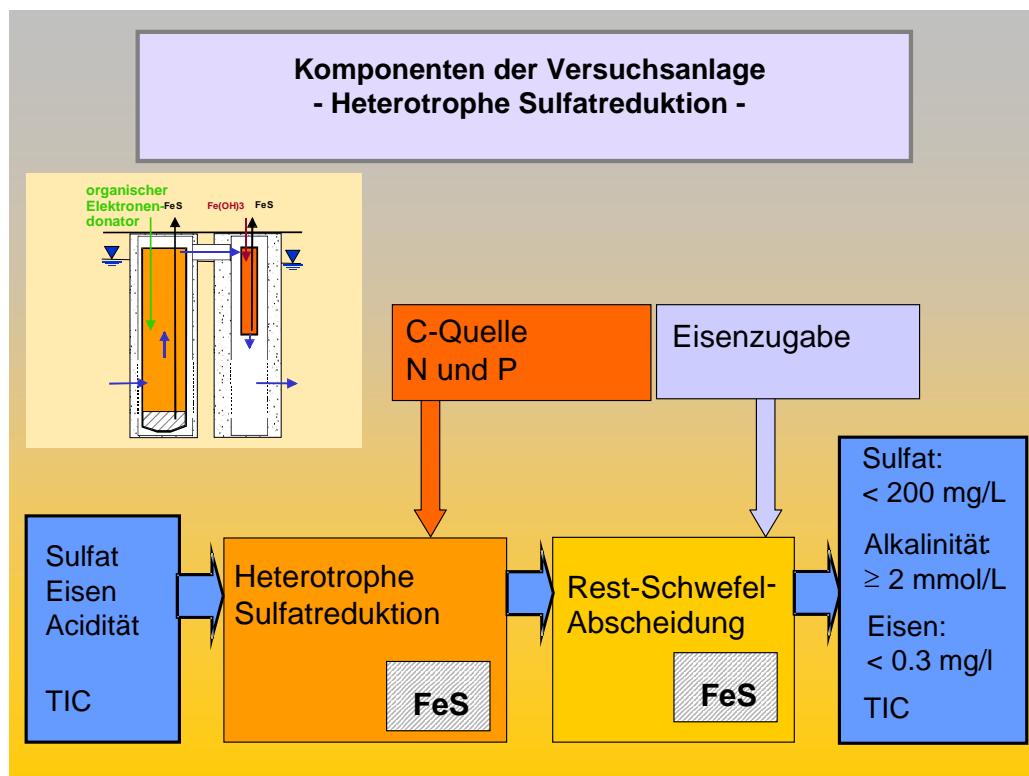


Schlussbericht

„Stärkung des Entwicklungspotentials von Bergbaufolgelandschaften durch den Schutz von Oberflächenwässern vor schwefelsauren Grundwasserzuflüssen mittels reaktiven Reinigungswänden“

BMBF- GZ: WTE – W – WTNA 02021004 ; FKZ: 02 WR 0527

Laufzeit: 01.04.2005 – 30.09.2007



LMBV

Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH

Senftenberg, März 2008

„Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WR0527 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.“

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart Schlussbericht
3a. Titel des Berichts Stärkung des Entwicklungspotenzials von Bergbaufolgelandschaften durch den Schutz von Oberflächengewässern vor schwefelsauren Grundwasserzuflüssen mittels reaktiver Reinigungswände (Das Projekt wurde in Form von zwei Teilprojekten bearbeitet)	
3b. Titel der Publikationen Teilprojekt A: Batchversuche zur Sulfatreduktion durch autotrophe Mikroorganismen im natürlichen Grundwasserleiter – gegenwärtiger Stand Teilprojekt B: Laboruntersuchungen zur Stabilität von Eisensulfidschlamm	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Teilprojekt A: Bilek, Felix; Wagner, Stephan Teilprojekt B: Preuß, Volker	5. Abschlussdatum des Vorhabens September 2007
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n)) Teilprojekt A: Bilek, Felix Teilprojekt B: Preuß, Volker	6. Veröffentlichungsdatum 2006
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Koordination: LMBV Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH Knappenstr. 1 / 01968 Senftenberg Teilprojekt A: Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden Meraner Str. 10 / 01217 Dresden Teilprojekt B: Brandenburgische Technische Universität Cottbus Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau Karl-Marx-Str. 17 / 03044 Cottbus	7. Form der Publikation Fachzeitschrift
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	9. Ber. Nr. Durchführende Institution *)
	10. Förderkennzeichen 02WB0527
	11a. Seitenzahl Bericht 15 + 170
	11b. Seitenzahl Publikation TP A: 6 TP B: 7
12. Literaturangaben 82	
14. Tabellen 49	
15. Abbildungen 115	
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung <u>TP A:</u> Es wurde eine Technologie zur in-situ Abreinigung von sulfat- und eisenhaltigem Grundwasser mittels chemolitho-autotroper Sulfatreduktion im Labor- und Technikumsmaßstab getestet. Es wurden H ₂ und CO ₂ als Elektronendonator bzw. Kohlenstoffquelle durch Injektion direkt in den gesättigten, durchströmten Untergrund für die Sulfatreduktion bereitgestellt. Die Ablagerung der gebildeten Eisensulfide im Porenraum wurde untersucht. Der Einfluss der Faktoren Temperatur, Nährstoff- sowie Vitamin- und Spurenstoffangebot und die Art des Elektronendonators auf die Sulfatreduktionsraten wurde ermittelt. Es zeigte sich, dass die vollständige Fe(II)- und teilweise Sulfat-Abreinigung eines bergbaubeeinflussten Grundwassers unter Grundwasserbedingungen (10°C, p _{abs} : 2.5 bar) mit einer Rate von ca. 0.007 mmol/(L h) möglich ist. Diese Rate wurde a) durch die Wasserstoffverfügbarkeit, und b) durch die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft limitiert. Die im Porenraum eingelagerten Eisensulfidpräzipitate waren heterogen über den gesamten Fließquerschnitt und entlang des Fließweges verteilt. Im Technikumsversuch war eine vier- bis fünffache Überdosierung der stöchiometrisch notwendigen Wasserstoffmenge zur Sulfatreduktion erforderlich. Die Abscheidung des überschüssigen Sulfides aus der wässrigen Phase wurde durch Stripping und anschließende Rückoxidation des Sulfides zu elementarem Schwefel erfolgreich demonstriert. <u>TP B:</u> Zur Abreinigung von sulfat- und eisenhaltigem Grundwasser mittels heterotroper Sulfatreduktion in technischen in-situ-Reaktoren wurden Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführt. Zielstellung war eine dauerhafte Sulfatabreinigung auf Restgehalte von 250 mg/L. Es wurde eine Umsatzrate von 0,05 mmol/(L*h). erreicht. Es wurden Untersuchungen zur Deponierung von Eisensulfid-Schlamm durchgeführt. Der Kontakt mit sauren Wässern und mit milden Oxidationsmitteln ist demnach unkritisch. Dagegen führen starke Oxidationsmittel zur Rückversauerung, wobei die Wirkungsmechanismen identisch zur Pyritverwitterung ablaufen. Weiterhin wurden Einflussgrößen auf die Stabilität von Eisensulfid-Schlamm mit Modellrechnungen untersucht. Es wurden kostengünstige Kohlenstoffquellen (Glycerin) für die mikrobielle Sulfatreduktion ausgewählt. Die Abreinigung von Eisensulfiden, die im Reaktor mit dem Eisenvorrat des Grundwassers gefällt wurden, konnte durch Rückspülung mit gutem Wirkungsgrad realisiert werden. Es wurden Eisenhydroxid-Pellets zur Abreinigung der überschüssigen Sulfide eingesetzt.	
19. Schlagwörter Schwefelsaure Grubenwässer, in situ-Behandlung, reaktive Wand, Sulfatreduktion, Eisensulfidfällung,	
20. Verlag	21. Preis

*)

Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. Type of Report Final report	
3a. Report Title Joint Project: Increasing the potential of development of post mining areas by protecting surface waters from acid mine drainage by using reactive walls The project was divided up into two sub-projects		
3b. Title of Publication Sub-project A: Batch tests to investigate sulfate reduction by autotrophic micro organisms in natural aquifers - recent results Sub-project B: Laboratory investigations to test the stability of iron sulfide sludges		
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Sub-project A: Bilek, Felix; Wagner, Stephan Sub-project B: Preuß, Volker		5. End of Project September 31. 2007
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s)) Sub-project A: Bilek, Felix, Sub-project B: Preuß, Volker		6. Publication Date not yet known
8. Performing Organization(s) (Name, Address) Coordination: LMBV Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH Knappenstr. 1/ 01968 Senftenberg Sub-project A: Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden Meraner Str. 10 / 01217 Dresden Sub-project B: Brandenburgische Technische Universität Cottbus Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau Karl-Marx-Str. 17 / 03044 Cottbus		7. Form of Publication Scientific Journal
13. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		9. Originator's Report No. 10. Reference No. 02WB0527
16. Supplementary Notes		11a. No. of Pages Report 15 + 170
17. Presented at (Title, Place, Date)		11b. No. of Pages Publication Sub-project A: 6 Sub-project B: 7
18. Abstract <u>Sub-project A:</u> An in-situ remediation technology was developed and tested in bench scale to abate sulfate- and iron-concentrations in acid mine drainage influenced ground waters by chemolitho-autotrophic sulfate reduction. H ₂ as electron donator has been injected into the saturated subsurface to fuel the microbial sulfate reduction. The precipitation of the iron sulfides in the pore space was quantified. The influence of temperature, nutrients, micro-nutrients and vitamins and the effects of various types of electron donators on sulfate reduction have been investigated. It was shown that complete Fe(II)- and partial sulfate removal from an acid mine drainage influenced ground water under in-situ conditions (10°C, p _{abs} : 2.5 bar) at a rate of about 0.007 mmol/(L h) is possible. This rate was limited by the availability of hydrogen and by the composition of the microbial community. The iron sulfide precipitates have been distributed heterogeneously along the flow path. A four- to fivefold stoichiometric overdosing of hydrogen was necessary in the bench scale to support sulfate reduction. Discharge of surplus sulfide from the liquid phase was done by stripping. Subsequent reoxidation of gaseous sulfide to elemental sulphur was successively demonstrated. <u>Sub-project B:</u> Lab and bench scale tests were performed to demonstrate remediation of sulfate- and iron rich groundwaters by heterotrophic sulfate reduction in technical in-situ reactors. The sulfate concentrations have been constantly lowered up to 250 mg/L. A rate of 0.05 mmol/(L*h) has been achieved. Deposition of iron sulfide sludges was investigated. Contact of the sludges to acid waters and natural oxidants did not result in redissolution. Strong oxidants in contrast led to redissolution and release of acidity comparable to pyrite dissolution. The influence of various parameters on iron sulfide redissolution has been investigated by geochemical calculations. Cost effective carbon sources (glycerine) to fuel sulfate reduction have been selected. The discharge of iron sulfide sludges from the reactor by back flushing was successfully demonstrated. Iron-hydroxide pellets have been used to eliminate surplus aqueous sulfides by sorption.		12. No. of References 82
19. Keywords Acid mine drainage, Active reactive wall. In-situ remediation, Sulfate reduction, Iron sulfide precipitation		14. No. of Tables 49
20. Publisher		21. Price

Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse des Projektes

**„Stärkung des Entwicklungspotenzials von Bergbaufolge-
landschaften durch den Schutz von Oberflächengewässern
vor schwefelsauren Grundwasserzuflüssen mittels
reaktiver Reinigungswände“**

„Teilprojekt A: Autotrophe Sulfatreduktion und Anionenabzug“

„Teilprojekt B: Heterotrophe Sulfatreduktion und Kationenzugabe“

Förderkennzeichen 02WR0527

Ausführende Stelle Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH – Abteilung Sanierungsstrategien/Grundsatzfragen

Projektleiter Dr. Alfred Vogt

Laufzeit 03/2005 – 09/2007



Forschungsauftragnehmer:

Teilprojekt A GFI Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden
Projektleiter: Prof. Dr. L. Luckner



Teilprojekt B BTU Cottbus
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau
Projektleiter: Prof. Dr. R. Koch



Darstellung der Ergebnisse	1
1 Kurzfassung	1
1.1 Teilprojekt A (TP A).....	1
1.2 Teilprojekt B (TP B).....	2
2 Veranlassung.....	3
3 Einführung	4
3.1 Lösungsansätze der TP A und B	4
3.1.1 Teilprojekt A	4
3.1.2 Teilprojekt B	6
3.2 Gaseintrag in den Untergrund	7
3.3 Verfahrenstechnische Beschreibung von Reaktoren.....	8
4 Grundlagen	10
4.1 Die mikrobiologische Sulfatreduktion	10
4.1.1 Elektronendonatoren für die dissimilatorische Sulfatreduktion	11
4.1.2 pH-Wert/ Redoxpotenzial	13
4.1.3 Temperaturabhängigkeit	13
4.1.4 Stickstoff, Phosphat und Spurenstoffbedarf.....	14
4.1.5 Sulfidhemmung	15
4.1.6 Scaling/Coating	16
4.1.7 Interaktionen zwischen Methanogenen, Acetogenen und Sulfatreduzierern	16
4.1.8 Möglichkeiten zur Steuerung der Konkurrenzreaktion in technischen Systemen	21
4.2 Anwendung biologischer Sulfatreduktion zur Behandlung von AMD	21
4.3 Abscheidung und Ablagerung der Fällungsprodukte	24
4.3.1 Fällungsreaktionen.....	24
4.3.2 Ablagerung der Fällungsprodukte	25
4.4 Abtrennung des überschüssigen Sulfides aus der wässrigen Phase am Beispiel des Anionenabzuges	26
4.4.1 Verfahrensbeschreibung	26
4.4.2 Gleichgewichte beim Strippvorgang.....	28
4.4.3 Berechnung der Schwefel-Verteilung zwischen Gas-, Wasser und Festphase ..	29
5 Zielstellungen (TP A)	33
5.1 Zielstellung der Laborversuche	33
5.2 Ziele der Technikumsversuche	33

6	Aufbau und Durchführung (TP A)	34
6.1	Batchversuche	34
6.1.1	Untersuchungen zur Umsetzung von H ₂ im Festbett	34
6.1.2	Versuche zu zusätzlichen Kohlenstoffquellen.....	36
6.2	Technikumsversuche	39
6.2.1	Horizontale Festbettsäule	39
6.2.2	Strippung und Rückoxidation des Sulfides.....	42
6.2.2.1	Versuchsprinzip.....	42
6.2.2.2	Beschreibung durchgeföhrter Versuche.....	44
7	Ergebnisse (TP A)	45
7.1	Beschaffenheit des Grundwassers	45
7.2	Batchexperimente zur Sulfatreduktion mit H₂ im Festbett.....	46
7.2.1	Abhängigkeit der Sulfatreduktionsraten von den Milieubedingungen	46
7.2.2	Untersuchungen zur Sedimentbeeinflussung durch SR	50
7.2.3	Stöchiometrie der Fällungsprodukte	51
7.2.4	Biomassegehalt des Sedimentes.....	52
7.2.5	Sedimentaustausch.....	52
7.2.6	Einfluss einer zusätzlichen C-Quelle auf die Sulfatreduktionsrate.....	53
7.3	Sulfatreduktion in der horizontalen Versuchsanlage	60
7.3.1	Inokulation und Einfahrphase.....	60
7.3.2	Gleichgewichtseinstellung im kontinuierlich durchströmten Porenraum	62
7.3.3	Stabilisierung der hydrochemischen Bedingungen im Porenwasser	72
7.3.4	Wasserstoffkonzentrationen in der wässrigen Phase	74
7.3.5	Fällungs- und Lösungsreaktionen	77
7.3.6	Ableitung eines konzeptionellen Modells des Stofftransports und der räumlichen Verteilung der Mikroorganismen.....	85
7.3.7	Analyse der Lebensgemeinschaft im Festbett	87
7.4	Strippung und Sulfidrückoxidation	89
7.4.1	H ₂ S-Strippung mit CO ₂ und N ₂ im Batchversuch.....	89
7.4.2	Strippung, Adsorption und Rückoxidation des Sulfides im Technikumsversuch. 90	
8	Diskussion und Schlussfolgerung (TP A)	95
8.1	Bedeutung der untersuchten Parameter für die Sulfatreduktion	95
8.2	Bestimmende Faktoren der SRR im Technikumsversuch	98
8.2.1	Abstandsgeschwindigkeit.....	98
8.2.2	Redox-Bedingungen	99
8.2.3	H _{2(aq)} -Verfügbarkeit.....	99

8.2.4	Präzipitate	101
8.2.5	Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft	101
8.3	Leistungsfähigkeit der Sulfidabscheidung.....	102
8.4	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	103
8.4.1	Dimensionierung eines in-situ Festbettreaktors in natürlichen Untergrund.....	103
8.4.2	Vor-Planung einer Feldversuchsanlage	106
9	Zielstellungen (TP B)	108
9.1	Laborversuche	108
9.1.1	Batch-Versuche zur Verfügbarkeit organischer Substanz	108
9.1.2	Versuche zur Stabilität von Eisensulfid-Schlämmen.....	108
9.2	Technikumsversuche	109
10	Aufbau und Durchführung der Versuche (TP B).....	109
10.1	Laborversuche	109
10.1.1	Batch-Versuche zur Verfügbarkeit organischer Substanz	109
10.1.2	Versuche zur Stabilität von Eisensulfid-Schlämmen.....	111
10.1.2.1	Batchversuche zur Säurelöslichkeit	111
10.1.2.2	Versuche zum oxidativen Angriff.....	112
10.2	Technikumsversuche	112
10.2.1	Säulenfilteranlage	114
10.2.2	Großsäule	115
10.2.3	Abscheidung restlicher Sulfide	117
11	Ergebnisse (TP B).....	119
11.1	Laborversuche	119
11.1.1	Batch-Versuche zur Verfügbarkeit organischer Substanz	119
11.1.2	Versuche zur Stabilität von Eisensulfid-Schlämmen.....	125
11.1.2.1	Säurelöslichkeit.....	125
11.1.2.2	Modellrechnungen mit PhreeqC zur Säurestabilität von Eisensulfid-Schlämmen	127
11.1.2.3	Oxidativer Angriff.....	129
11.1.3	Einfluss von Komplexbildnern	130
11.2	Technikumsversuche	131
11.2.1	Tracerversuch	131
11.2.2	Mikrobielle Sulfatreduktion	133
11.2.3	Erprobung von Technologien zur Steigerung der Stoffumsätze	136
11.2.4	Erprobung von Technologien zur Vermeidung von Verblockungen.....	141
11.2.5	Fällung restlicher Sulfide.....	145

11.2.6	Bewertung der Umweltverträglichkeit des aufbereiteten Wassers	147
11.2.7	Hydraulische Verhältnisse in den Reaktoren	151
12	Diskussion (TP B)	154
12.1	Bewertung möglicher Kohlenstoffquellen	154
12.2	Übertragung der Ergebnisse auf Feldtests	156
12.2.1	Mögliche Umsatzraten	156
12.2.2	Konzeption eines Feldversuches	158
12.2.3	Kostenschätzung.....	161
13	Literatur TP A & B	162
A	Anlagen TP A & B.....	I

Abkürzungsverzeichnis

AMD		Acid Mine Drainage
A		exponentieller Faktor, reaktionsspezifisch
BV		Bettvolumen
$c_{SO_4(-2)}$	[mmol/L]	Sulfatkonzentration
c_{H_2}	[mmol/L]	Wasserstoffkonzentration
COD	[mmol/L]	chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	[mmol/L]	gelöster organischer Kohlenstoff
E	[J/mol]	Aktivierungsenergie
FER		Fermentative Mikroorganismen
HAc		Homo-Acetogene
IAP	[·]	Ionenaktivitätsprodukt
k	[mmol/(L h)]	Geschwindigkeitskonstante
k_d	[h ⁻¹]	Absterberate
K_{AK}	[mg _S /mg _{AK}]	Beladungskapazität
K_s	[mmol/L]	Halbsättigungskonzentration
LMBV		Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft
m_{AK}	[g/d]	Aktivkohleverbrauch
MA		Methanogene Archae
p_i	[bar]	Partialdruck des Stoffes i
OHPA		obligat wasserstoffproduzierende Acetogene
Q_{GW}	[mL/min]	Grundwasservolumenstrom
Q_{Gas}	[mL/min]	Gasvolumenstrom
R	[J/(K mol)]	allgemeine Gaskonstante
SI	[·]	Sättigungsindex
SRB		Sulfatreduzierende Bakterien
SRR	[mmol/(L h)]	Sulfatreduktionsrate
T	[K]	Temperatur
TC	[mmol/g]	gesamter Kohlenstoff
TIC	[mmol/L]	gesamter anorganischer Kohlenstoff
TOC	[mmol/g]	gesamter organischer Kohlenstoff
V_{GW}	[mL]	Grundwasservolumen
v_w	[m/d]	Abstandsgeschwindigkeit
x	[mol/mol]	Stoffmengenanteil
ϵ	[·]	effektive Porosität
μ	[h ⁻¹]	spezifische Wachstumsrate
μ_{max}	[h ⁻¹]	maximale spezifische Wachstumsrate

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 3-1 Prozessschritte des in TPA entwickelten Verfahrens
- Abbildung 3-2 Anordnung der Prozessschritte Sulfatreduktion, Sulfidstripping und Rückoxidation im TP B
- Abbildung 3-3 Anordnung der Prozessschritte Sulfatreduktion, Sulfidstripping und Rückoxidation im TP B
- Abbildung 3-4 Idealisierte Verteilung der Gasphase im Poren- und Feldmaßstab
- Abbildung 4-1 Abbauwege organischer Verbindungen unter anaeroben Bedingungen. FER – Fermentative Mikroorganismen, SRB – Sulfatreduzierende Bakterien, HAc – Homoacetogene Bakterien, MB – Methanbildner, OHPA – obligat Wasserstoffproduzierende Acetogene (aus COLLERAN ET AL. 1995, verändert)
- Abbildung 4-2 Vergleich der Wachstums-Kinetik von wasserstoffverwertenden SRB und MA; SRB: $\mu_{\max}=1.2 \text{ d}^{-1}$, $K_s=0.002-0.004 \text{ mmol/L}$; MA: $\mu_{\max}=1.2-1.44 \text{ d}^{-1}$, $K_s=0.006-0.007 \text{ mg/L}$; Substrat Wasserstoff
- Abbildung 4-3 Vergleich der Wachstums-Kinetik von acetatverwertenden SRB und MA; SRB: $\mu_{\max}=0.07 \text{ d}^{-1}$, $K_s=5 \text{ mg/L}$; MB: $\mu_{\max}=0.05 \text{ d}^{-1}$, $K_s=25 \text{ mg/L}$; Substrat Acetat
- Abbildung 4-4 Funktionsprinzip einer reaktiven Wand zur Reinigung eines sulfatbelasteten Grundwassers
- Abbildung 4-5 Anstieg a) des FeS-Sättigungsindexes und des HS^- -Gehaltes bei pH-Anhebung und b) CaCO_3 Sättigungsindex in Abhängigkeit vom pH-Wert
- Abbildung 4-6 Verfahrensschema zur Sulfidabtrennung und Rückoxidation von H_2S zu S^0 sowie Stoffströme
- Abbildung 4-7 Verteilung der Sulfidspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert (Temperaturanpassung ($T=20^\circ\text{C}$) nach SVARDAL (1991))
- Abbildung 4-8 Schwefelwasserstoffanteil in Abhängigkeit von der Temperatur
- Abbildung 4-9 Henry-Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur a) nach MOLLEKOPF ET AL. (2005) und b) nach SVARDAL (1991)
- Abbildung 4-10 Schwefelwasserstoffkonzentration im Gas in Abhängigkeit von der Sulfid(gesamt)-Konzentration in der wässrigen Phase, von der Temperatur und vom pH-Wert
- Abbildung 6-1 a) Aufbau und Funktion der Batch-Gefäße und b) Drehgestell mit den Batch-Gefäßen im 10°C -Labor
- Abbildung 6-2 500 mL Batchansatz mit Gasvorratsbeutel
- Abbildung 6-3 a) horizontale Festbettsäule mit Peripherie, b) Container mit integrierter Kühlzelle und nebenstehendem Gasschrank
- Abbildung 6-4 Versuchsaufbau horizontale Festbettsäule
- Abbildung 6-5 Versuchsaufbau Sulfidstripping und Rückoxidation
- Abbildung 6-6 Meta Gasmesssystem zur Bestimmung der H_2S und O_2 -Gaskonzentration
- Abbildung 7-1 Entwicklung der Sulfatreduktions- und Fe(II)-Fällungsraten in den Batchansätzen
- Abbildung 7-2 Phasen des Batchversuches 2
- Abbildung 7-3 Profil des Sedimentes aus Batch 2
- Abbildung 7-4 SRR und COD-Abbaurate in den Versuchsansätzen *Referenz A* und *B*
- Abbildung 7-5 SRR in Abhängigkeit der Versuchsdauer
- Abbildung 7-6 SRR und COD-Abbaurate in den Versuchsansätzen (a) *Acetat 0.2 A* und (b) *B* sowie (c) *Acetat 0.2 Rate A* und (d) *B*
- Abbildung 7-7 SRR in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in den Ansätzen *Acetat 0.2 Rate A* und *B*

- Abbildung 7-8 COD/Sulfat-Verhältnis im Ansatz *Acetat 0.2 Rate B*
- Abbildung 7-9 SRR und COD-Abbaurate in den Versuchsansätzen *Acetat 2.0 A* (a) und *B* (b) sowie *Acetat 2.0 Rate A* (c) und *B* (d)
- Abbildung 7-10 SRR in Abhängigkeit von der Länge des Versuchsabschnittes
- Abbildung 7-11 COD/Sulfat-Verhältnis im Ansatz *Acetat 2.0 Rate B*
- Abbildung 7-12 a) Mittlere SRR und Anteile des Elektronendonators für den gesamten Versuchszeitraum b) Mittlere SRR in den Versuchsansätzen für $t < 1300$ h
- Abbildung 7-13 a) Vergleich der SRR bis $t = 3500$ h und $t > 3500$ h, b) Vergleich der SRR in Ansätzen mit und ohne Acetat nach $t > 3500$ h
- Abbildung 7-14 pH-Wertentwicklung im Porenwasser bis $t = 132$ Tage
- Abbildung 7-15 Entwicklung des Redoxpotenzials im Porenwasser bis $t = 132$ Tage
- Abbildung 7-16 Verlauf der Fe(II)-Konzentration im Untersuchungszeitraum
- Abbildung 7-17 Sulfatkonzentrationen in der horizontalen Säule an unterschiedlichen Probenahmeports
- Abbildung 7-18 pH-Wertprofile während des Versuches $v_w = 10.4$ cm/d
- Abbildung 7-19 Veränderung des Eh-Profil während des Versuches $v_w = 10.4$ cm/d
- Abbildung 7-20 Veränderung des Sulfatkonzentrationsprofils bei $v_w = 10.4$ cm/d
- Abbildung 7-21 Veränderung des Fe(II)-Konzentrationsprofils bei $v_w = 10.4$ cm/d
- Abbildung 7-22 pH-Wertentwicklung im Versuchsabschnitt 6, $v_w = 7.6$ cm/d
- Abbildung 7-23 Entwicklung des Redoxpotenzials im Versuchsabschnitt 6, $v_w = 7.6$ cm/d
- Abbildung 7-24 Entwicklung der Fe(II)-Konzentration im Versuchsabschnitt 6, $v_w = 7.6$ cm/d
- Abbildung 7-25 Entwicklung der Sulfatkonzentration im Versuchsabschnitt 6, $v_w = 7.6$ cm/d
- Abbildung 7-26 pH-Wertentwicklung im Versuchsabschnitt 9, $v_w = 6.4$ cm/d
- Abbildung 7-27 Entwicklung des Redoxpotenzials im Versuchsabschnitt 9, $v_w = 6.4$ cm/d
- Abbildung 7-28 Entwicklung der Fe(II)-Konzentration im Versuchsabschnitt 9, $v_w = 6.4$ cm/d
- Abbildung 7-29 Entwicklung der Sulfatkonzentration im Versuchsabschnitt 9, $v_w = 6.4$ cm/d
- Abbildung 7-30 pH-Wertprofil für $v_w = 6.4$ und 4 cm/d
- Abbildung 7-31 Redoxpotenzial bei $v_w = 6.4$ und 4 cm/d
- Abbildung 7-32 Fe(II)-Konzentration bei $v_w = 6.4$ und 4 cm/d
- Abbildung 7-33 Sulfatkonzentrationsprofil für $v_w = 6.4$ und 4 cm/d
- Abbildung 7-34 pH- und Sulfatkonzentrationsprofil für $v_w = 4.0$; 5.8 und 4.7 cm/d
- Abbildung 7-35 Parameter während des Fed-Batchbetriebes
- Abbildung 7-36 Verteilung der SRR im Fed-Batchbetrieb, Versuchsabschnitt 8
- Abbildung 7-37 Gassättigung des durchströmten Festbettes
- Abbildung 7-38 Wasserstoffkonzentrationen entlang des Fließweges, Pfeile kennzeichnen Position des Gaseintrags
- Abbildung 7-39 Calciumkonzentration entlang der Fließwege bei verschiedenen Abstandsgeschwindigkeiten
- Abbildung 7-40 Calcium- und Gesamtkohlenstoff-Gehalt entlang des Fließweges bei unterschiedlichen Tiefen
- Abbildung 7-41 Verteilung der Eisensulfidpräzipitate im Festbett
- Abbildung 7-42 Verteilung des zurückgehaltenen a) S und b) Fe (Königswasseraufschluss)
- Abbildung 7-43 Verteilung des P-Gehaltes im Sediment

- Abbildung 7-44 Konzeptionelles Modell des mobilen und immobilen Porenraums
- Abbildung 7-45 DOC-Konzentration entlang des Fließweges
- Abbildung 7-46 Schwefelwasserstoffkonzentration in der flüssigen Phase während des Strippvorganges im Gleichstrom
- Abbildung 7-47 Relative Sulfidkonzentration in der Lösung bei Stripping mit CO_2 (rot) oder N_2 (grün)
- Abbildung 7-48 a) pH-Wert der Aktivkohleoberfläche, b) S_{ges} -Gehalt, S^0 -Gehalt
- Abbildung 7-49 Beladung der Aktivkohle und Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase nach Passage des Aktivkohlereaktors
- Abbildung 7-50 Optische Veränderung der Aktivkohle nach Beladung in unterschiedlichen Höhen des Reaktors
- Abbildung 7-51 Aktivkohleprobe aus 0-3 cm
- Abbildung 8-1 Gegenüberstellung der mittleren Sulfatreduktionsraten bis $t=2088$ h in den Batches 1-6
- Abbildung 8-2 Modell zur Gasverteilung in der horizontalen Festbettsäule
- Abbildung 8-3 Beispielhafte Anordnung von Förder- und Infiltrationsbrunnen und dem vorgeschalteten Festbettreaktionsraum
- Abbildung 8-4 Vereinfachte Konzentrationsprofile im Festbett
- Abbildung 8-5 Verfahrensschema einer möglichen in-situ Feldanlage zur Abreinigung von eisen- und sulfathaltigem Grundwasser
- Abbildung 10-1 Zusammensetzung der Probe 1 ohne Kristallitgrößeneffekte (links) und unter Berücksichtigung der Kristallitgrößen (rechts)
- Abbildung 10-2 Behälter für Transport und Lagerung anaeroben Grundwassers
- Abbildung 10-3 Schematischer Aufbau der Säulenfilteranlage
- Abbildung 10-4 Schematische Darstellung der Großsäule (unmaßstäblich)
- Abbildung 10-5 Versuchsaufbau zur Sulfidabreinigung
- Abbildung 11-1 Absolute Umsätze der Hauptnährälemente bei Verwendung von Glycerin und Hydrolysat im Batchversuch 1
- Abbildung 11-2 Umsätze der Hauptnährälemente unter Verwendung von Glycerin-Hydrolysat-Mischungen bei Batchversuch 2
- Abbildung 11-3 relativer Nährlementumsatz bei Versuchsreihe 2
- Abbildung 11-4 Batchgefäß bei Versuchsreihe 3 nach 3 Tagen Standzeit
- Abbildung 11-5 Auftragung des Sulfat- und DOC-Umsatzes in Abhängigkeit des pH-Wertes
- Abbildung 11-6 Korrelation zwischen Sulfat- und DOC-Umsatz
- Abbildung 11-7 Vergleich der Titrationskurven im Titrator (durchgezogen Linien) mit denen aus den Batch-Versuchen
- Abbildung 11-8 Abhängigkeit zwischen pH und Eisen(II) in allen Versuchen (Übersicht)
- Abbildung 11-9 Gemessene Abhängigkeit zwischen pH und Sulfidschwefel in allen Versuchen
- Abbildung 11-10 Gleichgewichtskonzentrationen (Fe(II) , HCO_3^- , Sulfid-S) in der berechneten Titrationskurve für FeS(ppt)
- Abbildung 11-12 Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert
- Abbildung 11-13 Variation der Eisensulfidlöslichkeit über Vorgabe des Sättigungsindex SI
- Abbildung 11-14 Wechselwirkung von FeS-Schlamm mit verschiedenen Fe(III)-Lösungen
- Abbildung 11-15 Veränderung der elektr. Leitfähigkeit nach Zugabe von 100g Na_2SO_4

-
- Abbildung 11-16 Darstellung der normierten Leitfähigkeitsänderung über die dimensionslose Zeit
 - Abbildung 11-17 Änderung der Wasserbeschaffenheit durch mikrobielle Sulfatreduktion in der Darstellungsebene NP über Sulfat
 - Abbildung 11-18 Entwicklung der Umsatzgeschwindigkeiten für Sulfat und DOC bei der Großsäule
 - Abbildung 11-18 Entwicklung von Neutralisationspotential und Sulfatkonzentration während der Einarbeitung der Großsäule
 - Abbildung 11-20 Vergleich der Entwicklung der volumenbezogenen Sulfat-Umsatzraten der Technikumssreaktoren
 - Abbildung 11-21 Vergleich der Entwicklung der flächenbezogenen Sulfat-Umsatzraten der Technikumssreaktoren
 - Abbildung 11-21 Entwicklung der Umsatzraten für Sulfat bei Säule S und Säule P
 - Abbildung 11-22 Entwicklung der Umsatzrate für Sulfat in der Großsäule bei veränderten hydraulischen Verhältnissen
 - Abbildung 11-23 Entwicklung der Aufbereitungsleistung nach Zugabe von EDTA
 - Abbildung 11-24 Entwicklung der Kreislaufvolumenströme der Großsäule
 - Abbildung 11-25 Wirkung der Rückspülung auf die Aufbereitungsleistung der Säule P
 - Abbildung 11-26 Sulfiddurchbruch bei unterschiedlichen Adsorptionsmaterialien
 - Abbildung 11-27 Ansicht und Schnittdarstellungen im Versuch 2 verwendeter Pellets
 - Abbildung 11-28 Zehrungsverhalten der untersuchten Proben
 - Abbildung 11-29 Anteile biolog. abbaubar und wasserwerksrelevant am DOC
 - Abbildung 11-30 Abschätzung des Fießzustandes im λ -Re-Diagramm (Bezug: Partikelabmessung)
 - Abbildung 11-31 Abschätzung des Fießzustandes im λ -Re-Diagramm (Bezug: Porenabmessung)
 - Abbildung 12-1 Variation der benötigten Biomassekonzentration und μ_{\max} als Funktion der Temperatur
 - Abbildung 12-2 Einfluss des Abscheidegrades auf die Biomassekonzentration im Reaktor beim Start-up
 - Abbildung 12-3 Prinzipskizze eines Untergrundreaktors zur heterotrophen Sulfatreduktion

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1	Substrate zur Sulfatreduktion
Tabelle 4-2	Biomassezuwachs in Abhängigkeit des Elektronendonators (LIAMLEAM & ANNACHHATRE 2007)
Tabelle 4-3	Temperaturbereich für Mikroorganismen (nach MADIGAN ET AL. 1997)
Tabelle 4-4	Konzentration der Spurenelemente, sowie von N und P in unterschiedlichen Nährlösungen
Tabelle 4-5	Anaerobe Konkurrenzreaktionen um H_2 und Acetat mit freier Enthalpie und Monod-Parametern
Tabelle 4-6	Übersicht über in-situ und ex-situ Verfahren zur Abreinigung sulfathaltiger Wässer
Tabelle 4-7	Konstanten zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_s von H_2S
Tabelle 4-8	Konstanten zur Ermittlung von K_H (H_2S) bei unterschiedlichen Temperaturen
Tabelle 6-1	Geometrische und volumetrische Daten der Batch-Gefäße
Tabelle 6-2	Zusammensetzung des Grundwassers zu Versuchsbeginn
Tabelle 6-3	Säulenparameter
Tabelle 6-4	Versuche zur Ermittlung der SRR im Festbett, zur Beschreibung der hydrochemischen Verhältnisse sowie zum Test verschiedener Begasungsregime
Tabelle 6-5	Übersicht Versuche zur Stripping und Teilrückoxidation
Tabelle 7-1	Beschaffenheit des untersuchten Kippengrundwassers
Tabelle 7-2	a) Mittelwerte der Zu- und Ablauf-pH-Werte; b) Methankonzentrationen als prozentualer Anteil der gesamten anfallenden Gasphase nach 88 Versuchstagen
Tabelle 7-3	Mittlere Druckabnahme zu Beginn der Versuche und aktuell sowie Abschätzung der durch den mikrobiellen Umsatz bewirkten Druckabnahme
Tabelle 7-4	Ergebnisse des Königswasseraufschlusses
Tabelle 7-5	organischer Kohlenstoff im Sediment
Tabelle 7-6	Veränderung der Beschaffenheit der Lösung bei vollständigem Austausch
Tabelle 7-7	Stoffflüsse von Wasserstoff und Sulfat während der diskontinuierlichen Begasung
Tabelle 7-8	Sättigungsindices unterschiedlicher Präzipitate im Porenwasser während des Durchlaufbetriebes
Tabelle 7-9	a) Vergleich der TIC- und der Ca-Gehalte, sowie b) Vergleich des TOC-Gehalts im Rohsand mit den TOC-Gehalten nach Abschluss des Versuches
Tabelle 7-10	Stöchiometrie FeS_x -Fällungsprodukte in der Festbettsäule
Tabelle 7-11	Schwefelspeziation im Sediment
Tabelle 7-12	Charakterisierung der Aktivkohleoberfläche (* übernommen von GUT GmbH)
Tabelle 8-1	Median, Mittelwert und Standardabweichung der SRR bis $t=2088$ h
Tabelle 8-2	Dimensionierung der Tiefschachtreaktoren zur Sulfatreduktion und zur FeS -Abscheidung
Tabelle 10-1	ausgewählte Parameter der verwendeten Kohlenstoffquellen
Tabelle 10-2	Beschaffenheiten der verwendeten Rohwässer
Tabelle 10-3	Zusammensetzung der Proben 1 und 2 unter Berücksichtigung aller Effekte
Tabelle 10-4	charakteristische Rohwasserbeschaffenheit
Tabelle 10-5	Kenngrößen der Säulen S und P
Tabelle 10-6	Bezeichnungen der Versuche zur Sulfidabreinigung

Tabelle 11-1	Füllmengen der Batchgefäße bei Versuchsreihe 1
Tabelle 11-2	Verhältnis der Nährelemente bei Batchversuch 1
Tabelle 11-3	Füllmengen der Batchgefäße bei Versuchsreihe 2
Tabelle 11-4	Verhältnis der Nährelemente bei Batchversuch 2
Tabelle 11-5	Füllmengen der Batchgefäße bei Versuchsreihe 3
Tabelle 11-6	Schlammzusammensetzung zur Titration in Modellszenarien
Tabelle 11-7	Kenngrößen der Großsäule
Tabelle 11-8	Zugabemengen zur Einarbeitung der Großsäule
Tabelle 11-9	Strömungsverhältnisse in der Großsäule
Tabelle 11-10	Kenngrößen der Filterrückspülungen
Tabelle 11-11	Charakteristische Parameter der Sulfidfällungsversuche
Tabelle 11-12	Stöchiometrischer Sauerstoffverbrauch bei vollständiger Oxidation von zehrenden Grundwasserinhaltsstoffen.
Tabelle 11-13	Hydraulische Kenngrößen der Filtersäulen S und P
Tabelle 11-14	Hydraulische Kenngrößen der Großsäule
Tabelle 12-1	Bewertungsmatrix der Nutzwertanalyse
Tabelle 12-2	spezifische Kosten der Betriebsstoffe

Darstellung der Ergebnisse

1 Kurzfassung

1.1 Teilprojekt A (TP A)

Zur Abreinigung von sulfat- und eisenhaltigem Grundwasser mittels chemolithoautotropher Sulfatreduktion wurden Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführt. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen die Fragen, ob durch Injektion von Wasserstoff und Kohlensstoff direkt in den gesättigten, durchströmten Untergrund Sulfatreduktion sowie die Ablagerung der gebildeten Eisensulfiden im Porenraum möglich ist und ob eine ausreichend hohe Abreinigung der sulfatbelasteten Wässer erreicht werden kann. Außerdem wurde der Einfluss der Faktoren Temperatur, Nährstoff- sowie Vitamin- und Spurenstoffangebot und die Art des Elektronendonators auf die Sulfatreduktionsraten (SRR) ermittelt.

