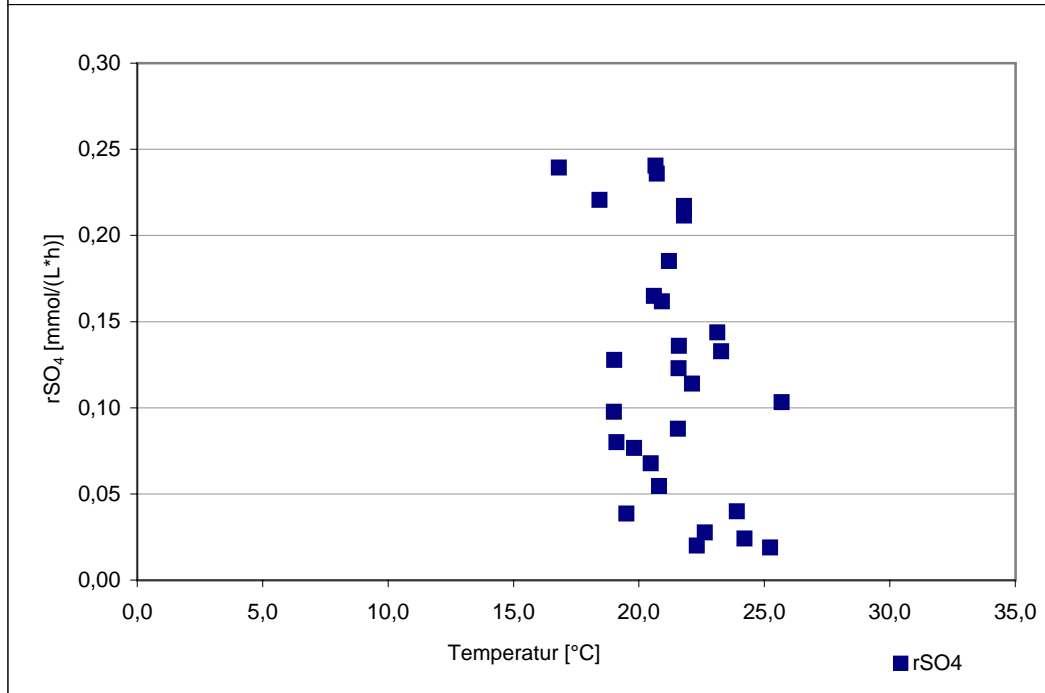
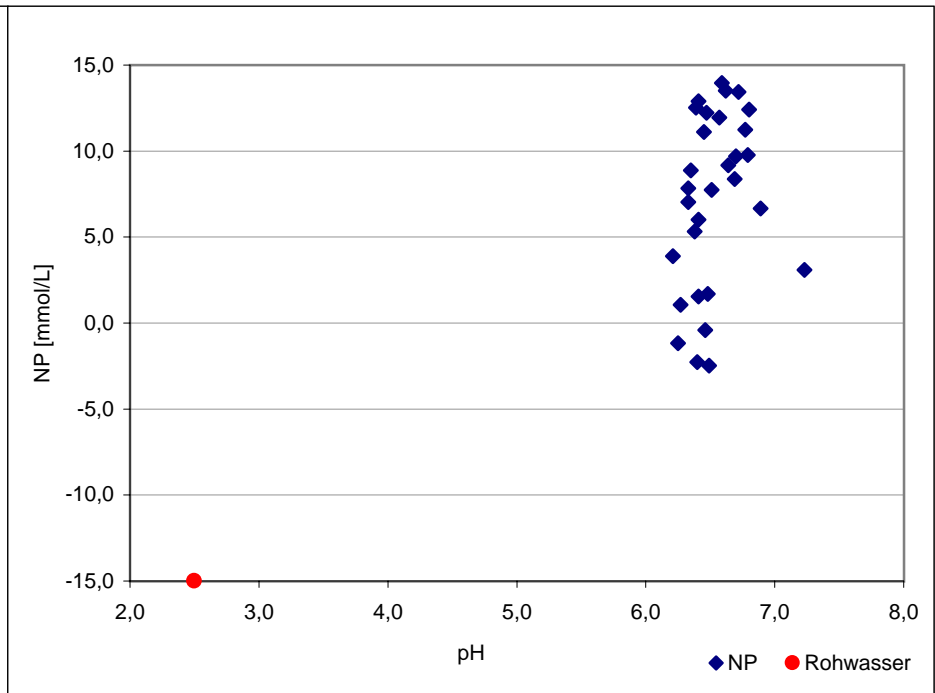
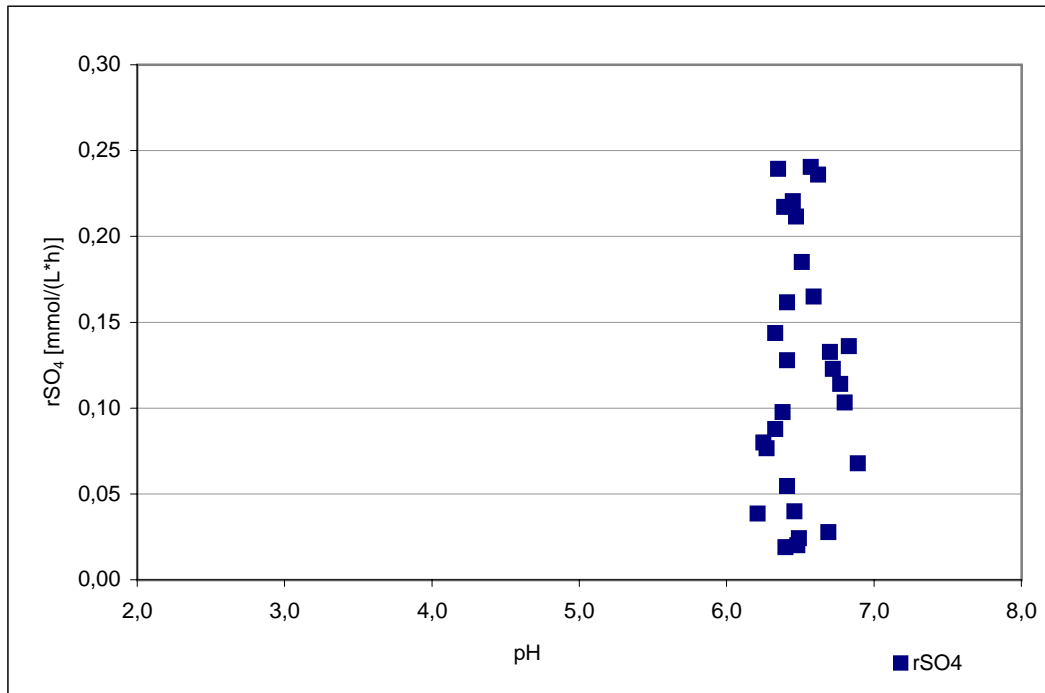


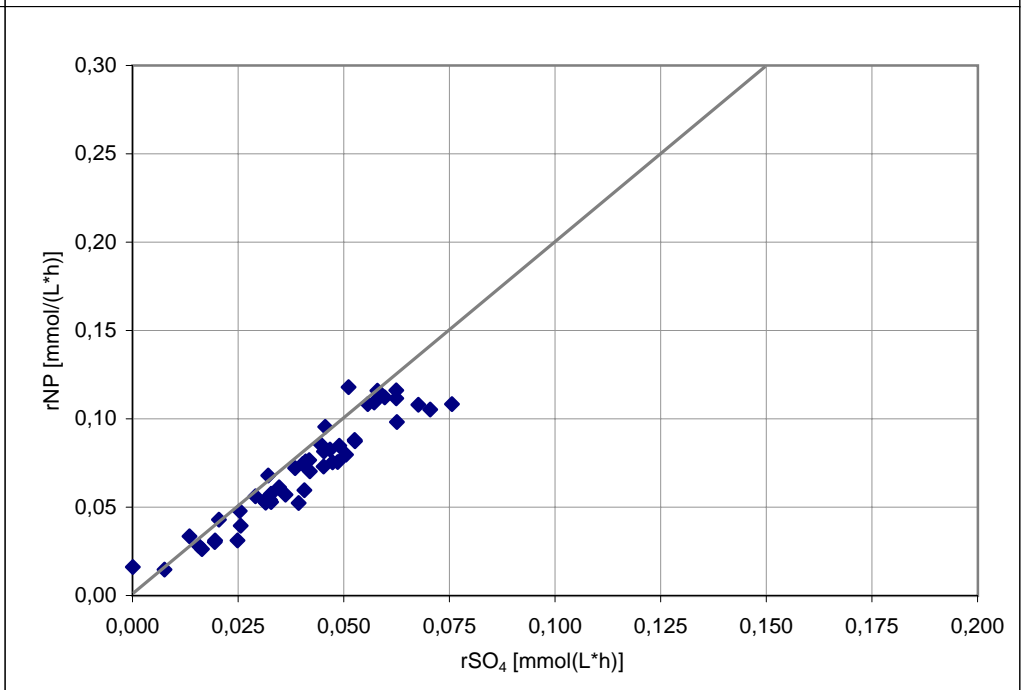
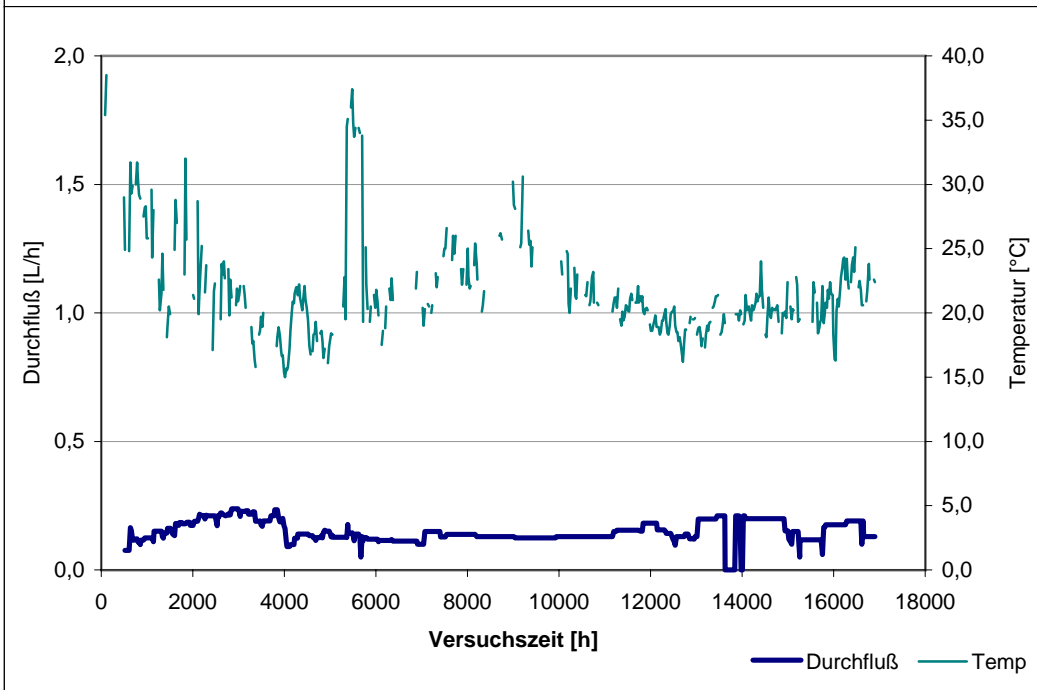
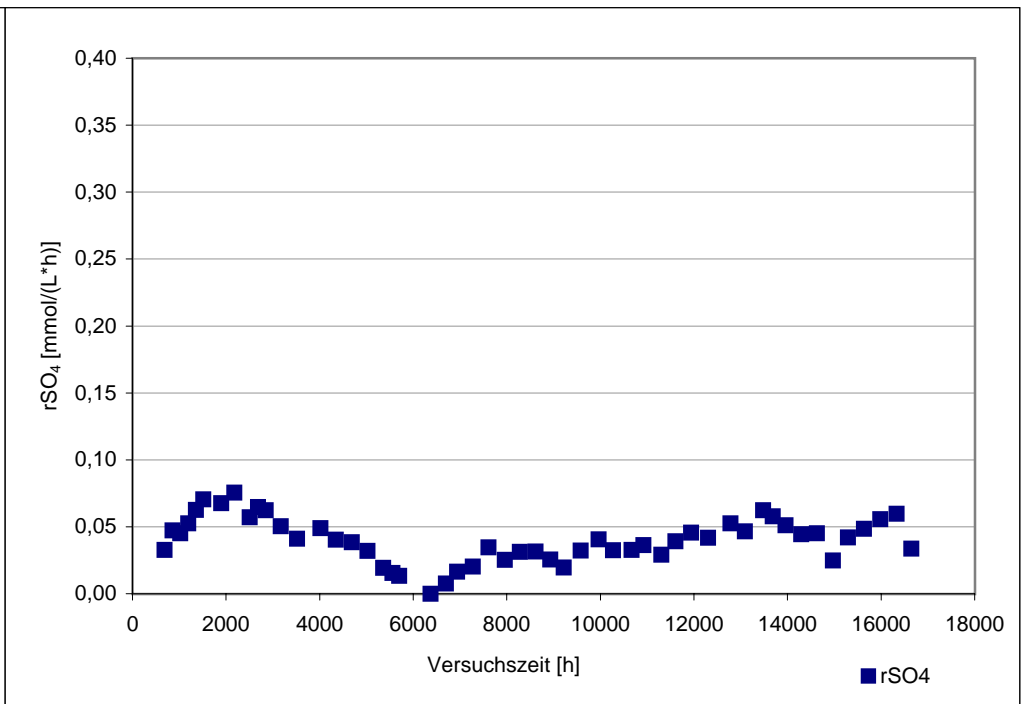
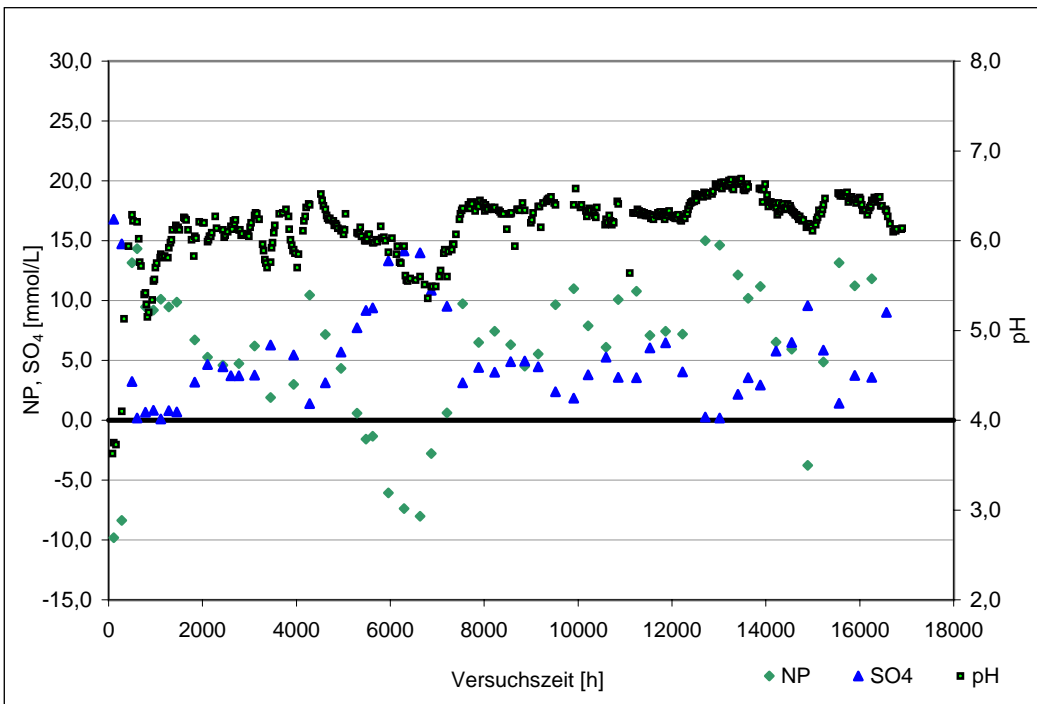