Die Ergebnisse der Laborversuche und des Technikumsversuches zeigten, dass die vollständige Fe(II) und unvollständige Sulfat-Abreinigung eines bergbaubeeinflussten Grundwassers aus der Lausitz unter Grundwasserbedingungen möglich ist. Die Sulfatreduktionsrate konnte im Laborversuch durch die Zugabe von Ammonium und Phosphat sowie durch Temperaturerhöhung von 0.02 auf 0.08 bzw. 0.06 mmol/(L h) erhöht werden. In der Technikumsanlage wurde unter Gleichgewichtsbedingungen, bei einer Temperatur von 10°C und ohne Zuführung der Nährstoffe Ammonium und Phosphat eine Sulfatreduktionsrate von 0.007 mmol/(L h) ermittelt. Diese Rate wurde a) durch die Wasserstoffverfügbarkeit, und b) durch die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft limitiert. Die im Porenraum eingelagerten Eisensulfidpräzipitate waren heterogen über den gesamten Fließquerschnitt und entlang des Fließweges verteilt. Verblockungen des Sedimentes wurden nicht beobachtet.

Im Technikumsversuch war eine vier- bis fünffache Überdosierung der stöchiometrisch notwendigen Wasserstoffmenge zur Sulfatreduktion erforderlich. In einem Feldtest würde die Wasserstoffüberdosierung mit einem vergleichsweise hohen wirtschaftlichen Aufwand verbunden sein. Untersuchungen zur Anwendung technischer Reaktoren haben gezeigt, dass die Wasserstoffverfügbarkeit in technischen Systemen besser ist und dadurch höhere Raten erzielt werden können (VAN HOUTEN ET AL. 1996; BILEK ET AL. 2007).

Die Abscheidung des überschüssigen Sulfides aus der wässrigen Phase wurde durch Stripfung und anschließende Rückoxidation des Sulfides zu elementarem Schwefel erfolgreich demonstriert. Es konnte gezeigt werden, dass die Sulfidstripping auch mit N₂ anstelle von CO₂ vollständig ablief. Bei hohen Sulfidkonzentrationen im Zulaufwasser ist ein CO₂-Anteil im Strippgas zur pH-Korrektur erforderlich.

1.2 Teilprojekt B (TP B)

Zur Abreinigung von sulfat- und eisenhaltigem Grundwasser mittels heterotropher Sulfatreduktion wurden Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführt. Zielstellung war eine dauerhafte Sulfatabreinigung auf Restgehalte von 250 mg/L. Für derartige Sulfatumsätze stellt sich die Aufgabe einer geeigneten Sulfidabreinigung, die durch Bereitstellung von Kationen (Eisen) zu lösen war. Der Dauerbetrieb macht geeignete Techniken zum Austrag der Fällungsprodukte aus den Reaktoren erforderlich, wobei erste Hinweise zu den Randbedingungen einer möglichen Deponierung von Eisensulfid-Schlamm zu erarbeiten waren. Des Weiteren galt es kostengünstige Kohlenstoffquellen zu finden und deren Eignung zur mikrobiellen Sulfatreduktion nachzuweisen.

Mit den Laborversuchen konnte der Einsatz von Glycerin, eine Abprodukt der Biodieselproduktion, als vorteilhafte Kohlenstoff- und Energiequelle für sulfatreduzierende Bakterien nachgewiesen werden. Eine Ergänzung der Hauptnährelemente Stickstoff und Phosphor ist für die Verwendung erforderlich.

Im Rahmen der Technikumsversuche wurde mit Glycerin als C_{org}-Quelle die Sulfatabreinigung auf 250 mg/L über den Zeitraum von mehr als 10 Monaten erreicht. Die Umsatzrate für Sulfat stabilisierte sich um 0,1 mmol/(L*h). Die Abreinigung von Eisensulfiden, die im Reaktor mit dem Eisenvorrat des Grundwassers gefällt wurden, konnte durch Wasserstarkstromspülung ohne wesentliche Umsatzeinbußen realisiert werden.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde ein neuartiges Pelletierverfahren entwickelt und die damit hergestellten Eisenhydroxid-Pellets als Filterschüttungen zur Abreinigung der überschüssigen Sulfide eingesetzt. Über das verwendete Kornspektrum der Pellets lies sich der Nutzungsgrad des Eisendepots und die Durchbruchscharakteristik der Filterschüttung optimieren.

Mit Laborversuchen und Modellrechnungen wurden Einflussgrößen auf die Stabilität von Eisensulfid-Schlamm untersucht. Bezuglich einer Ablagerung solcher Reaktionsprodukte im Sediment von Tagebaurestgewässern stellt sich der Kontakt mit sauren Wässern und mit milden Oxidationsmitteln als unkritisch dar. Dagegen führen starke Oxidationsmittel zur Rückversauerung, wobei die Wirkungsmechanismen identisch zur Pyritverwitterung ablaufen.

2 Veranlassung

Die Gewinnung von Braunkohle im Lausitzer Revier wurde aus wirtschaftlichen Gründen seit 1989 schrittweise verringert. Während des Tagebaubetriebes wurden, die für die Region kennzeichnenden eisen- und schwefelreichen tertiären Schichten umgeschichtet und belüftet. Die dadurch induzierte Verwitterung dieser Schichten führte zu einer Eisen-, Sulfat- und Protonen- Freisetzung.

Im Zuge der Stilllegung der Braunkohletagebaue steigen die Grundwasserspiegel an und die zurückbleibenden zahlreichen Hohlformen (Restlöcher) füllen sich mit Wasser. Es entstehen sogenannte Restseen. Mit dem Grundwasserwiederanstieg werden die genannten Verwitterungsprodukte in den Braunkohlekippen mobilisiert und in die Restseen transportiert. Die typische Wasserbeschaffenheit der Restseen ist dann durch pH-Werte zwischen 2 und 3, sowie hohe Sulfatkonzentration gekennzeichnet.

Die vorgesehene Nutzung der Seen als Badegewässer, Fischgewässer oder Speicher stellt entsprechende Anforderungen an die Wasserbeschaffenheit, die von den unbehandelten Restseen nicht erfüllt werden. Beispielsweise muss nach Abschluss der Flutung und Ankopplung der Seenkette an die Vorflut, deren Wasserqualität vorgegebenen Einleitkriterien entsprechen, um den Schutz nachfolgender Gewässer zu gewährleisten. Deshalb ist eine Behandlung der Oberflächenwässer d.h. der Restseen oder der zuströmenden Grundwässer zwingend erforderlich.

Die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft (LMBV) mbH hat die Aufgabe Nachsorgemaßnahmen zur langfristigen Wiederherstellung und Sicherstellung des Wasserhaushaltes der Lausitz in Menge und Qualität zu treffen. Eine Maßnahme wäre die Vermeidung des Zutritts sulfat- und eisenhaltiger Grundwässer in die Restseen durch Behandlung des zuströmenden Grundwassers. Die Entwicklung von Behandlungsmethoden und -technologien zur Sulfat- und Eisenabreinigung des zuströmenden Grundwassers ist deshalb von besonderem Interesse.

Ausgehend von dieser Problematik, sind bereits zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsvorhaben durchgeführt wurden. Einige der daraus hervorgegangenen Erkenntnisse bilden die Basis für die weiterführende Entwicklung reaktiver Reinigungswände innerhalb des F&E Projektes „*Stärkung des Entwicklungspotenzials von Bergbaufolgelandschaften durch den Schutz von Oberflächengewässern vor schwefelsauren Grundwasserzuflüssen mittels reaktiver Reinigungswände*“. Das Teilprojekt A „*autotrophe Sulfatreduktion*“ wird von der GFI GmbH Dresden bearbeitet. Im Teilprojekt B beschäftigt sich die BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau mit der „*heterotrophen Sulfatreduktion*“.

3 Einführung

3.1 Lösungsansätze der TP A und B

Im Rahmen des LMBV geführten F&E Vorhabens „*Stärkung des Entwicklungspotenzials von Bergbaufolgelandschaften durch den Schutz von Oberflächengewässern vor schwefelsauren Grundwasserzuflüssen mittels reaktiver Reinigungswände*“ soll eine kostengünstige Sanierungstechnologie zum Schutz von Oberflächengewässern vor zugehenden aziditäts-tragenden schwefelsauren Grundwässern bereitgestellt werden.

Der Grundwasserabstrom aus den Kippen erfolgt oft über eine mehrere Kilometer breite Front. Ziel ist die Reinigung dieser hochkonzentrierten schwefelsauren Grundwässer mittels reaktiver in-situ-Reinigungswände. Dazu sollen aktive Drain & Gate-Systeme als Sonderform eines Funnel & Gate-Systems im Technikumsmaßstab entwickelt und erprobt werden. Eine spätere Feldanlage würde die großen durchströmten Querschnitte rein hydraulisch (ohne Dichtwand) stark reduzieren und so die Behandlung der nun räumlich konzentrierten Stoffströme im Untergrund ermöglichen. Es wird keine Entnahme von Grundwasser oder Infiltration von Oberflächenwasser erfolgen.

3.1.1 Teilprojekt A

Die maßgebenden Prozessschritte einer solchen Behandlung, wie sie im Teilprojekt A entwickelt werden sollten, sind in Abbildung 3-1 dargestellt.

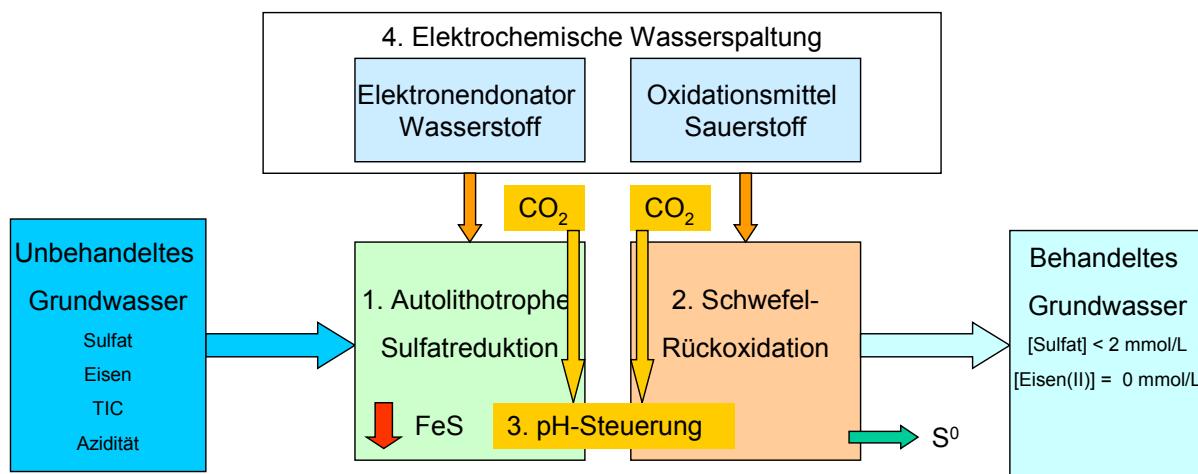


Abbildung 3-1 Prozessschritte des in TPA entwickelten Verfahrens

Die Schwerpunkte des Konzeptes sind die mikrobielle Sulfidbildung aus dem im Anstromwasser zur Verfügung stehenden Sulfat und die damit mögliche Abtrennung der aziditätstragenden Metalle in sulfidischer Form durch Fällung im Porenraum des Grundwasserleiters (Abbildung 3-1, Punkt 1) sowie die Abscheidung überschüssigen Sulfides als wieder verwertbares S^0 in einem sich anschließenden technischen Reaktor (Abbildung 3-1, Punkt 2).

Die Sulfatreduktion wird mit Hilfe von autotrophen Sulfatreduzierern durchgeführt. Diese nutzen Wasserstoff als Elektronendonator und Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung (3.1).



Einzelheiten zu diesem mikrobiologischen Prozess werden im Abschnitt 3.2 näher erläutert. Die Injektion von Wasserstoff erfolgt direkt in den Grundwasserleiter. Durch Speicherung des Substrates in Form von Gasblasen, dem erhöhten hydrostatischen Druck und der damit verbundenen höheren H₂-Löslichkeit im Grundwasser soll eine gute Verfügbarkeit des Elektronendonators erreicht werden (Abbildung 3-2). Der benötigte Wasserstoff kann direkt vor Ort durch elektrochemische Wasserspaltung (Punkt 4) produziert werden und eine Anlieferung sowie Zwischenspeicherung von organischen Substraten erübrigt sich.

Das entstehende Sulfid reagiert mit Eisen(II) zu Eisenmonosulfid und fällt direkt im Porenraum des Grundwasserleiters aus.



Überschüssiges Sulfid wird zu elementarem Schwefel teilrückoxidiert (Punkt 2). Das dafür benötigte Oxidationsmittel (Sauerstoff) fällt neben dem Wasserstoff auch bei der elektrochemischen Wasserspaltung an (Punkt 4).

Durch die Kombination dieser verschiedenen Reduktions-, Fällungs- und Oxidationsschritte sollen die Schadstoffe stufenweise aus dem Grundwasseranstrom entfernt werden. Das aufbereitete Grundwasser ist sulfatarm, frei von Azidität und stabilisiert damit die Wasser- und Stoffbilanz der Wässer im Abstrom der Behandlungsanlage.

Zur Steuerung des pH-Wertes wird Kohlendioxid genutzt (Abbildung 3-1, Punkt 3). Durch die Erhöhung des CO₂ Partialdruckes kann CO₂ in das Wasser eingelöst werden, was zur pH-Wert Senkung führt. Dies kann in der Fassung des Grundwassers im Kollektor (Abbildung 3-2) nötig werden, um die pH-abhängige Sulfid-Speziierung hin zum gasförmigen H₂S zu verschieben, welches dann dort ausgestriptt werden kann.

Die Behandlung erfolgt in einem speziellen Typ von reaktiver Wand, einem sog. Active Drain and Gate System (ADAG, Abbildung 3-2). ADAG-Systeme sind durchströmte Reinigungswände des Funnel&Gate-Typs, bei welchen das „Funnel“ (Dichtwandabschnitt) durch eine Grundwasser-Stromfläche bewirkt wird, die sich durch einen „Kollektor“ und einen „Distributor“, die durch eine Pumpe verbunden sind, fortlaufend erzeugen lässt. Im Anstrom des Kollektors befindet sich der natürliche Untergrundreaktor in den mittels Gaslanzen Wasserstoff und Kohlendioxid zur Sulfatreduktion injiziert wird (Abbildung 3-2). Der im Kollektor gefasst sulfidhaltige Grundwasserstrom wird anschließend mittels eines Distributors wieder abstromig in den Grundwasserleiter verteilt. Im Kollektor, einem technischen Reaktor, wird die Sulfidabscheidung mittels Stripping und anschließender Teilrückoxidation des Sulfides realisiert. Ein zu-Tage-fördern des zu behandelnden Wassers erfolgt nicht. Mit der An-

ordnung aller Reaktoren in der in-situ-ADAG-Bauweise kann die Behandlung des gesamten Grundwasserstromes bei weitgehend natürlichem Strömungsgradienten erfolgen.

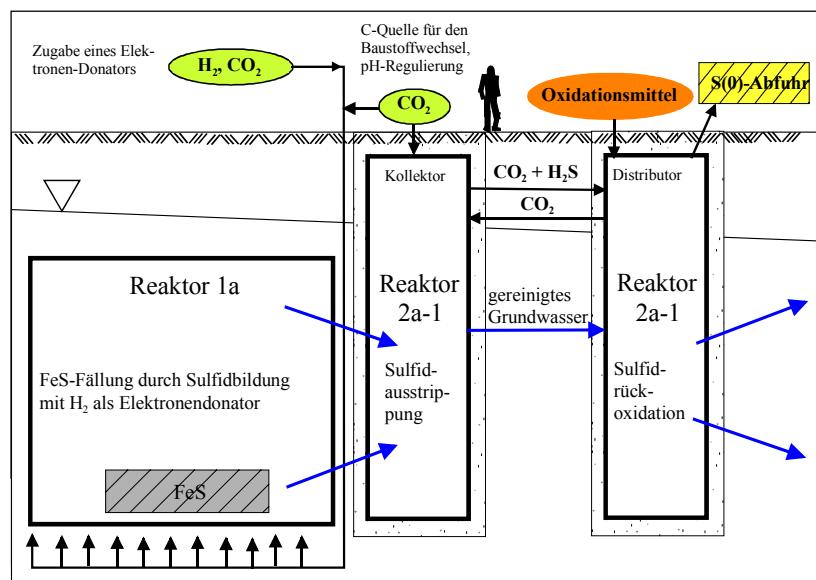


Abbildung 3-2 Anordnung der Prozessschritte Sulfatreduktion, Sulfidstripping und Rückoxidation im TP B

3.1.2 Teilprojekt B

Sulfatreduktion und Sulfidfällung finden hier parallel in einem technischen Reaktor (1) statt, welcher im Kollektor eines ADAGs positioniert ist (Abbildung 3-3). Der dort gefasste Grundwasserstrom wird dem Reaktorkopf zugeführt und mit einer Substratlösung (Glycerin) vermischt. Weitere Nährelemente (N, P) können hier dem Bedarf entsprechend zudosiert werden.

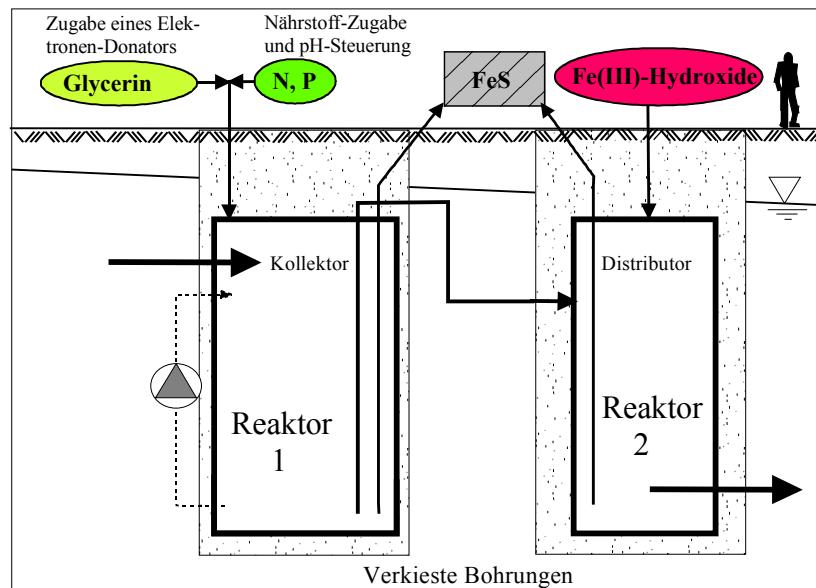


Abbildung 3-3 Anordnung der Prozessschritte Sulfatreduktion, Sulfidstripping und Rückoxidation im TP B

Das während der Sulfatreduktion produzierte Kohlendioxid bleibt in größerer Tiefe bzw. größeren Drücken gelöst, im oberen Bereich des Reaktors wird es als Gasphase abgeschieden. Die schnell aufsteigenden Gasblasen bewirken besonders im Einlauf am Reaktorkopf eine interne Rückvermischung der abwärts strömenden Lösung und des Substrates. Da die weitgehende Reduktion des gesamten Sulfates angestrebt wird, verbleibt Schwefelwasserstoff in der Lösung. Seine Bindung erfolgt im Reaktor 2 durch eine Reaktion mit Fe(III)-Hydroxiden zu FeS, welches ebenfalls von dort abgezogen werden muss (Abbildung 3-3).

Um den Effekt der internen Rückvermischung im Reaktor 1 nutzen zu können, müssen die Aufwuchskörper für die Mikroorganismen relativ große Porendurchmesser zulassen und mechanisch leicht gegeneinander bewegbar sein. Füllkörper welche diese Anforderungen erfüllen, können aus Kunststoff bestehen. Der durch die Desulfurikaten produzierte Sulfid-Schwefel wird während der Reaktorpassage auf der Oberfläche der Füllkörper als Eisensulfid gefällt. Durch die relative Bewegung der Füllkörper zueinander entstehen Scherkräfte, welche die Fällungsprodukte ablösen. Durch die gleichgerichtete Wirkung von Schwerkraft und Strömung werden diese dann zum Reaktorfuß verfrachtet. Bei Bedarf kann dieser Vorgang durch einen Kreislaufstrom unterstützt werden. Durch geeignete Hebeeinrichtungen müssen die Eisensulfidschlämme aus dem Reaktorfuß entfernt und abgelagert bzw. weiter verwendet werden.

3.2 Gaseintrag in den Untergrund

Die im *Teilprojekt A* untersuchte Technologie bedient sich der Injektion von gasförmigem Wasserstoff in den gesättigten Untergrund. Die Gasinjektion ist Stand der Technik und wurde bei verschiedenen Sanierungsfällen eingesetzt (WEBER 2007). So wurde die Direktgasinjektion von Sauerstoff bzw. Luft in den gesättigten Porenraum zur Reinigung organisch belasteter Grundwässer mehrmals im Feldmaßstab getestet und durchgeführt. Ziel bisheriger Untersuchungen war es, limitierende Faktoren wie beispielsweise die Menge an verfügbarem Sauerstoff zur Oxidation organischer Verbindungen zu beseitigen.

Die Gasausbreitung im mikroskaligen Porenraum und im makroskaligen Untergrund ist in Abbildung 3-4 idealisiert dargestellt.



Abbildung 3-4 Idealisierte Verteilung der Gasphase im Poren- und Feldmaßstab

Die Verteilung der Gasvorhänge im gesättigten Porenraum hängt stark von den Untergrund-eigenschaften wie z.B. der Korngrößenverteilung des Sedimentes und möglicher Heterogenitäten ab. Die Strömung des Gases im Untergrund kann kohärent (Kanalströmung) oder inkohärent (Gasblasenfluss) erfolgen und wird durch die Sedimenteigenschaften, die Fluid-parameter und das Gasinjektionsregime (Gasvolumenstrom, Injektionsintervalle) bestimmt. In grobkörnigen Sedimenten ($d=2\text{ mm}$) treten häufig inkohärente Gasströmungsmuster auf. Kohärente Gasströmung hingegen wird für fein- bis mittelkörnige Sedimente ($0.25 < d < 1\text{ mm}$) beschrieben (GEISTLINGER ET AL. 2004). Das Gasströmungsmuster hängt ebenfalls vom Gas-injektionsvolumenstrom ab. Ein Übergang von Blasenströmung zu kohärentem Gastransport findet bei steigender Gasinjektionsrate statt (GEISTLINGER ET AL. 2006). Außerdem steigt die Gassättigung im Untergrund mit zunehmender Gasinjektionsrate (CHEN ET AL. 1996). Das Gasströmungsmuster wird weiterhin von Heterogenitäten im Untergrund beeinflusst. Unterhalb von geringdurchlässigen Sedimentschichten erfolgt eine Akkumulation von Gas (PETERSON & MURRAY 2003). Nach der Gasinjektion in den Untergrund und der Verteilung des Gases im Porenraum spielt der Phasentransfer von Wasserstoff von der Gasphase in die wässrige Phase eine wesentliche Rolle für die Versorgung der Mikroorganismen mit Substrat. Die thermodynamisch mögliche Sättigungskonzentration ist für Wasserstoff im Vergleich zu Gasen wie Sauerstoff wesentlich geringer.

3.3 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 (WOLF 1991). Bezieht man die Konzentrationen am Reaktorzu- und –ablauf (c_0, c_i) auf die Raumzeit τ , ergibt sich ein Zusammenhang nach Gleichung (3.3). Voraussetzung für diese Betrachtung sind quasi-stationäre Verhältnisse.

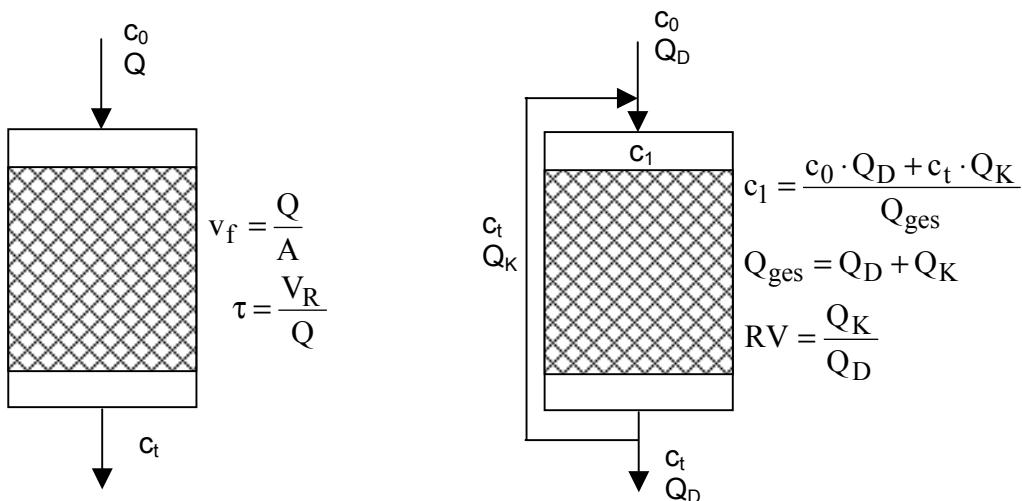


Bild 3-1 Kenngrößen zur Beschreibung von Reaktoren

$$r_i = \frac{c_0 - c_t}{\tau} = \frac{\Delta c \cdot Q}{V_R} \quad \left[\frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \right] \quad (3.3)$$

Bei Reaktoren mit Rezirkulation ergibt sich die tatsächliche Zulaufkonzentration c_1 aus der Mischung des Durchlauf- und Kreislaufvolumenstroms und muss berechnet werden. Zur Ermittlung der Stoffänderungsgeschwindigkeit wird dann die Raumzeit τ mit dem Gesamtvolumenstrom Q_{ges} gebildet.

Bei Festbettreaktoren ist neben der Ermittlung einer volumenbezogenen Stoffänderungsgeschwindigkeit auch ein Bezug auf die Festbettoberfläche nach Gleichung (3.4) sinnvoll.

$$r_i = \frac{\Delta c \cdot Q}{A_S} = \frac{\Delta c \cdot Q}{a_s \cdot V_s} \quad \left[\frac{\text{mmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (3.4)$$

Während für Füllkörper die spezifische Oberfläche a_s als Herstellerangabe vorliegt, muß bei Schüttsschichten aus körnigen Partikeln diese über den äquivalenten Kugeldurchmesser $\varphi \cdot d_w$ ermittelt werden (Gleichung(3.5)). Der wirksame Korndurchmesser d_w berechnet sich aus der Sieblinie $(d_{90} + d_{10})/2$.

$$a_s = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\varphi \cdot d_w} \quad (3.5)$$

Eine Beschreibung der Strömungsverhältnisse in Schüttsschichten und Festbetten kann über die REYNOLDS-Zahl entweder auf Grundlage der umströmten Einzelpartikel mit dem Partikel-durchmesser 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.

det. Die Form von Füllkörpern macht die Berechnung eines fiktiven Partikeldurchmessers mit der Gleichung:

$$d_p = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{A_s} \quad (3.6)$$

erforderlich. Zur Berechnung der fiktiven Durchmesser der Stromröhren kann nach KRANAWETTREISER (2004) Gleichung (3.7) verwendet werden.

$$d_h = \frac{\varepsilon \cdot d_p}{\frac{d_p}{D} + \frac{3}{2} \cdot (1 - \varepsilon)} = \frac{\varepsilon \cdot D}{1 + A_s \cdot \frac{D}{4}} \quad (3.7)$$

Zur Berechnung der jeweiligen REYNOLDS-Zahlen mit der Filtergeschwindigkeit v_f dienen die Gleichungen (3.8) und (3.9).

$$Re_p = \frac{v_f \cdot d_p}{v} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon)} \quad (3.8)$$

$$Re_h = \frac{v_f \cdot d_h}{v} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \quad (3.9)$$

4 Grundlagen

4.1 Die mikrobiologische Sulfatreduktion

Die Reduktion von Sulfat wird durch sulfatreduzierende Mikroorganismen katalysiert. Sulfat-reduzierende Bakterien (SRB) sind anaerobe Mikroorganismen, die zum Energiegewinn bei der Dissimilation von organischen oder anorganischen Verbindungen Sulfat als Elektronenakzeptor nutzen (Gleichung 4.1).



Der Übergang der 8 Elektronen kann sowohl von organischen (chemoorganotroph) als auch von anorganischen (chemolithotroph) Verbindungen auf das Sulfat erfolgen.

Auch die Kohlenstoffquelle kann unterschiedlicher Natur sein. Prinzipiell unterscheidet man zwischen heterotrophen und autotrophen Sulfatreduzierern. Heterotrophe Sulfatreduzierer nutzen organische Verbindung als Kohlenstoffquelle, die in der Regel auch gleichzeitig Elektronendonator sind. Bei autotrophem Stoffwechsel hingegen wird Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle verwendet.

Neben Sulfat als Elektronenakzeptor kann auch Sulfit (SO_3^{2-}) oder Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) von vielen SRB als Elektronenakzeptor genutzt werden.

4.1.1 Elektronendonatoren für die dissimilatorische Sulfatreduktion

Das Spektrum der Elektronendonatoren, die von SRB verwendet werden können, ist sehr breit (HANSEN 1993). Als Beispiele sollen genannt werden: Methanol, Ethanol, Acetat, Lactat, Propionat, Butyrat, Pyruvat, Melasse, Glycerin, einige aromatische Verbindungen sowie Wasserstoff. Im Allgemeinen haben die oxidierbaren Verbindungen ein geringes Molekulargewicht. So ist die Oxidation von Stärke, Proteinen und Lipiden durch SRB nicht bekannt. Andere Mikroorganismen (z.B. fermentative Mikroorganismen) nutzen solche Verbindungen und bauen sie zu niedermolekularen organischen Verbindungen bzw. Wasserstoff und Acetat um. Diese können anschließend von Sulfatreduzierern als Elektronendonator und Kohlenstoffquelle genutzt werden (HANSEN 1993).

Es ist bekannt, dass einige Gattungen SRB die organische Ausgangsverbindung nur bis zum Acetat oxidieren (unvollständige Oxidation, z.B. *Desulfovibrio* sp.). Andere Stämme sind in der Lage eine vollständige Mineralisation bis zum CO_2 durchzuführen (vollständige Oxidation). Es wird vermutet, dass die unvollständige Oxidation auf das Fehlen eines biochemischen Abbauweges für Acetyl-CoA zu CO_2 zurückzuführen ist (HANSEN 1993).

Wegen der Fülle der nutzbaren Elektronenakzeptoren wird in dieser Arbeit nur eine Auswahl der für die Untersuchungen relevanter Verbindungen diskutiert (Tabelle 4-1). Ein Überblick über Elektronendonatoren für die Sulfatreduktion wird in LIAMLEAM & ANNACHHATRE (2007) gegeben.

Tabelle 4-1 Substrate zur Sulfatreduktion

Substrat	Reaktion	ΔG^0 [kJ/mol H_2]	Referenz
Wasserstoff	$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-38.05	WIDDEL (1988)
Acetat	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-11.9	WIDDEL (1988)
Methanol	$4\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-30.3	THAUER ET AL.(1977)
Ethanol	$4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-1.8	POSTGATE (1979)

Wie aus Tabelle 4-1 ersichtlich, ist die Sulfatreduktion mit **Wasserstoff** thermodynamisch günstiger, als mit anderen Substraten. Die freie Standardenthalpie pro übertragenem Elektronenpaar beträgt für Wasserstoff -38.05 kJ wohingegen eine Oxidation von Acetat nur -11.9 kJ/ H_2 liefert. Wasserstoff wird von zahlreichen vollständig (z.B. *Desulfosarcina variabilis*, *Desulfovibrio autotrophicum*) und unvollständig oxidierenden Sulfatreduzierern als Elektronendonator genutzt (WIDDEL 1988). Vollständig oxidierende SRB nutzen CO_2 als Kohlen-

stoffquelle und können so rein autotroph wachsen. Unvollständig oxidierende Sulfatreduzierer wie *Desulfovibrio* sp. benötigen neben CO₂ eine zusätzliche 2-kettige Kohlenstoffverbindung wie z.B. Acetat zum Aufbau vom Zellsubstanz (WIDDEL 1988). Ist Acetat verfügbar, stammen 2/3 des Kohlenstoffs zum Zellaufbau aus dem Acetat. Für den Aufbau des restlichen Drittels wird CO₂ verwendet (BADZIONG ET AL. 1979). Das bedeutet, dass das Wachstum der Mikroorganismen durch eine fehlende kurzkettige organische Verbindung limitiert werden kann.

Acetat kann neben Kohlenstoffquelle auch als Elektronendonator von vollständig oxidierenden Sulfatreduzierern verwendet werden. Die dabei frei werdende Energie ist im Vergleich zu Wasserstoff geringer (Tabelle 4-1). Die Gattungen *Desulfovobacter* und *Desulfotomaculum* sind in der Lage Acetat vollständig zu oxidieren. Unvollständig oxidierende Sulfatreduzierer wie *Desulfovibrio* sp. hingegen können Acetat nicht als Energiequelle nutzen.

Die Nutzung **organischer Substrate** wie beispielsweise Methanol birgt die Gefahr einer unvollständigen Oxidation des Elektronendonators, so dass sich im Ablauf der biologischen Sulfatreduktion organische Verbindungen, wie Acetat, akkumulieren (PREUSS 2004). Die Oxidation von Methanol kann direkt durch SRB erfolgen. Es ist aber auch bekannt, dass Methanol durch andere anaerobe Mikroben bei geringem H₂-Partialdruck zu H₂/CO₂ abgebaut wird, was als Substrat zur Sulfatreduktion eingesetzt werden kann. So wird der Wasserstoffpartialdruck niedrig gehalten (WEIJMA ET AL. 2000). Ebenfalls stattfinden kann die Reduktion von Methanol zu Methan oder zu Acetat.

Neuere Untersuchungen zur technischen Anwendung der Sulfatreduktion beschäftigen sich mit dem Einsatz von organisch belasteten Abwässern als Substrat. So wird in PARRAVICINI ET AL. (2007) die anaerobe biologische Behandlung eines sulfatbelasteten Abwassers einer Viskosefabrik durch Nutzung parallel anfallenden organischen Abwässern als Substratquelle erläutert. Die Nutzung von Abwässern als Substratquelle für die Sulfatreduktion, zum Beispiel aus der Lebensmittelindustrie, kann unter gegebenen Umständen auch zur Kostenoptimierung beitragen (PREUSS 2004). Die Beschaffenheit und Verfügbarkeit solcher Wässer ist allerdings häufig nicht konstant, was zu Beeinträchtigungen des Prozesses führen kann. Abfallprodukte, die in konstanter Qualität anfallen und stets gut verfügbar sind, gelten mittlerweile als günstige Alternative zu industriell hergestellten Substanzen, wie beispielsweise Ethanol. Mit der zunehmenden Produktion von Bio-Diesel, sind große Mengen an Glycerin, einem Abfallprodukt des Herstellungsprozesses, verfügbar. Mit Glycerin steht eine reine Kohlenstoffverbindung mit gleich bleibender Qualität und Quantität zur Verfügung. Andere häufig diskutierte Substrate für die Sulfatreduktion sind die komplexen Verbindungen Molke und Hydrolysat. Unter Hydrolysat werden diejenigen organischen Verbindungen zusammengefasst, die bei der Hydrolyse während der Biogasherstellung entstehen.

Zur Abreinigung bergbaubeeinflusster Grundwässer ist der Einsatz von Wasserstoff als Substrat aus wachstumskinetischer und thermodynamischer Sicht, im Vergleich zu organischen Verbindungen, sinnvoll. Bei Einsatz von Wasserstoff und CO₂ es bedarf allerdings langer Einfahrzeiten, da das Biomassewachstum im Vergleich zu anderen Substraten geringer ist (Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2 Biomassezuwachs in Abhängigkeit des Elektronendonators (LIAMLEAM & ANNACHHATRE 2007)

Elektronendonator	Zellmassenzuwachs [g Zelle/mol Elektronendonator]
H ₂	1.9
Acetat	4.8
Propionat	0.086

Nach DIJKMAN ET AL. (1999) ist der Einsatz von H₂ als Elektronendonator bei Anlagen mit einer Schwefelwasserstoffproduktion > 2.5 t pro Tag als wirtschaftlich sinnvoll zu erachten. Die anfallenden Behandlungskosten sind allerdings immer sehr stark von der Beschaffenheit des Wassers und den Zielvorgaben abhängig.

4.1.2 pH-Wert/ Redoxpotenzial

Die Aktivität der Sulfatreduzierer ist sehr stark vom pH-Wert abhängig. Die bisher erfolgten Untersuchungen zeigen, dass das pH-Optimum für die Sulfatreduktion im neutralen Bereich liegt. Dennoch konnte auch im pH-Bereich zwischen 3 und 4 Sulfatreduktion nachgewiesen werden. Eine Kultivierung dieser Mikroorganismen gelang bisher nicht. Es wurde bisher vermutet, dass so genannte Mikronischen mit höheren pH-Werten das Habitat der Sulfatreduzierer stellen (WIDDEL 1988). GUMNIOR ET AL. (2007) gelang es jedoch Sulfatreduzierer in sauren Wasserproben aus der Altkippe Plessa nachzuweisen.

Das Redoxpotenzial der Lösung muss geringer als -150 mV sein. (POSTGATE 1979).

Nach Gleichung 3.1 und 3.6 erfolgt bei der Sulfatreduktion ein pH-Anstieg. Um eine Calcifällung infolge des pH-Wertanstieges zu verhindern, stehen verschiedene Technologien zur pH-Wertsteuerung in technischen Reaktoren zur Verfügung. Im Falle eines in-situ Reaktors kann eine pH-Wert-Steuerung nicht über die Zugabe von wässrigen Reagenzien erfolgen, sondern nur über die Zugabe eines pH-steuernden Gases, wie Kohlendioxid.

4.1.3 Temperaturabhängigkeit

Die Geschwindigkeit biologischer Prozesse ist von der Temperatur abhängig. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei der Temperatur T wird im Allgemeinen durch die ARREHNIUS-Gleichung beschrieben (Gleichung 4.2).

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.2)$$

k	Geschwindigkeitskonstante
A	exponentieller Faktor, reaktionsspezifisch
E	Aktivierungsenergie
R	Gaskonstante
T	Temperatur

Das Temperaturoptimum der meisten Sulfatreduzierer liegt zwischen 20 und 38°C (WIDDEL 1988). Mikroorganismen deren maximale Leistungsfähigkeit in diesem Temperaturbereich liegt, werden als mesophil bezeichnet (Tabelle 4-3). Mikroorganismen mit einem Temperaturoptimum unterhalb von 20°C sind psychrophil. Es sind allerdings bisher noch keine psychrophilen Sulfatreduzierer erfolgreich kultiviert worden. Mesophile Sulfatreduzierer wachsen auch bei geringeren Temperaturen, jedoch mit einer deutlich niedrigeren Wachstumsrate (beispielsweise *Desulfovobacter hydrogenophilus* $T_{opt}=32^\circ\text{C}$ jedoch auch Wachstum bei 0°C nachgewiesen) (WIDDEL 1988).