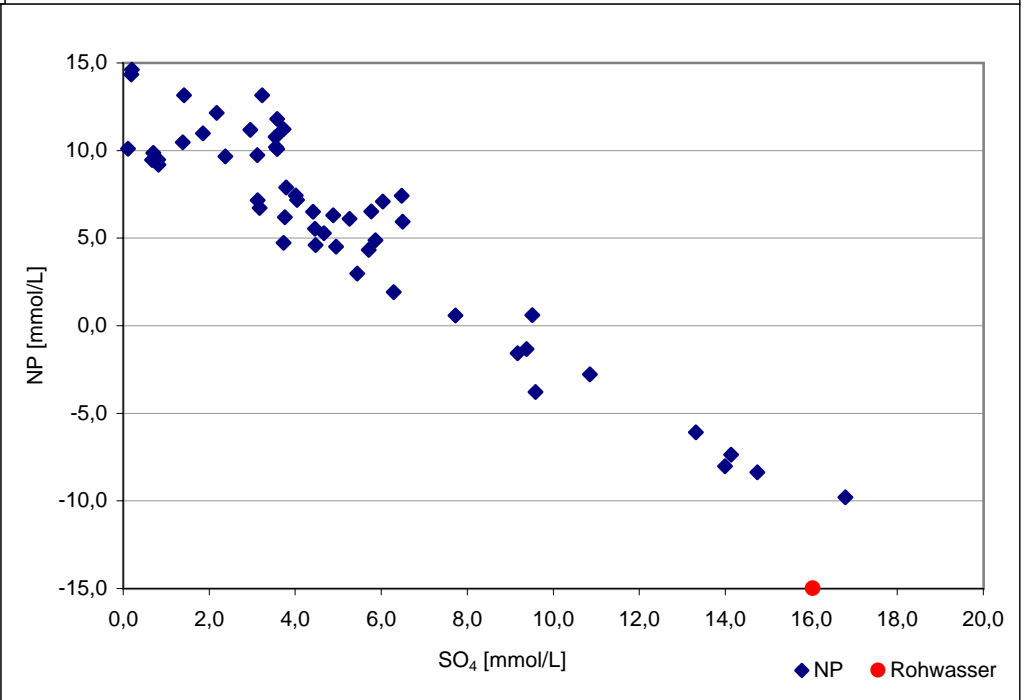
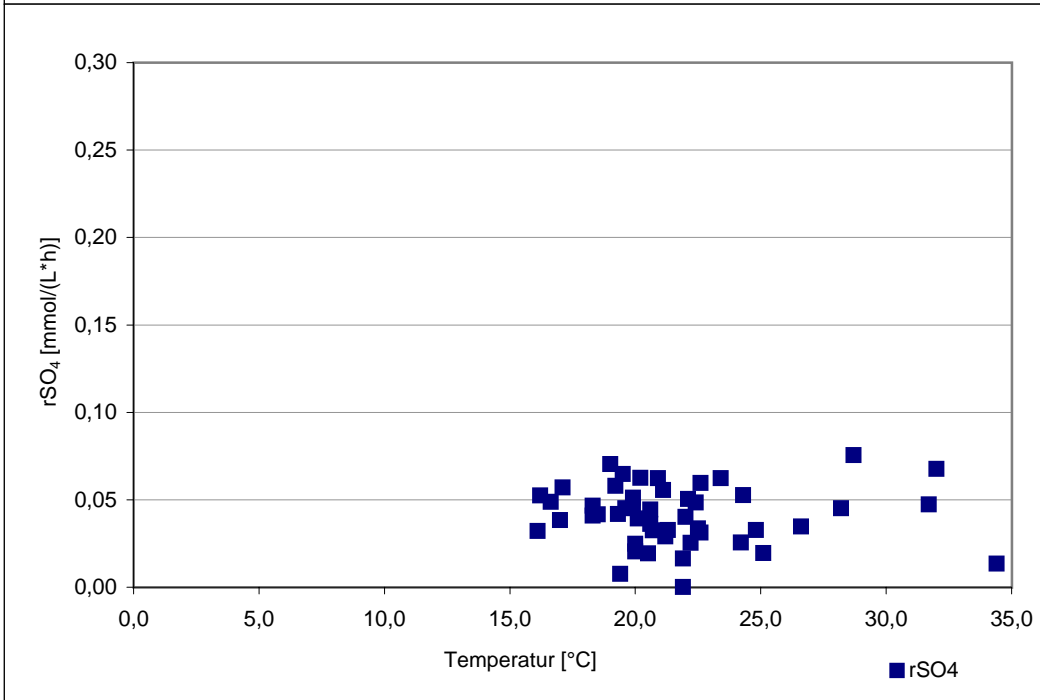
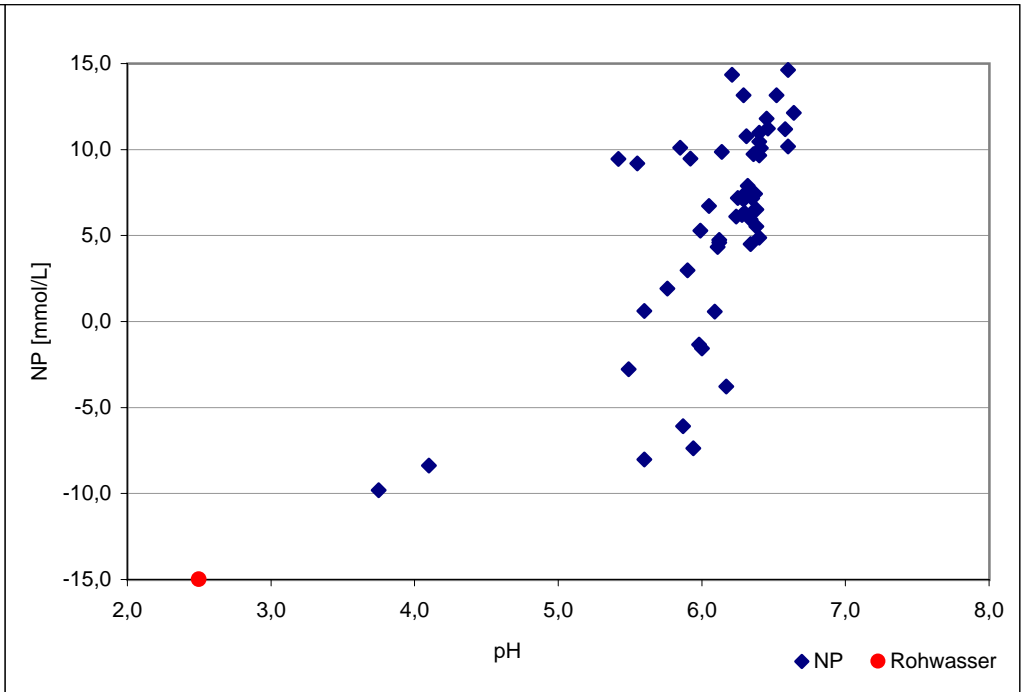
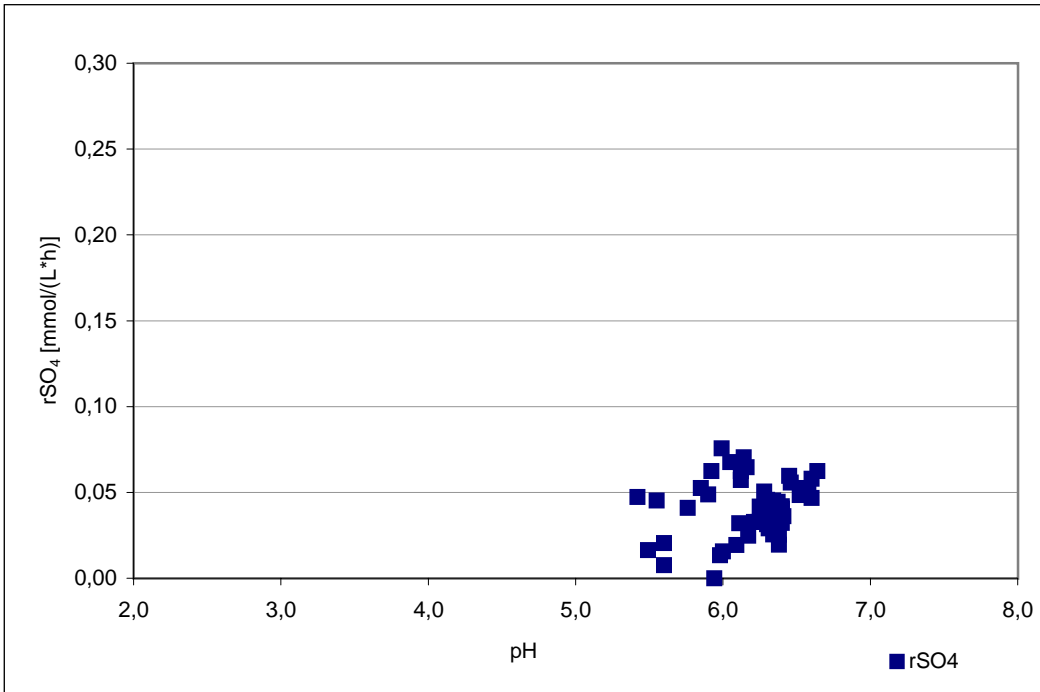


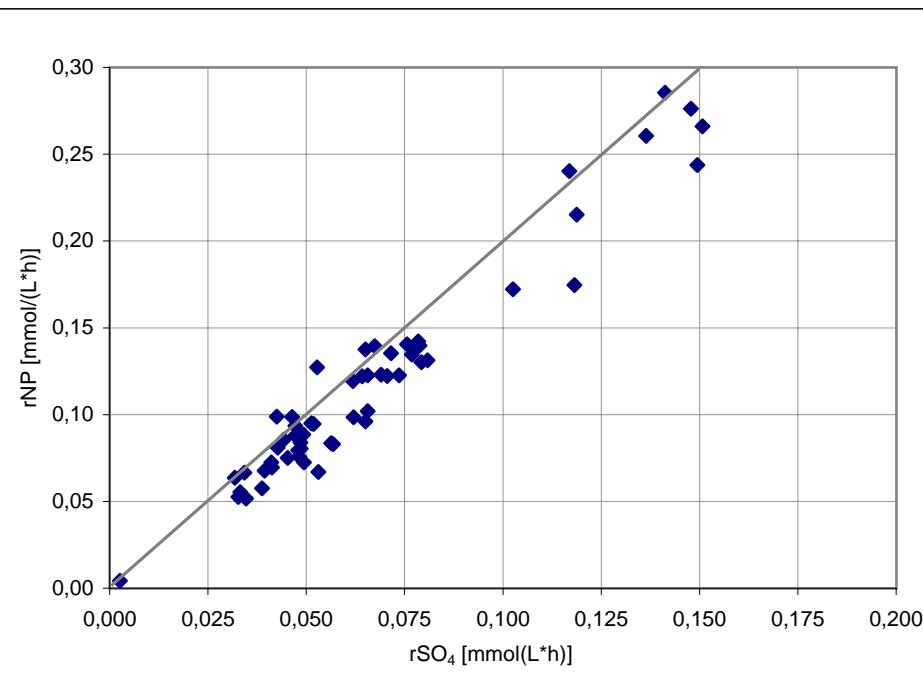
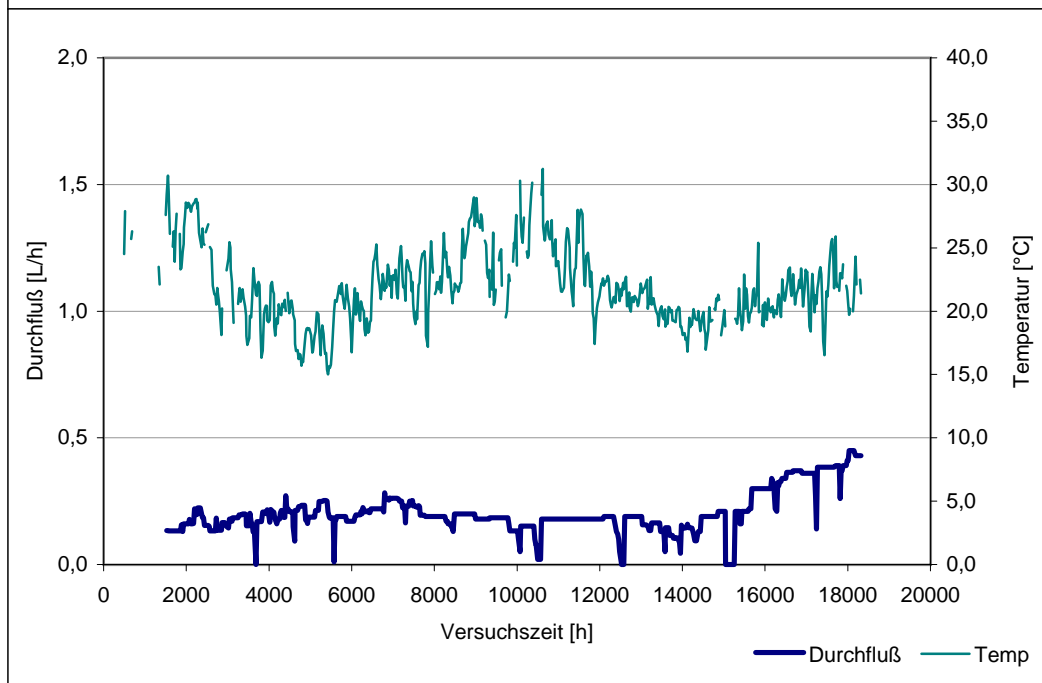
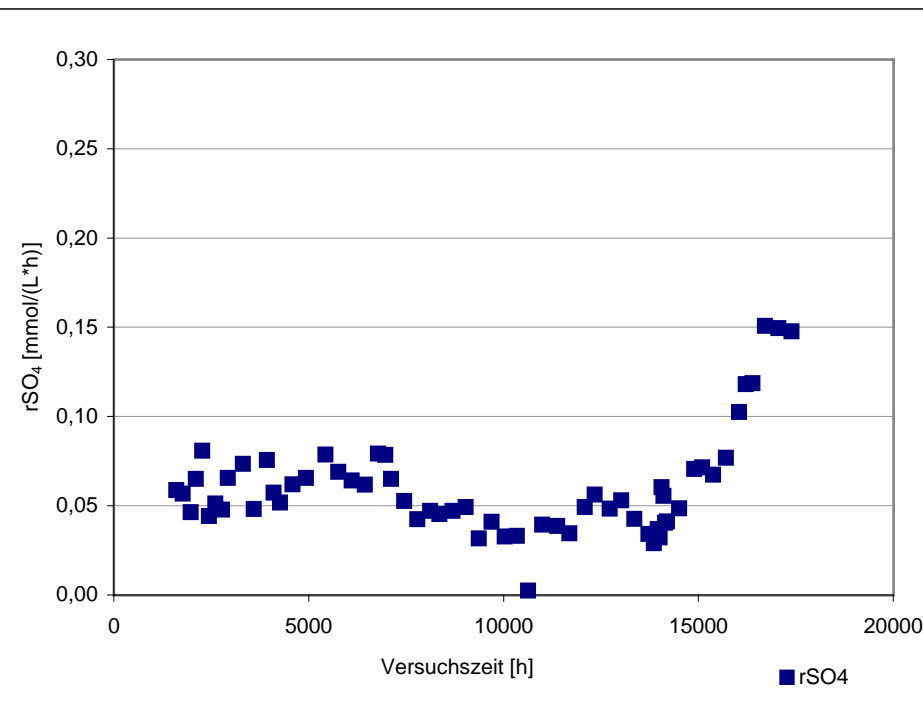
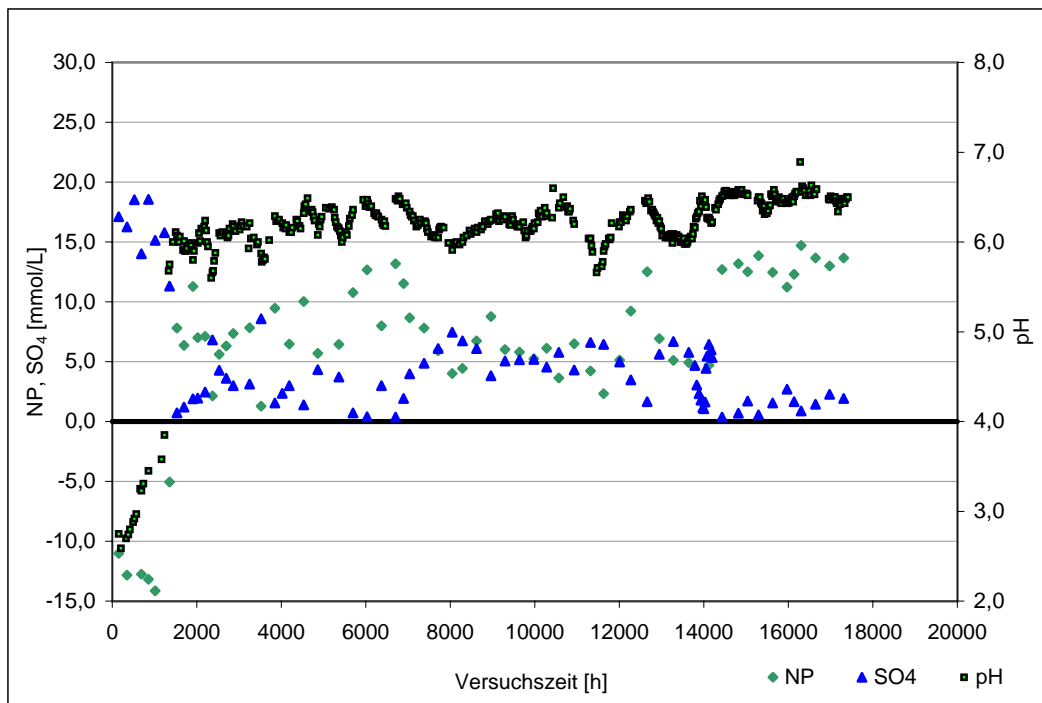