Tabelle 4-3 Temperaturbereich für Mikroorganismen (nach MADIGAN ET AL. 1997)

Temperaturbereich	Bezeichnung	SRB
< 20°C	psychrophil	Nicht bekannt
20 - 40°C	mesophil	<i>Desulfovobacter postgatei</i> , <i>Desulfovibrio desulfuricans</i>
> 40°C	thermophil	<i>Desulfotomaculum thermoacetoxidans</i>

OKABE & CHARACKLIS (1991) geben für das Wachstum von *Desulfovibrio desulfuricans* ein Temperaturoptimum zwischen 25-43°C an. Ein Überschreiten dieser Temperaturspanne führt zur Denaturierung der Eiweiße im Organismus und somit zum Absterben. Geringere Temperaturen hätten einen Rückgang der Stoffwechselaktivität und somit der Wachstumsrate zur Folge. Der Mikroorganismus würde nicht absterben.

Da die Temperatur eines Grundwasserleiters bei ca. 10°C liegt und diese nicht verändert werden kann, muss mit einer geringeren Stoffwechselaktivität der Sulfatreduzierer als bei einer Temperatur von beispielsweise 30°C gerechnet werden.

4.1.4 Stickstoff, Phosphat und Spurenstoffbedarf

Der Nährstoffbedarf anaerober Mikroorganismen ist, wegen des vergleichsweise geringeren Energiegewinns (vgl. Abbau pro Mol Glukose: aerob → Bildung von 38 ATP; anaerob → Bildung von 2 ATP) und des daraus resultierenden geringeren Biomassezuwachses um das 10-fache geringer als bei aeroben Mikroorganismen (OKABE ET AL. 1992). Demzufolge ist auch der Bedarf an Stickstoff zehnfach geringer. Stickstoff wird für die Synthese von Amino-

säuren benötigt und wird in Nährmedien in der Regel in Form von Ammonium bereitgestellt. Das limitierende C:N-Verhältnis für *Desulfovibrio desulfuricans* liegt laut OKABE ET AL. (1992) zwischen 45:1 und 120:1.

Neben Stickstoff muss auch Phosphat als P-Quelle verfügbar sein. Für das Wachstum anaerober Bakterien wird ein molares C:N:P-Verhältnis von 800:5:1 angegeben (BISCHOFSSBERGER ET AL. 2005).

Neben der Versorgung mit den beiden Nährelementen N und P, benötigen Sulfatreduzierer auch Spurenelemente und Vitamine zum Wachstum. Tabelle 4-4 zeigt exemplarisch die Konzentrationen einiger Spurenelemente in einer Auswahl verschiedener Nährmedien.

Tabelle 4-4 Konzentration der Spurenelemente, sowie von N und P in unterschiedlichen Nährösungen

Element			Grundwasser	HERRERA ET AL. (1997)	MEIER (2001)	WIDDEL & BAK (1991)
Spurenstoffe	B	[mmol/L]	0.033	0.001	0.005	0.0005
	Co	[mmol/L]	0.005	k.A.	0.001	0.001
	Cu	[mmol/L]	<0.0002	0.0002	0.00001	0.00001
	Fe	[mmol/L]	4.05	k.A.	0.004	0.008
	Mn	[mmol/L]	0.33	k.A.	0.0003	0.0005
	Na	[mmol/L]	0.48	0.0003	0.0001	0.0001
	Ni	[mmol/L]	0.002	k.A.	0.0001	0.0001
	Zn	[mmol/L]	0.004	0.0005	0.0002	0.0005
Nährstoffe	N	[mmol/L]	k.A.	5.617	1.872	1.470
	P	[mmol/L]	0.003	6.433	0.735	4.681

Aus der Beschaffenheit bergbaubeeinflusster Grundwässern kann abgeleitet werden, dass ein Spurenelementmangel nicht zu erwarten ist. Stickstoff und Phosphat sind aber nur in geringen natürlichen Konzentrationen verfügbar (PREUSS 2004). Es ist daher anzunehmen, dass diese in gelöster Form den Mikroorganismen bereitgestellt werden müssen. Da aber im Feld auf eine Injektion von flüssigen Nährstoffen verzichtet werden soll, erfolgte im Technikumsversuch weder eine Zudosierung von Stickstoff noch von Phosphor.

4.1.5 Sulfidhemmung

Eine zu hohe Sulfidkonzentration hemmt nachweislich die Aktivität der SRB. Die Literaturangaben zu den kritischen Konzentrationen variieren sehr stark. Sie reichen von 100 mg/l bis 600 mg/L (3.1-18.7 mmol/L) (O'FLAHERTY ET AL. 1998). Dabei ist $H_2S_{(aq)}$ vermutlich toxischer als das dissozierte HS^- , da es leichter durch die Zellmembran in die Zellen transportiert werden kann. Der Anteil von $H_2S_{(aq)}$ an der Gesamtsulfidkonzentration ist vom pH-Wert abhängig (Gleichung 4.3 und 4.4).



Nach Gleichung (3.8) liegt bei pH-Werten < 7.08 der überwiegende Anteil des Sulfides als H_2S in der Lösung vor. Bei pH-Werten > 7 verringert sich der $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ -Anteil, wodurch eine hemmende Wirkung hoher Sulfidkonzentrationen auf die Mikroorganismen unwahrscheinlicher wird. Acetotrophe SRB sind sehr empfindlich gegenüber undissoziiertem Sulfid (STUCKI ET AL. 1993). So wurde durch WIDDEL (1988) eine Inhibierung von *Desulfotomaculum acetoxidans* bereits ab H_2S -Konzentrationen von 85 mg/L beobachtet. Das gelöste $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ kann neben den Sulfatreduzierern auch andere Mikroorganismengruppen beeinflussen. So ist nach VISSER ET AL. (1993) eine toxische Wirkung auf Methanbildner möglich, wodurch die Konkurrenzbeziehung um Substrat zwischen MA und SRB beeinflusst werden kann.

Im Gegensatz zur Inhibierung durch $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ wurde in anderen Arbeiten auch gezeigt, dass die Hemmung in Korrelation mit der Gesamtsulfidkonzentration stehen kann (PREUSS 2004). POSTGATE (1979) führt diesen Zusammenhang auf den Mangel an Eisen zurück. Mit der Ausfällung von essentiellen Eisenionen als Eisensulfide (geringes Löslichkeitsprodukt der Metallsulfide) steht für die SRB nicht mehr ausreichend Eisen zur Verfügung.

In der Literatur finden sich aber auch gegensätzliche Untersuchungen die einen positiven Effekt von Sulfid auf die Leistung von Sulfatreduktionsreaktoren beschreiben. In GREBEN ET AL. (2005) wurde experimentell gezeigt, dass nach Erhöhung der Sulfidkonzentration die Sulfatreduktionsrate (SRR) stieg. Es blieb allerdings ungeklärt, welcher Mechanismus dafür verantwortlich war.

4.1.6 Scaling/Coating

Das bei der Sulfatreduktion gebildete Sulfid fällt gemeinsam mit dem im bergbaubeeinflussten Grundwasser gelösten Fe(II) als Eisensulfid aus. Da die Fällungsreaktion sehr schnell geschieht, fallen die Eisensulfide in unmittelbarer Nähe zum Mikroorganismus aus und lagern sich gegebenenfalls an dessen Oberfläche an (UTGIKAR ET AL. 2002). Mit zunehmender Umschließung des Mikroorganismus wird der Stoffaustausch eingeschränkt und die Metabolismusaktivität des Mikroorganismus geht zurück. Findet die Sulfatreduktion und die FeS-Fällung im Porenraum des Grundwasserleiters oder in einem technischen Reaktor nebeneinander statt, kann nach UTGIKAR ET AL. (2002) eine Beeinflussung der Sulfatreduktion erwartet werden.

4.1.7 Interaktionen zwischen Methanogenen, Acetogenen und Sulfatreduzierern

Unter anaeroben Milieubedingungen ist im Gegensatz zu aeroben Verhältnissen ein Zusammenspiel von unterschiedlichen Mikroorganismen zur vollständigen Mineralisation von organischen Verbindungen erforderlich. Die teil-oxidierten Reaktionsprodukte sind dann Ausgangsverbindungen für weitere mikrobiell katalysierte Reaktionen. Diese Schrittfolge läuft bis zur vollständigen Mineralisation. Neben dem Abbau organischer Verbindungen gibt es auch Mikroorganismengruppen, die ein gemeinsames Substrat nutzen und deshalb in Kon-

kurrenz miteinander stehen können. Ein typisches Beispiel dafür ist die Konkurrenzbeziehung zwischen MA und SRB (SMITH 1993).

Abbildung 4-1 zeigt schematisch den anaeroben Abbau von organischen Polymeren. Die Hydrolyse von polymeren organischen Verbindungen sowie der sich anschließende Abbau zu organischen Säuren (Monomere) werden an dieser Stelle nicht diskutiert, da saure Grubenwässer nur geringe Mengen organischen Kohlenstoffs enthalten und im *Teilprojekt A* keine organischen Verbindungen als Substrat eingesetzt wurden. Mit dem Einsatz von Wasserstoff wird der gegebenenfalls geschwindigkeitsbestimmende Abbau organischer Verbindungen zu Wasserstoff und CO_2 , wie in Abbildung 4-1 gezeigt, überflüssig. Der direkte zugegebene Wasserstoff kann sowohl von Methanbildern als auch von SRB genutzt werden (grau hinterlegter Bereich). Wasserstoff kann außerdem von Homo-Acetogenen zur Acetatbildung verwertet werden. Alle drei Mikroorganismengruppen konkurrieren so um ein Substrat. Die Konkurrenzbeziehung wird unter anderem, von der Thermodynamik und der Wachstumskinetik der Sulfatreduktion, der Methanogenese und der Homo-Acetogenese bestimmt (COLLERAN ET AL. 1995). Andere Faktoren sind Temperatur, pH-Wert, Nährstoffverfügbarkeit und Art des Inokulums.

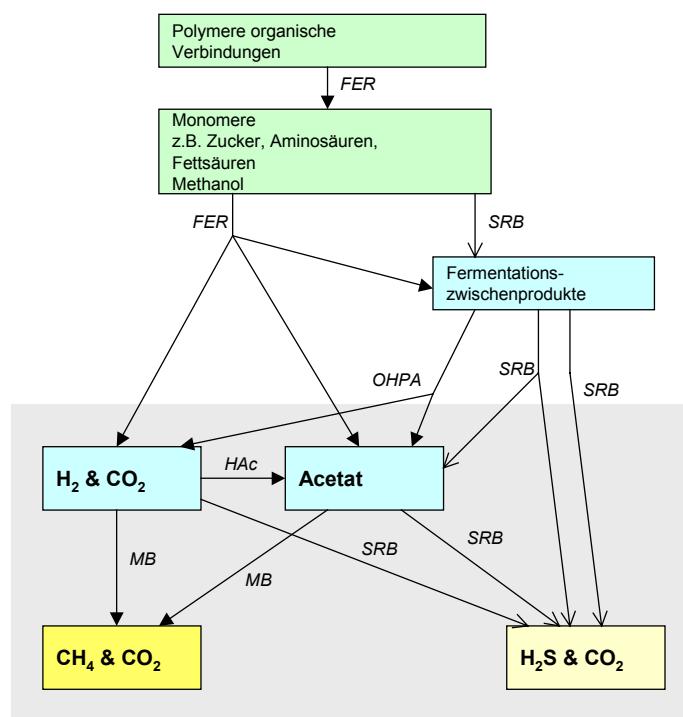


Abbildung 4-1

Abbauwege organischer Verbindungen unter anaeroben Bedingungen.
FER – Fermentative Mikroorganismen, SRB – Sulfatreduzierende Bakterien, HAc – Homoacetogene Bakterien, MB – Methanbildner, OHPA – obligat Wasserstoffproduzierende Acetogene (aus COLLERAN ET AL. 1995, verändert)

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Methan- und Acetatbildung aus Wasserstoff und CO₂, sowie die Sulfatreduktion mit Wasserstoff bzw. Acetat als Elektronendonator ausführlich diskutiert (Tabelle 4-5). Die entsprechenden stöchiometrischen Reaktionsgleichungen lauten:

Tabelle 4-5 **Anaerobe Konkurrenzreaktionen um H₂ und Acetat mit freier Enthalpie und Monod-Parametern**

	Reaktionsgleichung	ΔG° [kJ/mol H ₂]	K_S [mmol/L]	μ_{max} [h ⁻¹]
SRB	$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$	-38.0 ⁽¹⁾	$2-14 \cdot 10^{-3}$ ⁽⁴⁾	0.05 ⁽⁴⁾
MA	$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-33.7 ⁽¹⁾	$6-7 \cdot 10^{-3}$ ⁽⁴⁾	0.05-0.06 ⁽⁴⁾
HAc	$4H_2 + 2HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$	-26.2 ⁽²⁾	$0.73 \cdot 10^{-3}$ ⁽⁵⁾	0.024 ⁽⁵⁾
MA	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-28.2 ⁽¹⁾	0.42 ⁽³⁾	0.002 ⁽³⁾
SRB	$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^-$	-11.7 ⁽¹⁾	0.08 ⁽³⁾	0.003 ⁽³⁾

(1) COLLERAN ET AL. (1995)

(2) MADIGAN ET AL. (1997)

(3) VISSER ET AL. (1993 a)

(4) ROBINSON & TIEDJE (1984) bei 34°C

(5) VAN HOUTEN (2006) für *Acetobacterium woodii* bei 30°C

Aus thermodynamischer Sicht ist die Sulfatreduktion mit H₂ im Vergleich zur Methan- und zur Acetatbildung aus H₂ und CO₂ unter Standardbedingungen (p=1 atm, c=1 mol, T=25°C, pH=7) energetisch günstiger (Tabelle 4-5). Da die natürlichen Bedingungen in der Regel von den Standardbedingungen (Konzentrationen < 1mol/L) abweichen, ist damit zu rechnen, dass sich die freie Enthalpie unter natürlichen Bedingungen ändert.

Werden wachstumskinetische Betrachtungen in die Diskussion mit einbezogen, muss zunächst geklärt werden, welche Modellvorstellung auf die Problematik anwendbar ist. Die doppelte MONOD-Kinetik setzt voraus, dass beide Substrate (Sulfat und Wasserstoff) limitierend auf das Wachstum wirken können (Gleichung 4.5).

$$\mu = \mu_{max} * \frac{C_{SO_4(-2)}}{C_{SO_4(-2)} + K_{S,SO_4(-2)}} * \frac{C_{H_2}}{C_{H_2} + K_{S,H_2}} \quad (4.5)$$

μ Wachstumsrate [h⁻¹]

μ_{max} Maximale Wachstumsrate [h⁻¹]

$C_{SO_4(-2)}$ Sulfatkonzentration [mmol/L]

C_{H_2} Wasserstoffkonzentration [mmol/L]

$K_{S,SO_4(-2)}$ Halbsättigungskonzentration Sulfat [mmol/L]

K_{S,H_2} Halbsättigungskonzentration Wasserstoff [mmol/L]

Wird jedoch angenommen, dass die Sulfatkonzentration während der Behandlung nicht so weit absinken wird, dass $K_{S,SO_4(-2)}$ einen Einfluss auf die Wachstumsrate hätte, kann der zweite Term von Gleichung (4.5) =1 gesetzt werden. Bei H₂-Limitation kann aus der doppelten MONOD-Kinetik der vereinfachte Ansatz in Gleichung (4.6) abgeleitet werden.

$$\mu = \mu_{\max} * \frac{c_{H_2}}{c_{H_2} + K_{S,H_2}} \quad (4.6)$$

Die beiden Parameter μ_{\max} und K_{S,H_2} sind mikroorganismusspezifisch. Da es sich in der Praxis meist um Mischpopulationen handelt, sind diese Parameter meist unbekannt und müssen mit hohem Aufwand bestimmt werden. Häufig werden aber auch kinetische Daten aus der Literatur für überschlägige Berechnungen herangezogen. Der Vergleich dieser Daten zeigt, dass die Sulfatreduktion gegenüber der Methanbildung bei Wasserstofflimitierung und ausreichend hohen Sulfatkonzentrationen bevorzugt ist (Tabelle 4-5).

Die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der H_{2(aq)}-Konzentration, dargestellt in Abbildung 4-2, basiert auf den MONOD-Parametern der autolithotrophen Sulfatreduktion (*Desulfovibrio* sp. G11) und der Methanogenese (*Methanospirillum hungatei* JF-1) mit Wasserstoff und CO₂ (Tabelle 4-5). In dem dargestellten Konzentrationsbereich haben die Sulfatreduzierer einen wachstumskinetischen Vorteil gegenüber den MA. Bei höheren Wasserstoffkonzentrationen würde dieser Vorteil schwinden und die MA wären begünstigt.

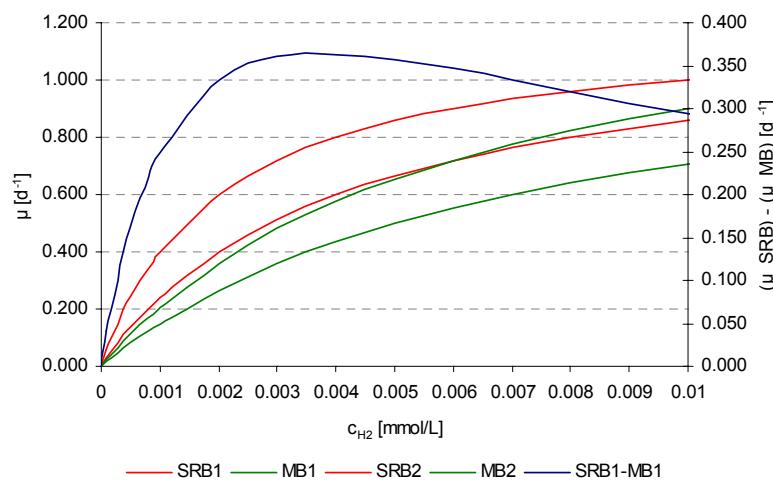


Abbildung 4-2 Vergleich der Wachstums-Kinetik von wasserstoffverwertenden SRB und MA; SRB: $\mu_{\max}=1.2 \text{ d}^{-1}$, $K_s=0.002-0.004 \text{ mmol/L}$; MA: $\mu_{\max}=1.2-1.44 \text{ d}^{-1}$, $K_s=0.006-0.007 \text{ mg/L}$; Substrat Wasserstoff

Neben den höheren Wachstumsraten ist auch die Schwellenkonzentration von Wasserstoff in der Lösung für die Sulfatreduktion geringer als für die Methanogenese. Sulfatreduzierer können also eine geringere H₂-Konzentration zum Stoffwechsel nutzen als es Methanogene vermögen (MADIGAN ET AL. 1997). Diese Betrachtungen wurden experimentell durch LOVLEY ET AL. (1982) für Süßwassersedimente und durch WEIJMA ET AL. (2002) für technische Anae-

rob-Reaktoren bestätigt. Liegt Sulfat im Überschuss vor und ist die Wasserstoffkonzentration limitierend, so findet vorzugsweise die Sulfatreduktion statt. Liegt Wasserstoff im überstöchiometrischen Verhältnis vor, wirkt H_2 also nicht ratenlimitierend, so beeinflussen sich Sulfatreduktion und Methanogenese, im Fall konstanter Biomasse, nicht (KRISTJANSSON ET AL. 1982). Im Fall von Biomassezunahme muss der Zellzuwachs pro Mol H_2 mit in die Betrachtungen einbezogen werden. Der Biomassezuwachs bei der Sulfatreduktion mit H_2 (Tabelle 4-2) ist höher als der Biomassezuwachs bei der Methanbildung, bei der 0.5 bis 1 g Zellmasse/mol H_2 aufgebaut werden (WIDDEL 1988). Über einen längeren Zeitraum sollten die Sulfatreduzierer die Methanbildner „überwachsen“.

In Abbildung 4-3 wird an einem weiteren Beispiel die Abhängigkeit der Wachstumsrate acetotropher SRB und MA von der Substratkonzentration (Acetat) veranschaulicht. Wegen der unterschiedlichen Halbsättigungskonstanten (K_s) ist auch in diesem Beispiel die Differenz der Wachstumsraten bei kleinen Konzentrationen ($c_s=16$ mg/L) maximal (blaue Kurve).

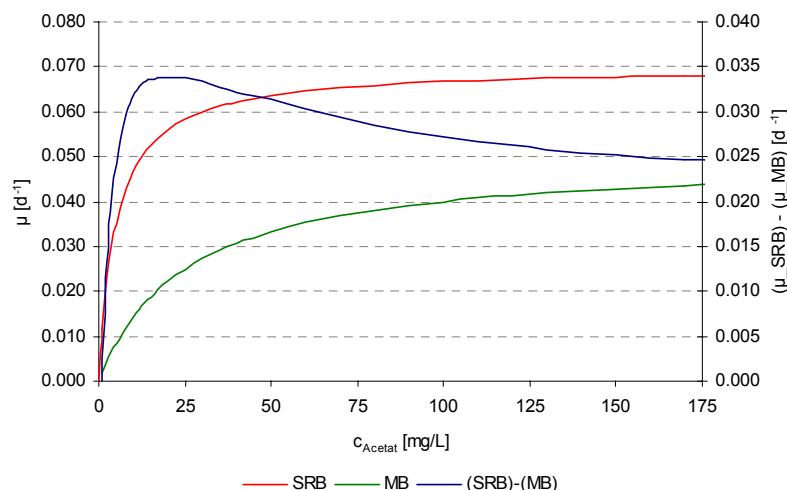


Abbildung 4-3 Vergleich der Wachstums-Kinetik von acetatverwertenden SRB und MA; SRB: $\mu_{\max}=0.07 \text{ d}^{-1}$, $K_s=5 \text{ mg/L}$; MB: $\mu_{\max}=0.05 \text{ d}^{-1}$, $K_s=25 \text{ mg/L}$; Substrat Acetat

WEIJMA ET AL. (2002) untersuchte die Rolle der HAc in einem technischen Sulfatreduktionsreaktor und fand, dass SRB und HAc unter wasserstofflimitierenden Bedingungen den MA überlegen waren. Dies widerspricht wachstumskinetischen Betrachtungen der HAc, da deren Kinetik ungünstiger ist als die der MA (Tabelle 4-5). Es muss also einen weiteren Faktor geben, wie zum Beispiel unterschiedliche Aufenthaltszeiten der verschiedenen Mikroorganismengruppen, der den Ausgang der Konkurrenzreaktion beeinflusst. Dieser spielt für die untersuchten Reaktionsräume im Untergrund wahrscheinlich keine Rolle.

Nach VISSER ET AL. (1993 a) und ALPENAAAR ET AL. (1993) sind sulfatreduzierende Bakterien (SRB) die dominierenden Mikroorganismen bei der Oxidation von Wasserstoff wenn Sulfat stöchiometrisch im Überschuss vorliegt. O'REILLY ET AL. (2006) hingegen zeigten, dass Sul-

fatreduzierer bei Sulfatüberschuss die Methanbildner nicht vollständig verdrängen konnten, sondern beide Mikroorganismengruppen immer co-existierten.

4.1.8 Möglichkeiten zur Steuerung der Konkurrenzreaktion in technischen Systemen

OMIL ET AL. (1997) untersuchte den Einfluss des pH-Wertes und der abrupten Absenkung der Temperatur auf die Konkurrenzbeziehung zwischen MA und SR. Weder die Absenkung des pH-Werts (von 7.75 auf 6.75) noch die Verringerung der Temperatur (von 30 auf 12-15°C) hatten einen erkennbaren Effekt auf die Konkurrenzbeziehung. Die Sulfatreduzierer waren stets dominierend. In anderen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der ausschlaggebende Faktor das COD/Sulfat-Verhältnis bzw. die Sulfatkonzentration sind (ALPENAAR ET AL. 1993; DRIES ET AL. 1998; O'REILLY ET AL. 2006). Die Sulfatreduktion konnte nur solange dominieren wie Sulfat im Überschuss vorhanden war. Andere Autoren schlagen vor, die Zuführung von CO₂ zu begrenzen, um den Elektronenakzeptor für die Methanbildung zu limitieren (VAN HOUTEN ET AL. 2006). Die Hemmung von MA durch die Zudosierung organischemspezifisch wirkender Substanzen wie beispielsweise 2-Bromethansulfonsäure (BES) wurde von einigen Autoren z.B. PREUSS (2004) demonstriert, ist aber aus genehmigungsrechtlichen Gründen in der Praxis nicht durchführbar.

Die Steuerung der Milieubedingungen und der Prozesse im natürlichen Festbett ist nur eingeschränkt möglich. Aus den bisher verfügbaren Ergebnissen aus der Literatur ist abzuleiten, dass eine Sulfatkonzentration > 2 mmol/L der wichtigste Parameter zur Beeinflussung der Konkurrenzbeziehungen ist. Die Steuerung der Sulfatkonzentration im Porenwasser kann über die Aufenthaltszeit im in-situ Festbettreaktor d.h. dessen räumliche Ausdehnung gesteuert wird. Eine Temperaturänderung kann in der Praxis nicht realisiert werden. Die pH-Steuerung ist nur über die Variierung des CO₂-Partialdruckes im Gas möglich. Der Einsatz eines technischen Reaktors erlaubt die Veränderung aller Milieuparameter und damit die gezielte Steuerung der Prozesse.

4.2 Anwendung biologischer Sulfatreduktion zur Behandlung von AMD

Die Reinigung saurer Grubenwässer (AMD – acid mine drainage) durch biologische Sulfatreduktion wurde bereits von TUTTLE ET AL. (1969) demonstriert. Seitdem sind zahlreiche Entwicklungen unterschiedlicher Verfahrensabläufe zur Reinigung saurer Grubenwässer durch biologische Sulfatreduktion abgeschlossen wurden. Diese können in ex-situ (oberhalb der Grundwasseroberfläche) und in-situ (direkt im GWL) Verfahren unterteilt werden (Tabelle 4-6). Ein Überblick über die Entwicklung und Funktionsweise reaktiver Wände (**in-situ**-

Verfahren) zur Reinigung saurer Grubenwässer geben GIBERT ET AL. (2002). Reaktive Wände können aus einer Mischung verschiedener organischer Materialien und Mineralstoffe, die quer zur Grundwasserströmungsrichtung in den Grundwasserleiter eingebracht und vom verunreinigten Wasser durchströmt werden, bestehen (Abbildung 4-4). Ein solches System wird den passiven Sanierungsmethoden zugeordnet, da nach Aufbau der Wand keine Energie- und Stoffzufuhr erfolgt.

Tabelle 4-6 **Übersicht über in-situ und ex-situ Verfahren zur Abreinigung sulfathaltiger Wässer**

Verfahren	System	Sulfatkonz. Zulauf [mmol/L]	Substrat	Temp. [°C]	SRR [mmol/(L h)]	Reaktor- volumen	Referenz
In-situ							
Wetlands	Feldanlage	k.A.	k.A.	10-20	0.012	k.A.	EDENBORN & BRICKETT (2001)
Reaktive Wände	Labor	-	-	-	0.02-0.03	-	WAYBRANT ET AL. (2002)
	Labor	10.4	Heu, Dung	14-19	k.A.	31.4 L	CHRISTENSEN ET AL. (1996)
	Feldanlage	24-36	Bioabfall	2-16	0.004-0.006	k.A.	BENNER ET AL. (2002)
	Feldanlage	16	Methanol	-	k.A.	k.A.	SCHÖPKE ET AL. (2006)
Ex-situ/ Industrielle Abwässer							
UASB-Reaktoren	Feldanlage	26	75% Ethanol 25% Propanol	22	5.2	105.5 m ³	MAREE ET AL. (2001)
	Pilotanlage	18.75-14.6	Ethanol	28-30	0.98-1.57	42.5 L	HAMMACK ET AL. (1998)
	Feldanlage	-	-	-	-	-	PARRAVICINI ET AL. (2007)
EGSB-Reaktoren	-	-	Ethanol	30-33	15.6	2.3 L	DE SMUL ET AL. (1997)
Festbettreaktoren	Labor	23.75	Lactat	25	1.32	4.78 L	JONG & PARRY (2003)
Blasenreaktoren	Labor	-	H ₂ /CO ₂	30	12.1	4.5 L	VAN HOUTEN ET AL. (1994)
	Labor	-	Synthesegas	30	3.25	4.5 L	VAN HOUTEN ET AL. (1996)
	Labor	10-20	H ₂ /CO ₂	30	0.85	1.0 L	HERRERA ET AL. (1997)
	Labor	-	H ₂ /CO ₂	30	2.1	13.7 L	FOUCHER ET AL. (2005)
	Pilotanlage	-	H ₂ /CO ₂ /Ethanol	30-35	???	5 m ³	VAN HOUTEN ET AL. (2006)
	Feldanlage	-	H ₂ /CO ₂ /Acetat	30-35	6.5	500 m ³	VAN HOUTEN ET AL. (2006)
Wirbelbettreaktoren	Labor	-	Ethanol	8	0.001	0.62 L	SAHINKAYA ET AL. (2007)
	Labor	-	Ethanol	65	0.17	0.43 L	SAHINKAYA ET AL. (2007)

Zur Bestimmung der optimalen Zusammensetzung des organischen Materials wurden bereits unzählige Studien durchgeführt (beispielsweise in COETSER ET AL. (2006)). Im Mittelpunkt der Materialauswahl stehen eine möglichst lang anhaltende Verfügbarkeit von gelöstem und verwertbaren organischem Kohlenstoff (Stichwort: Alterung des org. C) und die Aufrechterhaltung der hydraulischen Durchlässigkeit der reaktiven Wand. Diese Anforderungen sollen durch die Kombination verschiedener organischer Materialien wie Klärschlamm, Holzschnipsel, Kompost, Sägespäne, Pilzabfälle und Heu sowie den Zusatz von Mineralstoffen wie beispielsweise Feinkies (WAYBRANT ET AL. 1998, DVORAK ET AL. 1992, HAMMACK ET AL. 1992, 1994, CHRISTENSEN ET AL. 1996) erreicht werden. Die Kombination verschiedener organischer Komponenten wirkt sich positiv auf die SRR aus. Die in einer Feldanlage erreichten SRR lagen zwischen 0.006 und 0.004 mmol/(L h) (BENNER ET AL. 2002).

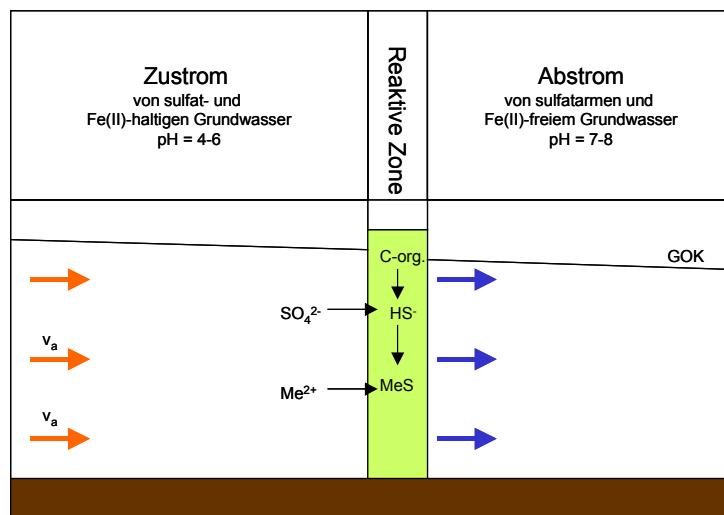


Abbildung 4-4 Funktionsprinzip einer reaktiven Wand zur Reinigung eines sulfatbelasteten Grundwassers

Sind im Anwendungsfall große Stofffrachten zu behandeln, ist die in einer reaktiven Wand speicherbare Substratmenge stöchiometrisch unzureichend, um die gewünschte Abreinigung auf Dauer zu gewährleisten. Alternativ können reaktive Wände bzw. Zonen auch durch die direkte Injektion des Substrates in den Grundwasserleiter aufgebaut werden (aktives Verfahren). Das Substrat wird im stöchiometrischen Verhältnis in den Grundwasserleiter dosiert. SCHÖPKE ET AL. (2006) untersuchte den Einsatz von Methanol zur in-situ Sulfatreduktion. Die Abreinigung der Sulfatfracht und die anschließende Eisensulfidfällung erfolgten im Festbett des Grundwasserleiters. In dem Feldversuch wurden jedoch Kolmationserscheinungen am Infiltrationsbrunnen beobachtet, die zu Verstopfungen führten. Eine Alternative zur Injektion von flüssigen Substraten ist die direkte Injektion eines reaktiven Gases in den Untergrund. Mit diesem Verfahren wird häufig Sauerstoff in den Grundwasserleiter eingebracht, um organische Verbindungen direkt im Grundwasserleiter abzubauen (WEBER 2007). Um die Sulfatreduktion im sulfatbelasteten Grundwasserleiter zu stimulieren wird Wasserstoff als reduktives Gas injiziert. Diese Verfahrensvariante wurde bisher noch nicht in dieser Form untersucht und ist deshalb Gegenstand dieses F&E-Vorhabens.

Die in der Tabelle 4-6 zusammengefassten **ex-situ Verfahren** werden zur Behandlung von sauren Grubenwässern verwendet (MAREE ET AL. 2001; VAN HOUTEN ET AL. 1996; HERRERA ET AL. 1997). Einige dieser Verfahren wurden auch bereits im Feldmaßstab getestet. Ebenfalls aufgeführt sind Verfahren zur Reinigung sulfathaltiger Industrieabwässer (PARRAVICINI ET AL. 2007; PICAVET ET AL. 2003). An dieser Stelle soll auf die beiden Reviews von HULSHOFF POL ET AL. (1998) sowie von LENN ET AL. (2002) verwiesen werden. In beiden Arbeiten wird ein Überblick über Verfahren zur Reinigung sulfatbelasteter Industrieabwässer mittels biologischer Sulfatreduktion in technischen Reaktoren gegeben.

4.3 Abscheidung und Ablagerung der Fällungsprodukte

4.3.1 Fällungsreaktionen

Die Fällung tritt ein, sobald die Eisensulfide in der Lösung übersättigt sind. Der Zustand der Übersättigung kann für Sättigungsindex (SI) > 0 erwartet werden. Der Sättigungsindex für die Lösungsreaktion einer Festphase ist in Gleichung (4.7) als der dekadische Logarithmus des Quotienten aus Ionenaktivitätsprodukt (IAP) und Gleichgewichtskonstanten (K_{sp}) definiert.

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (4.7)$$

Das Ionenaktivitätsprodukt wird nach Gleichung (4.8) berechnet.

$$IAP = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (4.8)$$

a_i^j sind die Aktivitäten der Ausgangsstoffe A und B und der Produkte C und D. Ist $IAP/K_{sp} = 1$, so befindet sich das System im Gleichgewicht.

Die Gleichgewichtsreaktion zwischen der Festphase FeS, dem pH-Wert und den gelösten Ionen Fe(II) und HS^- ist in Gleichung (4.9) gezeigt ($\log K = -3.915$ (PhreeqC, PARKHURST & APPELO 1999)).



Wird Gleichung (4.8) auf die Gleichung (4.9) angewendet, erhält man Gleichung (4.10).

$$IAP = \frac{[Fe^{2+}]^* [HS^-]}{[H^+]} \quad (4.10)$$

Nach (4.10) ist die FeS-Fällung pH-wertabhängig. Bei einem pH-Wert kleiner als dem Gleichgewichts-pH-Wert findet keine FeS-Fällung statt, da dann $IAP/K_{sp} < 1$ bzw $SI < 0$ sind. Die beispielhafte Berechnung der Sättigungsindexes mit Hilfe von PHREEQC (PARKHURST & APPELO 1999) illustriert die beschriebene Abhängigkeit der FeS-Fällung (Abbildung 4-5 a) vom pH-Wert. Die Sulfidkonzentration betrug 8.5 mmol/L und die Fe(II)-Konzentration 3.5 mmol/L.

Die in Gleichung (4.9) angegebene Stöchiometrie der gefällten Eisensulfide ist aus theoretischen Überlegungen am wahrscheinlichsten. Es ist dennoch möglich, dass im Laufe des Versuches eine Alterung der Eisensulfide eintritt und sich deren stöchiometrische Zusammensetzung, beispielsweise zu FeS_2 Pyrit verschiebt.

Der pH-Wert-Anstieg in Folge der Sulfatreduktion in Verbindung mit den hohen TIC- und Ca^{2+} -Konzentrationen kann zur Ausfällung von Calciumcarbonaten (Calcit) führen. Dieser Prozess wird als Versinterung bezeichnet. Eine starke Versinterung kann zu einer Verringerung des Porenraumes und der hydraulischen Leitfähigkeit führen. Die pH-Wertabhängigkeit der Calcifällung kann aus der Definition des IAP (Gleichung 4.8) abgeleitet werden. Die Cal-

citlösung erfolgt nach Gleichung (I.4.11) ($\log K = -8,48$; PHREEQC, PARKHURST & APPELO 1999)



Das IAP ergibt sich zu (4.12)

$$\text{IAP} = \frac{[\text{a}_{\text{Ca}^{2+}}] \cdot [\text{a}_{\text{HCO}_3^-}]}{[\text{H}^+]} \quad (4.12)$$

Mit steigendem pH-Wert, nimmt die Hydrogencarbonatkonzentration zu. Ein ausreichend hoher pH-Anstieg führt dazu, dass $\text{IAP}/K_{\text{sp}} > 1$ und so der $\text{SI} > 0$ ist (Abbildung 4-5 b, $[\text{Ca}^{2+}] = 8.2 \text{ mmol/L}$; $[\text{TIC}] = 11.97 \text{ mmol/L}$).

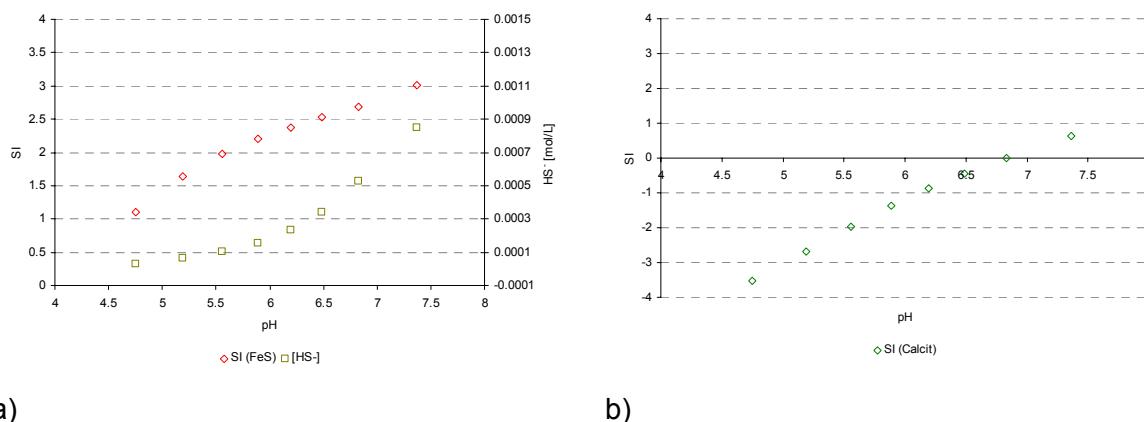


Abbildung 4-5 Anstieg a) des FeS-Sättigungsindexes und des HS⁻-Gehaltes bei pH-Anhebung und b) CaCO₃ Sättigungsindex in Abhängigkeit vom pH-Wert

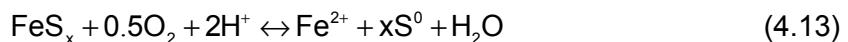
4.3.2 Ablagerung der Fällungsprodukte

Bei der Behandlung eines Kubikmeters typischen bergbaubeeinflussten Grundwassers würden große Mengen an Sulfidschlamm anfallen. Beispielsweise ist bei der Behandlung des hier untersuchten Wassers welches eine Fe(II)-Konzentration von ca. 3.8 mmol/L mit einem Präzipitatvolumen von ungefähr 0.34 L (angenommene Dichte = 1 g/cm³) zu rechnen. Die anfallenden Schlämme müssen anschließend so abgelagert werden, dass keine weiteren Veränderungen der Schlämme stattfinden können. Die sulfidischen Mineralphasen können mit

- Sauerstoff (Oxidationsmittel)
- Säuren
- Komplexbildnern

in Wechselwirkung treten, was unter bestimmten Umständen deren Stabilität gefährden kann. Um eine Freisetzung von Sulfat, Eisen und Azidität zu verhindern, müssen die Eisen-sulfide jedoch stabil abgelagert werden.

Der Einfluss sowohl von Oxidationsmitteln als auch von sauren Wässern auf die Stabilität der Eisensulfide wurde im Modell und im Experiment im Rahmen des *Teilprojektes B* (Abschnitt 9.1.2) untersucht. Die Oxidation des Sulfides zu elementarem Schwefel ist nicht mit einer Freisetzung von Protonen verbunden (4.13). Erst die vollständige Oxidation zu Sulfat führt zu einem pH-Wertrückgang (Gleichung (4.14), (4.15)) und ist damit dem Sanierungsziel gegenläufig. Das gelöst vorliegende Fe(II) würde im diesem Fall mit Sauerstoff zu Fe(III) rückoxidiert werden.



Die Säure-Stabilität ist abhängig von der mineralogischen Struktur der sulfidischen Mineralphase. Pyrit zeigt ein geringeres Lösungsverhalten bei Säureeinwirkung, als z.B. amorphe Eisenmonosulfide.

Im *Teilprojekt A* werden die nach Gleichung (3.2) anfallenden Eisensulfide direkt im Porenraum deponiert. Dort werden sie auf Dauer stabil eingelagert, da ein Zutritt von Sauerstoff und Säure als unwahrscheinlich eingeschätzt wird. Bei der Nutzung technischer Reaktoren (*Teilprojekt B*) müssen die Fällungsprodukte aus dem Reaktor abgezogen und an anderer Stelle stabil abgelagert werden. Die dabei anfallenden Mengen können beispielsweise auf den Boden der Tagebaurestseen verbracht werden. Bei der Deposition in Grundwasseranstrom-Bereichen kommen sie lediglich in Kontakt mit anoxischem und subneutralem Grundwasser, so dass keine Rücklösung zu befürchten ist. Werden die abgelagerten Sulfide mit weiterem Seesediment überschichtet (z.B. Eisenhydroxid-Schlämme) so wird auch der Kontakt mit der oxischen Wassersäule unterbunden.

4.4 Abtrennung des überschüssigen Sulfides aus der wässrigen Phase am Beispiel des Anionenabzuges

4.4.1 Verfahrensbeschreibung

Die sich an die Sulfatreduktion anschließende Entfernung des Sulfides aus dem Grundwasser erfolgt durch Stripping mit dem Strippgas CO₂ bzw. N₂. An den Strippprozess schließt sich die Sorption von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle und die Oxidation des sorbierten Schwefelwasserstoffes mit Sauerstoff zu S⁰ an (Abbildung 4-6). Der Schwefel wird von der Gasphase in die Festphase überführt und dort festgelegt (Senke). Nach vollständiger Beladung der Aktivkohle kann der elementare Schwefel entweder deponiert oder der landwirtschaftlichen Verwertung zugeführt werden. Eine Regeneration ist auch möglich, muss aber auf Wirtschaftlichkeit geprüft werden. Nachteilig sind lediglich die relativ hohen Betriebskos-

ten, da nur eine begrenzte maximale Beladung der Aktivkohle erreichbar ist. Dieses Verfahren hat sich in Kombination mit der Luftentschwefelung in der Praxis von Biogasanlagen bewährt (MOLLEKOPF ET AL. 2006) und wird nun auf seine Anwendbarkeit für die Abtrennung des Sulfides aus dem Grundwasser getestet.

Neben der Adsorption wird die Teilrückoxidation des Sulfides zu elementarem Schwefel direkt an der Aktivkohle durchgeführt. Die Reaktion erfolgt mit Sauerstoff als Oxidationsmittel formal nach Gleichung (4.16),



Zur Erreichung einer möglichst hohen Beladung der Aktivkohle werden in BANDOSZ (2002) Parameter wie der relative Wassergehalt des Gases bzw. der Aktivkohle, der pH-Wert des das Aktivkohlekorn umgebenden Wasserfilmes und der Mikroporenraumanteil genannt. Der pH-Wert des Wasserfilms wird von den Oberflächeneigenschaften (funktionelle Gruppen wie z.B. Carboxylgruppen) der Aktivkohle bestimmt. Außerdem wird in BANDOSZ (2002) sowie in PRIMAVERA ET AL. (1998) ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Sorption und die Rückoxidation von Schwefelwasserstoff an unbehandelten Aktivkohleoberflächen erläutert.

Nach SCHNEIDER ET AL. (2002) kann 1 kg Aktivkohle mit maximal 1 kg Schwefel beladen werden. Aus praktischen Erfahrungen ist jedoch bekannt, dass eine Beladung von lediglich 0.2 bis 0.5 kg S/kg Aktivkohle möglich ist.

Versuche zur Regenerierung der beladenen Aktivkohle mit heißem Wasser zeigten, dass nach einmaliger Regenerierung nur noch 60% der Beladungskapazität zur Verfügung standen. Nach weiteren Regenerierungszyklen sank die Beladungskapazität nicht weiter ab. BANDOSZ (2002) vermutet, dass Ablagerungen von elementarem Schwefel in den Mikroporen der Aktivkohle und die starke Adsorption von Schwefelsäure (Rückgang des pH-Wertes) zur Verringerung der Beladungskapazität führten.

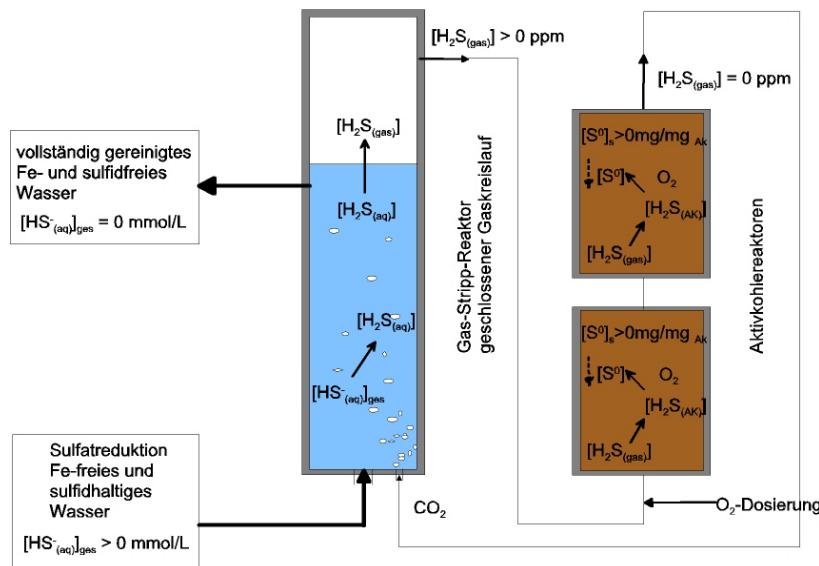


Abbildung 4-6 Verfahrensschema zur Sulfidabtrennung und Rückoxidation von H_2S zu S^0 sowie Stoffströme

4.4.2 Gleichgewichte beim Strippvorgang

Die Verschiebung des pH-Wertes beim Strippen mit CO_2 erfolgt nach Gleichung 4.17 - 4.19.



Die bei Lösung von CO_2 in Wasser entstehende Kohlensäure kann wiederum in 2 Schritten dissoziieren (Gleichung (4.18) und (4.19)).



Die Dissoziation von Kohlensäure in Hydrogencarbonat und ein Proton (4.18), ist wie auch die weiterführende Dissoziation von Hydrogencarbonat (4.19) pH-Wert-abhängig. Durch die Erhöhung des CO_2 -Partialdruckes über der Wasserphase (Stripping) erfolgt die pH-Wertabsenkung.

Der eingelöste CO_2 -Anteil wird im Ablauf über die Wasserphase aus dem System ausgetragen. Zur Aufrechterhaltung des hohen CO_2 -Partialdruckes ist deshalb eine kontinuierliche Nachführung von CO_2 notwendig.

Der Grad der Protonierung des im Wasser gelösten Sulfides ist nach Gleichung (4.3) und (4.4) ebenfalls stark vom pH-Wert abhängig (Abbildung 4-7). In der Flüssigphase steht das undissozierte H_2S im Gleichgewicht mit HS^- und S^{2-} . Im pH - Bereich von 6-8 spielt die Spezies S^{2-} keine Rolle, so dass sie in den weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden kann.

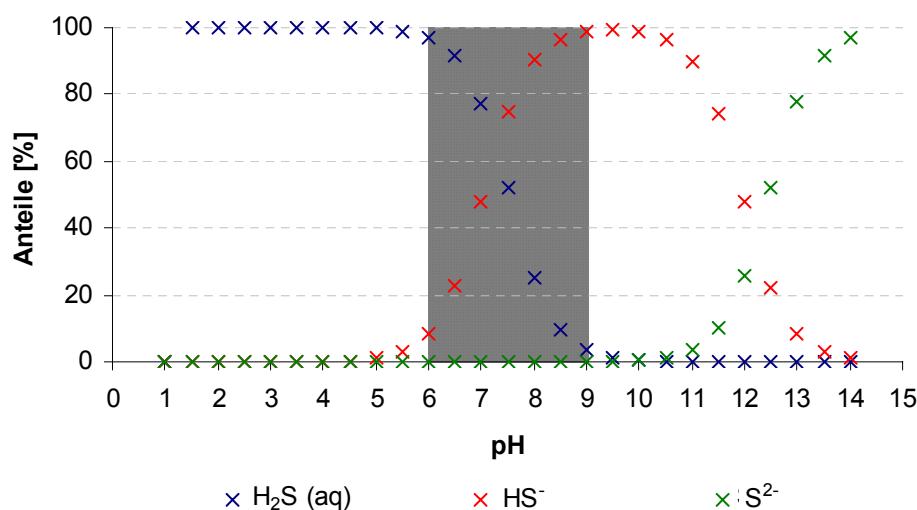


Abbildung 4-7 Verteilung der Sulfidspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert (Temperaturanpassung ($T=20^\circ\text{C}$) nach SVARDAL (1991))

4.4.3 Berechnung der Schwefel-Verteilung zwischen Gas-, Wasser und Festphase

Grundlage der Berechnung des Gesamtsulfides ist das Säure-Base-Gleichgewicht. Da Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung als zwei-basige Säure reagiert (vgl. Gl. (4.3) und Gl. (4.4)) gelten entsprechend folgende Gleichgewichtskonstanten (Gleichung (4.20) und 4.21):

$$K_{S_1} = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(HS^-)}{c(H_2S)} \quad (4.20)$$

$$K_{S_2} = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(S^{2-})}{c(HS^-)} \quad (4.21)$$

K_s	Säurekonstante
$c(H_3O^+)$	Hydroniumionenkonzentration
$c(H_2S)$	Konzentration gelöster Schwefelwasserstoff
$c(HS^-)$	Hydrogensulfidkonzentration
$c(S^{2-})$	Sulfidionenkonzentration

Die Verteilung der Anteile von H_2S , HS^- und S^{2-} ist temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit ist auf die Änderung der Gleichgewichtskonstanten bei Temperaturänderung zurückzuführen. Nach SVARDAL (1991) wird die an die Temperatur angepasste Gleichgewichtskonstante K_s ($pK_s = \log K_s$) nach Gleichung (4.22) berechnet.

$$pK_s = \frac{A}{T} - B + C \cdot T \quad (4.22)$$

A, B, C Koeffizienten [-]

T Temperatur [K]

Mit den in Tabelle 4-7 aufgeführten Koeffizienten für die Temperatur von 10°C wurden für die weiteren Berechnungen ein pK_{S1} von 7.11 und ein pK_{S2} von 11.96 ermittelt,

Tabelle 4-7 Konstanten zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_s von H_2S

Säureexponent	A	B	C	pK_s bei $T = 10^\circ\text{C}$
pK_{S1}	1351.9	-0.0992	0.00792	7.11
pK_{S2}			nicht bekannt	

Mit Gleichung (4.22) kann demonstriert werden, wie die Gleichgewichtskonstante K_{S1} mit ansteigender Temperatur abnimmt und der Anteil des gelösten H_2S am Gesamtsulfid bei konstantem pH-Wert sinkt (Abbildung 4-8).

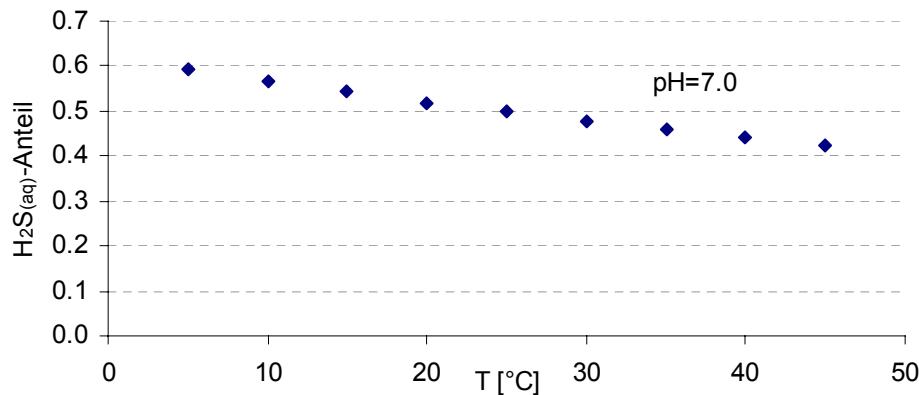


Abbildung 4-8 Schwefelwasserstoffanteil in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Bestimmung der Gesamtsulfidkonzentration erfolgte nach der in der Anlage dargestellten Methode (Anlage A.1.3). Die Gesamtsulfidkonzentration ($c_{\text{Gesamtsulfid}}$) setzt sich zusammen aus (Gleichung (4.23))

$$c_{\text{Gesamtsulfid}} = c_{\text{H}_2\text{S,aq}} + c_{\text{HS}^-} \quad (4.23)$$

$c_{\text{H}_2\text{S,aq}}$ Schwefelwasserstoffkonzentration in der Flüssigphase [mmol/l]

c_{HS^-} Hydrogensulfidkonzentration [mmol/l]

Der S^{2-} -Anteil wird bei den vorherrschenden pH-Werten vernachlässigt. Der H_2S -Konzentrationsanteil ist pH-abhängig und wurde nach (4.24) berechnet

$$c_{\text{H}_2\text{S,aq}} = \frac{1}{c_{\text{Gesamtsulfid}}} (1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_\text{S}}) \quad (4.24)$$

Die Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase wurde über das Henry-Gesetz berechnet. Die Verteilung eines Stoffes i zwischen Flüssig- und Gasphase im Gleichgewichtszustand in einem offenen System ist über das Henry-Gesetz definiert (Gleichung 4.25)

$$H = \frac{c_{\text{aq}}}{p_i} \quad (4.25)$$

H Henry-Koeffizient [mmol/(L bar)]

c_{aq} Konzentration des Stoffes i in der wässrigen Phase [mmol/L]

p_i Partialdruck des Stoffes i in der Gasphase [bar]

Mit zunehmender Konzentration des Stoffes i in der wässrigen Phase (c_{aq}) nimmt der Partialdruck in der Gasphase (p_i) proportional zu. Der in Gleichung (4.25) definierte Henry-Koeffizient ist temperaturabhängig. Mit zunehmender Temperatur sinkt der Proportionalitätsfaktor (Henrykoeffizient). Abbildung 4-9 zeigt exemplarisch die nach zwei verschiedenen Verfahren berechnete Verringerung des Henry-Koeffizienten für Schwefelwasserstoff bei zunehmender Temperatur.

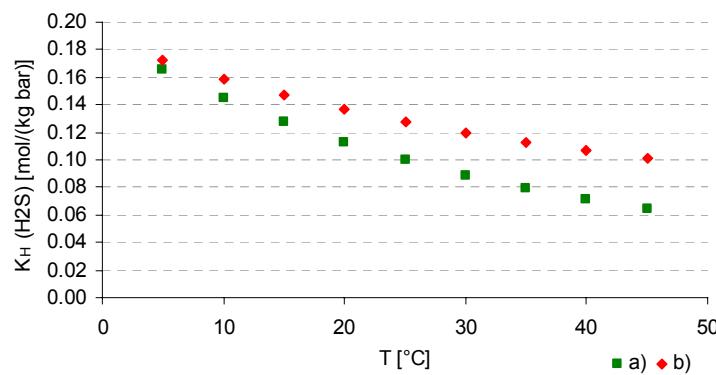


Abbildung 4-9 Henry-Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur a) nach MOLLEKOPF ET AL. (2005) und b) nach SVARDAL (1991)

Die Ermittlung des temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten erfolgt häufig auf empirischem Wege. Darauf basieren auch die in Abbildung 4-9 dargestellten Henry-Koeffizienten. Die gezeigte Temperaturabhängigkeit nach MOLLEKOPF ET AL. (2005) wurde empirisch ermittelt. Nach SVARDAL (1991) wird die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten mit der empirischen Gleichung (4.26) beschrieben,

$$\lg K_H = \frac{A}{T} - B + C \cdot T \quad (4.26)$$

T Temperatur [K]

Tabelle 4-8 Konstanten zur Ermittlung von K_H (H₂S) bei unterschiedlichen Temperaturen

Stoff	A	B	C
H ₂ S	1851.5	10.337	0.0105

Der mit Gleichung (4.25) bestimmbare Partialdruck des Schwefelwasserstoffes (p_{H₂S}) wird mit Gleichung (4.27) in den Stoffmengenanteil x umgerechnet.

$$x = \frac{p_{H_2S}}{p_{\text{ges}}} * \gamma \quad (4.27)$$

x Stoffmengenanteil [mol/mol]

γ Fugazität [mol/mol] (per Def. γ=1 mol/mol für ideales Gas)

p_{H₂S} Schwefelwasserstoffpartialdruck [bar]

p_{ges} Gesamtdruck [bar]

Unter Annahme von Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Wasserphase werden die dargestellten Zusammenhänge an einem Beispiel kurz erläutert. Mit zunehmender Ge-

samtssulfidkonzentration steigt die Schwefelwasserstoffkonzentration (Abbildung 4-10). Bei einer Sulfidkonzentration von 3 mmol/L, einem pH-Wert von 7 und einer Temperaturerhöhung um 10 K (von 10 auf 20°C) steigt der H₂S-Gehalt der Gasphase von 7200 auf 9500 ppm an. Eine pH-Wert-Verringerung um 0.5 pH-Einheiten (7.0→6.5, 10°C) hat einen Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration von 7200 auf 10800 ppm zur Folge.

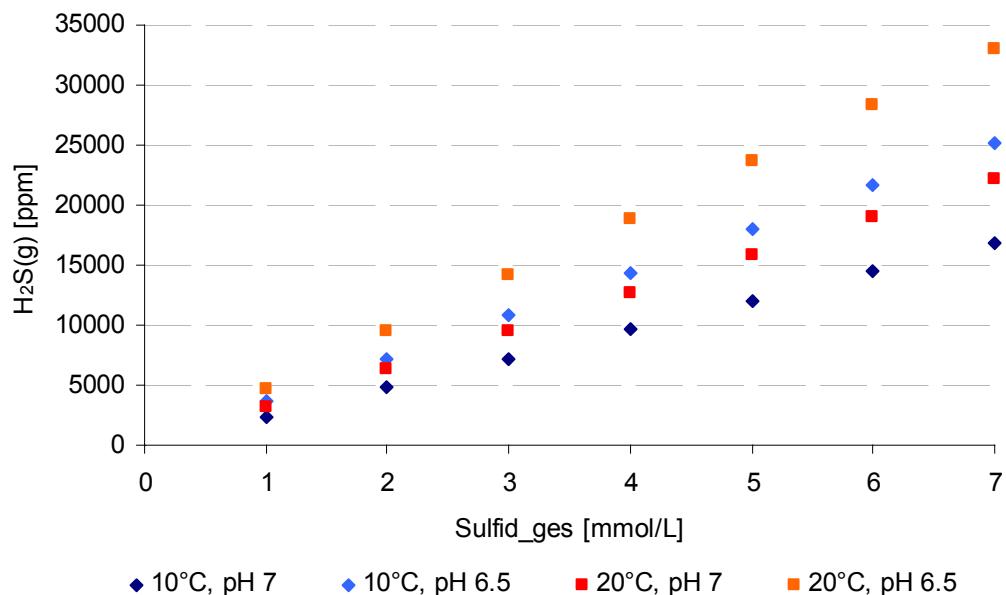


Abbildung 4-10 **Schwefelwasserstoffkonzentration im Gas in Abhängigkeit von der Sulfid(gesamt)-Konzentration in der wässrigen Phase, von der Temperatur und vom pH-Wert**

Der Aktivkohleverbrauch bei kontinuierlichem Betrieb des Rückoxidationsreaktors berechnet sich nach Gleichung (4.28) (nach MOLLEKOPF ET AL. 2006).

$$m_{AK} = \frac{1}{1000 * K_{AK}} \left(\Delta c_{\text{sulfid(aq)}} * M_S * \dot{V}_{GW} \right) \quad (4.28)$$

m_{AK}	Aktivkohleverbrauch [g/d]
K_{AK}	Beladungskapazität [mg S /mg AK]
M_S	Molare Masse Schwefel [mg/mmol]
$c_{\text{sulfid(aq)}}$	abgetrennter Schwefel aus dem GW [mmol/L]
V_{GW}	Volumenstrom Grundwasser [L/d]

5 Zielstellungen (TP A)

5.1 Zielstellung der Laborversuche

Versuche im Festbett

In Batch-Versuchen wurde die autotrophe Sulfatreduktion durch Injektion von H_2 in den gesättigten Untergrund untersucht. Ziel der Laborversuche war es, die Abhängigkeit der SRR im Festbett von verschiedenen Parametern zu untersuchen, um die Möglichkeiten der Einflussnahme auf die Raten auszuloten und diese zu optimieren. Die Laborversuche wurden so konzipiert, dass die spätere Feldanwendung bereits im Batch-Maßstab möglichst gut reflektiert wurde. Außerdem sollte mit den Versuchen die Sedimentbeeinflussung durch die Fällung der Eisensulfide abgeschätzt werden.

Versuche zu zusätzlichen C-Quellen

In der Literatur ist beschrieben, dass einige autotrophe sulfatreduzierende Mikroorganismenstämme neben CO_2 eine zusätzliche C-Quelle (i.d.R. kurzkettig) benötigen (WIDDEL 1988). Der zur Verfügung gestellte Kohlenstoff wird zum Anabolismus (Baustoffwechsel) d.h. zum Aufbau von Biomasse genutzt (vgl. Abschnitt 4.1.1). Die durchgeführten Versuche sollten klären, ob mit der Zugabe von Acetat eine Ratensteigerung möglich ist. Weiterhin sollte geklärt werden, ob eine Acetatzugabe kontinuierlich erfolgen muss, oder ob nach Einstellung konstanter SRR die Acetatzugabe abgebrochen werden kann, ohne dass die Sulfatumsatzraten zurückgehen. Zur Klärung dieser Fragen wurden Batchversuche mit unterschiedlichen Acetatkonzentrationen durchgeführt.

5.2 Ziele der Technikumsversuche

Im Technikumsversuch wurde, die in Abschnitt 3.1 dargestellte und für die Feldanlage konzipierte Reaktorabfolge umgesetzt und getestet. Der Versuch sollte klären, ob mit Hilfe von authochthonen Mikroorganismen ausreichend hohe SRR erreicht werden können, um einen sulfatkontaminierten Grundwasserstrom in-situ zu behandeln. Ziel war auch die dabei wirksame Mikroorganismenlebensgemeinschaft näher zu charakterisieren. Es sollte gezeigt werden, dass durch entsprechende Steuerung der Gaszuströme ins Festbett eine Kontrolle der Prozesse möglich ist. Weiterhin sollte die Verteilung der Sulfidfällungsprodukte im Festbett untersucht und deren Wirkung auf die hydraulische Leitfähigkeit eingeschätzt werden.

Die sich an die Sulfatreduktion anschließende Behandlung des sulfidhaltigen Wassers erfolgte durch Stripping und Teilrückoxidation. Mit diesem Verfahren sollte die Sulfidfracht aus dem Grundwasser abgetrennt werden, so dass das Ablaufwasser sulfidfrei ist. Außerdem sollte das Sulfid über eine Teilrückoxidation zu elementaren Schwefel in einen wieder verwendbaren Zustand überführt werden.

6 Aufbau und Durchführung (TP A)

6.1 Batchversuche

6.1.1 Untersuchungen zur Umsetzung von H₂ im Festbett

Um Feldbedingungen zu simulieren, fanden die Batch-Versuche in Druckgefäßen bei 1.5 bar Überdruck statt. Angaben zur Größe und Befüllung der Batches sind der Tabelle 6-1 zu entnehmen. Der Aufbau der Druckgefäße ist in Abbildung 6-1 schematisch dargestellt. Die HDPE Batches waren 50 cm lang und hatten einen Durchmesser von 8 cm. Das verwendete Grundwasser stammte vom selben Feldstandort wie das Grundwasser, welches im Technikumsversuch verwendet wurde.

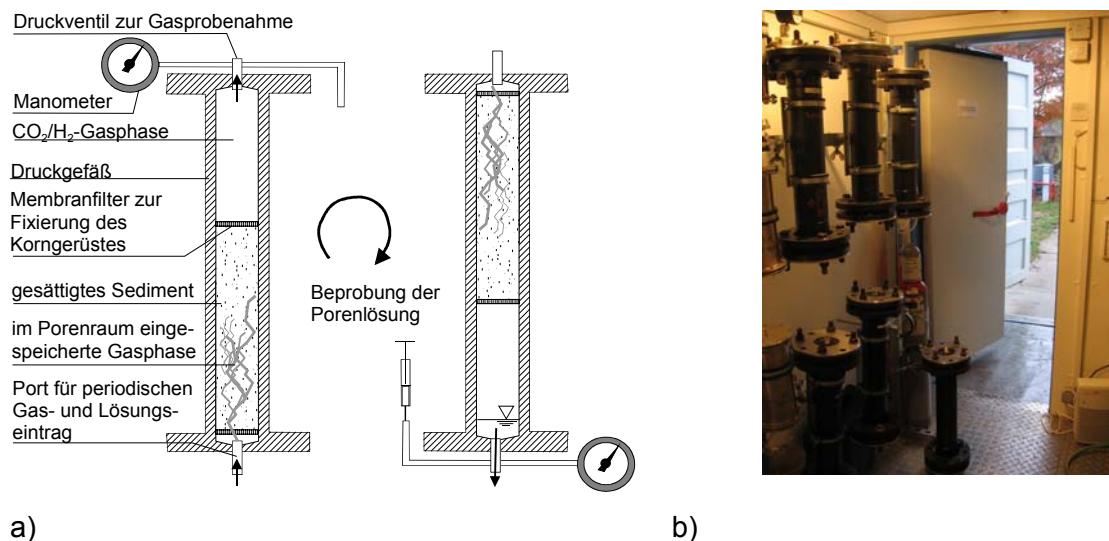
Tabelle 6-1 Geometrische und volumetrische Daten der Batch-Gefäße

Batch-Gefäß Geometrische Daten		
Gesamtlänge Hohlraum	50	cm
Länge Sedimentkörper	27	cm
Länge Gasraum	21	cm
Einbauten	2	cm
Durchmesser	8	cm
Vol. Sedimentkörper	1357	cm ³
Vol. Gasraum	672	cm ³
Porenlösung	400	ml

Der Innenraum der Batches war zweigeteilt. Der untere Bereich (Grundwasserleiter) war mit wassergesättigtem Sediment (Quarzsand mit einer Körnung zwischen 0.2 und 0.7 mm) gefüllt. Im Gasraum über dem Sedimentkörper, durch eine Filtermembran von diesem getrennt, befand sich die H₂/CO₂-Gasphase. Diese wurde täglich erneuert, um

- eine optimale Elektronendonator-Versorgung zu gewährleisten und
- mit dem Gasstrom im Korngerüst eine konvektive Flüssigkeitsbewegung analog zur Grundwasserströmung zu erzeugen und dadurch eine Homogenisierung der Porenflüssigkeit zu erreichen.

Die Batches wurden in einer klimatisierten Laborzelle entsprechend der Grundwassertemperatur bei 10°C in einem Drehgestell gelagert (Abbildung 6-1). Über regelmäßige Druckmessungen (Messgenauigkeit 0.001 bar) wurde der Netto-Gasverbrauch im Batch-Gefäß kontrolliert.



a)

b)

Abbildung 6-1 a) Aufbau und Funktion der Batch-Gefäße und b) Drehgestell mit den Batch-Gefäßen im 10°C-Labor

Die Beprobung und Aufstockung (Zugabe neuen noch unbehandelten Grundwassers) erfolgte durch teilweise Verdrängung des bisherigen Porenfluides in den Gasraum durch frisches Grundwasser (siehe Anlage A.1).

Es wurden insgesamt 6 Batches mit Sediment gefüllt und mit autotrophen Sulfatreduzierern inkuliert. Diese stammen aus gesättigten Kippensedimenten, die am Multilevelpegel B10 (Koordinaten: 5434880.708/5710015.746, Ansatzpunkt 109.06 mNN) auf der südlichen Außenkippe des Tagebaus Sedlitz gewonnen wurden. Sobald in allen 6 Batchgefäßen stabile Sulfatabbauarten erreicht wurden, wurden die Bedingungen für die einzelnen Batchansätze wie folgt variiert:

- Batch 1 Referenzbatch (oben beschriebene Bedingungen)
- Batch 2 Lagerung bei erhöhter Temperatur (25°C)
- Batch 3 Zugabe von Ammonium und Phosphat in das Grundwasser
- Batch 4 Zugabe einer Vitamin- und Spurenstoff-Mischung
- Batch 5 Beaufschlagung mit Methan anstatt mit Wasserstoff
- Batch 6 Ungesättigter Betrieb

Folgende Ziele wurden mit den einzelnen Untersuchungen verfolgt:

Batch 1: Dieser Batch wurde als Referenz, wie oben beschrieben, ohne weitere Zusatzstoffe oder Parameteränderungen betrieben.

Batch 2: Dass mikrobielle Umsätze bei höheren Temperaturen zunehmen, ist bekannt. Auf die Temperatur ist unter in-situ-Bedingungen auch nicht einzuwirken. Dies gilt jedoch nicht für technische Reaktoren, wie sie beispielsweise im Teilprojekt B untersucht werden. Ein Ansatz der Versuchs-Konzeption der beiden Teilprojekte war es, Verfahrensabfolgen so zu entwickeln, dass sie sowohl in technischen, als auch in in-situ-Reaktoren ausführbar sind

(Rückfallpositionen). Vor diesem Hintergrund ist die Ratensteigerung durch Temperaturerhöhung für einen möglichen späteren Einsatz von H₂ in technischen Reaktoren als e⁻-Donator relevant.

Batch 3: Unklar war, in wieweit die im natürlichen Grundwasser vorkommenden Ammonium- und Phosphatkonzentrationen für die aktive autotrophe Mikrobiologie limitierend sind. Bekannt ist, dass autotrophe Sulfatreduzierer im Gegensatz zu aeroben Mikroben Biomasse mit deutlich geringerer Geschwindigkeit aufbauen (RÖSKE & UHLMANN, 2005), so dass der N- und P-Bedarf entsprechend geringer sein dürfte. Da typische Grundwässer bergbaubeeinflusster Gebiete jedoch oft sehr geringe N (Amm-N 0.0 – 3.0 mg/l) und P-Gehalte (Orthophosphat-P 0.0 - 0.5 mg/l) aufweisen, muss trotzdem mit einer Limitierung gerechnet werden. Zumindest bis zum Aufbau einer stabilen Klimax-Population kann eine N/P-Zugabe förderlich auf die Umsatzraten wirken.

Batch 4: Für den Biomasseaufbau werden neben den Hauptelementen auch Spurenstoffe und komplexere organische Substanzen benötigt. Ob ein Spurenelementmangel in der Phase der Sedimentkörperbesiedelung einen limitierenden Faktor darstellt, sollte mit der Zugabe von Spurenstoffen und Vitaminen entsprechend (HERRERA ET AL. 1997) untersucht werden.

Batch 5: Im globalen Schwefelkreislauf kann die anaerobe Oxidation von Methan mit Sulfat durchaus eine Rolle spielen. Einen Überblick über die Methanoxidation im anaeroben Milieu wird von VALENTINE ET AL. (2002) gegeben. Methan ist ein Produkt anaerober mikrobieller Prozesse. Um zu untersuchen, ob eine Weiterverwertung dieses reduzierenden Gases durch eine etablierte Sulfatreduzierer-Population als Elektronendonator möglich ist, wurde Batch 5, nachdem mit H₂ eine aktive autotrophe Sulfatreduzierer-Population etabliert worden war, mit Methan beschickt.

Batch 6: Um eine Ratenlimitierung durch mangelnde H₂-Verfügbarkeit im Sediment nachweisen zu können, wurde Batch 6 ungesättigt betrieben. Das durch die Gasinjektion vorübergehend in den Gasraum überführte Porenwasser wurde in diesem Ansatz nicht wie bei den anderen Batches zurück in den Sedimentkörper geführt, sondern wurde vollständig abgezogen, so dass der Porenraum während der gesamten Standzeit der Batches teilgesättigt blieb und somit dauerhaft ein größeres H₂-Gasvolumen im Sedimentkörper zur Verfügung stand.

6.1.2 Versuche zu zusätzlichen Kohlenstoffquellen

Alle Versuchsansätze wurden als Doppelbestimmung in 500 mL Glasflaschen durchgeführt (Abbildung 6-2). Aus H₂/CO₂ gefüllte Gassäckchen, die an jeden Batch angeschlossen waren, wurde täglich 100 mL Gas unter die Wasseroberfläche im Batch injiziert. Als zusätzliche Kohlenstoffquelle wurde Acetat in die Lösung der Ansätze dosiert. Ein hochporöser Blähton (FIBO Exclay, Lamstedter Blähton) mit einer Körnung von 1-4 mm wurde als Aufwuchskörper für die Mikroorganismen eingesetzt.



Abbildung 6-2 500 mL Batchansatz mit Gasvorratsbeutel

Die Inokulation erfolgte mit Ablaufwasser anderer Versuche zur Sulfatreduktion, beschrieben in Abschnitt 6.1.1. Tabelle 6-2 fasst die mittlere Zusammensetzung des frischen Grundwassers aller Ansätze zusammen. Es gab jeweils vier Versuchsansätze mit DOC-Konzentrationen von 180-226 mg/L bzw. 1006-1550 mg/L. Die Ansätze *Referenz A* und *B* erhielten kein Acetat. In den Ansätzen *Acetat 0.2 A, B* und *Acetat 2 A, B* wurde die Acetatzufuhr nach Erreichen einer konstanten SRR eingestellt. Als Nährstoffe wurden dem Wasser Ammonium, als Ammoniumchlorid und Phosphat, als Kaliumdihydrogenphosphat im Verhältnis 3:1 zugegeben.

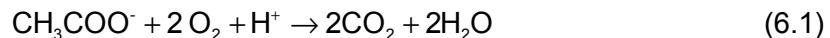
Tabelle 6-2 Zusammensetzung des Grundwassers zu Versuchsbeginn

Ansatz	0 < t < 6384.h		0 < t < 3072 h		3072 < t < 6384 h	
	NH ₄ ⁺ [mmol/L]	PO ₄ ³⁻ [mmol/L]	DOC [mg/L]	COD/SO ₄ ⁻² [mmol COD/ mmol SO ₄ ⁻²]	DOC [mg/L]	COD/SO ₄ ⁻² [mmol COD/ mmol SO ₄ ⁻²]
Referenz A	0.93	0.31	6.3	-	6.9	-
Referenz B	0.93	0.31	4.0	-	8.1	-
Acetat 0.2 A	0.93	0.31	226	0.88	33	0.14
Acetat 0.2 B	0.93	0.31	223	0.79	26	0.16
Acetat 0.2_Rate A	0.93	0.31	180	0.78	116	0.88
Acetat 0.2_Rate B	0.93	0.31	194	0.75	130	1.80
Acetat 2 A	0.93	0.31	1113	4.66	144	1.15
Acetat 2 B	0.93	0.31	1006	4.66	347	3.21
Acetat 2_Rate A	0.93	0.31	1238	4.80	880	6.17
Acetat 2_Rate B	0.93	0.31	1098	4.40	1550	6.13

Die Beprobung aller Ansätze erfolgte nach unterschiedlich langen Versuchsabschnitten. Die dabei analysierten Parameter waren: pH-Wert, Redoxpotenzial, Sulfat, Fe(II)-und DOC-Konzentration. Aus den gemessenen Sulfat- und DOC-Konzentrationen wurden SRR und

DOC-Abbauraten abgeleitet. Im Anschluss an jede Beprobung wurden die Batchansätze mit frischem Grundwasser aufgestockt.

Die unterschiedlichen Acetatkonzentrationen zu Beginn jedes Versuchsabschnittes spiegeln sich im anfänglichen $\text{COD}_{\text{Acetat}}/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis wieder (COD=chemical oxygen demand, chemischer Sauerstoffbedarf). Die Größe $\text{COD}_{\text{Acetat}}$ ist hier eine rein formelle Größe und gibt die Sauerstoffmenge an, die stöchiometrisch notwendig wäre, um eine vorgegebene Menge Acetat zu oxidieren. Im Folgenden wird diese vereinfacht als COD angegeben. In diesen Betrachtungen wird darauf verzichtet, die Sauerstoffmenge für die Oxidation anderer gelöster reduzierter Verbindungen im Wasser mit zu bilanzieren. Die Oxidation von Acetat erfolgt nach Gleichung (6.1).



Nach Gleichung (6.2) wird 1 mol Acetat für die Reduktion von 1 mol Sulfat benötigt.



Für die vollständige Reduktion von einem Mol Sulfat müssen demnach zwei Mol COD zur Verfügung stehen.

Die Bestimmung der Acetatkonzentration in den Versuchansätzen erfolgte über die DOC-Konzentrationsmessung. Die Acetatkonzentration berechnet sich aus der Differenz der DOC-Konzentration im Versuchsansatz und im Referenzansatz. Da 2 Mol Kohlenstoffatome in einem Mol Acetat sind, geht die entsprechende DOC-Konzentration nur zur Hälfte ein. Die Berechnung des COD/SO₄²⁻-Verhältnisses erfolgt nach Gleichung (6.3).

$$\frac{\text{COD}}{\text{SO}_4^{2-}} [\text{mmol / mmol}] = \frac{2 * \left(\frac{\text{c[DOC]}_{\text{mess}}}{2} - \frac{\text{c[DOC]}_{\text{Ref}}}{2} \right)}{\text{c[SO}_4^{2-}]} \quad (6.3)$$

$\text{c[DOC]}_{\text{mess}}$ DOC Konzentration im Ansatz [mmol/L]

$\text{c[DOC]}_{\text{Ref}}$ DOC Konzentration in der Referenz [mmol/L]

$\text{c[SO}_4^{2-}]$ Sulfatkonzentration im Ansatz [mmol/L]

Eine Umrechnung des Verhältnisses in mg COD/mg SO₄²⁻ erfolgt gemäß Gleichung (6.4),

$$\frac{\text{COD}}{\text{SO}_4^{2-}} [\text{mg / mg}] = \frac{2 * \left(\frac{\text{c[DOC]}_{\text{mess}}}{2} - \frac{\text{c[DOC]}_{\text{Ref}}}{2} \right) * 32}{\text{c[SO}_4^{2-}] * 96} = \frac{\text{COD}}{\text{SO}_4^{2-}} [\text{mmol / mmol}] * \frac{1}{3} \quad (6.4)$$

6.2 Technikumsversuche

6.2.1 Horizontale Festbettsäule

Im Technikumsversuch wurde die autotrophe Sulfatreduktion unter naturnahen Bedingungen (2 bar Überdruck, 10°C) untersucht. Die Experimente erfolgten in einer horizontal angeordneten Edelstahlsäule (Abbildung 6-3 a), welche in eine mit einer Gaswarnanlage ausgerüsteten Klimazelle eingebaut war (Abbildung 6-3 b). Die mit Sediment gefüllt Säule wurde von Grundwasser durchströmt und kann als Ausschnitt einer Stromröhre eines Grundwasserleiters interpretiert werden. Senkrecht zur Strömungsrichtung des Grundwassers wurde Wasserstoff von unten eingespeist. Der Reaktor wurde analog zu einer späteren möglichen Feldanlage konstruiert.