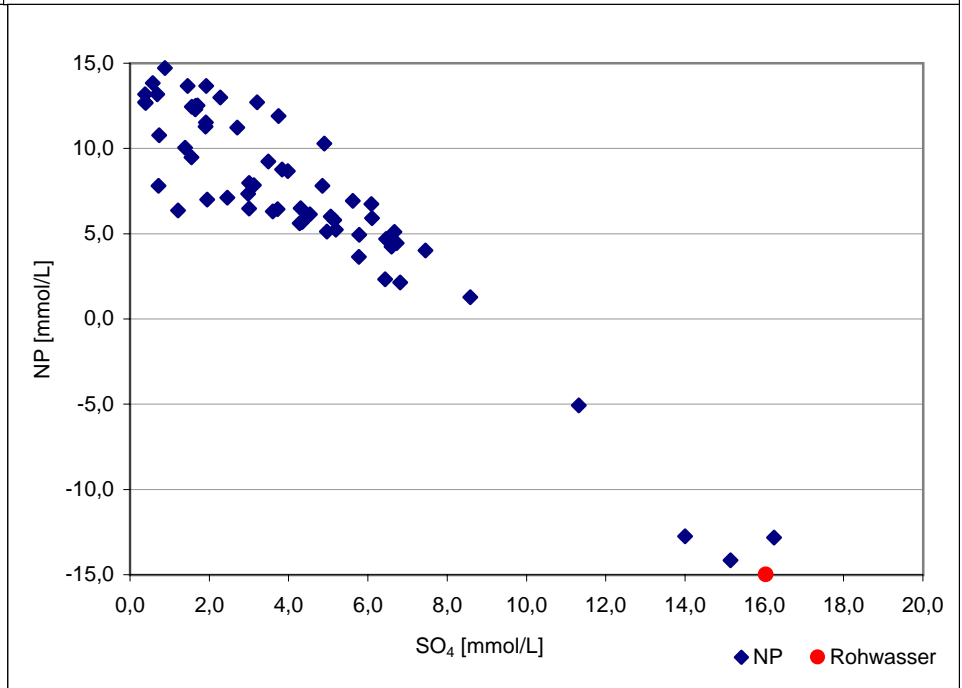
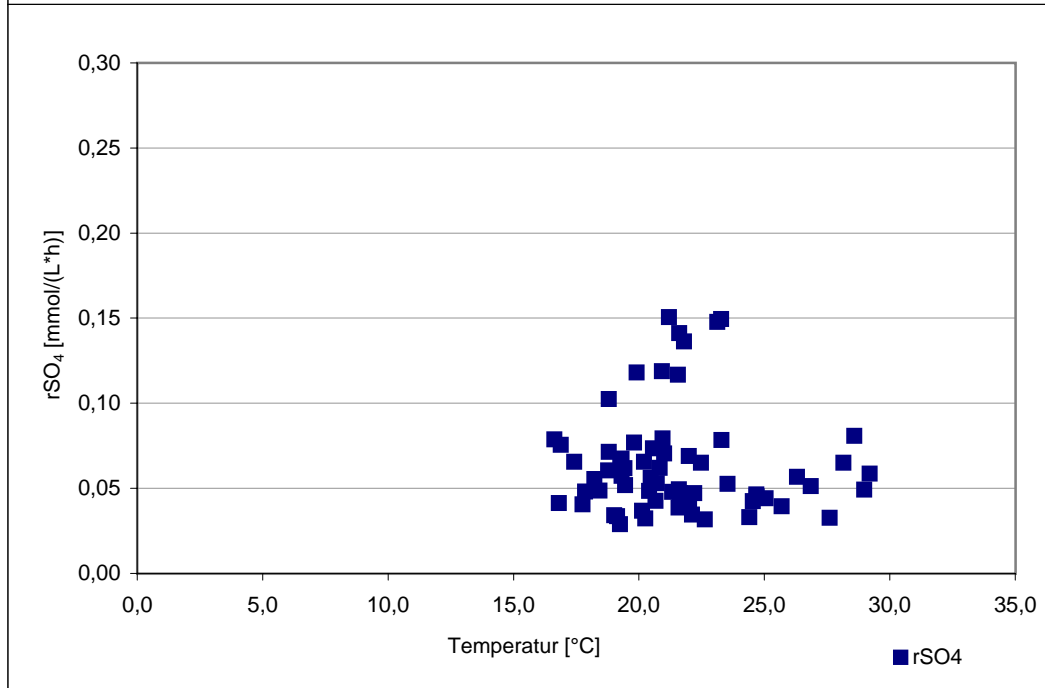
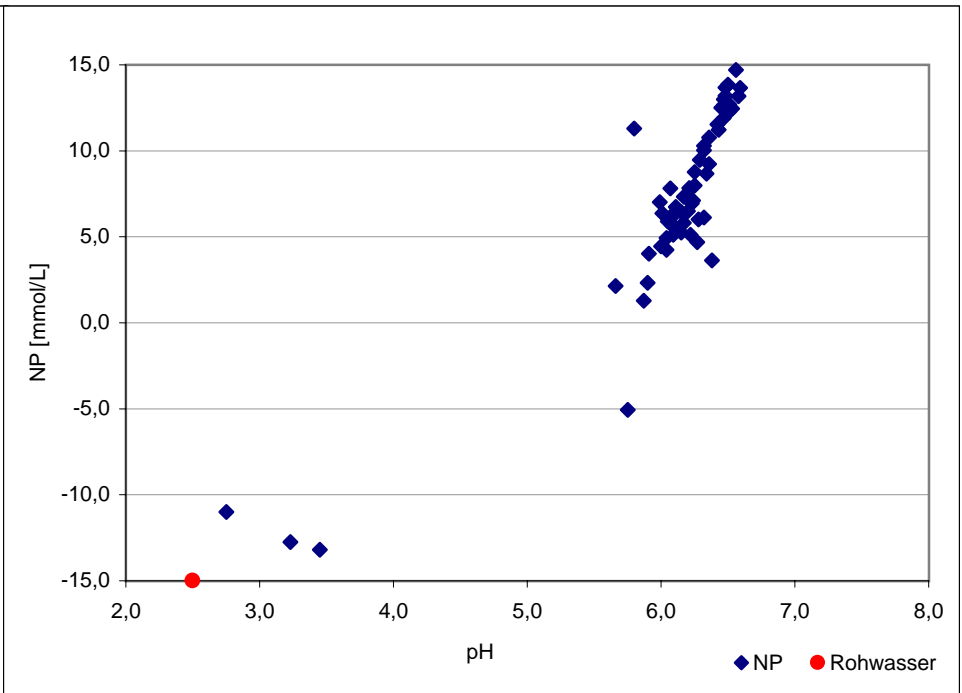
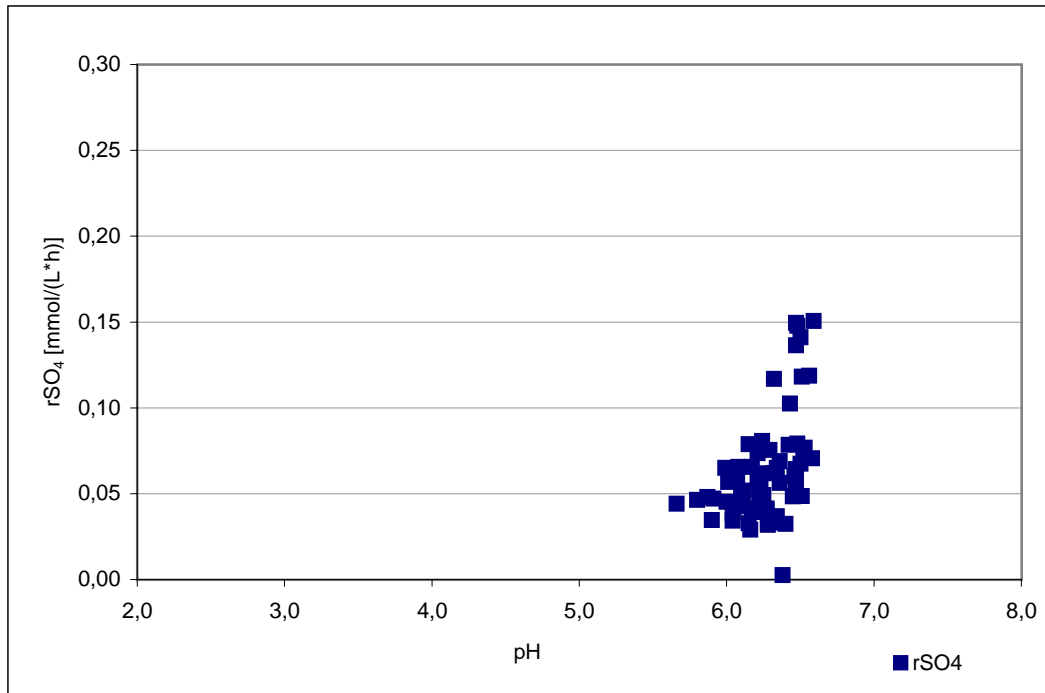


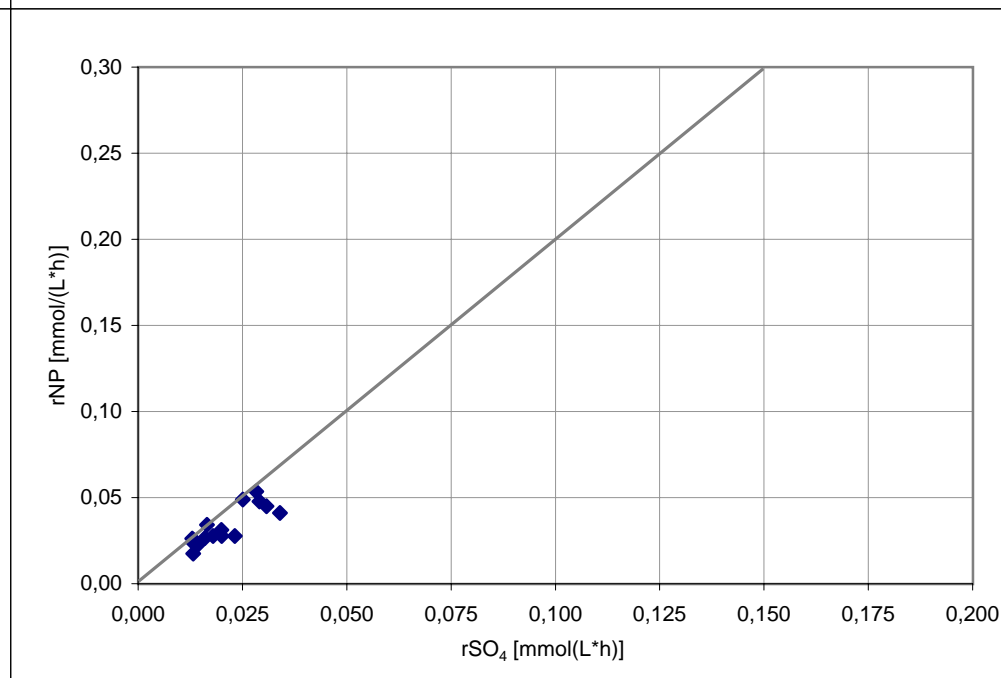
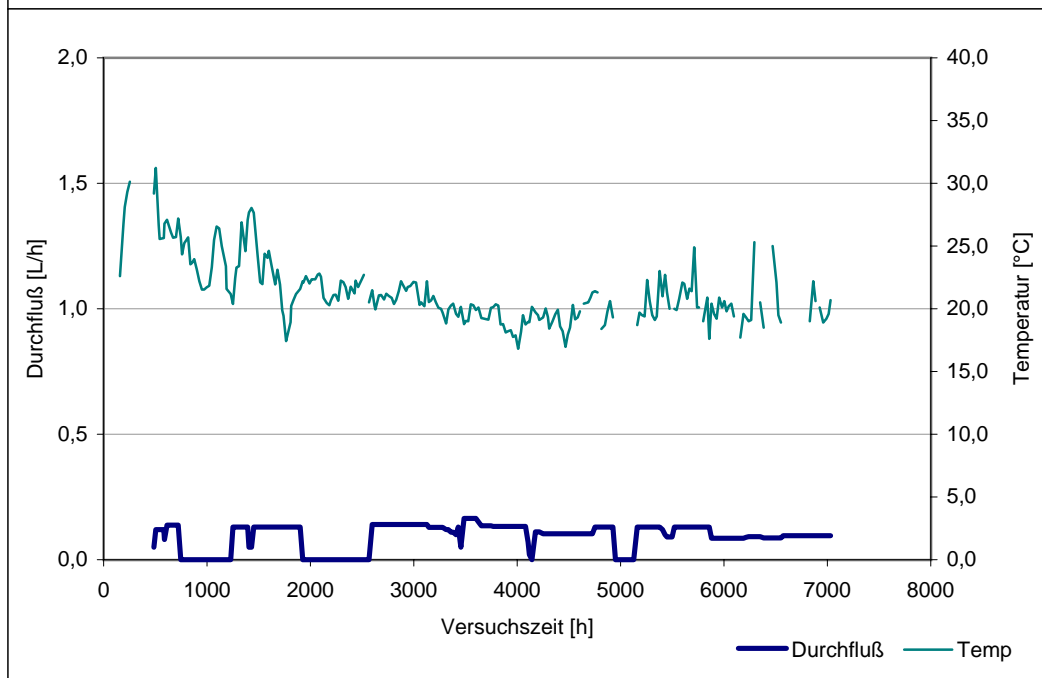
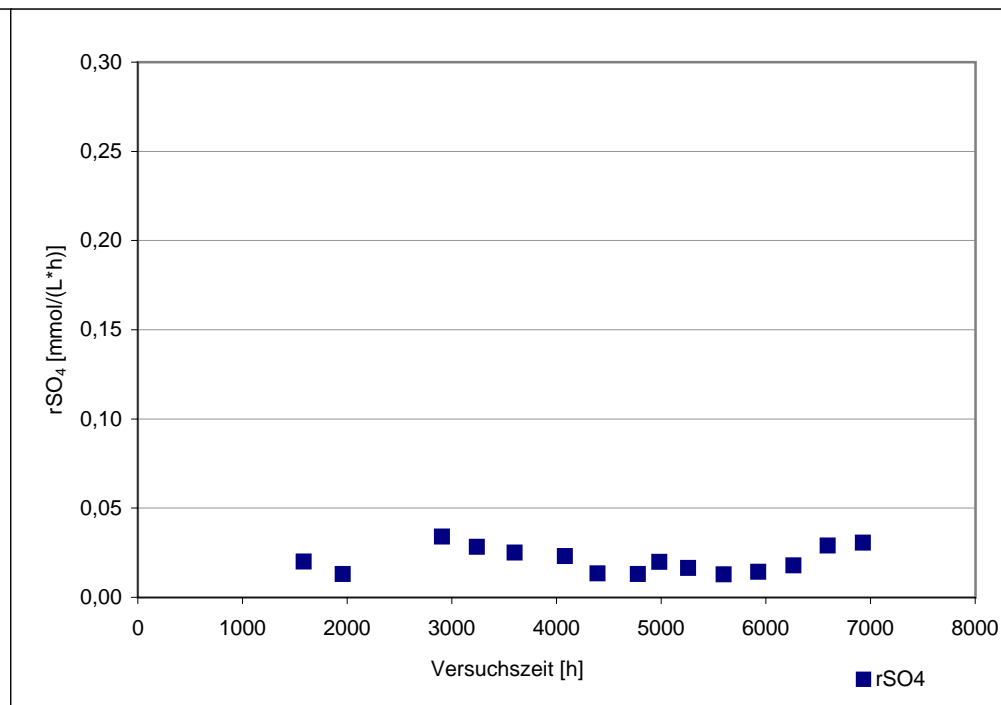
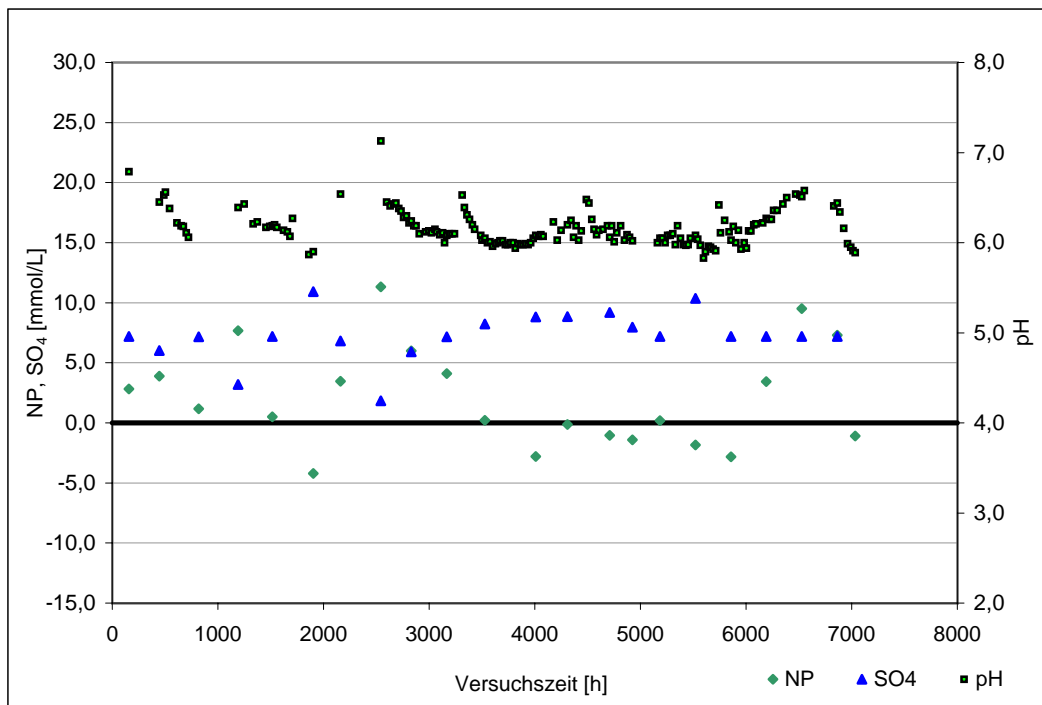