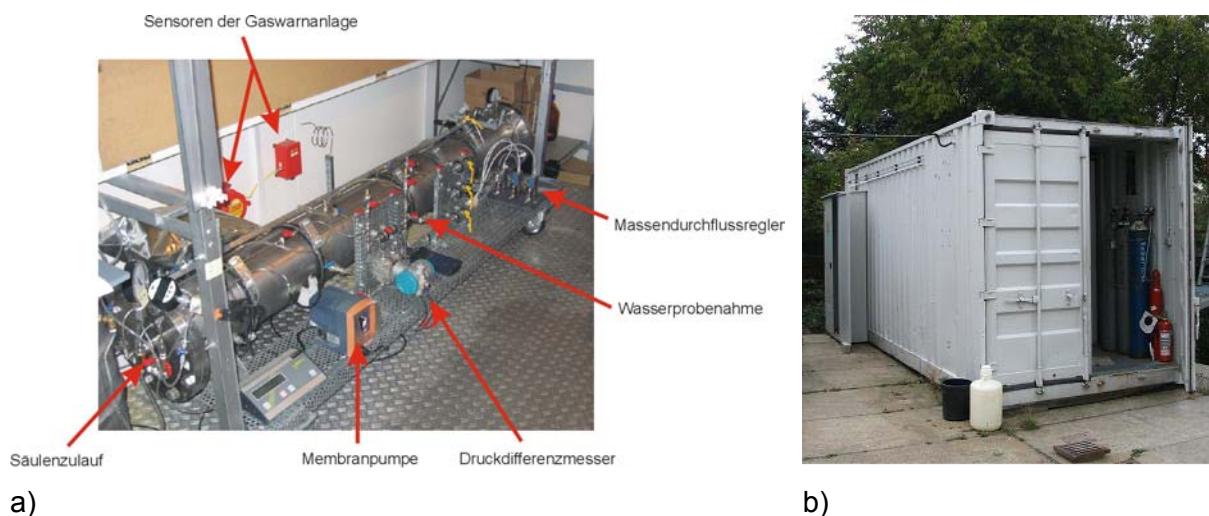


Abbildung 6-3 a) horizontale Festbettsäule mit Peripherie, b) Container mit integrierter Kühlzelle und nebenstehendem Gasschrank

Der schematische Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 6-4 gegeben. Mit einer Magnetventilpumpe (*Prominent, gamma/L*) wurde anoxisches Kippenwasser aus dem Vorratsfass in die Säule gepumpt (Abbildung 6-4). Um den Zutritt von Luftsauerstoff zu verhindern und einen Druckausgleich zu erzielen, wurden gasdichte Säcke, gefüllt mit einem definierten CO₂/N₂ Atmosphäre an das Einlauffass angeschlossen. Die Abstandsgeschwindigkeit konnte im Bereich von 0 bis 0.5 m/d variiert werden. Die Bestimmung des Zu- und Ablaufvolumenstromes erfolgte über die Wägung der zu- bzw. abgelaufenen Wassermengen. Die Gasinjektion wurde mit 3 Massenflussreglern (Bronkhorst F200-CV) gesteuert. Der maximal mögliche einspeisbare Gasvolumenstrom lag bei 4 mL/Minute/Port. An denselben Injektionsports bestand auch die Möglichkeit Gas diskontinuierlich mit einer Spritze zu injizieren.

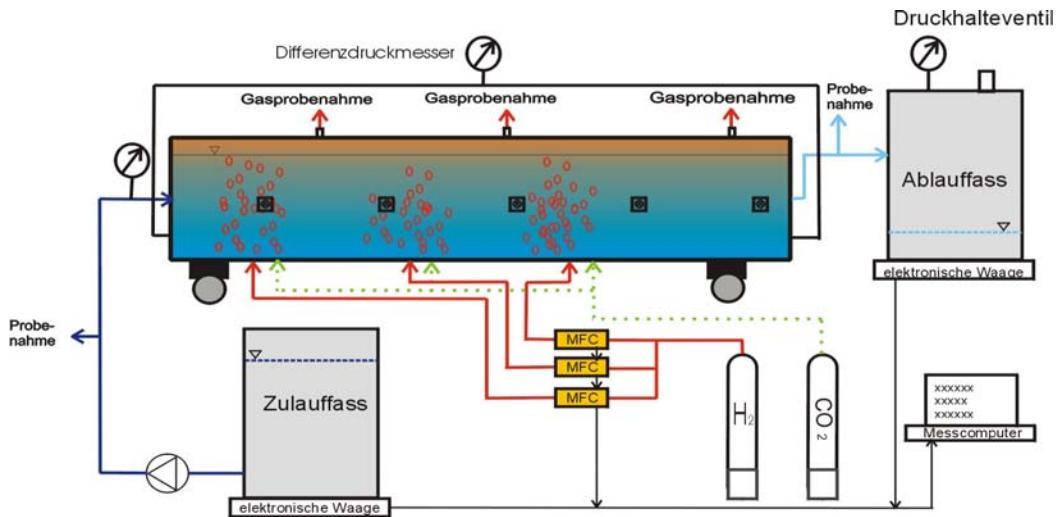


Abbildung 6-4 Versuchsaufbau horizontale Festbettsäule

Die 206 cm lange horizontale Edelstahlsäule (Innendurchmesser 21.5 cm) war mit gewaschenem Quarzsand (Körnung 0.2-0.7 mm, *EuroQuarz*, Ottendorf) gefüllt (Tabelle 6-3). Die effektive Porosität (0.38) wurde in einem Tracer-Versuch ermittelt. Die Ergebnisse dieses Vorversuches sind in Anlage A.2.6 dargestellt. Horizontal betriebene Säulen bergen häufig das Risiko einer Kurzschlussströmung im Säulenfirst. Durch Setzung des Sediments entsteht im Säulenfirst eine sedimentfreie Zone. Diese kann ungehindert von Wasser durchströmt werden.

Tabelle 6-3 Säulenparameter

Parameter	Einheit	
Säulenlänge	[cm]	206
Säuleninnendurchmesser	[cm]	21.5
Säulenvolumen	[L]	74.8
Porenwasservolumen	[L]	30.6
durchströmtes Porenwasservol.	[L]	28.4
Einwaage (trocken)	[kg]	114.88
Schüttichte	[g/cm ³]	1.54
Dichte Quarzsand	[g/cm ³]	2.60
Porosität	[−]	0.41
Effektive Porosität	[−]	0.38

Um Kurzschlussströmungen dieser Art zu verhindern, wurden: I) halbmondförmige Bleche in den Säulenfirst eingebaut. Diese wirken als Strömungshindernis für Kurzschlussströmungen. II) Die Säule wurde nur im halbgesättigten Betrieb gefahren. Der Wasserstand in der Säule wurde über eine Abtropfkante im Ablauffass reguliert und befand sich ca. 2 cm unterhalb vom Säulenfirst (Abbildung 6-4).

Die Beprobung des Porenwassers erfolgte über 5 lateral angeordnete Probenahmeports. Die Gasproben wurden direkt am Säulenfirst entnommen. Alle Probenahmeports, Begasungs-

ports sowie deren Position und die jeweiligen Analysemethoden sind in Anlage A.1.3 aufgeführt.

Die Versuche mit der horizontalen Festbettsäule gliederten sich in vier Themen-schwerpunkte.

1. Beschreibung der Änderung der hydrochemischen Verhältnisse entlang des Fließweges
2. Bestimmung der erreichbaren SRR und Ermittlung der notwendigen Aufenthaltszeit
3. Tests verschiedener Begasungstechniken und Bestimmung der $H_{2(aq)}$ -Konzentrationen entlang des Fließweges
4. Verblockung des Porenraumes durch Einlagerung der FeS-Präzipitate und anderen Fällungsprodukten (beispielsweise Calcit)

Die hydrochemischen Verhältnisse im Porenwasser wurden im Batchbetrieb und im Durchlaufbetrieb bei verschiedenen Abstandsgeschwindigkeiten untersucht (Tabelle 6-4). Die dabei entnommenen Porenwasserproben wurden auf die folgenden Parameter analysiert: pH-Wert, Redoxpotenzial, Sulfat- und Fe(II)-Konzentration sowie organischer und anorganischer Kohlenstoff und Calcium (Analysemethoden siehe Anlage A.1.3). Während der Betriebsphase ohne Grundwasserströmung wurde die Veränderung der hydrochemischen Verhältnisse im Porenwasser beobachtet. In den Versuchen mit einer Grundwasserströmung (Tabelle 6-4, fett) wurde die Abstandsgeschwindigkeit solange variiert bis ein dynamisches Gleichgewicht bzgl. der Sulfatkonzentration, des pH-Wertes und des Redoxpotenziales entlang des Fließweges etabliert war. Anhand des Sulfatkonzentrations-profiles im Porenwasser wurde eine SRR 0. Ordnung berechnet.

Mit den Tests von kontinuierlicher und diskontinuierlicher Begasung sowie der Vergleich der erreichbaren $H_{2(aq)}$ -Konzentrationen sollte eine Empfehlung über die günstigste Begasungsregime gegeben werden. Die Ermittlung der $H_{2(aq)}$ -Konzentration erfolgte nach der in Abschnitt A.1.3 beschriebenen Methode.

Die Stöchiometrie und die Verteilung der Sulfidfällungsprodukte im Festbett wurde nach Abschluss aller Versuche untersucht. Dazu wurden nach Öffnung der Säule, Sedimentproben an verschiedenen Punkten entnommen und mit Elementaranalyse die Fe und S-Gehalte, sowie durch naßchemische Untersuchungen die S-Speziation bestimmt. Außerdem wurden Sedimentkerne über den gesamten Fließweg entnommen. Anhand derer konnte die Verteilung des Fällungsprodukte visuell nachvollzogen werden.

Tabelle 6-4 **Versuche zur Ermittlung der SRR im Festbett, zur Beschreibung der hydrochemischen Verhältnisse sowie zum Test verschiedener Begasungsregime**

Versuchsabschnitt	Betriebsweise	Dauer	Dauer Gesamtversuch	Grundwasser-volumenstrom	Porenwasser- / Abstands-geschwindigkeit	Volumenstrom H ₂ /CO ₂ -Gasgemisch
		t	t _{ges}	Q _{GW}	v _a	Q _{Gas}
		[d]	[d]	[mL/Minute]	[cm/d]	[mL/Minute/Port]
1	Intervall-Kreislaufbetrieb	38	38	-	-	2
2	dauerhaft Kreislaufbetrieb	57	95	Ca. 4	-	2.4
3	Durchlaufbetrieb	30	125	1.02	10.4	2.4
4	Kreislaufbetrieb mit entgegen-gesetzter Fließrichtung	14	139	ca. -1.02	-	2.4
5	Fed-Batch	20	159	0	-	2.4
6	Durchlaufbetrieb	44	203	0.72	7.6	1.2; 2; 3.2
7	Fed-Batch	26	229	0	0	2 + 40 mL/(d Port)
8	Kreislaufbetrieb mit entgegen-gesetzter Fließrichtung	20	249	> 1.5	-	2 + 40 mL/(d Port)
9	Durchlaufbetrieb	51	300	0.61	6.4	200 mL/(d Port)
10	Durchlaufbetrieb	87	387	0.39	4.0	200 mL/(d Port) ab BV=2.99 → 2.4-4.0
11	Durchlaufbetrieb	52	439	0.56	5.8	
12	Batch	7	446	0	0	Jeweils 8-10 h, 4.0
13	Durchlaufbetrieb	37	483	0.47	4.7	Jeweils 8-10 h, 4.0

6.2.2 Strippung und Rückoxidation des Sulfides

6.2.2.1 Versuchsprinzip

Die Behandlung des sulfidhaltigen Säulenablaufes sollte durch Strippung des Sulfides als Schwefelwasserstoff und anschließender Sulfid-Rückoxidation an Aktivkohle erfolgen. Da mit den geringen Sulfidfrachten aus der horizontalen Festbettsäule sehr lange Versuchszeiträume zu erwarten wären, um die Aktivkohle vollständig zu beladen, wurde für die Versuche Ablaufwasser aus einem parallelen Versuch zur Sulfatreduktion mit Wasserstoff verwendet (siehe BILEK ET AL. 2007). Da es sich dabei um dasselbe Ursprungswasser handelte, war die Verwendung dieses Wasser legitim. Das Ablaufwasser wurde in gasdichten Säcken zwischengespeichert und mit einer Schlauchpumpe in den Stripreaktor geführt. Dort wurde es vom Stripgas durchströmt. Das Sulfid wurde über die Stripgasphase als Schwefelwasserstoff aus der Lösung ausgetragen und in den mit Aktivkohle gefüllten Rückoxidationsreaktor

geführt. Dort fand zunächst eine Adsorption des Sulfides statt. Durch Zudosierung von Sauerstoff als Oxidationsmittel sollte das Sulfid zu elementaren Schwefel rückoxidiert werden.

Der Stripprozess fand in einem Kunststoffreaktor mit einer Länge von 50 cm und einen Durchmesser von 3.9 cm statt (Abbildung 6-5). Das gesamte Reaktorvolumen betrug 587 mL. Während des Versuches war der Reaktor zu ca. 2/3 mit Grundwasser gefüllt. Darüber befand sich die Gasphase. Sämtliche Schlauchverbindungen und Ventile waren aus Teflon gefertigt, um Diffusionsprozesse zu minimieren.

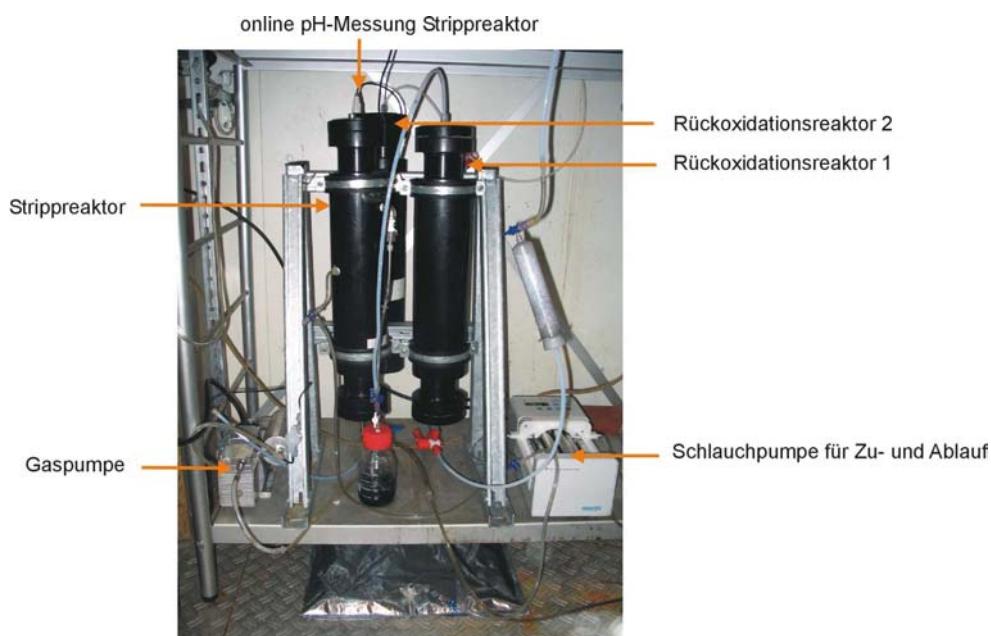


Abbildung 6-5 Versuchsaufbau Sulfidstripping und Rückoxidation

Die H₂S und O₂-Gaskonzentration wurde mittels eines Gasmesssystems (*meta Gasmess-technik GmbH*) online bestimmt (Abbildung 6-6). Die Messung basiert auf elektrochemischem Prinzip und deckt einen Messbereich zwischen 10 und 500 ppm ab. Der Messbereich für Sauerstoff lag zwischen 10 und 2000 ppm. Der an der Aktivkohle zurückgehaltene Schwefel wurde mittels Feststoffanalytik (CS-MAT) und nasschemisch bestimmt.

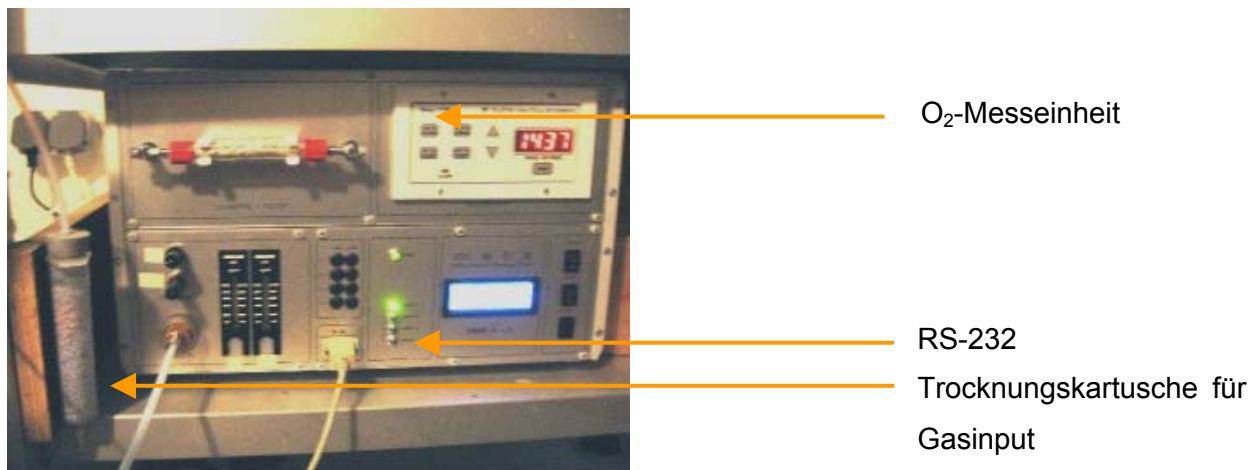


Abbildung 6-6

Meta Gasmesssystem zur Bestimmung der H₂S und O₂-Gaskonzentration

6.2.2.2 Beschreibung durchgeföhrter Versuche

Zum Nachweis der Anwendbarkeit der geplanten Technologie wurden mehrere Versuche durchgeföhr. Die Ziele der Experimente waren:

- Bestimmung der erreichbaren Sulfidelimation im Grundwasser durch Stripping mit CO₂ bzw. N₂,
- pH-Werteinstellung bei Stripping mit CO₂ bzw. N₂
- Bewertung der Effizienz der diskontinuierlichen Sauerstoffdosierung zur Sulfidrück-oxidation, und
- Ermittlung der maximal erreichbaren Beladung der Aktivkohle.

Dazu wurden vier Versuche durchgeföhr (Tabelle 6-5). Zunächst wurde die Stripping mit CO₂ im Batch-Versuch getestet. Dabei wurde die Veränderung der H₂S-Konzentration im Strippgas überwacht. Es gab keinen Zustrom von frischem sulfidhaltigem Grundwasser. Alternativ wurde unter identischen Bedingungen die Stripping mit N₂ getestet. In einem dritten Versuch wurde die Sulfid-Stripping mit CO₂ in einem kontinuierlich mit Grundwasser durchströmten Reaktor und die anschließend Rückoxidation von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle untersucht. Auf Grundlage der dabei erreichten Ergebnisse wurde ein vierter Versuch mit N₂ als Strippgas durchgeföhr. Sauerstoff wurde im stöchiometrischen Überschuss diskontinuierlich in das System injiziert.

Tabelle 6-5 Übersicht Versuche zur Stripping und Teirlückoxidation

Versuch	Q_{GW}	Q_{GAS}	Gasführung	Gas-/ Grundwasserströmung	Bemerkungen
	[mL/min]	[mL/min]			
Batch 1	0	516	Durchlauf	-	Strippgas CO ₂
Batch 2	0	516	Durchlauf	-	Strippgas N ₂
Durchlauf 1	4.0	516	Kreislauf	Gleichstrom	Strippgas CO ₂
Durchlauf 2	4.0	739	Kreislauf	Gleichstrom	Strippgas N ₂

Die im Zu- und Ablauf entnommenen Wasserproben wurden auf Sulfid und anorganischen Kohlenstoff analysiert. Der pH-Wert wurde ebenfalls gemessen. Im Gasstrom wurden neben dem H₂S-Gehalt auch der CO₂ und N₂-Anteil mittels Gaschromatographie bestimmt. Einzelheiten sind im Abschnitt A.1.3 zusammengefasst.

7 Ergebnisse (TP A)

7.1 Beschaffenheit des Grundwassers

Das für die Arbeiten verwendete Grundwasser stammte vom Süd-Anstrom des Senftenberger Sees aus dem Multilevelpegel B9 mit den Koordinaten 5432860.6; 5706262.6. Dieses Wasser zeigte alle für bergbaubeeinflusste Grundwässer typischen Merkmale wie schwach saurer pH, hoher Fe(II)- und Sulfatkonzentrationen sowie hohe Konzentrationen an Calcium und anorganischem Kohlenstoff. Die in Tabelle 7-1 aufgeführten Parameter wurden während jeder Wasserprobenahme analytisch bestimmt. Die Beschaffenheit des Grundwassers blieb im Versuchszeitraum im Rahmen der angegebenen Toleranzen unverändert.

Das Redoxpotenzial des anoxischen Grundwassers wird hauptsächlich durch das Redoxpaar Fe(II)/Fe(III) ($E_0=770$ mV) bestimmt. Die Sulfidkonzentration des Wassers ist sehr gering. Die Sulfatkonzentration liegt hingegen bei ungefähr 17 mmol/L.

Tabelle 7-1 **Beschaffenheit des untersuchten Kippengrundwassers**

Parameter	Einheit	Wert
pH	-	4.89 ± 0.09
eH	mV	226 ± 75
LF	mS/cm	2.56 ± 0.05
TIC	mmol/L	1.75 ± 0.14
Fe(TOT)	mmol/L	3.98 ± 0.34
Fe(II)	mmol/L	3.82 ± 0.34
Al(TOT)	mmol/L	0.16 ± 0.01
Ca(TOT)	mmol/L	7.83 ± 0.47
Mg(TOT)	mmol/L	5.2 ± 0.26
Na(TOT)	mmol/L	0.53 ± 0.03
K(TOT)	mmol/L	0.16 ± 0.02
S(TOT)	mmol/L	16.43 ± 1.52
Sulfat	mmol/L	17.06 ± 1.05
O ₂	mmol/L	0.00

7.2 Batchexperimente zur Sulfatreduktion mit H₂ im Festbett

7.2.1 Abhängigkeit der Sulfatreduktionsraten von den Milieubedingungen

In sämtlichen mit H₂ beaufschlagten Batches konnte sowohl Eisen als auch Sulfat vollständig entfernt werden. Abbildung 7-1 zeigt die Entwicklung der SRR im Versuchsverlauf. Die Sulfatreduktions- und Eisenfällungsrate wurde aus der Abnahme der jeweiligen Konzentrationen in Lösung abgeleitet. Das entstehende Sulfid verbleibt zum Teil in der Porenlösung, wird mit dem periodisch erfolgenden Gasaustausch als H₂S ausgestript oder wird als FeS_x ausgefällt. Eine Anreicherung des Sulfides bis zu den für Mikroorganismen toxischen Konzentrationen war daher nicht wahrscheinlich. Die Entwicklung der Raten war stark abhängig von den vorgegebenen Milieubedingungen (z.B. Temperatur, N und P-Fähigkeit). Aus den zeitlichen Verläufen geht jedoch auch hervor, dass in fast allen Ansätzen nach 4000-5000 h ein Rateneinbruch stattfand. Mögliche Ursachen wurden in zusätzlichen Experimenten untersucht. Deren Ergebnisse sind im Abschnitt 7.2.2 zusammengefasst.

In allen Batches konnte die durch die Sulfatreduktion hervorgerufenen pH-Erhöhung von 4.88±0.1 auf 6 bis 7 (Tabelle 7-2 a) festgestellt werden. Würde alles entstehende Sulfid mit Fe(II) umgesetzt, würde keine pH-Erhöhung erfolgen (Abschnitt 3.2). Da jedoch stöchiometrisch mehr Sulfat in der Lösung vorlag wie Fe(II), bewirkte dessen Reduktion zu Sulfid eine pH-Anstieg (Gl. 3.1). Die Werte blieben dabei im Laufe der Versuche relativ konstant. Ausnahmen bilden die Batches 2 und 5. Bei Batch 2 erfolgte ein Einbruch der Raten

(Abbildung 7-1) und des pH-Wertes vermutlich aufgrund der Steigerung der Zugabegegeschwindigkeit neuen Grundwassers. In Batch 5 ging die Abnahme des pH-Wertes ebenfalls mit dem durch H₂-Mangel provozierten Erliegen des Stoffumsatzes einher.

Entscheidend für die effiziente Verwertung des Elektronendonators H₂ ist, dass er ausschließlich durch die autotrophen Sulfatreduzierer für den gewünschten Prozess der Sulfat-reduktion eingesetzt wird. Konkurrenzreaktionen wie z.B. die Verwertung des H₂ durch MA müssen deshalb möglichst vermieden werden. Methanmessungen haben gezeigt, dass aus den mit H₂ beaufschlagten Batches nur sehr geringe Mengen Methan freigesetzt wurden (Tabelle 7-2).

Tabelle 7-2 **a) Mittelwerte der Zu- und Ablauf-pH-Werte; b) Methankonzentrationen als prozentualer Anteil der gesamten anfallenden Gasphase nach 88 Versuchstagen**

a)

	pH Mittelwert	pH Standarabw.
Zulauf	4.81	0.20
Batch 1	6.03	0.60
Batch 2	6.22	0.51
Batch 3	6.41	0.34
Batch 4	6.12	0.33
Batch 5	6.24	0.39
Batch 6	6.43	0.40

b)

	Methananteil in Gasphase [%]
Batch 1	0.45
Batch 2	0.14
Batch 3	<0.02
Batch 4	<0.02
Batch 5	98.00
Batch 6	0.03

Durch die tägliche Messung der Gasdruck-Abnahme in den Batchgefäßen konnte der Gasverbrauch durch die mikrobielle Umsetzung überschlägig abgeschätzt werden (Tabelle 7-3). Die Druckabnahme entspricht danach dem abgeleiteten Verbrauch an Wasserstoff durch die mikrobielle Umsetzung (Tabelle 7-3). Während Batch 1, 2, 4 und 6 keine wesentliche Änderung mit der Zeit aufwiesen, zeigt Batch 3 eine Verdreifachung des Gasverbrauches entsprechend einer Verdreifachung der SRR (Abbildung 7-1). Batch 5 zeigt analog dazu eine gegen 0 gehende Abnahme des Gasverbrauches entsprechend der abnehmenden SRR.

Tabelle 7-3 **Mittlere Druckabnahme zu Beginn der Versuche und aktuell sowie Abschätzung der durch den mikrobiellen Umsatz bewirkten Druckabnahme**

	Druckabnahme	
	[bar/h]	[bar/h]
	Beginn	Ende
Batch 1	0.0029	0.0026
Batch 2	0.0023	0.0019
Batch 3	0.0019	0.0060
Batch 4	0.0023	0.0022
Batch 5	0.0019	0.0006
Batch 6	0.0031	0.0035

Druckabnahme Referenz-Batch Gasvolumen Molares Normvolumen Gasmengenabnahme	0.002 0.672 22.4 0.06	bar/h L L/mol mmol/h
Sulfatreduktionsrate entspr. Bezogen auf Batchgefäß entpr. Einem H ₂ -Verbrauch von	0.04 0.016 0.06	mmol/(L h) mmol/h mmol/h

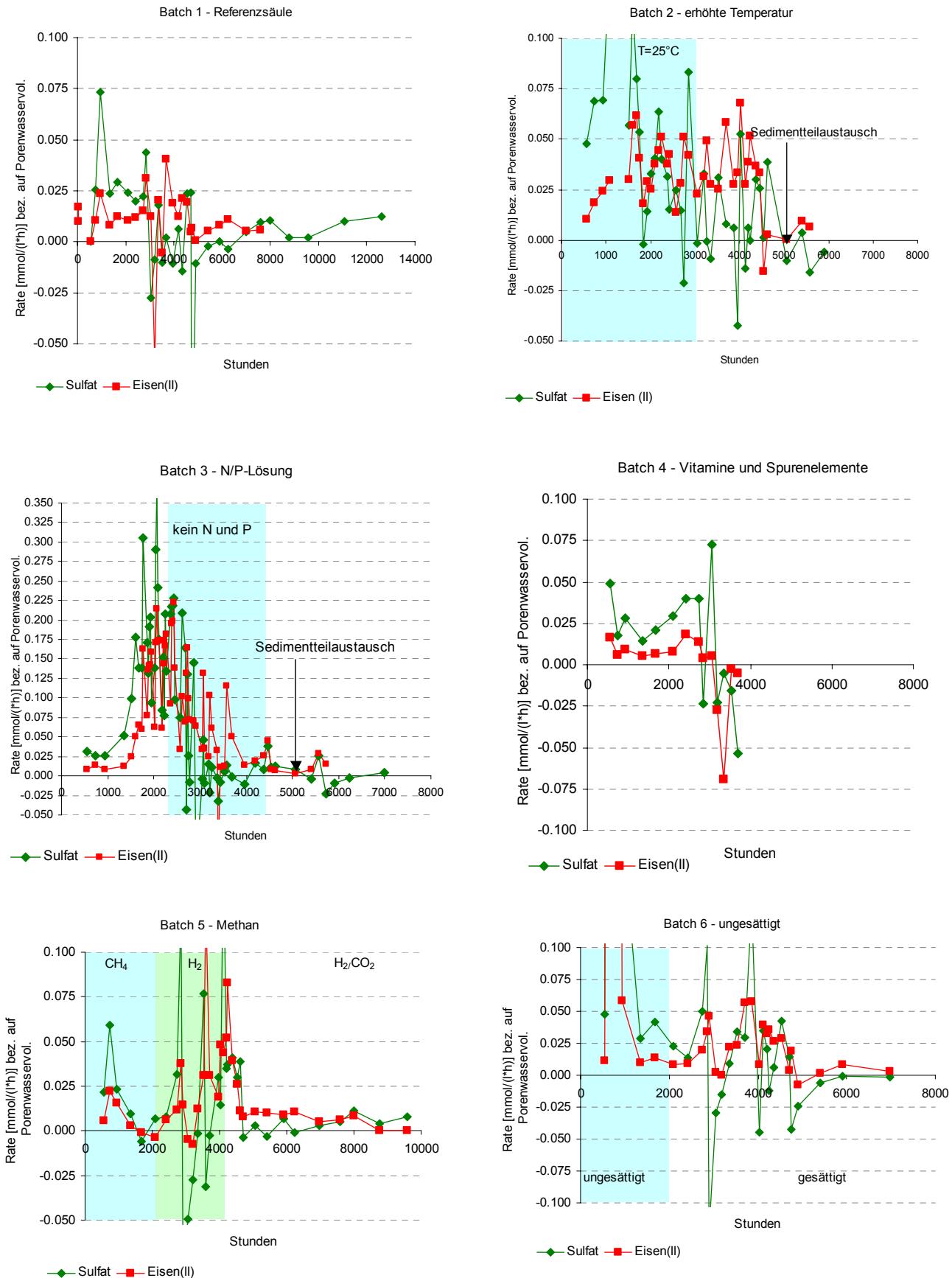


Abbildung 7-1

Entwicklung der Sulfatreduktions- und Fe(II)-Fällungsraten in den Batchansätzen

Batch 1 (Referenz) zeigte eine SRR von ca. 0.015 mmol/(L*h). Diese Rate ist vergleichbar mit den in der Literatur angegebenen Umsätzen bei Einsatz heterotropher Sulfatreduzierer und organischer Elektronendonatoren (TSUKAMOTO & MILLER 1999; BILEK 2006). Nach einer Versuchsdauer von ca. 5000 h wurde ein nicht nachvollziehbarer Rückgang der SRR beobachtet.

Batch 2 (Temperaturerhöhung auf 20°C) zeigt eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Raten auf ca. 0.03 mmol/(L*h). Diese Steigerung entspricht dem in der Literatur (z.B. RÖSKE & UHLMANN 2005) beschriebenen Verhalten: Bei einer Steigerung der Temperatur um 10 K erfolgt demnach etwa eine Verdoppelung der Raten. Bei weiterer Steigerung der Zugaberate von Grundwasser (erhöhter Stress für die Mikroorganismen durch niedrigere pH-Werte) nahm die Rate zunächst stark ab, stieg dann aber wieder langsam an. Nach Verringerung der Temperatur ging die SRR schließlich wieder zurück.

Batch 3 (N und P-Zugabe) zeigt einen Anstieg auf ca. 0.2 mmol/(L*h). Damit scheint die Stickstoff- und die Phosphor-Zufuhr für die Stoffwechselaktivitäten der Mikroorganismen von Bedeutung zu sein. Die im Grundwasser vorhandenen geringen N und P-Mengen reichen für eine maximale Umsatzrate nicht aus. N und P werden von den Mikroorganismen hauptsächlich für den Baustoffwechsel, nicht jedoch für den Energiestoffwechsel benötigt. Demnach sollten erhöhte Zelldichten (Zellzahl/ Sedimentvolumen) zu den gesteigerten Raten geführt haben. Werden der zugegebene P und N im System recycelt (N und P aus absterbenden Zellen also wieder neuen Zellen zugänglich gemacht) so ist davon auszugehen, dass die erreichte Rate bei Absetzen der N und P-Zugaben nur langsam abnehmen (geringfügiger N/P-Austrag mit dem Porenwasser). Werden N und P dagegen schnell aus dem aktiven Stoffwechsel entfernt, so sollte die Rate schnell wieder auf das Niveau des Referenzbatches 1 sinken. Dies kann durch Austrag geschehen oder aber auch durch Umkrustung der abgestorbenen Biomasse mit Präzipitaten (UTGIKAR ET AL. 2002). Um diese für einen Festbett-Reaktorbetrieb entscheidende Frage zu klären, wurde Batch 3 nach 2500 Stunden ohne weitere N und P-Zugabe weiter betrieben. Es kam zu einer Abnahme des Umsatzes bis auf die in den anderen Batches messbaren Raten von ca. 0.03 mmol/(L*h) innerhalb von 500 – 1000 h. Auffallend ist, dass die Konzentrationsabnahme von Sulfat unter diejenige von Eisen fiel. Nach ca. 4300 h wurde die Zugabe von Stickstoff und Phosphor wieder aufgenommen. Die SRR blieb dennoch weiter auf einem sehr niedrigen Niveau. Der daraufhin erfolgte teilweise Sedimentaustausch führte ebenfalls nicht zu einer Ratensteigerung.

Batch 4 (Zugabe von Spurenstoffen und Vitaminen): Die dem Referenzbatch entsprechenden Raten zeigen, dass das Festbett genügend Spurenstoffe für den Zellaufbau nachliefert

bzw. diese im Grundwasser mitgeführt werden. Ebenso scheinen die für den Metabolismus möglicherweise benötigten organischen Moleküle durch die Sulfatreduzierer selbst hergestellt werden zu können.

Batch 5 (Methanzugabe) wies zu Beginn der Methanzugabe eine dem Referenzbatch vergleichbare autotrophe Sulfatreduzierer-Aktivität auf. Im Laufe von 5 Wochen kam diese vollständig zu erliegen. Eine Umsetzung des Methans mit Sulfat (mikrobiell oder rein chemisch) konnte nicht beobachtet werden. Dies war auch an der Methan-Druckkonstanz im Batchgefäß zu erkennen. Daraufhin wurde der Versuchsansatz neu inkuliert und mit H_2 bzw. H_2/CO_2 begast. Die Raten stiegen zunächst auf ca. 0.03 mmol/(L h) an und sanken dann wieder auf 0.005 mmol/(L h) ab.

Batch 6 (ungesättigter Betrieb) zeigte keine gegenüber dem Referenzbatch erhöhten Umsatzraten. Die erzwungene erhöhte Gasbevorratung im Festbett scheint damit nicht von Bedeutung für den H_2 -Umsatz zu sein. Auch die beobachtbare Druckabnahme im Gasraum bei allen Batches deutet darauf hin, dass dieser als Stoffdepot wirkt und der benötigte Wasserstoff von dort in den Reaktionsraum eindringt. Auf einen teil-ungesättigten Betrieb der Versuchsbatches wurde nach einer Versuchsdauer von 2000 h verzichtet. Der Versuchsbatch wurde im gesättigten Zustand weiter betrieben und die SRR blieben unverändert.

7.2.2 Untersuchungen zur Sedimentbeeinflussung durch SR

Der in beinahe allen Batchansätzen beobachtete Rückgang der SRR nach einer Versuchsdauer von 4000-5000 h war nicht mit der Veränderung der Milieubedingungen erklärbar. Es wurde vermutet, dass dieser Rückgang auf die Fällung von Eisensulfiden im Porenraum zurückzuführen war. Deshalb wurden weitere Sedimentuntersuchungen zur Präzipitat-Zusammensetzung, zum Biomasseanteil im Festbett und zur Neubesiedlung von Sediment mit den Batchansätzen 2 und 3 durchgeführt. Die Untersuchungen dienten der Einschätzung, ob

- die ausgefallenen Sulfide eine Verstopfung des Festbettes (clogging) hervorgerufen haben könnten,
- welche Stöchiometrie die ausgefallenen Sulfide hatten und
- worin die Fe(II)-Elimination trotz fehlender Sulfatreduktion begründet war.

In Abbildung 7-1, Batch 2 und 3 ist die zeitliche Entwicklung der SRR dargestellt. In beiden Versuchsansätzen sank die SRR bei gleich bleibenden Bedingungen nach ca. 3000-3500 h ab. Die Eiseneliminationsraten waren dann zunächst höher als die SRR.

Mit Blick auf die SRR und die Fe(II)-Elimination kann die Versuchszeit in zwei Phasen eingeteilt werden (Abbildung 7-2):

- I. 0-3528 h SRR > 0; Fe(II)-Elimination > 0 und
- II. 3528-5904 h SRR=0; Fe(II)-Elimination > 0.

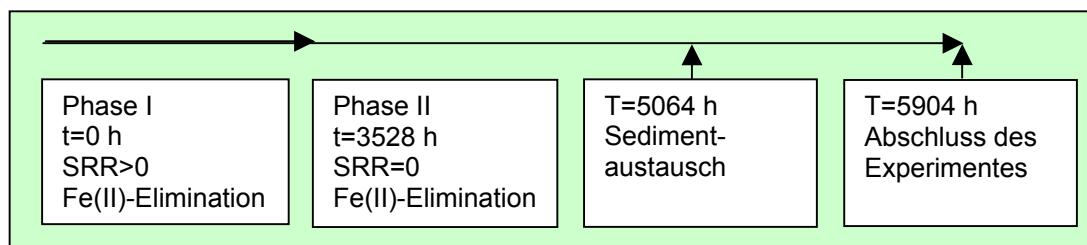


Abbildung 7-2 Phasen des Batchversuches 2

UTGIKAR ET AL. (2002) beschreibt den Barriereffekt ausfallender Metallsulfide auf den Substrattransport zur Zelle. Die Sulfide bilden dabei einen Mantel um die Zelle (coating), was zur Transportlimitierung führen kann.

Weitere Gründe für die Abnahme der SRR können sein:

- toxische Wirkung von gelöstem Schwefelwasserstoff auf SRB
- Rückgang der hydraulischen Leitfähigkeit durch Eisensulfidfällungsprodukte und/oder Biomasse (Clogging) mit der Folge der Transportlimitierung
- Bildung präferenzieller Fließwege und somit unzureichende Substratversorgung der Mikroorganismen

Eine toxische Wirkung von Schwefelwasserstoff auf SRB kann in diesen Experimenten ausgeschlossen werden, da die Sulfide zunächst als Eisensulfide ausfallen und die Konzentration des gelösten Schwefelwasserstoffes weit unterhalb der in der Literatur angegebenen Toxizitätskonzentration (> ca. 30 mmol/L) liegt. Im Experiment war theoretisch eine maximale H₂S-Konzentration von 12 mmol/L möglich. Zur Identifikation der maßgeblich verantwortlichen Prozesse wurden zusätzliche Experimente zum Biomassegehalt und den Eisensulfidpräzipitaten durchgeführt. Der offenbar SR-unabhängige Rückhalt von Fe(II) im Sediment war ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen. In JONG & PARRY (2004 a), (2004 b) wird die Sorption von Fe(II) an ausgefällten Eisensulfiden und organischen Bestandteilen beschrieben. Die während der Phase I ausgefallenen Eisensulfide könnten als Sorbent für Fe(II) gedient haben.

7.2.3 Stöchiometrie der Fällungsprodukte

Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Sediments wurde mit einem Totalaufschluss (Königswasser) nach t=5064 h erfasst. Der Datenvergleich (Tabelle 7-4) zeigt, dass der Eisen-, der Schwefel-, der Phosphor- und der Calciumgehalt nach einer Betriebsdauer von 5064 h (Batch 2) im Vergleich zum Ausgangssediment (Rohsand) angestiegen waren. Alle weiteren Feststoffkonzentrationen der erfassten Elemente entsprechen denen des Rohsandes.

Tabelle 7-4 **Ergebnisse des Königswasseraufschlusses**

		Ca	Fe	P	S
Batch 2	mmol/g Sediment	0.0036	0.0325	0.0028	0.0240
Rohsand	mmol/g Sediment	0.0006	0.0126	0.0003	0.0006
Batch 2 - Rohsand	mmol/g Sediment	0.0030	0.0199	0.0025	0.0234

7.2.4 Biomassegehalt des Sedimentes

Die Analysen des organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC) des Sediments (siehe Tabelle 7-5) zeigen, dass es keinen Unterschied im org. C-Gehalt zwischen Rohsand und „besiedeltem“ Material gibt. Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit Ergebnisse aus der Glühverlustbestimmung wurde deutlich, dass höhere Organikgehalte (0.21%) bei Glühverlust als bei der TOC-Bestimmung (0.017%) gemessen wurden. Dies ist wahrscheinlich auf die Oxidation von Sulfidschwefel bei 550°C zurückzuführen. Die Bestimmung des Organikgehaltes über den Glühverlust ist deshalb nicht möglich.

Tabelle 7-5 **organischer Kohlenstoff im Sediment**

Proben	TOC [%]
S2	0.017
Rohsand	0.017

7.2.5 Sedimentaustausch

Zur Überprüfung der These, dass die im Porenraum ausgefallenen Eisensulfide und die gebildete Biomasse zu einer Verblockung des Festbettes führen, wurde ein teilweiser Sedimentaustausch (50%) in Batch 2 und 3 durchgeführt. Mit dem neuen Sediment sollte neuer Porenraum zur Verfügung gestellt werden. Nach dem Austausch der obersten 15 cm des Sedimentes in den Batches 2 und 3 zum Zeitpunkt $t = 5064$ h konnte keine nennenswerte Erhöhung der SRR gemessen werden. Neben dem Rückgang der SRR waren auch die Fe(II)-Eliminationsraten in beiden Batches rückläufig. Der von der Sulfatreduktion unabhängige Rückhalt von Fe(II) war zu diesem Zeitpunkt ($t > 5000$ h) nicht mehr zu beobachten. Nach $t = 6240$ h wurde Batch 2 geöffnet, um die Verteilung der Eisensulfide im Festbett qualitativ zu untersuchen. Abbildung 7-3 zeigt ein Profil des Batch-Inhaltes. Das zum Zeitpunkt $t = 5064$ h ausgetauschte Material (0-15 cm) war zum überwiegenden Teil noch unverfärbt. Nur im Bereich 10-15 cm war eine schwache Schwarzfärbung erkennbar. In tieferen Bereichen 15-30 cm war der Sand durch die gefällten Eisensulfide, im Vergleich zur ersten Probenahme beim Sedimentaustausch, unverändert schwarz verfärbt.



Abbildung 7-3 Profil des Sedimentes aus Batch 2

7.2.6 Einfluss einer zusätzlichen C-Quelle auf die Sulfatreduktionsrate

Referenz (ohne Acetat)

Nach erfolgter Inokulation der Versuchsansätze *Referenz A* und *B* (Zeitpunkt $t=0$) wurden SRR von $< 0.006 \text{ mmol/(L h)}$ ermittelt. Erst nach einer Einlaufzeit von $t > 1500 \text{ h}$ stiegen die SRR auf $> 0.006 \text{ mmol/(L h)}$ an. Die maximal erreichte SRR in den Parallelansätzen lag bei 0.012 mmol/(L h) . Wie aus Abbildung 7-4 auch ersichtlich, stiegen die SRR über den gesamten Versuchszeitraum an und stabilisierten sich zum Ende des Versuches ($t > 3500 \text{ h}$).

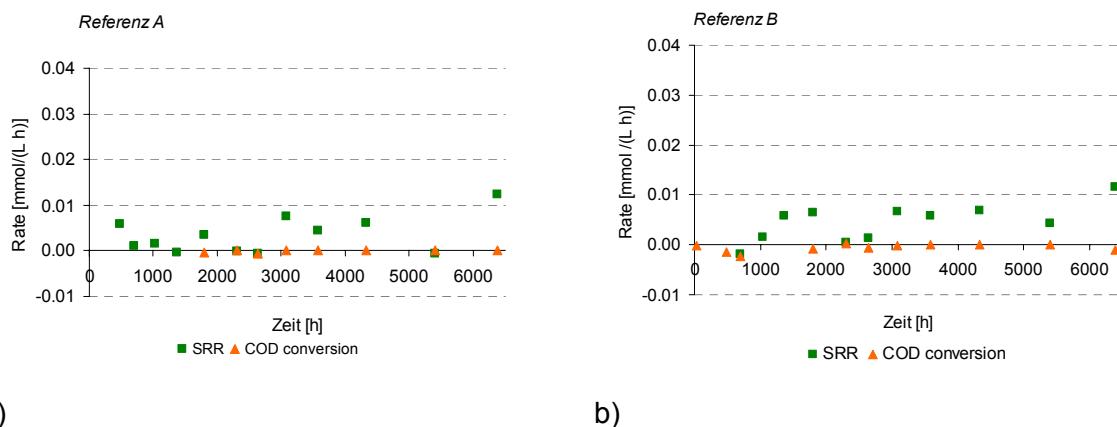


Abbildung 7-4

SRR und COD-Abbaurate in den Versuchsansätzen *Referenz A* und *B*

Die DOC-Konzentrationen lagen zu Beginn des Versuches bei durchschnittlich 5.17 mg/L und stiegen auf durchschnittlich 7.2 mg/L an. Die gemittelte Bildungsrate lag in beiden Versuchsansätzen bei $< 0.0002 \text{ mmol/(L h)}$. Bei dem gebildeten organischen Kohlenstoff handelte es sich wahrscheinlich um Acetat, welches durch Homo-Acetogene Mikroorganismen gebildet wurde.

Die Zeitschnitte zwischen den einzelnen Beprobungen waren unterschiedlich lang. Wie aus Abbildung 7-5 ersichtlich, gab es eine positive Korrelation zwischen der Länge des Versuchsabschnittes und der SRR, was auf die Biomassezunahme im System zurückgeführt werden kann. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass bei jeder Beprobung ein Biomasseanteil aus der Batchflasche ausgetragen wurde. Die Biomasse konnte demnach nicht voll-

ständig durch die Aufwuchskörper zurückgehalten werden. Oder anders formuliert, Teile der Biomasse befanden sich in Suspension.

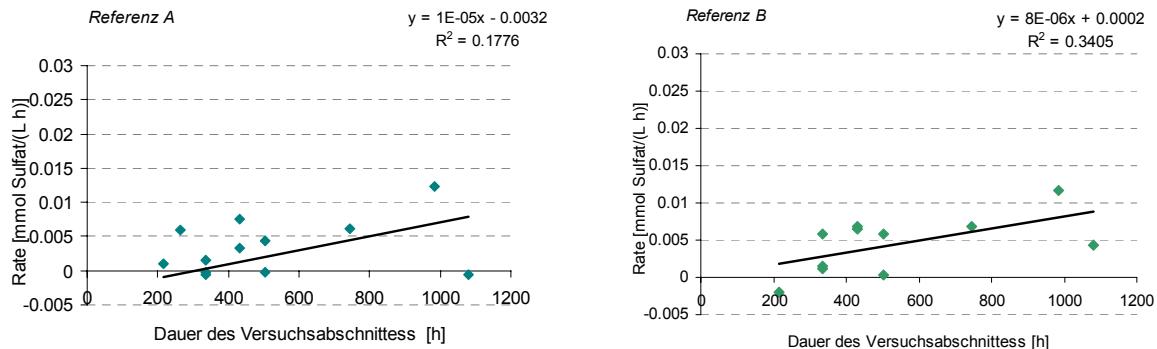


Abbildung 7-5 SRR in Abhängigkeit der Versuchsdauer

Versuche mit [DOC] 14.8 ± 1.85 mmol/L bzw. [COD] 14.8 ± 1.85 mmol/L

Die erreichten SRR lagen stets zwischen <0 und 0.015 mmol/(L h) (mittlere SRR = 0.006 mmol/(L h)). Wie aus Abbildung 7-6 hervorgeht, entwickelten sich die SRR in allen vier Ansätzen ähnlich. Die SRR schwankten besonders bis $t < 3000$ h und stabilisierten sich anschließend auf 0.01 mmol/(L h). Diese Stabilisierung wurde ebenfalls in den Ansätzen *Acetat 0.2 Rate A* und *Acetat 0.2 Rate B* beobachtet.

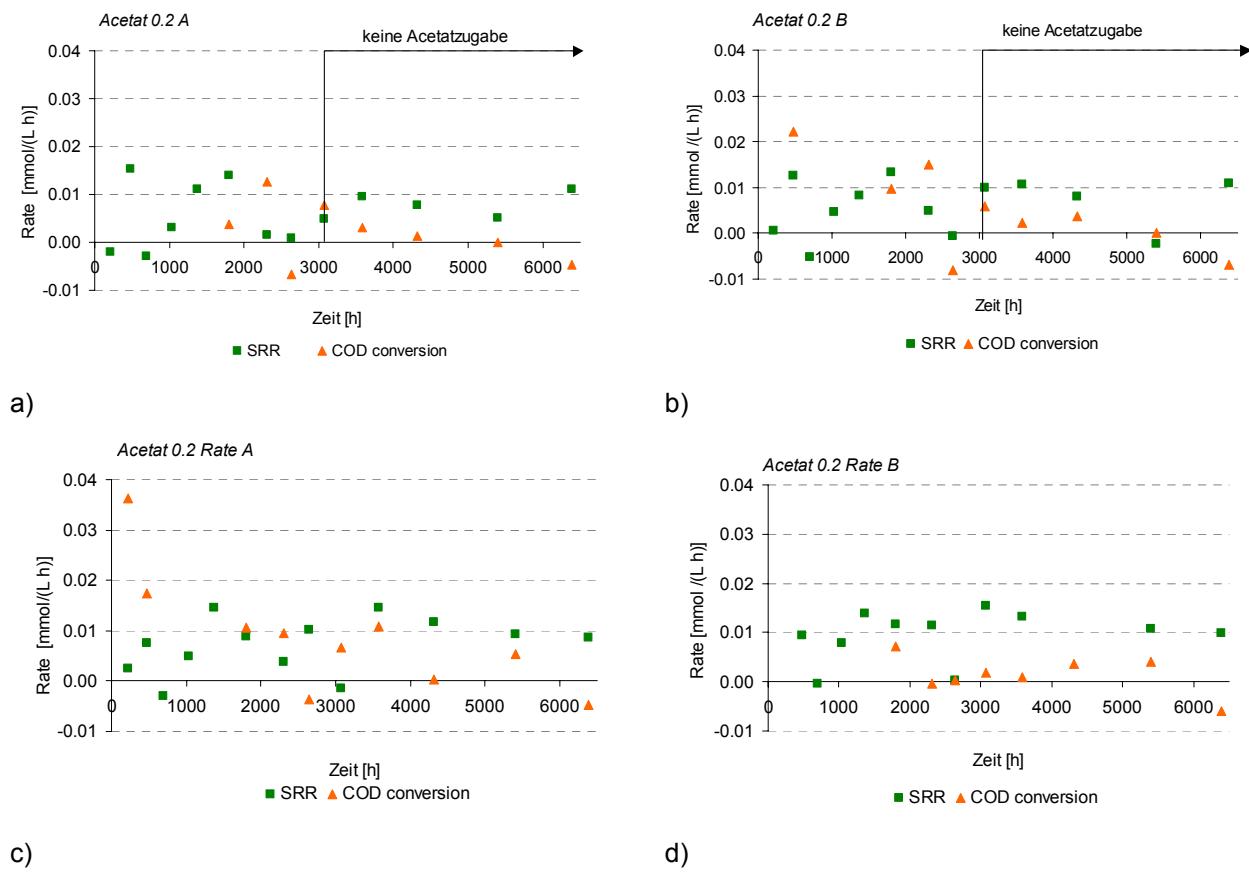
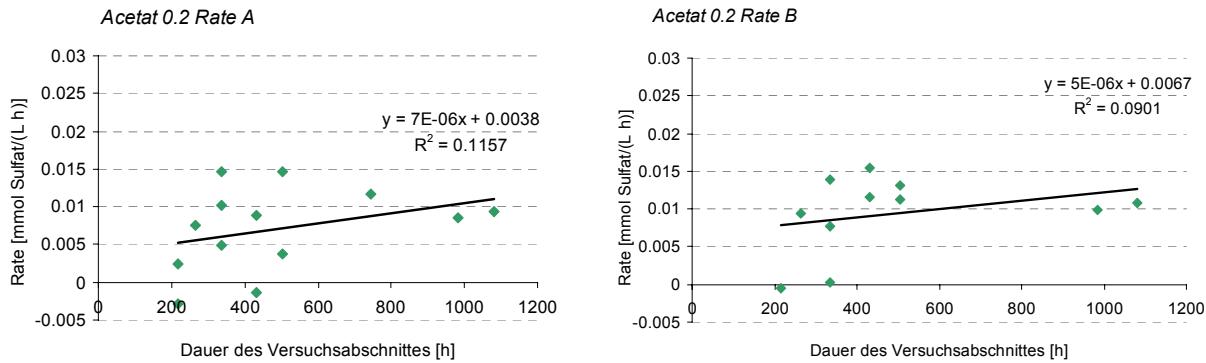


Abbildung 7-6 SRR und COD-Abbaurate in den Versuchsansätzen (a) *Acetat 0.2 A* und (b) *B* sowie (c) *Acetat 0.2 Rate A* und (d) *B*

In den Diagrammen a) und b) (Abbildung 7-6) ist ersichtlich, dass der Abbruch der Acetatzugabe keinen Rückgang der SRR nach sich zog.

In Abbildung 7-7 a und b wird gezeigt, dass die SRR mit zunehmender Länge des Versuchsabschnittes nicht oder nur sehr verhalten zunahmen.



a)

b)

Abbildung 7-7 SRR in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in den Ansätzen Acetat 0.2 Rate A und B

Der Biomasseverlust war offenbar weniger stark ausgeprägt als in den acetatfreien Ansätzen. Ein vollständiger Austausch der Lösung im Ansatz *Acetat 0.2 A* hatte keinen Rateneinbruch zur Folge. Die erreichte SRR lag bei 0.017 mmol/(L h) (Tabelle 7-6).

Tabelle 7-6 Veränderung der Beschaffenheit der Lösung bei vollständigem Austausch

Zeit [h]	pH [-]	Eh [mV]	Fe(II) [mmol/L]	DOC [mmol/L]	Sulfat [mmol/L]
0	6.17	42		1.3	15.63
384	7.28	-139	0	-	9.19
SRR mmol/(L h)				0.017	

Die COD-Abbaurate war in allen vier Ansätzen geringer als die SRR (Abbildung 7-6). Dies spiegelt sich auch im COD/Sulfat-Verhältnis zu Beginn und am Ende jedes Versuchsabschnittes wieder. In den meisten Fällen nahm das Verhältnis wegen der stärkeren Abnahme der Sulfatkonzentration zu (Abbildung 7-8). Der geringe DOC-Konzentrationsrückgang kann bedeuten, dass Acetat nicht oder nur zu geringen Anteilen a) als Elektronendonator zur Sulfatreduktion genutzt wurde, b) als Substrat zur Methanbildung diente und c) für den Aufbau der Biomasse autotropher Sulfatreduzierer verwendet wurde.

Acetat 0.2 Rate B

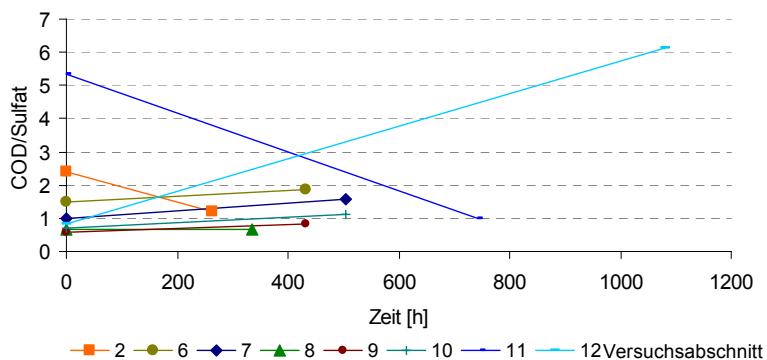


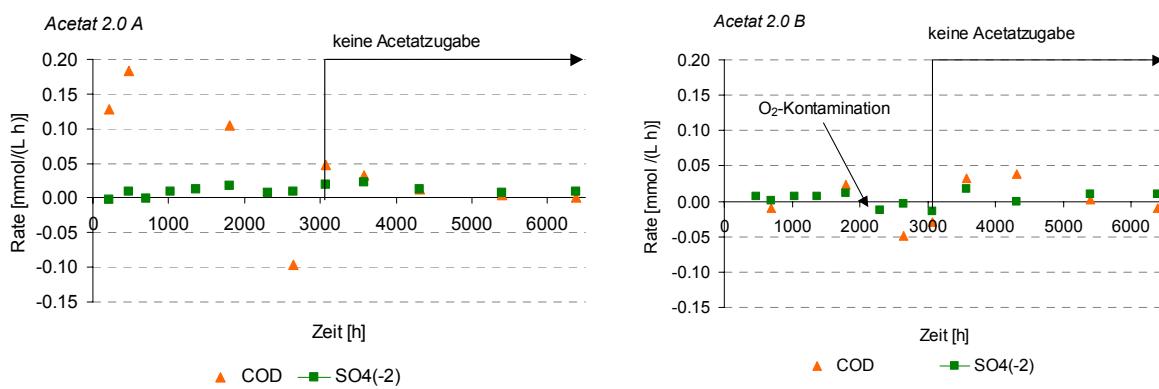
Abbildung 7-8

COD/Sulfat-Verhältnis im Ansatz Acetat 0.2 Rate B

Versuche mit [DOC] 93.1 ± 8.9 mmol/L bzw. [COD] 93.1 ± 8.9 mmol/L

Die SRR in diesen vier Versuchsansätzen lagen während der Acetatzugabe durchschnittlich bei 0.008 mmol/(L h). Zu Versuchsbeginn stiegen die Raten zunächst auf 0.015-0.02 mmol/(L h) an und gingen anschließend zurück auf 0.01 mmol/(L h). Die Ratenentwicklung war im Vergleich zur Ratenentwicklung der Versuchsansätze mit geringerer DOC-Konzentration gleichmäßiger.

Die analytische Bestimmung des DOC und damit des COD wurde zu Beginn des Versuches nicht regelmäßig durchgeführt. Deshalb wurden zur Bestimmung der COD-Abbauraten nur die DOC-Konzentrationen ab $t > 1800$ h der Ansätze Acetat 2.0 Rate A und B verwendet. Die mittlere COD-Abbaurate lag während des ausgewerteten Versuchszeitraumes bei 0.017 mmol/(L h). Die Standardabweichung der COD-Abbaurate war 0.1 bzw. 0.08 mmol/(L h). Es wird angenommen, dass zwei gegensätzliche Prozesse dazu führen, dass entweder DOC gebildet oder DOC abgebaut wird.



a)

b)

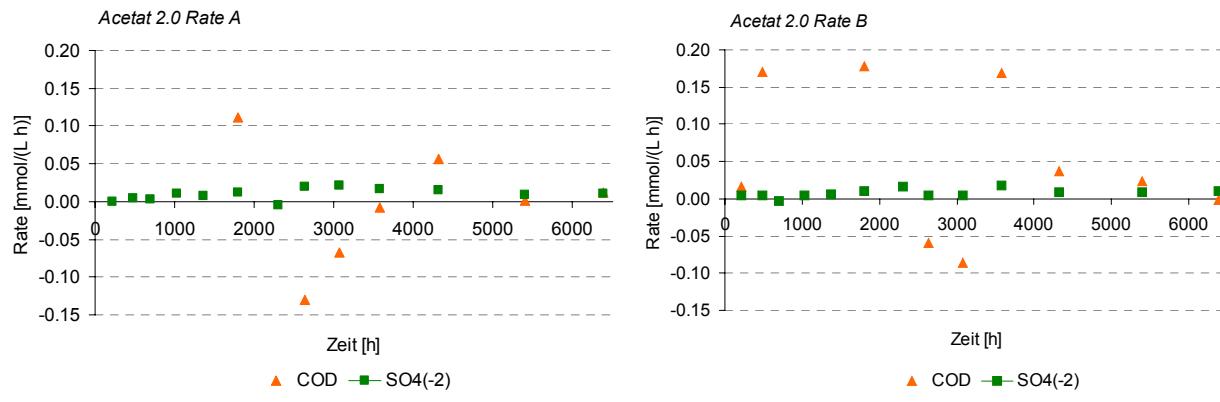


Abbildung 7-9

SRR und COD-Abbaurate in den Versuchsansätzen Acetat 2.0 A (a) und B (b) sowie Acetat 2.0 Rate A (c) und B (d)

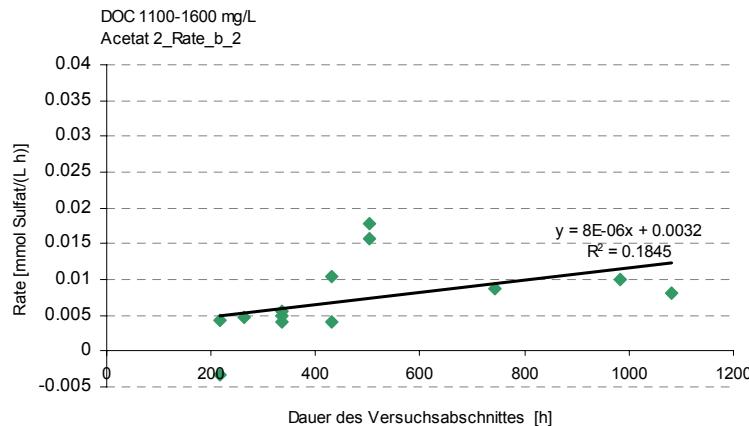


Abbildung 7-10

SRR in Abhängigkeit von der Länge des Versuchsabschnittes

Zu Beginn jedes Versuchsabschnittes lag das COD/Sulfat-Verhältnis in den vier Versuchsansätzen mit einem mittleren COD von 93 mmol/L bei 4.85 mmol COD/ mmol Sulfat. Da für die Reduktion (organotroph) von 1 mmol Sulfat 2 mmol COD benötigt werden (vgl. 6.1.2), war der stöchiometrisch bereitgestellte COD 2.43-fach überdosiert. Am Ende wurde bei der Mehrzahl der Versuchsabschnitte ein Anstieg des COD/Sulfatverhältnisses beobachtet. Es ist anzunehmen, dass die Sulfatreduktion sowohl über die Oxidation von Acetat als auch über die Wasserstoffoxidation ablief. Als Voraussetzung dafür müsste allerdings acetatoxidierende Sulfatreduzierer wie z.B. *Desulfotomaculum* sp. Teil der Lebensgemeinschaft sein. Das Absinken des Verhältnisses wie z.B. im Versuchsabschnitt 2 und 4, ist unter der Voraussetzung, dass die Sulfatkonzentration nicht zunimmt, mit einer verstärkten Abnahme der COD-Konzentration zu erklären. Da das COD/Sulfat-Verhältnis > 1.67 war, ist nach DRIES ET AL. (1998) die Methanbildung gegenüber der Sulfatreduktion bevorzugt. Es wird daher ver-

mutet, dass Teile des Acetats zu Methan umgesetzt wurden. Eine Quantifizierung des Methangehaltes der Gasphase wurde nicht unternommen.

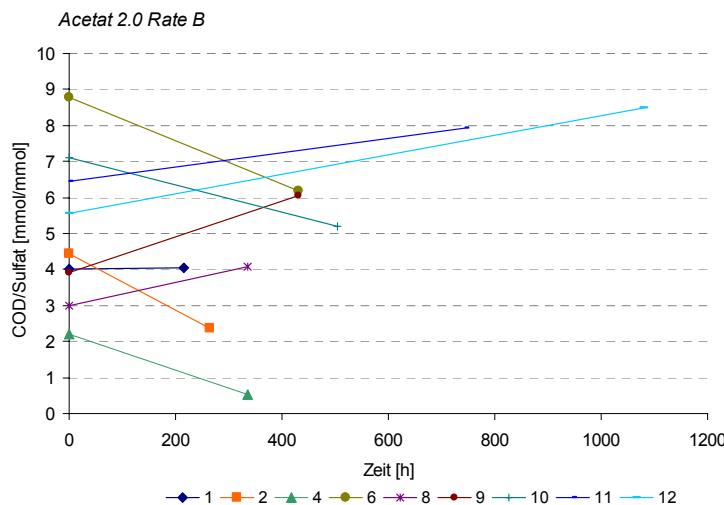


Abbildung 7-11

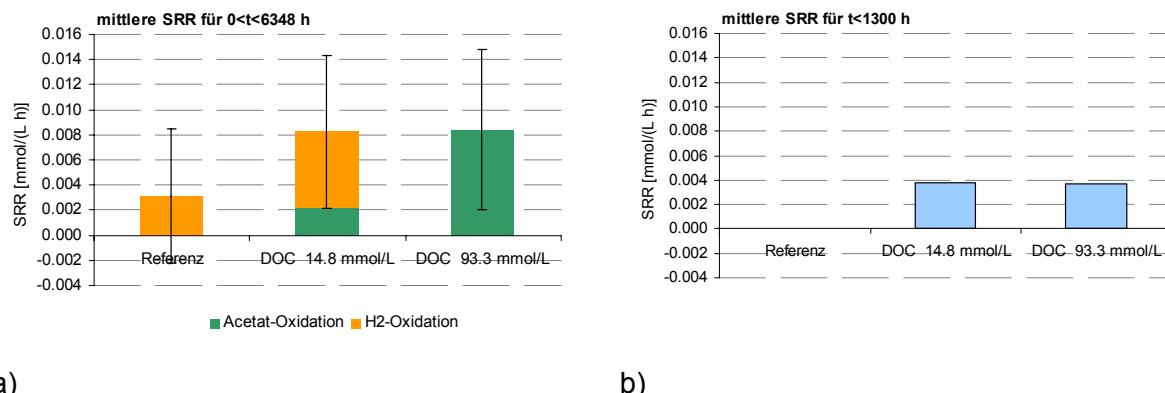
COD/Sulfat-Verhältnis im Ansatz Acetat 2.0 Rate B

Gegenüberstellung der erreichten SRR

Mit den durchgeföhrten Experimenten kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob das aus der Lösung entfernte Acetat als Kohlenstoffquelle oder als Elektronendonator genutzt wurde. Die Bilanzierung des Elektronendonators für die Sulfatreduktion ist in Abbildung 7-12 dargestellt. Die Berechnung gilt nur unter der Voraussetzung, dass sämtliches verbrauchtes Acetat als Elektronendonator für die Sulfatreduktion eingesetzt wurde und keine Konkurrenzreaktionen wie beispielsweise die Methanbildung aufgetreten sind. Bei einem durchschnittlichen COD/Sulfatverhältnis von 0.81 (Ansätze Acetat 0.2 Rate A und B) wurden 26% der Sulfatreduktion über die Acetatoxidation realisiert (Abbildung 7-12 a). Der Anteil der Acetatoxidation stieg bis auf 100% bei steigendem COD/Sulfatverhältnis (4.66 mmol COD/mmol Sulfat). Dieses Ergebnis scheint allerdings unwahrscheinlich, da aus thermodynamischer und wachstumskinetischer Sicht die Oxidation von H₂ günstiger ist als von Acetat (siehe Tabelle 4-5). Es wird vermutet, dass die Abnahme der COD-Konzentration auf andere Reaktionen zurückgeht, wie beispielsweise die Methanbildung aus Acetat. Eine stöchiometrische Überdosierung von Acetat führt nach WEIJMA ET AL. (2002) zur Bevorteilung methanogener Mikroorganismen.

Die mittleren SRR aus dem gesamten Versuchszeitraum bei durchgängiger Acetatzugabe waren höher als im Referenzansatz (Abbildung 7-12 a). Die Bereitstellung von Acetat hatte einen positiven Einfluss auf die Höhe der SRR. Besonders deutlich wurde dies beim Vergleich der Raten, die zu Beginn der Versuche ($t < 1300$ h) erreicht wurden (Abbildung 7-12 b). Für die Referenzansätze wurde eine durchschnittliche Rate von 0 mmol/(L h) berechnet. In den übrigen mit Acetat versorgten Ansätzen lag die Rate bei 0.0038 bzw. 0.0037 mmol/(L h) (Abbildung 7-12 b). Es wird vermutet, dass die zusätzliche Kohlenstoffquelle einen fördern-

den Effekt auf das Wachstum der Mikroorganismen hatte, da die Lebensgemeinschaft der Sulfatreduzierer Acetat als Elektronendonator oder als Kohlenstoffquelle verwendete. WEIJMA ET AL. (2002) beobachteten, dass die Zugabe von Acetat keinen Einfluss auf den Sulfatumsatz eines vorhandenen Bioschlammes hatte, da im System ohne Acetatzugabe, die Bildung des benötigten Acetats durch Homo-Acetogene Mikroorganismen übernommen wurde. Diese Beobachtung widerspricht den hier dargestellten Ergebnissen nicht, da sich der Bioschlamm in den Batchansätzen noch in der Aufbauphase befand.

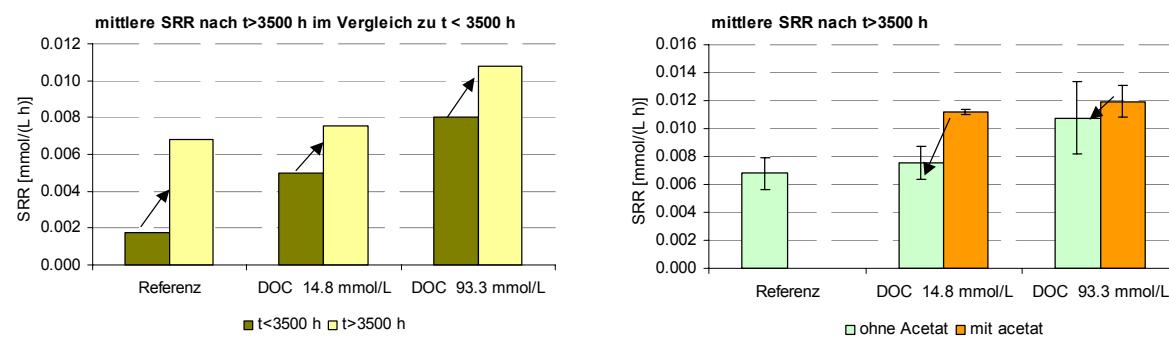


a)

b)

Abbildung 7-12 a) Mittlere SRR und Anteile des Elektronendonators für den gesamten Versuchszeitraum b) Mittlere SRR in den Versuchsansätzen für $t < 1300$ h

Ab $t > 3500$ h stiegen die SRR trotz Einstellung der Acetatzugabe in allen Versuchsansätzen, so auch in den *Referenzen A* und *B* an (Abbildung 7-13 a). Um die Auswirkungen des Abbruchs der Acetatzugabe zu ermitteln, wird deshalb die SRR-Entwicklung der Parallelansätze verglichen (Abbildung 7-13 b). Die SRR verringerte sich nach Abbruch der Acetatzugabe unabhängig von der ursprünglichen Acetatkonzentration geringfügig.



a)

b)

Abbildung 7-13 a) Vergleich der SRR bis $t = 3500$ h und $t > 3500$ h, b) Vergleich der SRR in Ansätzen mit und ohne Acetat nach $t > 3500$ h

7.3 Sulfatreduktion in der horizontalen Versuchsanlage

7.3.1 Inokulation und Einfahrphase

Während der Einfahrphase wurde kein frisches Grundwasser in die Säule eingespeist. Zunächst wurde auch auf jegliche Grundwasserströmung verzichtet. Die Animpfung der Versuchsanlage mit Lösung aus Batch-Versuchen zur autotrophen Sulfatreduktion wurde mehrfach wiederholt, da keine Veränderung von pH-Wert, Redoxpotenzial, Sulfat- und Eisen(II)-Konzentration beobachtet werden konnte. Da die Animpfung mit Bakteriensuspension nach 3 Wochen keine sichtbaren Erfolge zeigte, wurden schließlich 240 g Sediment an den Gasprobenahmeports der Festbettsäule durch Sediment aus dem Labor-Batch 3 gleichmäßig ersetzt (bei $t=0$ d). Daraufhin wurde die Begasung auch über die am Säulenfirst angeordneten Gasprobenahmeports durchgeführt.

Die regelmäßigen Messungen von pH- und Eh-Werten, sowie Sulfat- und Fe(II)-Konzentrationen zeigten, dass die Sulfatreduktion und die damit verbundene Fe(II)-Elimination nach dem Sedimentaustausch und einer ausgedehnten lag-Phase begann (Abbildung 7-14 - Abbildung 7-17). Der in Abbildung 7-14 dargestellte pH-Wert im Säulenfirst (hier exemplarisch GP3) stieg (bei $t=0$) an. Der pH-Wert in den Ports P2 und P4 stieg erst mit Beginn der Kreislaufförderung ($t=47$ d) innerhalb von 70 Tagen von 5 auf 7. Mit Einsetzen einer kontinuierlichen Grundwasserströmung trat eine Homogenisierung ein und die pH-Wertverhältnisse im gesamten Festbett glichen sich einander an.

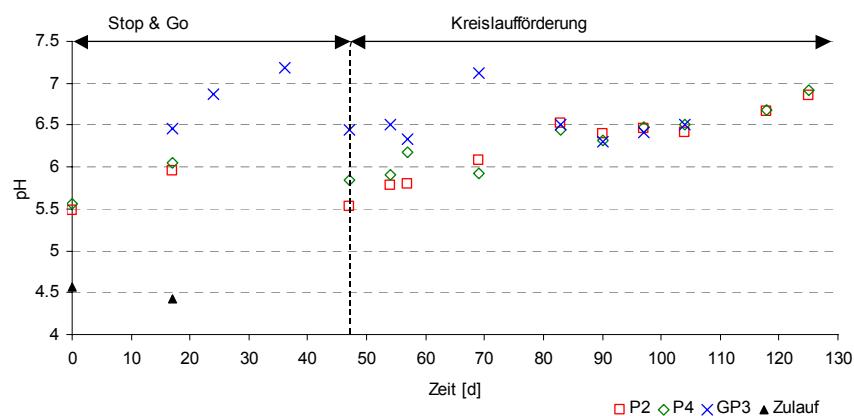


Abbildung 7-14 pH-Wertentwicklung im Porenwasser bis $t=132$ Tage

Die Änderung des Redoxpotenzials erfolgte in ähnlicher Weise wie die pH-Wertänderung. Das Redoxpotenzials im ungesättigten Bereich war nach 100 Tagen deutlich unter 0 mV gesunken. Die Eh-Werte in den Ports P2 und P4 sanken während des gesamten Einfahrphase nur langsam ab und erreichten fast nie negative Werte (Abbildung 7-15). Ein ähnliches Bild ergab sich für die hier nicht dargestellten Ports P1, P3 und P5. Eine Angleichung der Redoxpotenziale in der gesamten Säule wurde nicht beobachtet.

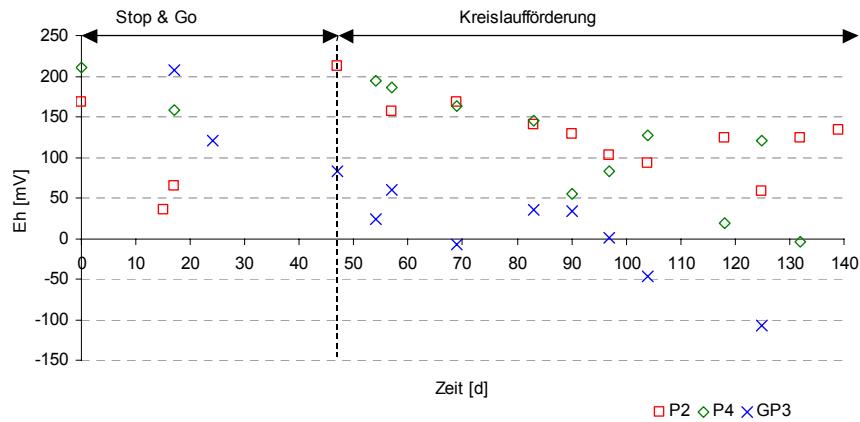


Abbildung 7-15 Entwicklung des Redoxpotenzials im Porenwasser bis $t = 132$ Tage

Trotz positiver Redoxpotenziale, verringerte sich die Fe(II)- und die Sulfatkonzentration in der Säule. Dies war nicht erwartet worden, da nach POSTGATE (1979) ein Redoxpotenzial von < -150 mV als Voraussetzung für die Sulfatreduktion notwendig ist. An den Wasserprobenahmeports P1 und P3 nahmen die Konzentrationen mit Beginn der Kreislaufführung kontinuierlich ab. Innerhalb von 90 Tagen sank die Fe(II)-Konzentration von 5.5 auf unter 0 mmol/L (Abbildung 7-16). Die Sulfatkonzentration verringerte sich im gleichen Zeitraum im zunehmenden Maße um 11 mmol/L von 17 auf 6 mmol/L (Abbildung 7-17). In Abbildung 7-16 und in Abbildung 7-17 ist deutlich zu erkennen, dass zu Beginn der Kreislaufführung im vertikalen Säulenquerschnitt ein Konzentrationsgradient existierte. Das Wasser aus dem ungesättigten Bereich im Säulenfirst hatte deutlich geringere Fe(II)- und Sulfatkonzentrationen als Wasser aus den Ports P1 und P3, über die die Wasserbeschaffenheit in der Säulenmitte ermittelt wurde. Zum Zeitpunkt $t > 90$ d war der vertikale Gradient der Sulfatkonzentration und des pH-Wertes verschwunden.