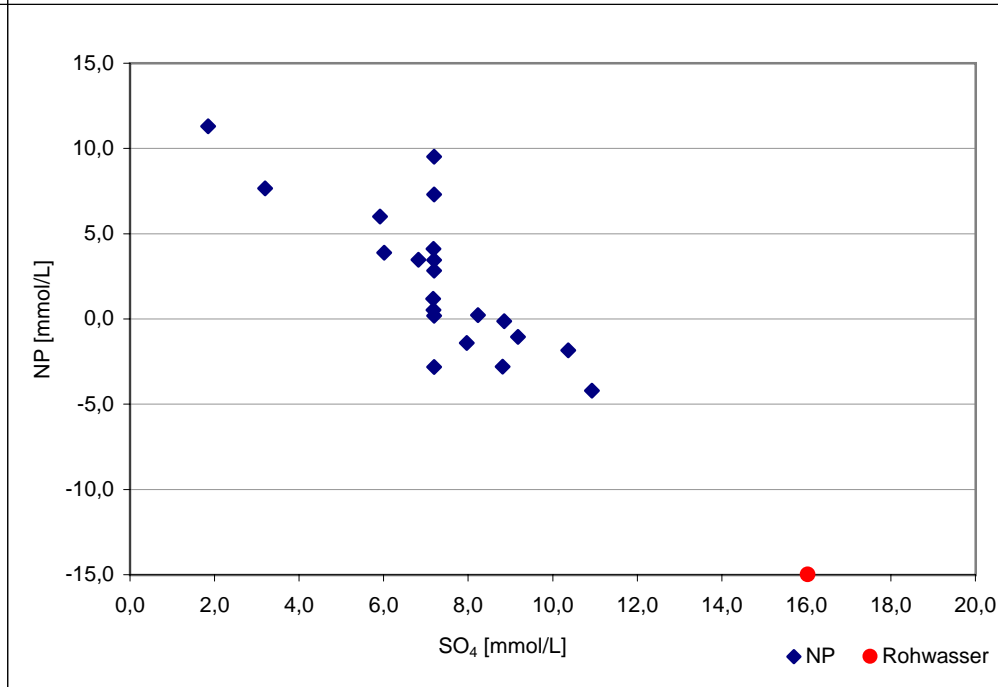
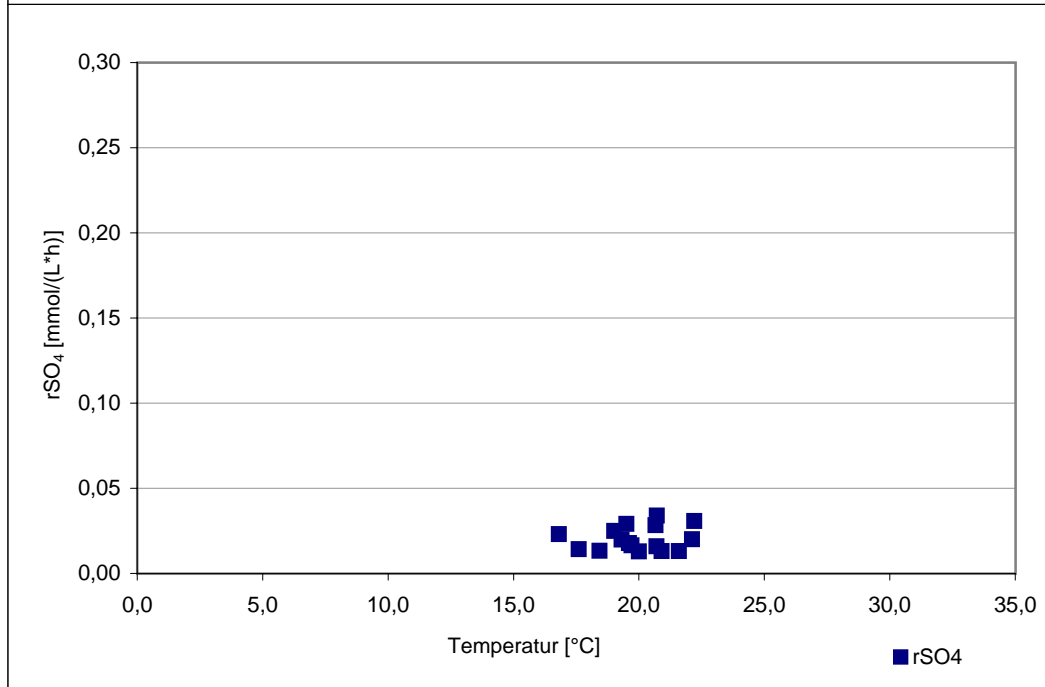
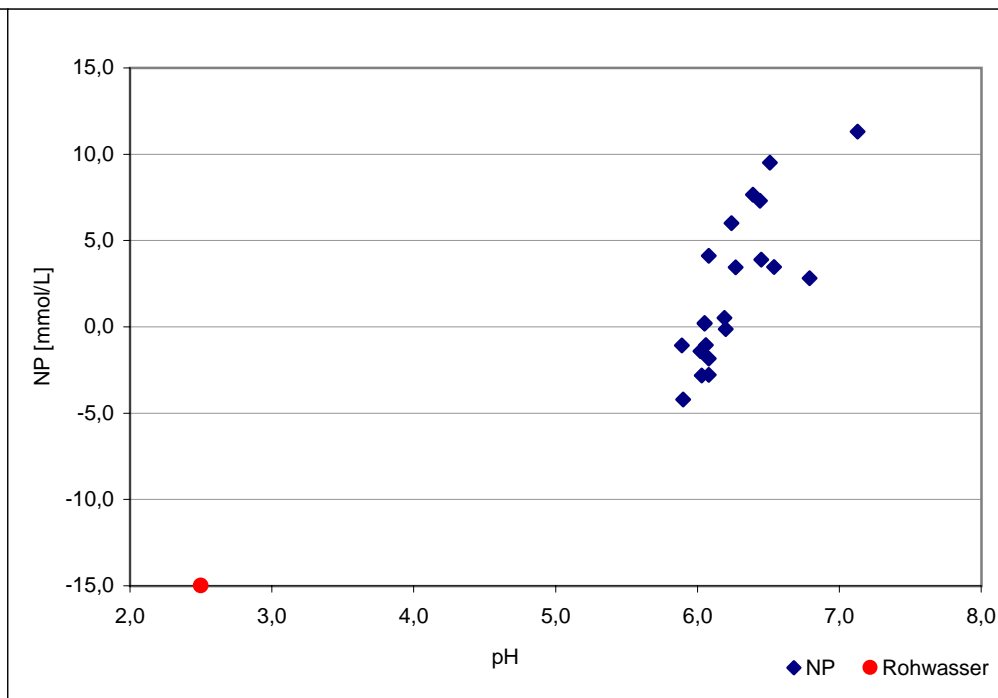
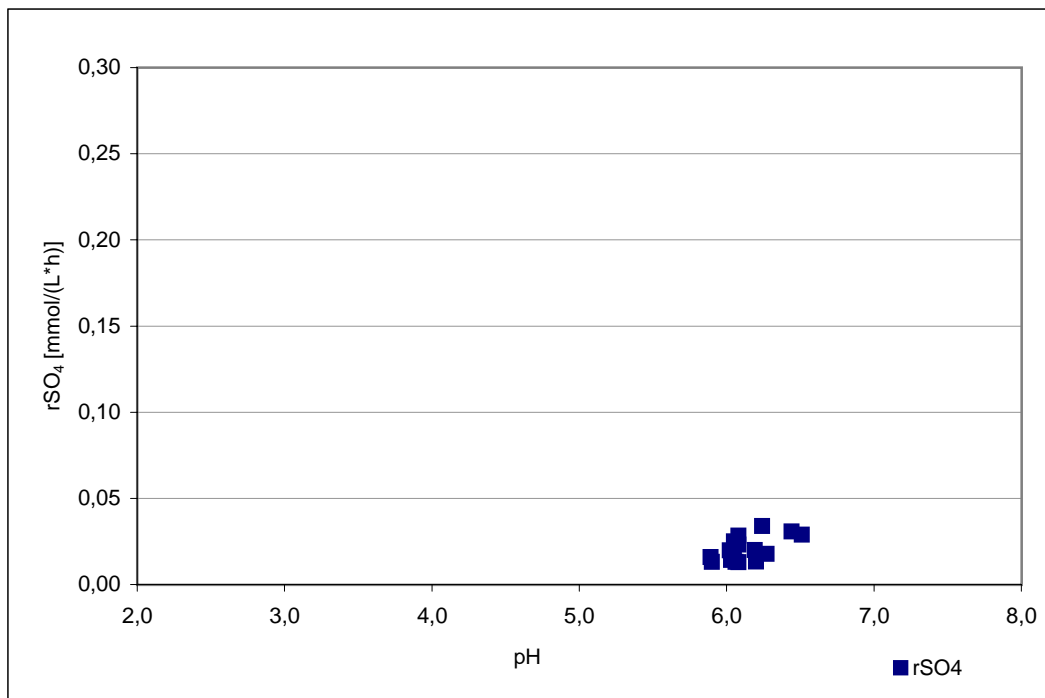