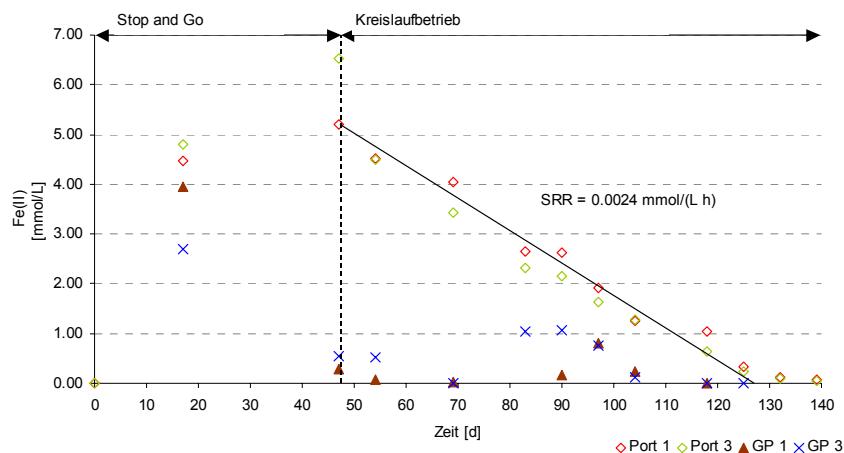


Abbildung 7-16 Verlauf der Fe(II)-Konzentration im Untersuchungszeitraum

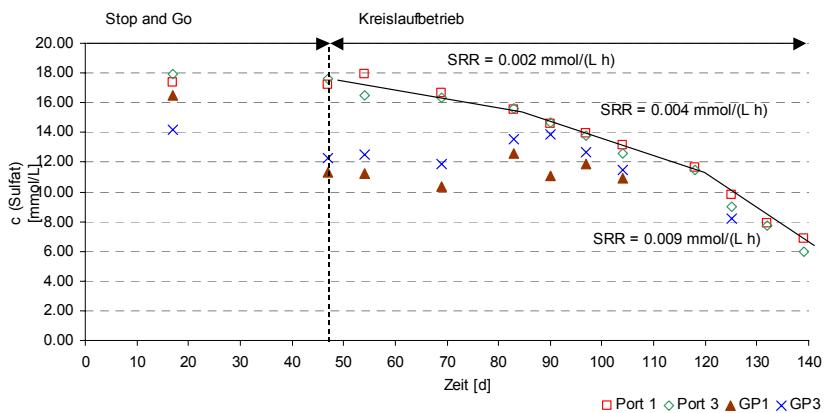


Abbildung 7-17 Sulfatkonzentrationen in der horizontalen Säule an unterschiedlichen Probenahmeports

Die berechneten SRR stiegen im Versuchsverlauf von 0.002 auf 0.009 mmol/(L h) an. Die Fe(II)-Eliminationsraten waren geringer und blieben konstant bei 0.0024 mmol/(L h). Unter der Voraussetzung, dass die Stöchiometrie der gefällten Eisensulfide 1:1 ist, müssten die Eliminationsraten beider Stoffe identisch sein. Der beobachtete Unterschied könnte auf die Stripping von H_2S über die Gasphase zurückzuführen sein. Diese Vermutung wird von den pH-Werten des Porenwassers gestützt. Diese waren < 7 und somit lag ein Großteil des Sulfides als H_2S vor, welches sehr gut aus der wässrigen Phase ausgetragen werden konnte. Die Menge des im Festbett zurückgehaltenen Schwefels ist von der Stöchiometrie der Fällungsprodukte abhängig. Bei einer Bildung von Fe-Disulfiden würde stöchiometrisch die doppelte Menge Schwefel aus der flüssigen Phase entfernt als es bei der Fällung von Eisenmonosulfiden der Fall wäre. Diese These wurde nach Abschluss der Arbeiten durch die Ermittlung der Sedimentzusammensetzung überprüft.

7.3.2 Gleichgewichtseinstellung im kontinuierlich durchströmten Porenraum

Die folgenden Darstellungen zeigen die pH-, Eh- und die Konzentrationsprofile an den Wasserprobenahmeports (P1-P5) sowie am Säulenzu- und -ablauf zu unterschiedlichen Versuchabschnitten d.h. nach dem Eintrag einer bestimmten Anzahl von Bettvolumina (BV). Diese wurden hier stellvertretend für die Versuchsdauer dargestellt.

Im ersten Versuch mit kontinuierlich strömendem Grundwasser (**Versuchsabschnitt 3**, vgl. Tabelle 6-4) betrug die Abstandsgeschwindigkeit 10.4 cm/d. Das entspricht einer Aufenthaltszeit von 19.8 Tagen bzw. 475 h. Das pH-Wertprofil entlang der Fließrichtung (Abbildung 7-18) stieg an. Während des Versuches sank allerdings der pH-Wert in allen Probenahmeports kontinuierlich ab. Bis zu einem Eintrag von 1.5 BV waren noch keine Gleichgewichtsbedingungen in der Säule ausgebildet.

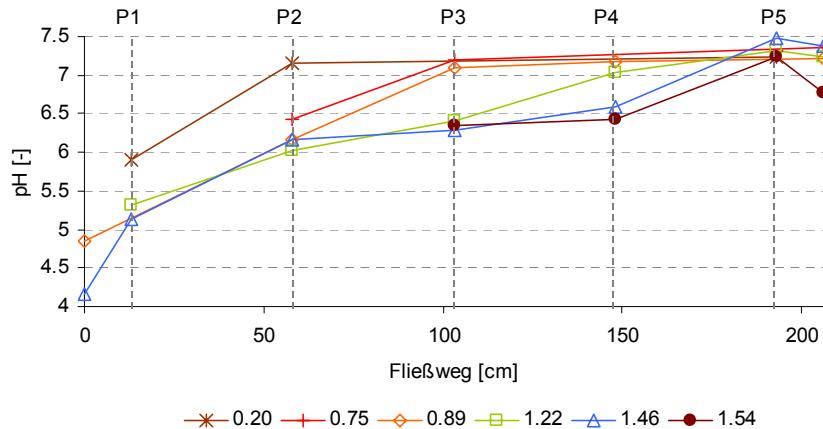


Abbildung 7-18 pH-Wertprofile während des Versuches $v_w=10.4 \text{ cm/d}$

Ein ebenfalls kontinuierlich ansteigendes Redoxpotenzialprofil (Abbildung 7-19) deutet ebenfalls auf die noch nicht eingestellten Gleichgewichtsbedingungen hin. Der Anstieg des Redoxpotenzials hatte zur Folge, dass sich die Milieubedingungen zur Sulfatreduktion zunehmend verschlechterten.

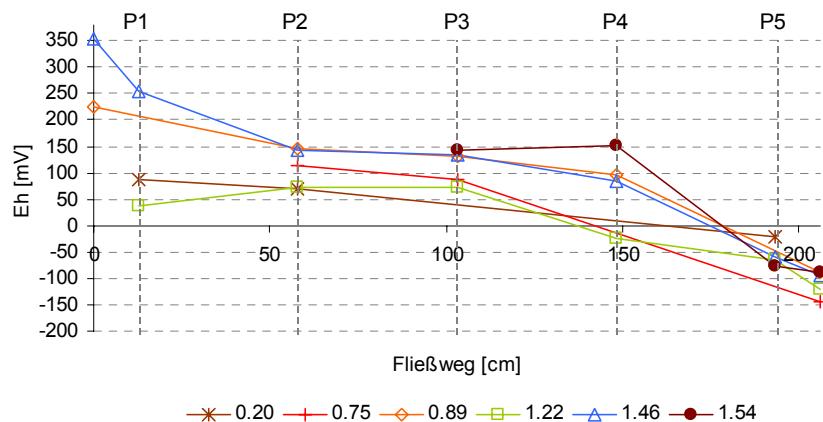


Abbildung 7-19 Veränderung des Eh-Profils während des Versuches $v_w=10.4 \text{ cm/d}$

Trotz positiver Redoxpotenziale sank die Sulfatkonzentration entlang des Fließweges deutlich ab (Abbildung 7-20). Die Sulfatkonzentrationsfront verschob sich allerdings mit eingetragenem Wasservolumen (Versuchsdauer) in Richtung Säulenablauf. Nach 1.5 BV befand sich die Sulfatfront bereits zwischen Port P4 und P5. Die Verlagerung des Konzentrationsprofils zeigt, dass die Sulfatfracht im Zulauf höher war als die erreichte SRR innerhalb der Säule. Da noch keine Gleichgewichtsbedingungen ausgebildet waren, wurde zur Berechnung der SRR der Durchbruch der Sulfatkonzentration am Beprobungspunkt P4 mit dem Durchbruch eines Tracers verglichen. Die SRR betrug 0.01 mmol/(L h) . Während des Versuches wurde eine minimale Sulfatkonzentration von 4 mmol/L erreicht (Abbildung 7-20).

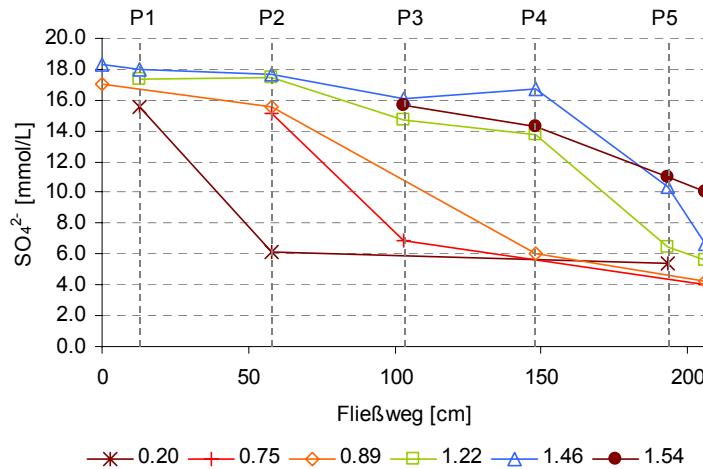


Abbildung 7-20

Veränderung des Sulfatkonzentrationsprofils bei $v_w=10.4$ cm/d

Neben dem Parameter Sulfatkonzentration änderten sich gleichermaßen auch die Profile der Eisen(II)-Konzentration (Abbildung 7-21).

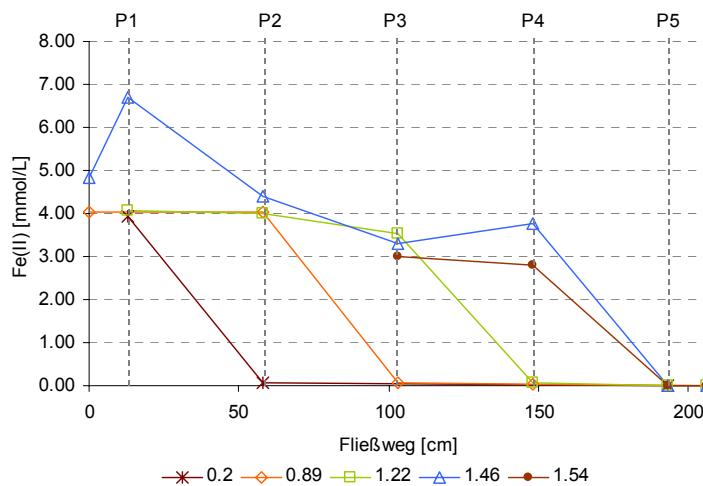


Abbildung 7-21

Veränderung des Fe(II)-Konzentrationsprofils bei $v_w=10.4$ cm/d

Da sich das Konzentrationsprofil fortwährend verschob, konnten offensichtlich keine Gleichgewichtsbedingungen etabliert werden und der Versuch wurde nach dem Eintrag von 1.5 BV abgebrochen.

Im Anschluss an eine Stabilisierungsphase (Näheres dazu in Abschnitt 7.3.3) wurde der Grundwasservolumentrom auf 0.72 mL/min eingestellt. Dies entspricht einer Abstandsgeschwindigkeit von 7.6 cm/d und einer Aufenthaltszeit von 27.1 Tagen bzw. 650 h (**Ver suchsabschnitt 6**). Die während des Versuches aufgenommenen Konzentrations- und Parameterprofile sind in Abbildung 7-22 bis Abbildung 7-25 dargestellt. Trotz der geringeren Abstandsgeschwindigkeit konnte die Sulfatkonzentrationsfront nicht zum Stillstand gebracht werden. Der pH-Wert war nach Injektion von 1.6 BV im vorderen Teil der Säule stärker ge-

sunken (von 7.5 auf 4.5) als am Säulenende (7.5 auf 6.4). Eine ähnliche Veränderung wurde für das Redoxpotenzial (Abbildung 7-23) gefunden. Im vorderen Säulenbereich war der Anstieg des Eh-Wertes ausgeprägter (von -150 auf $+250$ mV) als am Säulenende. Im Probennahmepunkt P5 (nach 193 cm Fließweg) wurden bis zu einem BV von 1.453 (nicht in Abbildung 7-23 enthalten) negative Redoxpotenziale gemessen, wohingegen im übrigen Festbett bereits Eh-Werte > 0 mV herrschten. Das gemessene Redoxpotenzial (Abbildung 7-23) lag am Ende des Versuches ($BV=1.61$) im gesamten Porenraum, auch in P5, bei Werten > 0 mV. Die fortwährende Änderung des pH- und Eh-Profil bis zum Versuchsende zeigten, dass sich auch bei $v_w=7.6$ cm/d noch keine Gleichgewichtsbedingungen während des Versuches eingestellt hatten.

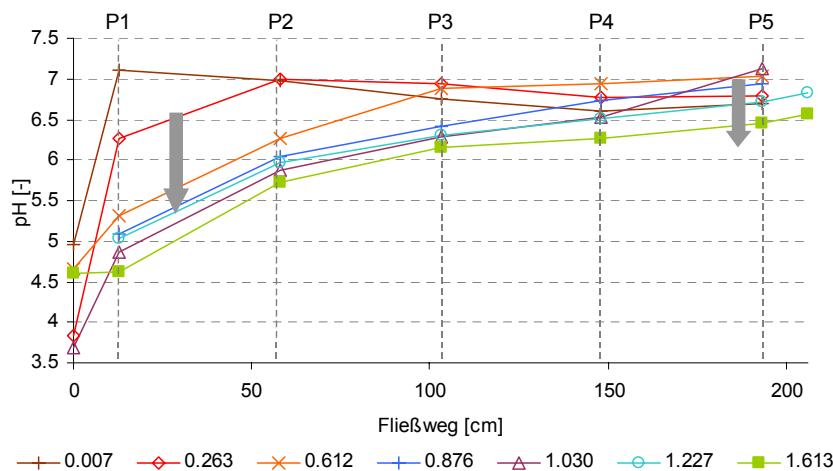


Abbildung 7-22 pH-Wertentwicklung im Versuchsabschnitt 6, $v_w=7.6$ cm/d

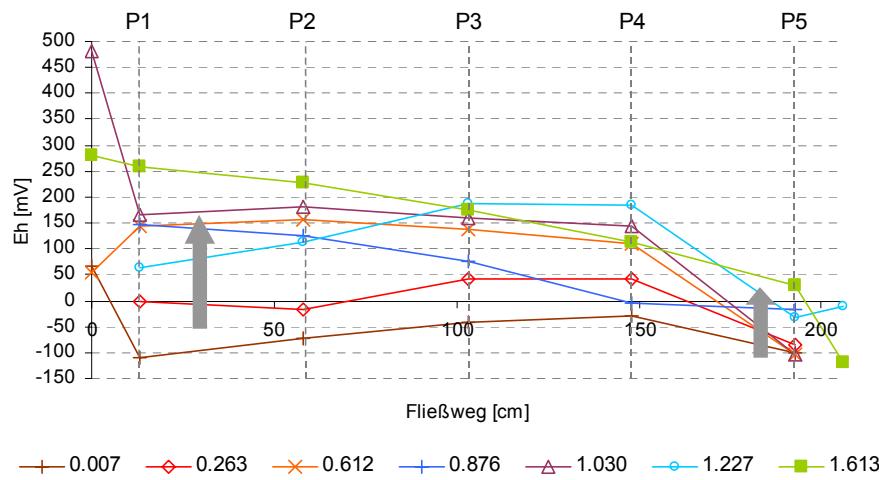


Abbildung 7-23 Entwicklung des Redoxpotenzials im Versuchsabschnitt 6, $v_w=7.6$ cm/d

Die Fe(II)- und die Sulfatkonzentration stiegen während der Versuchszeit an jedem Probennahmepunkt an (Abbildung 7-24, Abbildung 7-25). Trotz positiver Redoxpotenziale konnte während des Versuches erneut sowohl eine Fe(II)- als auch eine Sulfatkonzentrationsab-

nahme beobachtet werden (Abbildung 7-25). Zwischen den Probenahmeports P4 und P5, war der Rückgang im Vergleich zu den anderen Säulenabschnitten stärker. Nach dem Eintrag von 1.453 BV wurde eine durchschnittliche Fe(II)-Elimination von $23\pm3\%$ zwischen Port P1 und P4 ermittelt. Die Fe(II)-Elimination zwischen Port P1 und P5 betrug 69%. Da der Konzentrationsgradient zwischen den Probenahmeports P1 bis P4 konstant war (Standardabweichung 3%), ist von einer gleichmäßigen Verteilung der mikrobiellen Umsatzleistung in diesem Bereich auszugehen. Im Bereich des Probenahmeports P5 herrschte dagegen eine erhöhte mikrobielle Umsatzleistung. Nach Injektion von 1.61 BV vereinheitlichte sich der Konzentrationsgradient entlang des Fließweges. Es konnte also nicht mehr von einer vergleichsweise hohen Aktivität im Bereich des Ports P5 gesprochen werden.

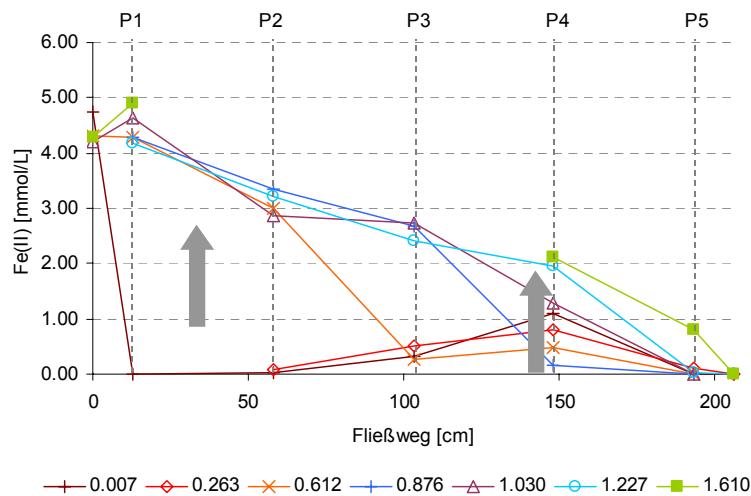


Abbildung 7-24

Entwicklung der Fe(II)-Konzentration im Versuchsabschnitt 6, $v_w=7.6$ cm/d

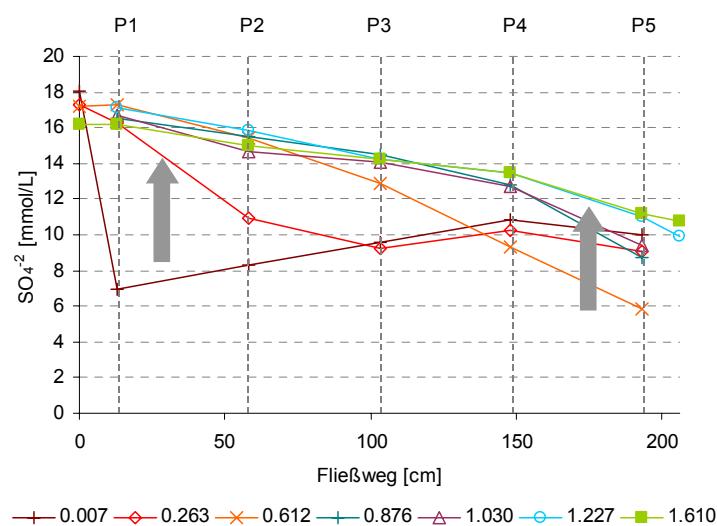


Abbildung 7-25

Entwicklung der Sulfatkonzentration im Versuchsabschnitt 6, $v_w=7.6$ cm/d

Der Fe(II)- und der Sulfatkonzentration ist gemein, dass sich zum Ende der Versuchszeit ($1.03 < BV < 1.61$) die Profile zwischen zwei Probenahmezeitpunkten zunehmend ähnelten. Unter Annahme von Gleichgewichtsbedingungen für die Sulfatkonzentration in der Säule wurde eine SRR von 0.01 mmol/(L h) berechnet.

Mit der weiteren Verringerung der Abstandsgeschwindigkeit auf 6.4 cm/d (**Versuchsabschnitt 9**) konnte erneut kein Gleichgewichtszustand für die Parameter pH- und Eh im Porenwasser erreicht werden. Die Erhöhung der Aufenthaltszeit führte nicht zu der erwarteten dauerhaften Verbesserung der Milieubedingungen im Porenwasser. Sowohl der pH-Wert als auch das Redoxpotenzial sind bei ungefähr gleichem Injektionsvolumen im Versuchsabschnitt 9 günstiger als im Versuchsabschnitt 6 (Abbildung 7-26, Abbildung 7-27).

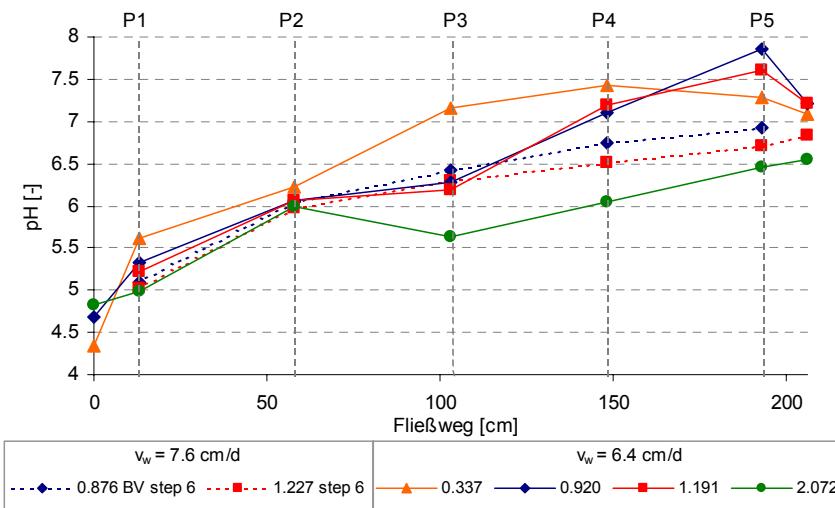


Abbildung 7-26 pH-Wertentwicklung im Versuchsabschnitt 9, $v_w=6.4 \text{ cm/d}$

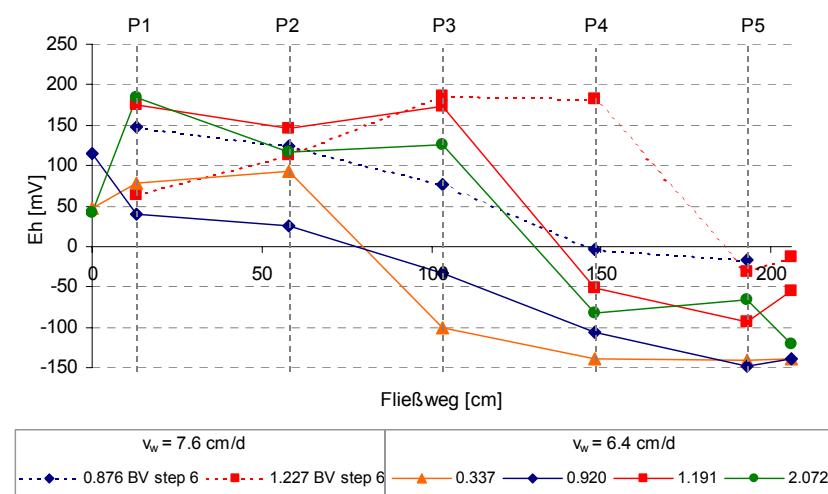


Abbildung 7-27 Entwicklung des Redoxpotenzials im Versuchsabschnitt 9, $v_w=6.4 \text{ cm/d}$

Die Redoxprofile Abbildung 7-27 weisen alle eine charakteristische Zweiteilung auf. Im vorderen Bereich der Säule lagen die Eh-Werte weit über 0 mV. Im hinteren Säulenabschnitt

jedoch war das Redoxpotenzial < 0 mV. Da die Bedingungen für die Sulfatreduktion im hinteren Säulenabschnitt günstiger waren als im vorderen Bereich, ist zu erwarten, dass die Konzentrationsprofile von Sulfat und Fe(II) eine ähnliche Zweiteilung aufweisen. Die Zweiteilung in den Fe(II)- und Sulfatkonzentrationsprofilen ist jedoch nicht so deutlich ausgeprägt wie zu finden. Die Sulfatkonzentrationsabnahme schien, wie in den vergangenen Versuchen, unabhängig vom Redoxpotenzial des Porenwassers zu sein. Die aus der Sulfatkonzentrationsabnahme berechnete SRR betrug 0.006 mmol/(L h) und entsprach so der Fe(II)-Eliminationsrate.

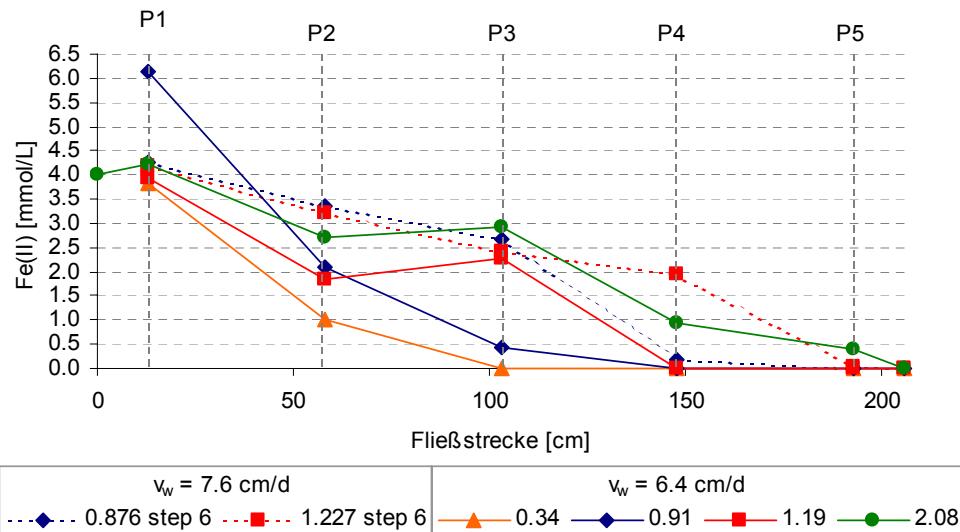


Abbildung 7-28 Entwicklung der Fe(II)-Konzentration im Versuchsabschnitt 9,
 $v_w=6.4 \text{ cm/d}$

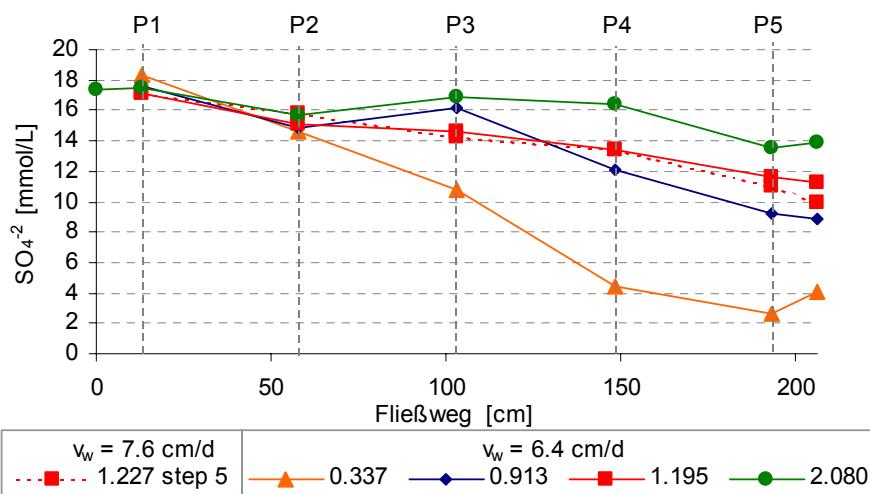


Abbildung 7-29 Entwicklung der Sulfatkonzentration im Versuchsabschnitt 9,
 $v_w=6.4 \text{ cm/d}$

Da sich die Milieubedingungen für die Sulfatreduktion zu Versuchsende zunehmend verschlechtert hatten, wurde die Abstandsgeschwindigkeit ein weiteres Mal reduziert (Ver-

suchsabschnitt 10, $v_w=4.0 \text{ cm/d}$). Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen gab es aber keine Übergangsphase zur Stabilisierung der Milieubedingungen im Porenwasser in der die Säule als Batch betrieben wurde und kein Grundwasser durch das Festbett strömte. Im Folgenden wurden deshalb die durchströmten Bettvolumen (BV) von Versuchsabschnitt 9 und 10 summiert. Wie aus Abbildung 7-30 ersichtlich, endet Versuchsabschnitt 9 bzw. beginnt Versuchsabschnitt 10 bei einem BV von 2.08.

Nach Verringerung der Porenwassergeschwindigkeit auf 4 cm/d konnte ein Anstieg des pH-Wertes in den einzelnen Ports beobachtet werden. Der Verlauf des pH-Wertprofils über den Fließweg zeigt, dass bei einer Porenwassergeschwindigkeit von 4 cm/d und 3.6 injizierten BV der pH-Wert von 4.90 im Zulauf bis auf 6.3 an Port P2 angestiegen ist. In Port P5 erreichte der pH-Wert 6.7 und fiel im Ablauf auf 6.5 ab.

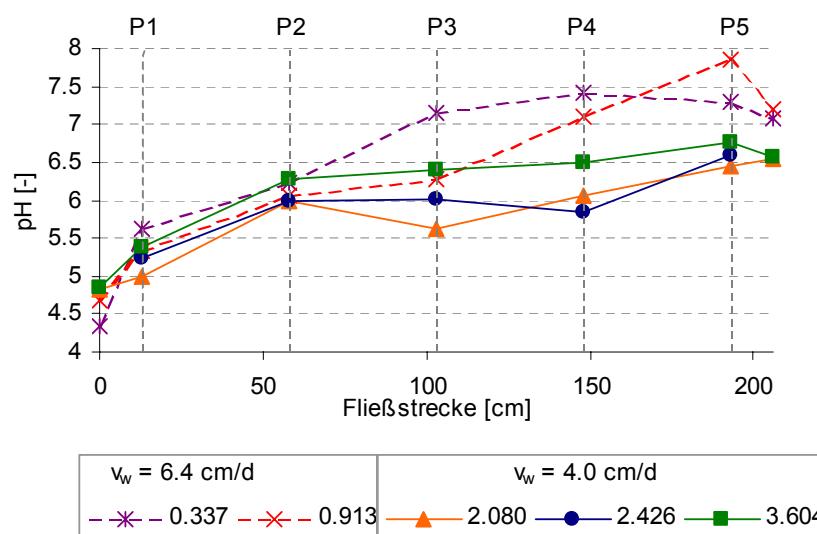


Abbildung 7-30 pH-Wertprofil für $v_w = 6.4$ und 4 cm/d

Abbildung 7-31 veranschaulicht die Entwicklung des Redoxpotenzials entlang des Fließweges mit fortlaufender Versuchsdauer. Nach Verringerung der Porenwassergeschwindigkeit auf 4.0 cm/d stieg das Redoxpotenzial zunächst weiter an und sank schließlich in den Ports P3-P5 ab, womit sich die hydrochemischen Bedingungen für die Sulfatreduktion ($Eh < -100 \text{ mV}$) im hinteren Säulenabschnitt erheblich verbesserten. Nach Injektion von insgesamt 3.6 BV wurde, wie bereits im Versuchsabschnitt 9, eine deutliche Zweiteilung der Redoxverhältnisse im Porenwasser erkennbar. Im vorderen Säulenabschnitt (einschließlich Port P2) lag das Redoxpotenzial weiterhin zwischen 170 und 200 mV wohingegen im hinteren Säulenabschnitt negative Potenziale (ca. -100 mV) gemessen wurden. Im Säulenablauf stieg das Redoxpotenzial auf -58 mV an.

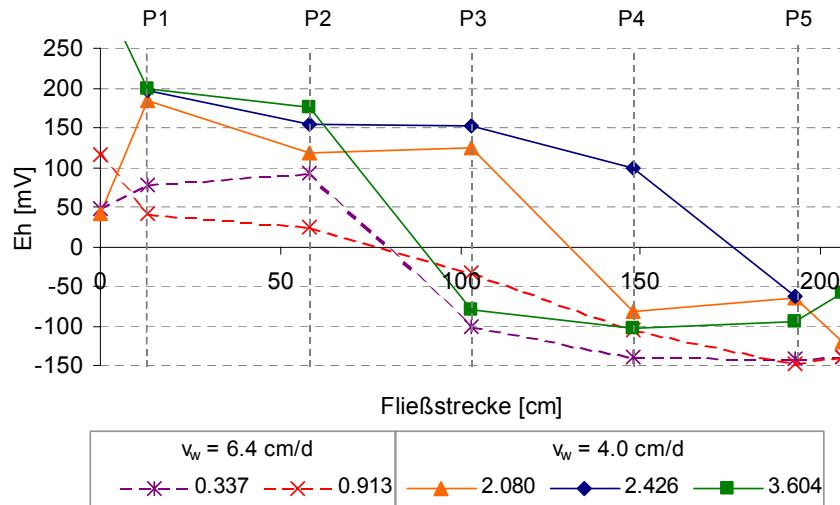


Abbildung 7-31 Redoxpotenzial bei $v_w = 6.4$ und 4 cm/d

Nach der Verringerung der Porenwassergeschwindigkeit auf $v_w = 4.0 \text{ cm/d}$ (Versuchsabschnitt 10) endete die stete Zunahme der Fe(II)-Konzentration (Abbildung 7-32) und es konnte ein Rückgang der Fe(II)-Konzentration beobachtet werden. Nach Eintrag von 3.6 BV wurde am Port P5 eine vollständige Fe(II)-Elimination erreicht. Im Konzentrationsprofil 3.6 BV (grün) ist auch zu erkennen, dass die Fe(II)-Konzentration im Säulenablauf von 0 mmol/L auf 0.2 mmol/L anstieg (Abbildung 7-32). Es wird angenommen, dass dieser Konzentrationsanstieg durch eine Kurzschlussströmung zwischen Port P4 und dem Säulenablauf entlang des Firtes verursacht wurde.

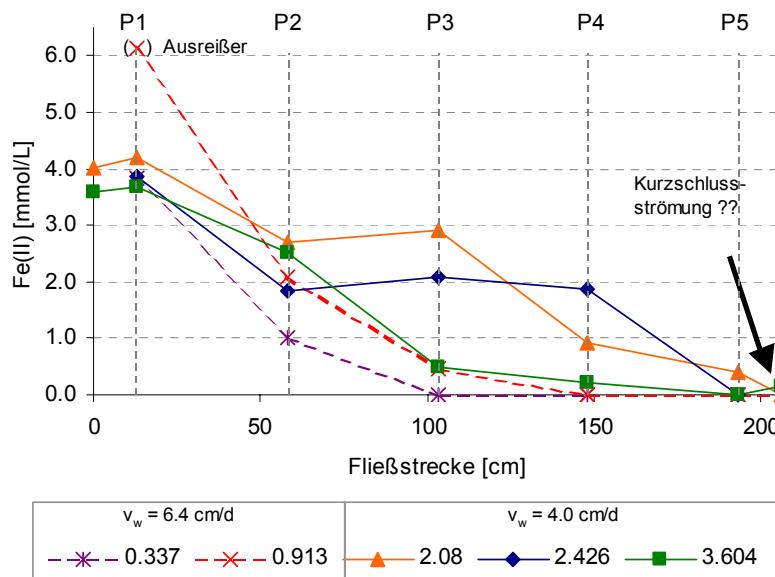


Abbildung 7-32 Fe(II)-Konzentration bei $v_w = 6.4$ und 4 cm/d

Auch die Sulfatkonzentration sank (Abbildung 7-33) in der gesamten Säule. In den Versuchsabschnitten 9 und 10 ist die gleichmäßige Sulfatkonzentrationsabnahme zwischen den Ports P1 und P2 auffällig. Der Konzentrationsverlauf war in diesem Bereich der Säule unab-

hängig von der Dauer des Versuchsabschnittes und von der jeweiligen Porenwasser-
geschwindigkeit. Im hinteren Säulenteil gab es größere Fluktuationen der Konzentration ent-
lang des Fließweges und im Verlauf der Versuchsabschnitte.

Das Sulfatkonzentrationsprofil war ebenso wie das Fe(II)-Konzentrationsprofil i.d.R. zweige-
teilt. Bis zu Port P4 ging die Konzentration nach Injektion von 3.6 BV auf 11.15 mmol/L zu-
rück. Zwischen Port P4 und P5 blieb die Konzentration konstant und stieg dann im Ablauf um
0.2 mmol/L auf 11.35 mmol/L an (Abbildung 7-33).

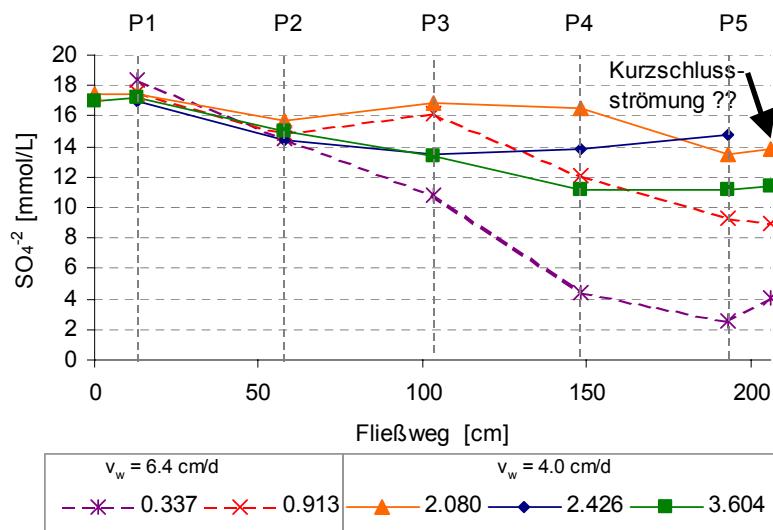


Abbildung 7-33 Sulfatkonzentrationsprofil für $v_w = 6.4$ und 4 cm/d

Unter Annahme von Gleichgewichtsbedingungen und einer Aufenthaltszeit von 51 d betrug die SRR 0.005 mmol/(L h). Sowohl die Fe(II)- als auch die Sulfatkonzentration (Abbildung 7-32, Abbildung 7-33) stieg im Ablauf an. Dies deutet auf eine Kurzschlussströmung im Säulenfirst hin.

Bei der Verringerung der Sulfatkonzentration von 17 (Zulauf) auf 11.1 mmol/L (Port P4) wurde erwartet, dass Fe(II) (Zulaufkonzentration 3.5 mmol/L) bei Fällung von Eisenmomosulfiden vollständig aus der Lösung eliminiert sein sollte. Dem entgegen wurde jedoch noch eine Fe(II)-Restkonzentration von 0.2 mmol/L am Port P4 gemessen. Eine FeS_x-Stöchiometrie von beispielsweise 1:2 würde zu einem höheren Sulfidbedarf für die Elimination des Fe(II) führen. Im Beispiel wäre eine Fe(II)-Restkonzentration in Port P4 von ca. 1.1 mmol/L möglich. Da der pH-Wert des Porenwassers im Port P4 6.5 betrug, ist davon auszugehen, dass Großteile des Sulfides nicht als FeS ausgefällt, sondern mit der Gasphase während der Begasung aus dem System ausgetragen wurden. Eine Unterbindung der FeS-Fällung aufgrund von Sättigungsindices < 0 wurde hier nicht vermutet, da diese erst bei pH-Werten < 4.0 eintreten würde (Vgl. Abschnitt 4.3).

In den **Versuchsabschnitten 11 und 13** wurde die Abstandsgeschwindigkeit auf 5.8 bzw. 4.7 cm/d eingestellt. Sowohl die pH-Wert- als auch die Sulfatkonzentrationsentwicklung ent-

lang der Fließstrecke sind in Abbildung 7-34 dargestellt. Auf Grundlage des pH-Wertprofils wurde angenommen, dass bei einer Abstandsgeschwindigkeit von 4.7 cm/d quasi-stationäre Verhältnisse eingestellt waren. Die dabei erreichte Sulfatabreinigung lag bei 7.72 mmol/L, was einer SRR von 0.007 mmol/(L h) entspricht. Der geringe Anstieg des pH-Wertes entlang der Fließstrecke ist auf die vergleichsweise intensive Begasung mit H_2/CO_2 und die entsprechenden pH-Wertregulierung durch CO_2 -Einlösung zurückzuführen. Außerdem findet nach Gleichung (3.1) und (3.2) erst nach vollständiger Fe(II) Elimination ein pH-Wertanstieg statt. Der anfängliche pH-Wertanstieg zwischen den Ports P1 und P2 geht auf die Pufferwirkung des Sedimentes zurück.