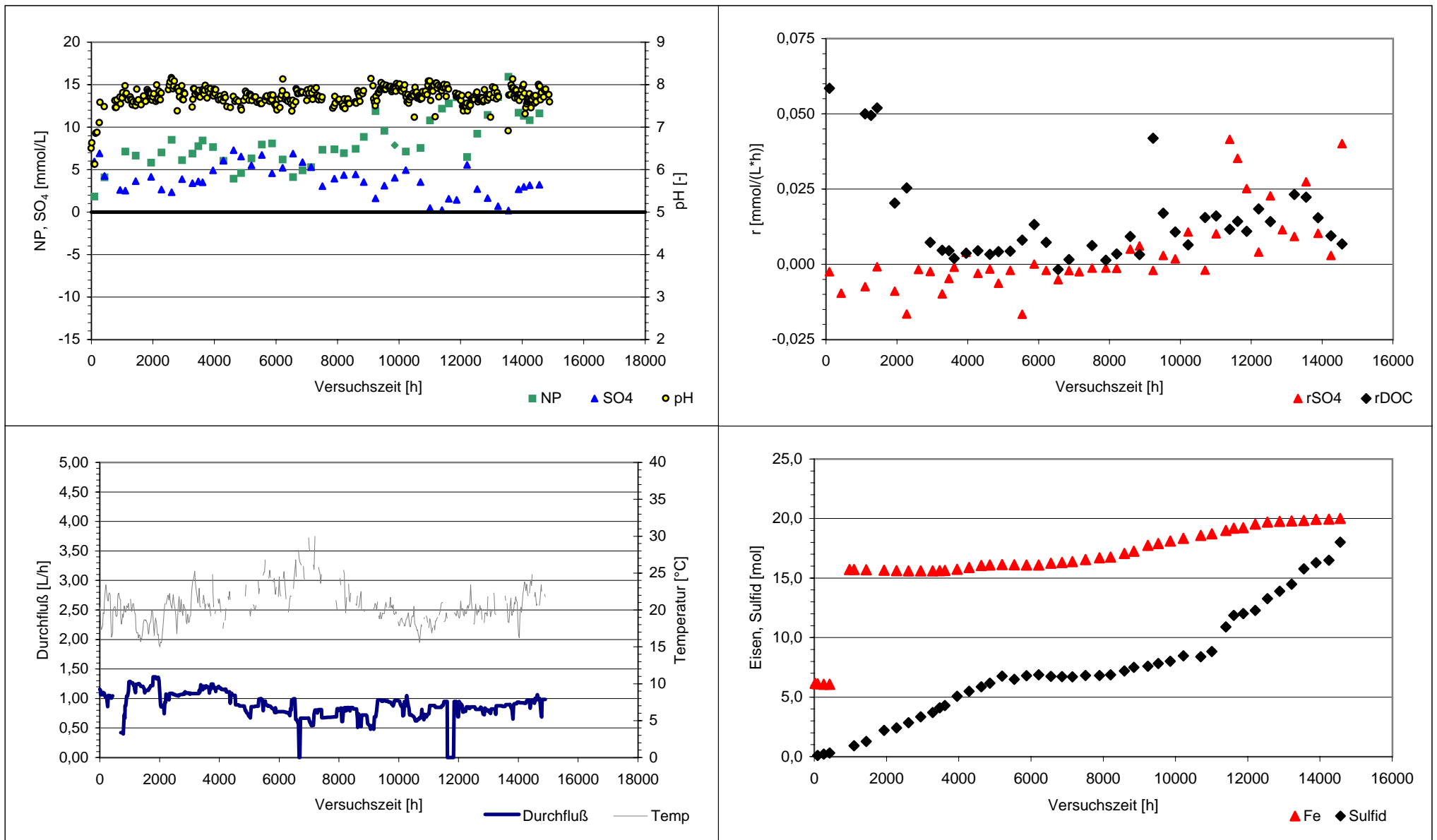


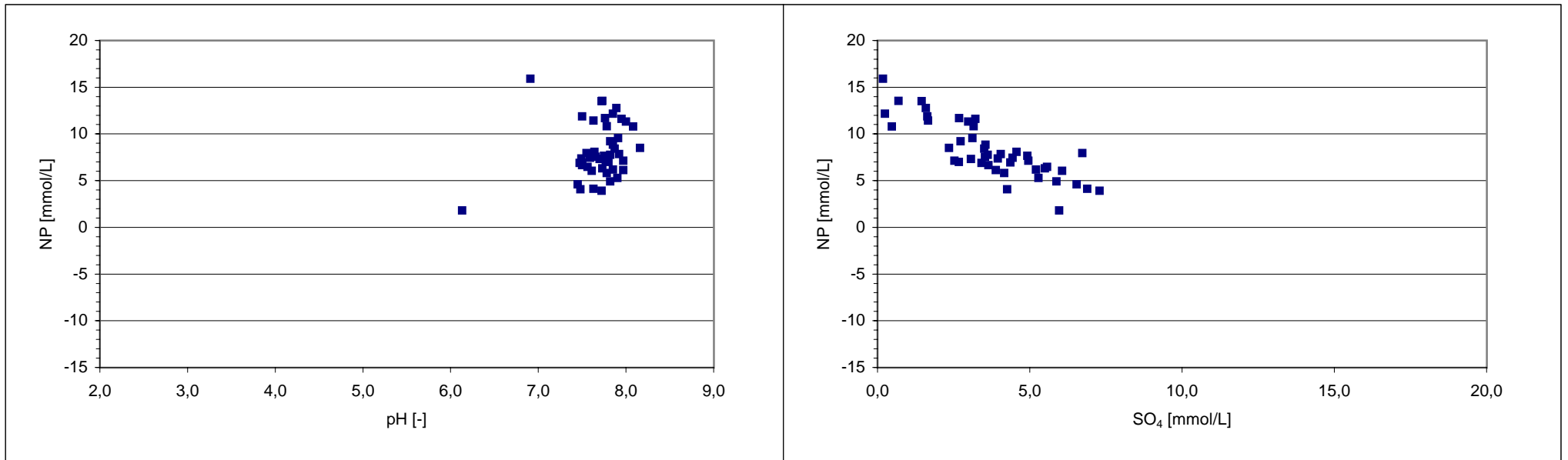




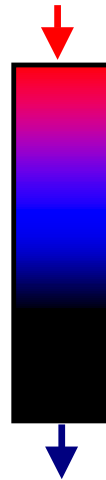








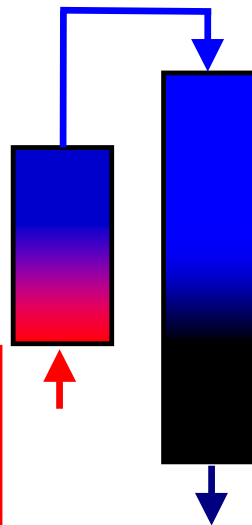
### Einstufige Aufbereitung:



pH : 2,6  
Fe<sub>ges</sub> : 130 mg/L  
SO<sub>4</sub> : 1500 mg/L  
NP : - 15 mmol/L

pH : 5,0 - 6,5  
Fe<sub>(II)</sub> : 0 - 150 mg/L  
SO<sub>4</sub> : 40 - 1000 mg/L  
S<sup>2-</sup> : 0 - 100 mg/L  
NP : 0 - 12 mmol/L

### Zweistufige Aufbereitung:

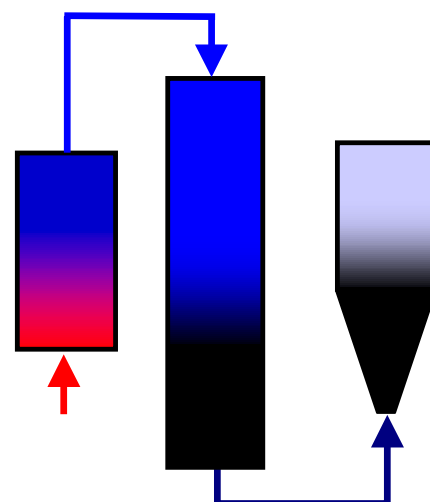


pH : 2,6  
Fe<sub>ges</sub> : 130 mg/L  
SO<sub>4</sub> : 1500 mg/L  
NP : - 15 mmol/L

pH : 5,0 - 5,9  
Fe<sub>(II)</sub> : 350 mg/L  
SO<sub>4</sub> : 1400 mg/L  
NP : -12 mmol/L

pH : 6,0 - 6,5  
Fe<sub>(II)</sub> : < 1 mg/L  
SO<sub>4</sub> : 400 mg/L  
S<sup>2-</sup> : 50 mg/L  
NP : 7 mmol/L

### Dreistufige Aufbereitung:

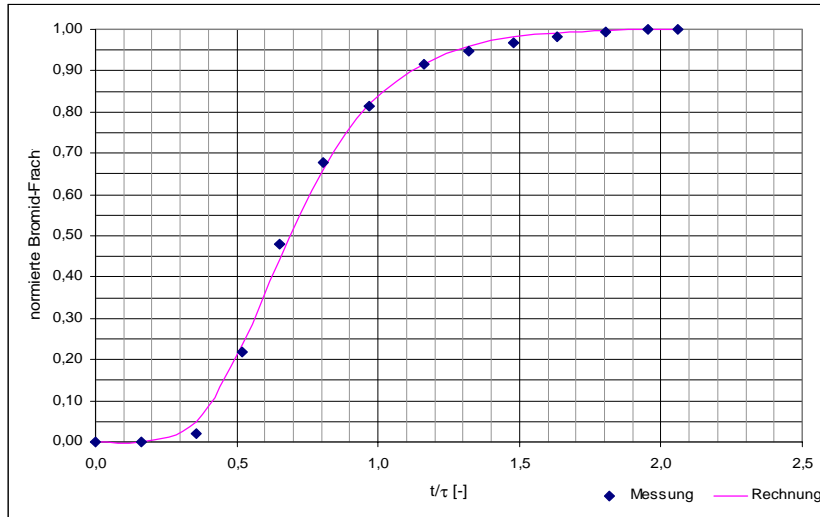


pH : 5,0 - 5,9  
Fe<sub>(II)</sub> : 350 mg/L  
SO<sub>4</sub> : 1400 mg/L  
NP : -12 mmol/L

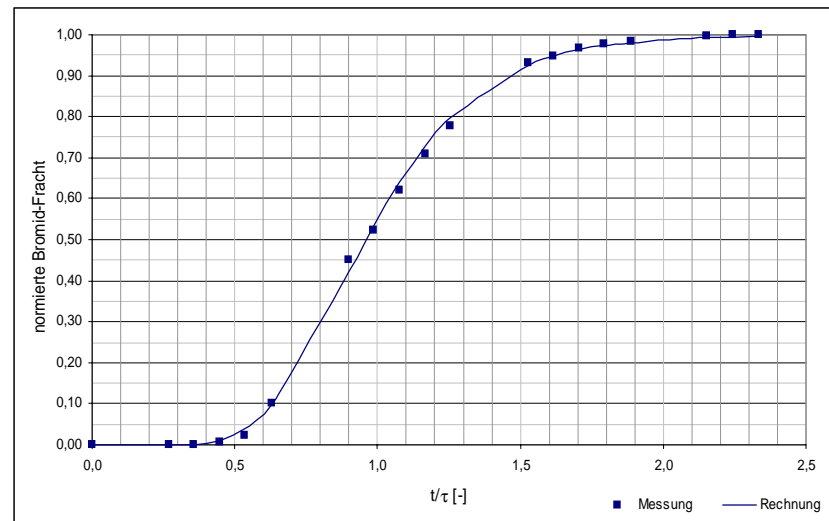
pH : 7,0 - 8,0  
Fe<sub>ges</sub> : < 3 mg/L  
SO<sub>4</sub> : 400 mg/L  
S<sup>2-</sup> : < 0,01 mg/L  
NP : 7 mmol/L

pH : 2,6  
Fe<sub>ges</sub> : 130 mg/L  
SO<sub>4</sub> : 1500 mg/L  
NP : - 15 mmol/L

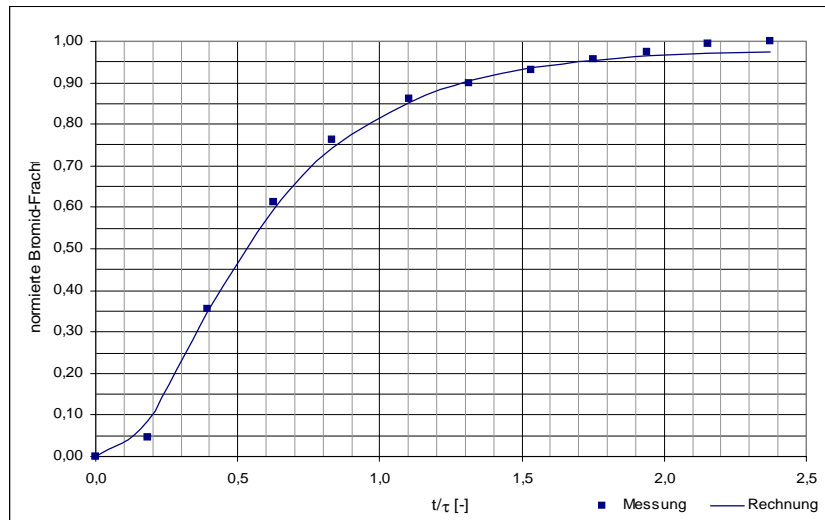
pH : 6,0 - 6,5  
Fe<sub>(II)</sub> : < 1 mg/L  
SO<sub>4</sub> : 400 mg/L  
S<sup>2-</sup> : 50 mg/L  
NP : 7 mmol/L



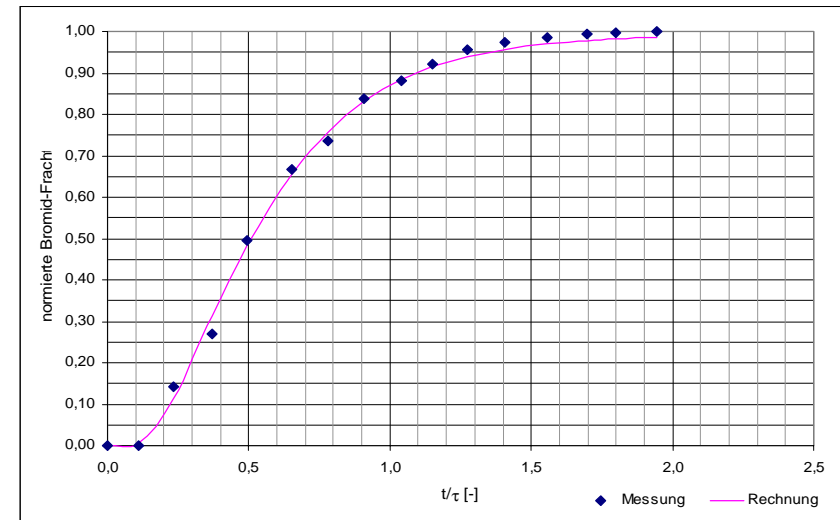
Versuch 3: Festbett Stroh Durchsatz von 65 Bettvolumina



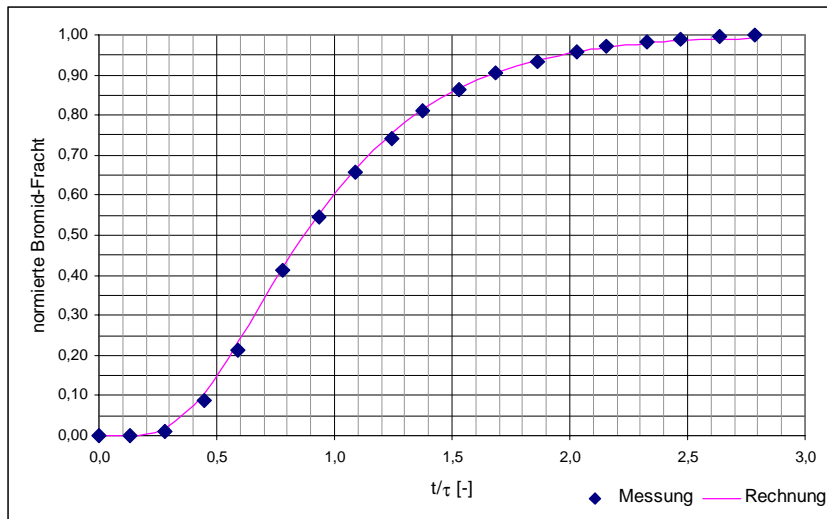
Versuch 4 Festbett Stroh Durchsatz von 15 Bettvolumina



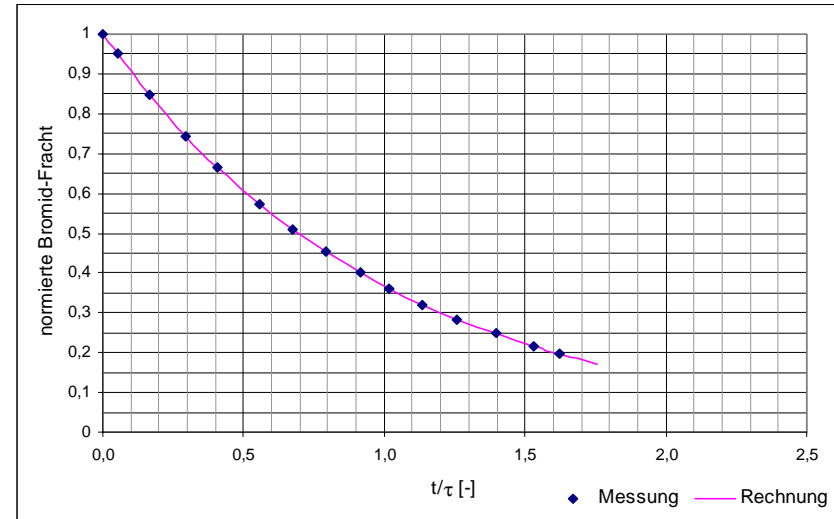
Versuch 4 Festbett Stroh Durchsatz von 156 Bettvolumina



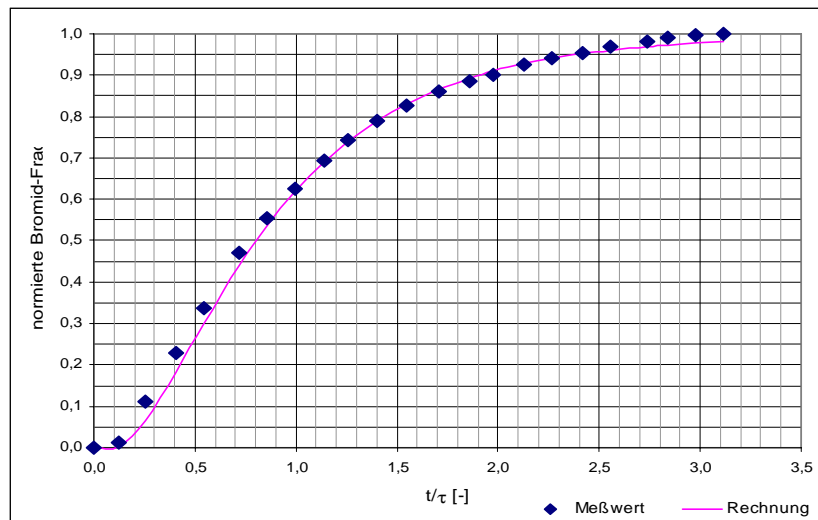
Versuch 5 Festbett Stroh Durchsatz von 122 Bettvolumina



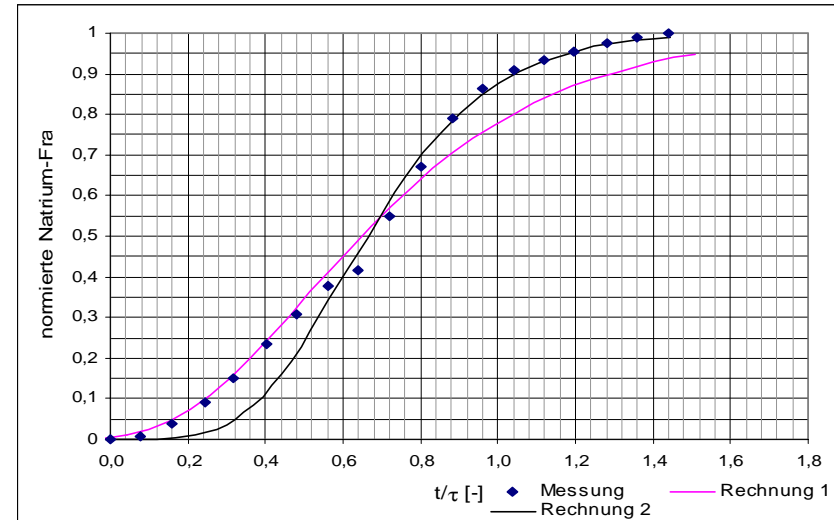
Versuch 6 Festbett Kies Durchsatz von 38 Bettvolumina



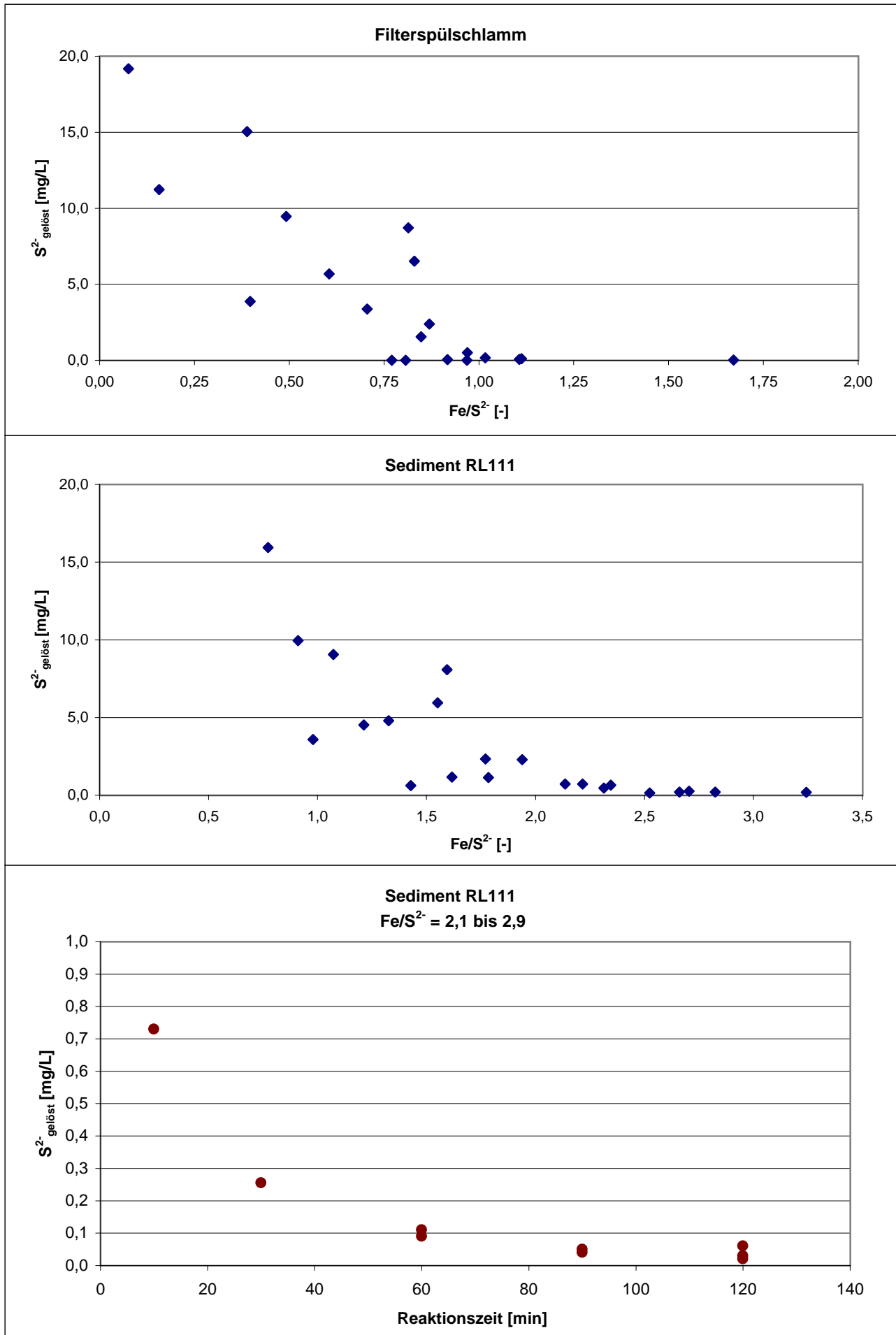
Versuch 8 Festbett Rauschert Bioflow30 Durchsatz von 9 Bettvolumina

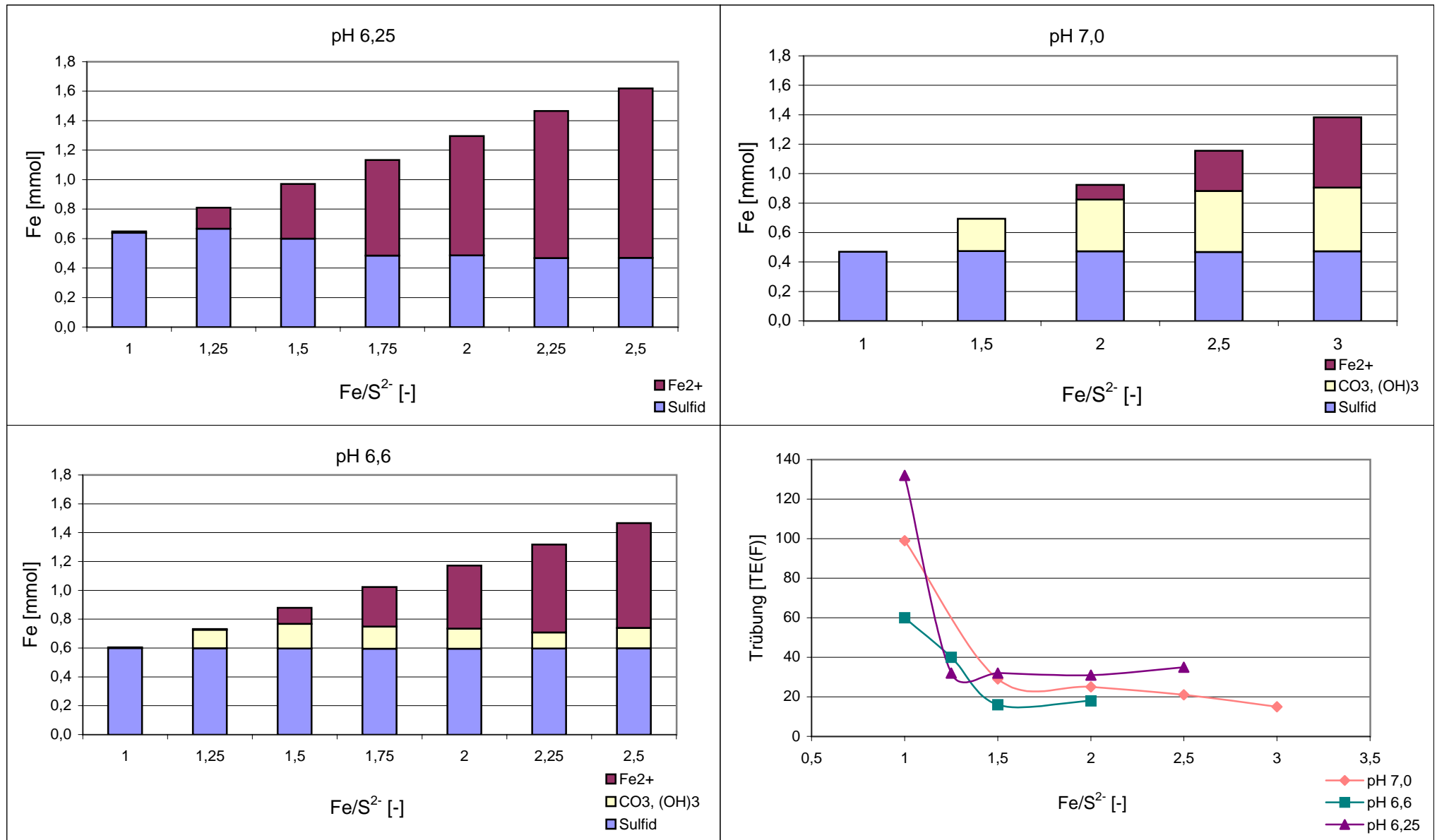


Versuch 9 Festbett Rauschert Bioflow30 Durchsatz von 12 Bettvolumina



Versuch 9 Festbett Rauschert Bioflow30 Durchsatz von 60 Bettvolumina

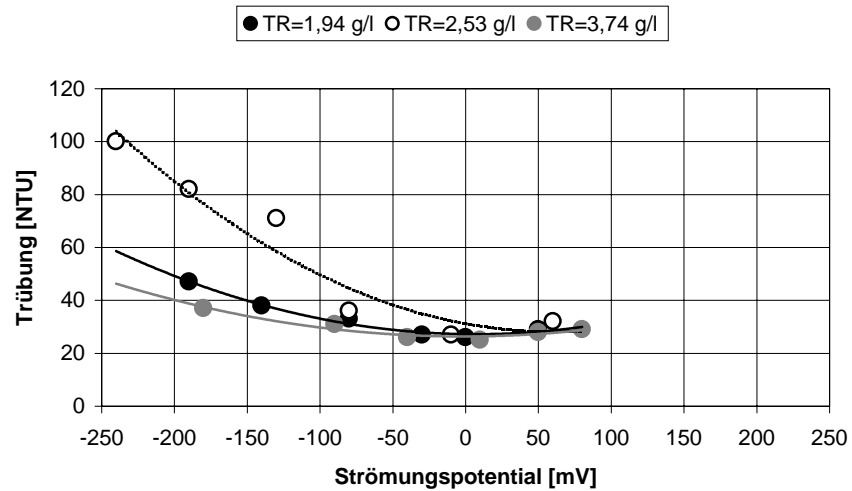




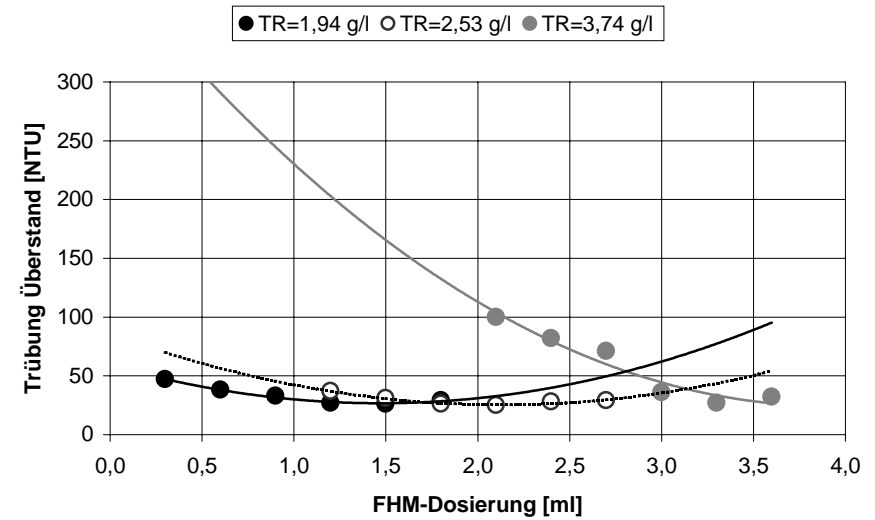
Fällung mit FeCl<sub>3</sub>: cFe<sup>2+</sup> gemessen, Anteil sulfidisch gebundenen Eisens als FeS angenommen, Differenz zur Zugabemenge Fe(OH)<sub>3</sub> bzw. FeCO<sub>3</sub>



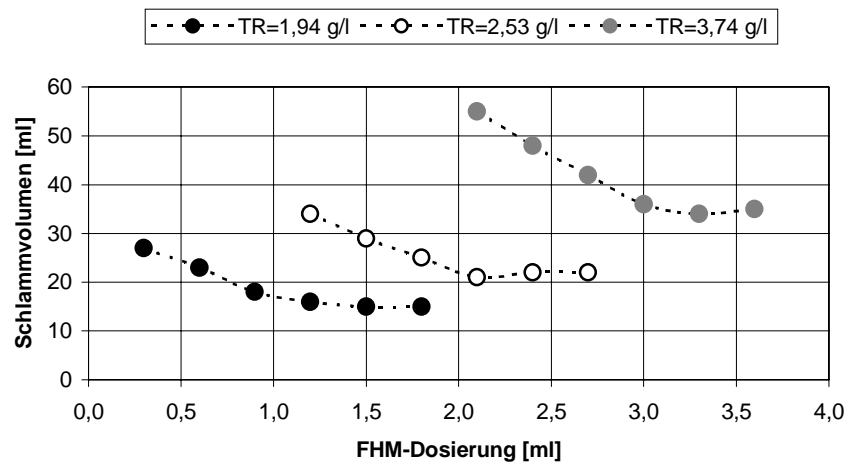
**Ergebnisse Strömungspotential-Messung  
Überstand**



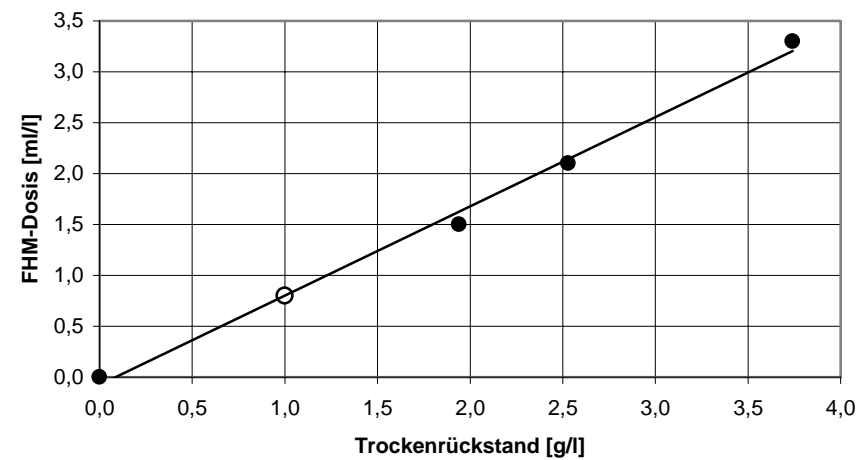
**Ergebnisse Trübungsmessung Überstand**



**Ergebnisse Schlammvolumen-Messung**



**Optimale FHM-Zugabe**



Kostenposition	Bestandteile	Einzelpreis
<b>Investition</b>		
Basisstation an Land	Freigelände mit Zaun, Container, Steg, Arbeitsboot mit Motor, Generator, Lagertank	17.000,- €
Enclosure	10 m-Enclosure mit Verankerung, Schwimplattform, Meßhütte	23.000,- €
Reaktor	12 m <sup>3</sup> -Reaktor mit Füllkörpern, Armaturen, Pumpen, Schläuchen (ca. 20 Reaktoren pro Enclosure möglich)	3.800,- €
Energieversorgung	Solarpanels, Windräder, Akkumulatoren	10.000,- €
Elektronik	Meßgeräte für Durchfluß, pH, Leitfähigkeit, Temperatur; Datenerfassung, Fernübertragung, Fernsteuerung	68.000,- €
<b>Personal</b>		
Montage	Einbau von einem Enclosure mit Reaktoren, Installation von Energieversorgung/Elektronik, Tauchereinsatz	42.000,- €
Betrieb	Arbeiten zum Betrieb der Reaktoren umgelegt auf einen Reaktor und Jahr	800,- €
Steuerung	Fernsteuerung der Anlagen pro Jahr	10.000,- €
<b>Betriebsstoffe bei Umsatz von 10 mmol/L Sulfat</b>		
Lactat		1,- €/m <sup>3</sup>
Methanol	ohne Methanbildung	0,20 €/m <sup>3</sup>
	mit Methanbildung	0,40 €/m <sup>3</sup>
N-P-Quelle	NH <sub>4</sub> Cl, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,002 €/m <sup>3</sup>
BES		0,084 €/m <sup>3</sup>
Eisenschlamm		0,006 €/m <sup>3</sup>
Treibstoff	umgelegt auf einen Reaktor und Jahr	3,33 €
<b>Fremdleistungen</b>		
Analytik	umgelegt auf einen Reaktor und Jahr	80,- €

			Molke (Lactat)	Methanol	Methanol+BES
V <sub>See</sub>	[m³]	500000			
Zeit	[a]	5			
Jahresvolumen	[m³/a]	100000			
rSO <sub>4</sub>	[mmol/(L*h)]		0,25	0,05	0,15
ΔcSO <sub>4</sub>	[mmol/L]	10			
Q	[m³/h]	12			
V <sub>Brutto</sub>	[m³]		480	2400	800
V <sub>Reaktor</sub>	[m³]	12			
Anzahl <sub>Reaktor</sub>	[Stck]		40	200	67
Systeme	[Stck]		2	10	3

## Investition

	Stückpreis				
Landbasis	17.000		17.000	17.000	17.000
Enclosure	23.000		46.000	230.000	69.000
Reaktoren	3.800		152.000	760.000	254.600
Energieversorgung	10.000		20.000	100.000	30.000
Elektrik/Elektronik	68.000		136.000	680.000	204.000
<b>Summe</b>			<b>371.000</b>	<b>1.787.000</b>	<b>574.600</b>

## Personal

Montage	[€/System]	42.000	[€]	84.000	420.000	126.000
Wartung	[€/(Reaktor*a)]	800	[€/a]	32.000	160.000	53.600
Bedienung	[€/a]	10.000		10.000	10.000	10.000
Engineering	[€/a]	8.000		8.000	8.000	8.000
<b>Summe</b>				<b>134.000</b>	<b>598.000</b>	<b>197.600</b>

## Verbrauchsstoffe

C-Quelle	[€/m³]			1,00	0,40	0,20
			[€/a]	100.000	40.000	20.000
N-P-Quelle	[€/m³]	0,002	[€/a]	200	200	200
BES	[€/m³]	0,084	[€/a]			8.400
Eisenschlamm	[€/m³]	0,006	[€/a]	600	600	600
Treibstoff	[€/(Stck*a)]	3,33	[€/a]	133	666	223
<b>Summe</b>				<b>101.000</b>	<b>41.500</b>	<b>29.500</b>

## Fremdleistungen

Analytik	[€/(Stck*a)]	80	[€/a]	3.200	16.000	5.360
<b>Summe</b>				<b>3.200</b>	<b>16.000</b>	<b>5.360</b>

<b>Gesamt</b>	5 Jahre			<b>1.570.000</b>	<b>5.070.000</b>	<b>1.740.000</b>
---------------	---------	--	--	------------------	------------------	------------------