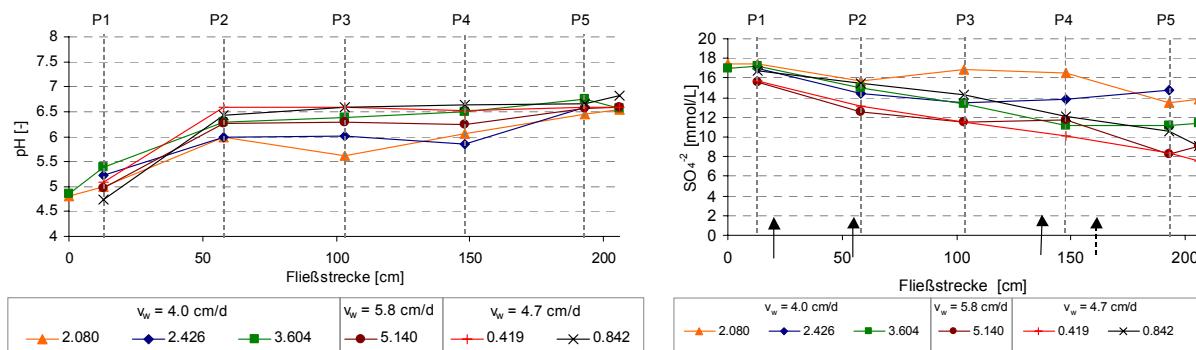


Abbildung 7-34 pH- und Sulfatkonzentrationsprofil für $v_w=4.0; 5.8$ und 4.7 cm/d

Bei einer Aufenthaltszeit von 44 Tagen in der horizontalen Festbettsäule stellten sich Gleichgewichtsbedingungen bezüglich des pH- und Eh-Wertes sowie der Sulfat- und Fe(II)-ein.

7.3.3 Stabilisierung der hydrochemischen Bedingungen im Porenwasser

Während der Versuchsabschnitte mit einem kontinuierlich durchströmten Festbett verschlechterten sich in der Regel die Milieubedingungen im Porenwasser. Deshalb wurde im Anschluss eines solchen Versuchsabschnittes getestet, ob das System selbstständig in der Lage ist, günstigere Milieubedingungen für die Sulfatreduktion bei Unterbrechung der Zuführung frischen Grundwassers zu entwickeln, oder ob die ungünstigen Bedingungen ein dauerhaftes Versagen des Prozesses nach sich ziehen. In den Versuchsabschnitten 4, 5, 7, 8 und 12 wurde auf die Zufuhr von frischem Grundwasser verzichtet (vergleich Tabelle 6-4). In den Abschnitten 4 und 8 durchströmte Grundwasser im Kreislauf in entgegengesetzter Richtung zur sonst üblichen Grundwasserfließrichtung die Säule. In den Versuchsabschnitten 5, 7 und 12 fand keine Grundwasserströmung statt. Das Festbett wurde weiterhin kontinuierlich mit dem H_2/CO_2 -Gasgemisch beaufschlagt.

Die Ergebnisse aller Versuchsabschnitte ähnelten sich sehr stark. Deshalb beschränken sich die Ausführungen auf die Darstellung der Ergebnisse des Versuchsabschnittes 8 in dem die

Festbettsäule für 26 Tage als Batchreaktor mit kontinuierlicher H_2/CO_2 -Zugabe betrieben wurde. In Abbildung 7-35 sind die Parameter pH und Eh-Wert, sowie die Fe(II)- und die Sulfatkonzentration zusammengefasst. Nach der Versuchsdauer von 20 Tagen war der pH-Wert in allen Ports angestiegen. Im hinteren Teil der Säule wurden Werte über 7.5 gemessen. Das Redoxpotenzial sank innerhalb der Versuchszeit auf < 0 mV ab.

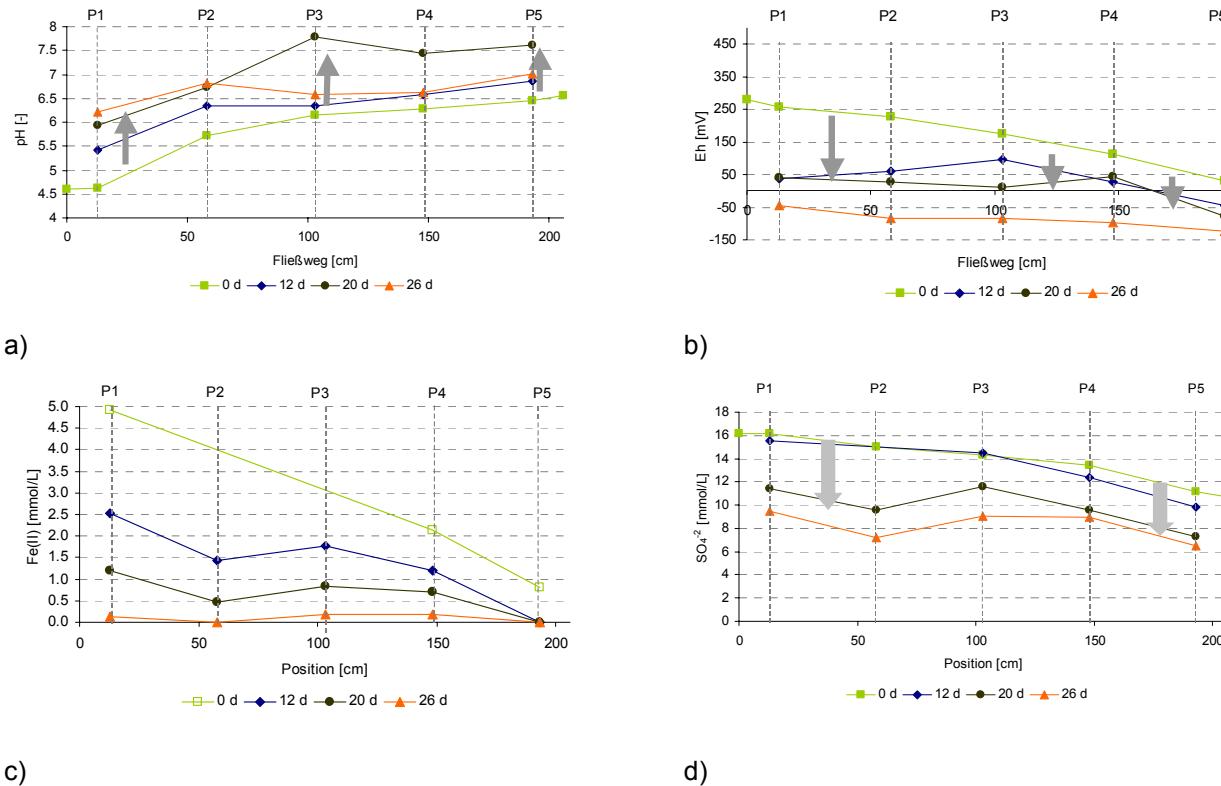


Abbildung 7-35 Parameter während des Fed-Batchbetriebes

Der anfängliche Fe(II)-Gehalt des Grundwassers war am Versuchsende bis auf 0-0.1 mmol/L abgesunken. Auch die Sulfatkonzentration sank in der gesamten Säule. Auffällig ist jedoch die stärkere Abnahme der Konzentrationen im Port P2, was wahrscheinlich auf die unmittelbare Nähe eines Begasungssports zurückzuführen ist, wodurch eine stete Wasserstoffversorgung gewährleistet wurde.

In Abbildung 7-36 sind die SRR für vier Zeitabschnitte des Fed-Batch-Versuches in jedem Probenahmepunkt dargestellt. Die Raten lagen zwischen 0.0018 mmol/(L h) und 0.021 mmol/(L h). Im Versuchsabschnitt 11 ($v_w = 4.7 \text{ cm/d}$) war die SRR unter quasistationären Bedingungen mit 0.007 mmol/(L h) geringer. Grundsätzlich gab es zwei gegenläufige Entwicklungen der SRR in der Säule. Im vorderen Bereich (Port P1-P3) stiegen die SRR innerhalb der 26 Tage an. Im hinteren Bereich (Port P4 und P5) nahmen sie hingegen ab. Die maximalen SRR wurden an Port P1 und P3 gemessen. Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen SRR innerhalb der Säule kann die Verfügbarkeit von $\text{H}_{2(aq)}$ sein. Außerdem können auch die differenzierten Milieubedingungen im Porenwasser zur Schwankung der SRR beitragen.

Innerhalb der 3-wöchigen Stabilisierungsphase wurden die Milieubedingungen verbessert. Ein Anstieg der SRR in Folge der zunehmend günstigeren Redoxbedingungen war zu erkennen (Abbildung 7-36). Die Erhöhung der Rate wurde aber bereits bei positiven Redoxpotenzialen im beprobten Porenwasser beobachtet (Tag 12-20).

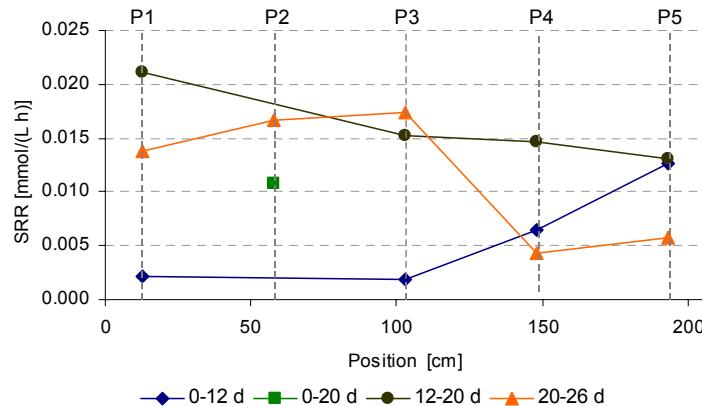


Abbildung 7-36 Verteilung der SRR im Fed-Batchbetrieb, Versuchsabschnitt 8

Das Redoxpotenzial im Porenwasser kann also nicht als Indikator für Milieubedingungen genutzt werden. Dessen Änderung allerdings kann ein Hinweis auf Sulfidbildung d.h. Sulfat-reduktion sein.

7.3.4 Wasserstoffkonzentrationen in der wässrigen Phase

Eine Voraussetzung für die Sulfatreduktion im natürlichen Festbett ist die Gewährleistung der kontinuierlichen Versorgung der Mikroorganismen mit Wasserstoff. In einem Feldversuch, so das Konzept, könnte der Wasserstoff über Gaslanzen in das Festbett eingebracht und dort in Form von residualen (immobilen) Gasblasen gespeichert werden.

Zur Gewährleistung der Versorgung der Mikroorganismen mit Wasserstoff in der horizontalen Festbettsäule müssen drei Voraussetzungen erfüllt sein:

1. möglichst hoher, gleichmäßig verteilter, immobiler Gasanteil am Porenraum,
2. Bereitstellung der stöchiometrisch notwendigen H_2 -Stoffmenge zur Sulfatreduktion (effektive Einlösung) und
3. möglichst hohe $H_{2(aq)}$ -Konzentrationen.

Zu 1.) Eine möglichst hohe Gassättigung des Festbettes muss erreicht werden, um einen großen Gasspeicher im Sediment zu erzeugen. Die Gassättigung in der horizontalen Festbettsäule wurde regelmäßig durch Messung des Druckabfalls in der Säule bei Entnahme eines definierten Wasservolumens bestimmt. Es wurde angenommen, dass das Säulenfirstvolumen durch die Höhe der Abtropfkante am Säulenablauf definiert ist ($V_{First}=1.94$ L). Abbildung 7-37 zeigt, dass bei diskontinuierlicher Begasung zwischen 0 und 9% vom durchströmten Porenraum mit Gas gefüllt waren. Im Durchschnitt lag die Gassättigung bei ca. 2%. Die mittlere Gassättigung bei kontinuierlicher Begasung lag bei ca. 6%. Die Gassättigung

des Porenraums war demnach bei kontinuierlicher Begasung höher als bei diskontinuierlicher Begasung.

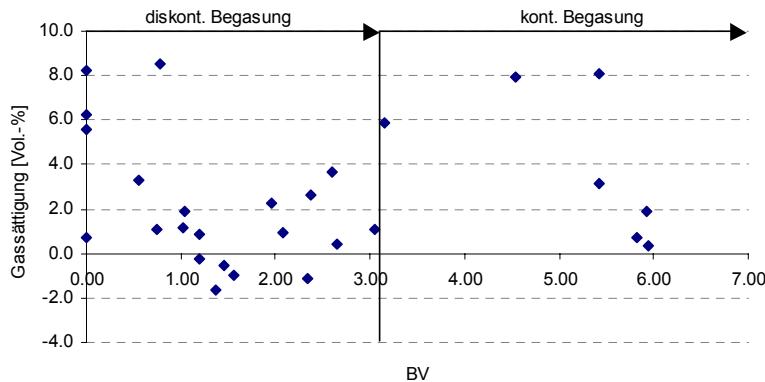


Abbildung 7-37 Gassättigung des durchströmten Festbettes

Der Fehler bei der Ermittlung der Gassättigung des Sedimentes ist vor allem auf das nur ungenau bestimmbar Gasvolumen im Säulenfirst zurückzuführen. Im Fall von negativen Gassättigungen (Abbildung 7-37) muss das Gasvolumen im Säulenfirst abgenommen haben d.h. die Wasseroberfläche ist angestiegen. Der durch die unsichere Bestimmung des Firstvolumens verursachte Fehler kann beispielsweise bei Verdopplung oder Halbierung des Firstvolumens bis zu 100% der berechneten Gassättigung betragen.

Zu 2.) Zur Erreichung der angestrebten Sulfatablaufkonzentration muss mindestens die zur Sulfatreduktion notwendige H_2 -Stoffmenge in das System eingebracht werden. Die während der diskontinuierlichen Begasung bereitgestellte H_2 -Stoffmenge betrug 21.7 mmol/d. Dies entspricht einem Stofffluss von 5.42 mmol/(Port d) bzw. 167 mL_n/(d Port). Demgegenüber steht die reduzierte Sulfatstoffmenge von 2.24 mmol/d. Unter der Annahme von Gleichgewichtsbedingungen wurde diese integral aus der Differenz von Zu- und Ablaufkonzentration über den gesamten Versuchszeitraum abgeschätzt. Nach dieser überschlägigen Bilanz wurden 41% des injizierten Wasserstoffes bei der Sulfatreduktion umgesetzt (Tabelle 7-7). Das überschüssige Gas wurde entweder für andere Reaktionen genutzt oder wurde als Überschussgas aus der Säule abgeführt.

Tabelle 7-7 **Stoffflüsse von Wasserstoff und Sulfat während der diskontinuierlichen Begasung**

		diskontinuierliche Begasung (Versuchsabschnitt 10)	kontinuierliche Begasung (Versuchsabschnitt 6)	kontinuierliche Begasung (Versuchsabschnitt 13)
Stoffkonz. und -flüsse		$v_w = 6.4 \text{ cm/d}$	$v_w = 7.7 \text{ cm/d}$	$v_w = 4.7 \text{ cm/d}$
Volumenstrom GW	mL/min	0.61	0.74	0.454
Sulfatkonz. Zulauf	mmol/L	16.40	16.40	16.40
Sulfatkonz. Ablauf	mmol/L	13.85	8.59	9.05
Sulfatfracht Zulauf	mmol/d	14.42	17.48	10.72
Sulfatfracht Ablauf	mmol/d	12.19	9.15	5.92
Volumenstrom_Gas	mL/d	607	3607.9	2330.7
H₂-Stoffmengenfluss	mmol/d	21.66	161	104
Anzahl begaster Ports	-	4	3	3
Stofffluss je Port	mmol/(d Port)	5.42	53.7	34.7
Prognostizierte Abreinigung				
mögliche Sulfatabreinigung	mmol/d	5.42	40.3	26.0
Sulfatfracht Ablauf	mmol/d	9.01	0.0	0.0
Sulfatkonz. Ablauf	mmol/L	10.24	0.00	0.00
H ₂ -Verbrauch prog.	mmol/d	21.66	70	43
Erreichte Abreinigung				
Sulfatabreinigung	mmol/d	2.24	8.32	4.81
H ₂ -Verbrauch	mmol/d	8.96	33.29	19.22
H₂-Verbrauch/Zugabe	mmol/mmol	0.41	0.21	0.18

Im Vergleich dazu wurden während der kontinuierlichen Begasung (Versuchsabschnitt 6 bis einschließlich Tag 41, Tabelle 7-7, Spalte 2) 161 mmol/d Wasserstoff über die drei Gasports in das System eingetragen. Diese Stoffmenge war theoretisch ausreichend, um die gesamte Sulfatfracht zu reduzieren. Die erreichte Verminderung der Sulfatkonzentration liegt allerdings weit unterhalb der theoretisch möglichen Konzentrationsverminderung. So wurden lediglich 21% der injizierten Wasserstoffstoffs menge zur Sulfatreduktion genutzt (Tabelle 7-7). Die dabei erreichte mittlere Sulfatablaufkonzentration lag bei 8.59 mmol/L. In einem weiteren Versuch (Versuchsabschnitt 13) wurde das Festbett kontinuierlich im täglichen Rhythmus für 8-10 h mit 4 mL/(min Port) begast. Im Laufe eines Tages wurden durchschnittlich 104 mmol H₂ in die Säule injiziert. Die theoretisch erreichbare Sulfatabreinigung lag bei 26 mmol/d. Demgegenüber stand eine Sulfatzulauffracht von 10.72 mmol/d. Die realisierte Sulfatabreinigung lag bei 4.81 mmol/d. Der Vergleich der Ergebnisse aus allen drei Versuchen zeigt, dass ungefähr die fünffache Menge des stöchiometrisch notwendigen Wasserstoffs ins System injiziert wurden ist. Da Wasserstoff immer über die Gasphase aus dem System ausgetragen wurde, kann keine genaue Aussage über eine minimal notwendige stöchiometrische Wasserstoffüberdosierung gemacht werden.

Zu 3.) Zur Versorgung des immobilen Porenraums (Biofilm) mit H₂, muss ein möglichst hoher Konzentrationsgradient zwischen mobilem und immoblem Porenraum existieren d.h. es mussten möglichst hohe H_{2(aq)}-Konzentrationen im mobilen Porenraum erreicht werden. Die Ergebnisse zeigten, dass die Wasserstoffkonzentrationen bei kontinuierlicher und halbkontinuierlicher Begasung höher sind, als bei der diskontinuierlichen Begasung (Abbildung 7-38). In allen drei Fällen wird die theoretisch mögliche Sättigungskonzentration (c_{sätt}=4.17 mg/L bei

10°C, 2.5 bar absolut und 95 Vol-% H₂) aber nicht erreicht. Die ermittelten Konzentrationen lagen zwischen 1 und 0.00001 mg/L.

Die Nähe einzelner Probenahmeports zu einem Begasungspunkt hatte keinen Einfluss auf die gemessene Konzentration. Am Port P2 lagen die Konzentrationen auf gleichem Niveau wie an den Ports, die weiter entfernt zu einem anstromigen Gasinjektionspunkt waren (beispielsweise P1 und P3).

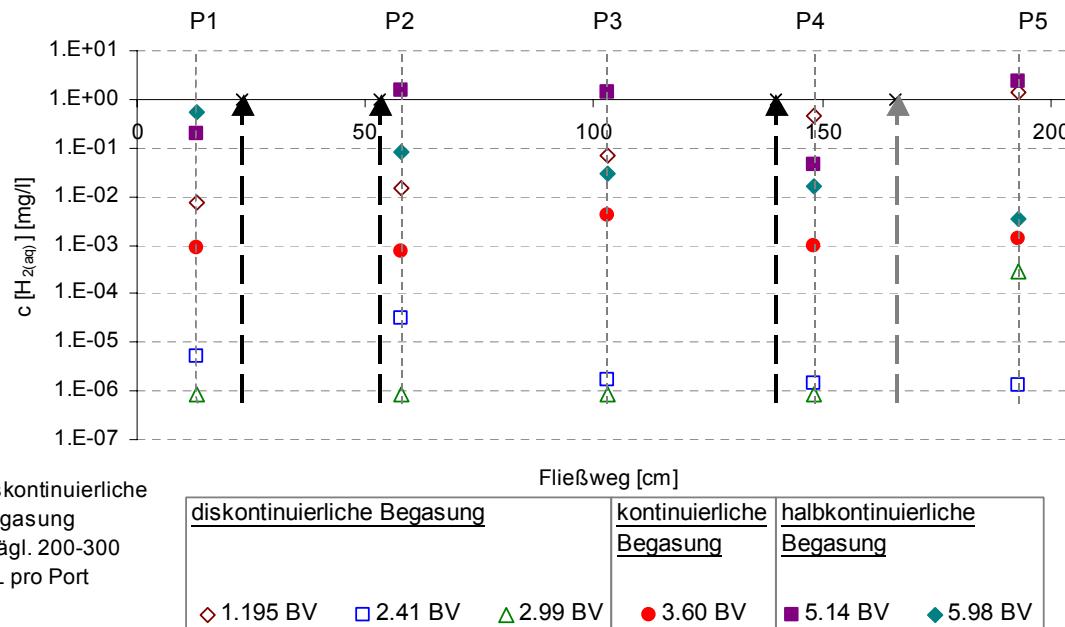


Abbildung 7-38

Wasserstoffkonzentrationen entlang des Fließweges, Pfeile kennzeichnen Position des Gaseintrags

7.3.5 Fällungs- und Lösungsreaktionen

Die mögliche Ablagerung unterschiedlicher Festphasen im Porenraum wurde mit drei Ansätzen untersucht.

1. Zunächst wurden die thermodynamischen Sättigungsindices für eine Auswahl an Festphasen berechnet.
2. Anhand der Konzentrationsentwicklung entlang des Fließweges der jeweiligen Elemente, sollten die unter 1. durchgeführten Untersuchungen experimentell bestätigt werden.
3. Nach Abschluss der Versuche wurde der Gehalt verschiedener Elemente im Sediment bestimmt und mit dem Ausgangssediment verglichen.

Mit diesen drei Untersuchungsansätzen konnten mögliche Präzipitate ermittelt, die wahrscheinliche Stöchiometrie der Eisensulfide gezeigt und die Verteilung der Fällungsprodukte im Porenraum charakterisiert werden.

Sättigungsindices relevanter Festphasen (zu 1.)

Die Berechnung der Sättigungsindices einiger Verbindungen im Porenwasser wurde mit PHREEQC (PARKHURST & APPELO, 1999) für die Ports P1-P5 im Versuchsabschnitt 13, BV=0.84 exemplarisch durchgeführt. Die dazu verwendeten Modelleingangsdaten sind der Anlage zu entnehmen (Anlage A.1.5). Da die berechneten Sättigungsindices auf einer rein thermodynamischen Betrachtung beruhen, ist eine Fällung bzw. Lösungsreaktion entsprechend des berechneten Sättigungsindices nicht zwangsläufig. Die in Tabelle 7-8 gezeigten Sättigungsindices für die Calcium-Präzipitate waren durchgehend < 0 . Gleichermaßen gilt auch für die Phosphorverbindung (Hydroxyapatit). Erwartungsgemäß war Eisenmonosulfid und Gibbsite übersättigt.

Tabelle 7-8 Sättigungsindices unterschiedlicher Präzipitate im Porenwasser während des Durchlaufbetriebes

	pH	pe	Calcit	Hydroxyapatit	Gips	FeS	Vivianit	Gibbsite
			CaCO_3	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	FeS	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
log k			-8.48	-3.421	-4.59	-3.915	-36	9
P1	4.76	3.23	-3.71	-16.93	-0.24	-5.73	-4.97	0.32
P2	6.42	3.11	-0.66	-4.22	-0.29	2.81	1.33	1.99
P3	6.6	2.57	-0.33	-2.19	-0.31	2.01	-3.02	2.11
P4	6.64	2.5	-0.21	-1.33	-0.36	1.31	-5.86	2.12
P5	6.67	2.68	-0.18	-1.26	-0.36	0.89	-7.21	2.13

Die Berechnung der Sättigungsindices von Calcit in der Versuchsanlage ergab, dass während des Durchlaufbetriebes keine Calcitausfällung zu erwarten war. Die SI-Werte waren i.d.R. < 0 . In Port P1 lagen die SI-Werte bei ca. -4, vor dem Säulenablauf in Port P5 erreichten sie -0.18 (Tabelle 7-8).

Porenwasserkonzentration von Calcium entlang des Fließweges (zu 2.)

Die Ca^{2+} -Konzentration entlang des Säulenprofils war während der Durchlaufversuche (Versuchsabschnitt 6, 10 und 13) konstant (Abbildung 7-39).

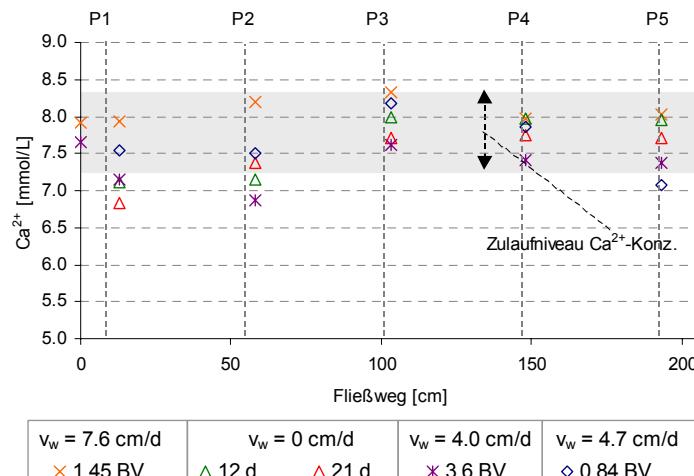


Abbildung 7-39

Calciumkonzentration entlang der Fließwege bei verschiedenen Abstandsgeschwindigkeiten

Im Durchlaufversuch bestand weder nach den Berechnungsergebnissen noch nach den gemessenen Calciumkonzentrationen die Gefahr der Versinterung des Festbettes. Während des Fed-Batchbetriebes musste allerdings festgestellt werden, dass eine thermodynamische Calcitübersättigung an den Ports P1, P3 und P5 auftrat. Die Sättigungsindices von Calcit lagen in einer PHREEQC-Rechnung zwischen 0.28 und 0.6. Die anhand der Sättigungsindices erwartete Calcifällung während des Fed-Batchbetriebes wurde durch die Calciumkonzentrationsabnahme bestätigt. Im Fed-Batchbetrieb sank die Ca^{2+} -Konzentration um bis zu 1 mmol/L ab (Abbildung 7-39).

Rückhalt von Calcium im Sediment (zu 3.)

Im Vergleich zum Ausgangssediment war der Ca-Gehalt des Sedimentes nach Abschluss der Versuche angestiegen. Die größte Zunahme des Calciumgehaltes wurde direkt am Säulenablauf mit 1.7 mg/g gefunden (Abbildung 7-40 a). In allen weiteren Bereichen lag die mittlere Zunahme des Calciumgehaltes bei 0.21 ± 0.12 mg/g. Die höheren Calciumgehalte am Säulenablauf sind vermutlich auf die vergleichsweise hohen pH-Werten in diesem Bereich zurückzuführen (z.B. Abbildung 7-18, Abbildung 7-22). Die Ca-Gehalte waren unabhängig von der Länge des Fließweges und von der Höhe der Festbettprobenahme. Es war nicht möglich, anhand der Zunahme des Calciumgehaltes im Sediment eine Aussage über den Trend des Calciumrückhaltes im Festbett zu treffen. Die Berechnung des Calciumrückhaltes aus der integralen Calciumablaufkonzentration von 7.47 mmol/L in der Lösung ergab einen mittleren Calciumgehalt von 0.07 mg/g im Festbett. Verglichen mit den tatsächlichen Calciumgehalten des Festbettes (cirka 0.36 mg/g) wurde mehr Calcium zurückgehalten, als es die Bilanz der flüssigen Phase erwarten ließe. Vermutlich kam es während der verschiedenen Batchbetriebsphasen zu einem Calcitrückhalt, der aber nicht bilanziert wurde.

Rückhalt von anorganischem Kohlenstoff (TIC)

Mit der Calcifällung müsste, neben dem Anstieg des Ca-Gehaltes, auch der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (TIC) im Sediment angestiegen sein. Es konnte jedoch im Vergleich zum Ausgangsmaterial kein Anstieg des anorganischen Kohlenstoffgehaltes im Sediment festgestellt werden. Die TIC-Gehalte lagen stets unterhalb der quantitativen Nachweigrenze von 0.005% (0.05 mg/g). Bei einigen Proben konnte die Messung allerdings nicht erfolgreich abgeschlossen werden, da die Matrix des Sedimentes möglicherweise Interferenzen zwischen organischem und anorganischem Kohlenstoff verursachte. Die Ursache dafür blieb ungeklärt. Die entsprechenden Messwerte wurden nicht mit aufgeführt. Wird angenommen, dass $\text{TC} = \text{TOC} + \text{TIC}$ gilt, so lagen die Gehalte an anorganischem Kohlenstoff im Ausgangssediment und im ausgebauten Sediment zwischen 0.01 und 0.05 mg/g (0.001-0.005%). Im Vergleich zu den Ca-Gehalten waren die TIC-Gehalte an den Probenahmestellen also nicht angestiegen (Tabelle 7-9). Eine Fällung von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\log k = -4.59$) war bei den Porenwasserbeschaffenheiten nicht zu erwarten und wurde durch die Berech-

nungen des Sättigungsindexes für Gips nicht bestätigt (Tabelle 7-9). Sorption muss in einigen Säulenabschnitten also auch von Bedeutung für den Calciumrückhalt gewesen sein.

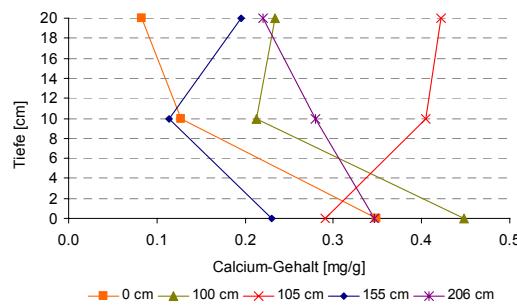
Tabelle 7-9 a) Vergleich der TIC- und der Ca-Gehalte, sowie b) Vergleich des TOC-Gehalts im Rohsand mit den TOC-Gehalten nach Abschluss des Versuches

a)

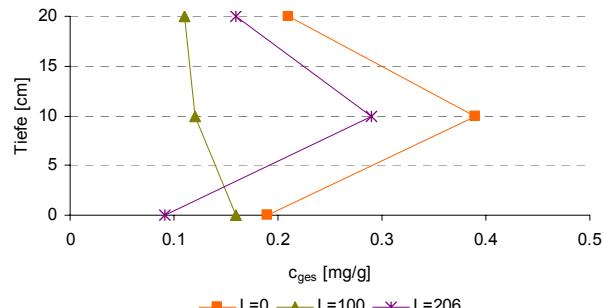
Position	TIC - Zunahme [mmol/g]	Ca - Zunahme [mmol/g]
L=0, h=10	0.000	0.003
L=100, h=0	0.000	0.005
L=100, h=20	-0.039	0.006
L=206, h=10	-0.030	0.045

b)

Position	TOC [mg/g]
Rohsand	0.180
L=0; h=10	0.340
L=100; h=0	0.110
L=100; h=20	0.099
L=206; h=10	0.27



a)



b)

Abbildung 7-40

Calcium- und Gesamtkohlenstoff-Gehalt entlang des Fließweges bei unterschiedlichen Tiefen

Bildung von Biomasse

Die Zunahme des Gesamtkohlenstoffs (Abbildung 7-40 b) wird auf den Anstieg des organischen Kohlenstoffanteils zurückgeführt, da eine Zunahme des anorganischen Kohlenstoffs entsprechend der Analysedaten ausgeschlossen werden konnte. Die direkte Bestimmung des organischen Kohlenstoffanteils erfolgte nur an ausgewählten Positionen (Tabelle 7-9 b). Der Anteil organischen Kohlenstoffs war im Vergleich zum Ausgangssediment in einigen der untersuchten Proben höher. Es wird vermutet, dass dieser Anstieg auf ein Biomassewachstum im Festbett zurückzuführen war. Die große Streuung der Messwerte wird mit einem ungleichmäßigen Biomassewachstum entlang des Fließweges erklärt.

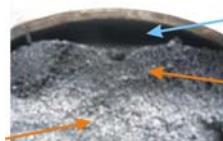
Räumliche Verteilung der Eisensulfide

Nach Tabelle 7-8 waren die Eisenmonosulfide in den Ports P2-P5 übersättigt. Wie auch bereits im Abschnitt 7.3 diskutiert, wurden die Sulfide im Porenraum abgelagert. Die Berechnung der Stöchiometrie der Eisensulfidpräzipitate über die Schwefel- und Fe(II)-Bilanz war nicht möglich. Die Sulfatablaufkonzentration war nicht konstant. So konnte keine integrale Sulfatablaufstoffmenge berechnet werden. Noch wesentlicher für den Verzicht auf eine

Schwefelbilanz war der nicht quantifizierte Schwefelanteil in der Gasphase der Festbettsäule. Da der pH-Wert im Regelfall < 7 war, wurde angenommen, dass ein nicht zu vernachlässigender Schwefelanteil über die Gasphase in Form von H_2S aus dem System ausgetragen wurde. Deshalb wurde zur Ermittlung der FeS_x -Stöchiometrie nach Abschluss der Versuche Sedimentmaterial an verschiedenen Stellen der Festbettsäule entnommen und dessen Fe- und S-Gehalt bestimmt. Außerdem wurde die Verteilung der Eisensulfidpräzipitate entlang des Fließweges durch die Entnahme von Sedimentkernen optisch nachvollzogen (Abschnitt A.2.8). Abbildung 7-41 zeigt exemplarisch die Verteilung der abgeschiedenen Präzipitate im Fließquerschnitt im vorderen Teil der Säule (0-23 cm) und am Säulenablauf. Besonders intensiv war die Verfärbung des Sedimentes in den Randbereichen des Säulenzulaufs, in unmittelbarer Nähe des Begasungssports GP1 und direkt am Säulenablauf. Es wird vermutet, dass ein Großteil des Gases an der Innenwand der Säule entlang geströmt ist und Gasvorhänge mit geringer horizontaler Ausdehnung im Sediment ausgebildet wurden.

Mit der Entnahme von Sedimentlinern auf drei Ebenen (unten 0 cm; mitte 10 cm und oben 20 cm) konnte weiterhin optisch gezeigt werden, dass im restlichen Säulenvolumen das Sediment homogen dunkel eingefärbt war. Nur im unteren Bereich zwischen L=60 und 130 cm war das Sediment heller als in anderen Säulenabschnitten. In diesem Bereich war kein Begasungssport installiert. Das führte wahrscheinlich zu einer großräumigen Wasserstofflimitierung in diesem Bereich der Säule

Säulenfirst, Zulaufbereich L=0 cm



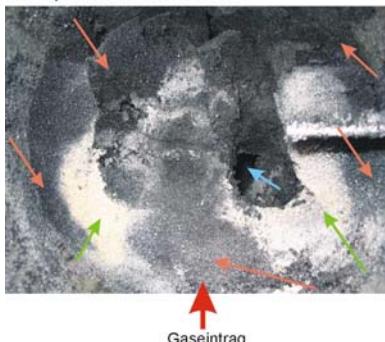
- Hohlraum im Säulenfirst verursacht durch Setzung des Sediments nach Einbau
- im ungesättigten Bereich ist eine deutlichere Schwarzfärbung erkennbar, als in der darunter liegenden Zone

Randbereich des Fließquerschnitts L=3 cm



Eisensulfidpräzipitate im Randbereich und im oberen Teil des Querschnittes

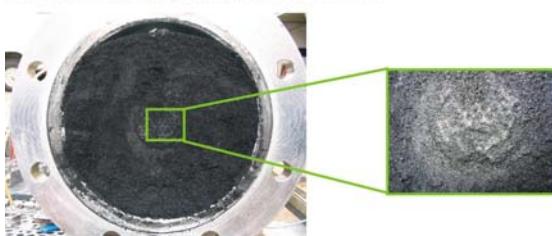
Fließquerschnitt bei L=23 cm



- im Randbereich sind wieder deutliche Präzipitat-einlagerung sichtbar
- außerdem wurden oberhalb des Gaseintragsports Gp1 Präzipitate gefällt
- die helleren Bereiche lagen links und recht neben dem Gaseintragsport
- die Firstzone war wieder deutlich dunkler gefärbt
- der Hohlraum entstand bei der Probenahme mittels Liner (blauer Pfeil)

Gaseintrag

Säulenablauf, Fließquerschnitt bei L=203 cm

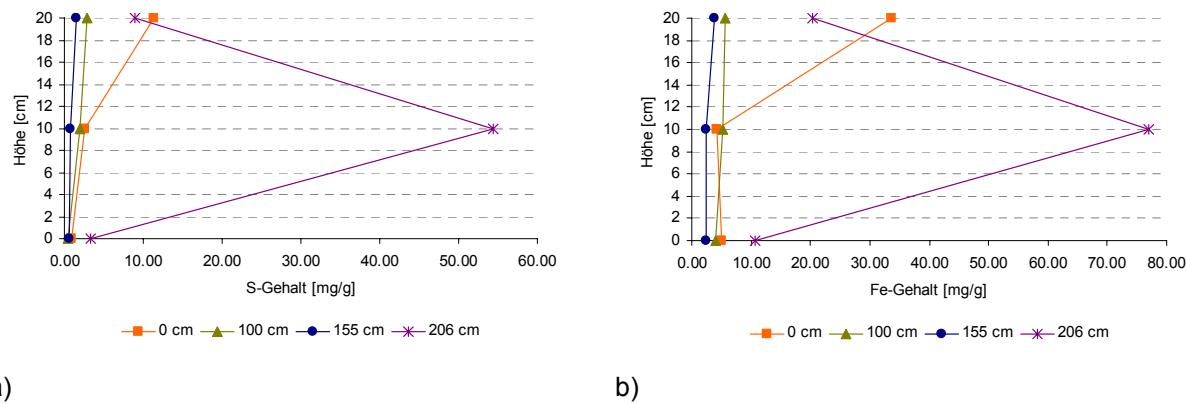


- homogene Verteilung der Eisensulfidfällungsprodukte
- außer direkt im Bereich des Ablaufes, wo rein optisch eine höherer Anteil des Porenraumes mit Präzipitaten belegt war

Abbildung 7-41 Verteilung der Eisensulfidpräzipitate im Festbett

Rückhalt von Schwefel

In Abbildung 7-42 a) ist, der im Königswasseraufschluss bestimmte, Gehalt an Gesamt-schwefel über die Sedimenthöhe bei den Fließwegen 0, 100 und 206 cm aufgetragen. Es fällt auf, dass direkt am Säulenablauf die höchste Zunahme des Schwefelgehaltes (55 mg/g) gemessen wurde. In den übrigen Abschnitten lag die mittlere Zunahme des Schwefelgehaltes bei 0.08 mmol/g (bzw. 2.56 mg/g), wobei in den unteren Bereichen (h=0 cm) tendenziell geringer S-Gehalt ermittelt wurden als im Mittelteil und im First. Solche Abbildung 7-42 b zeigt die Fe-Gehalte des entnommenen Sedimentes. Die qualitative Verteilung entspricht sehr gut der des Schwefels (Abbildung 7-42 a).



a)

b)

Abbildung 7-42 Verteilung des zurückgehaltenen a) S und b) Fe (Königswasser-aufschluss)

Der Fe- und S-Gehalt des Sediments ist abhängig von der Aktivität der SRB, da das gebildete Sulfid aufgrund des geringen Löslichkeitsproduktes von FeS sofort ausfällt. Die akkumulierte Fe- und S-Stoffmenge kann deshalb nachträglich als Indikator für Sulfatreduktionsaktivität betrachtet werden. Der Vergleich mit SRR-Daten lässt diesen Schluss zu. Beispielsweise waren die SRR im Bereich des Säulenablaufes in der Regel am höchsten (siehe auch Abschnitt 7.3.2) und im unteren Bereich geringer. Sowohl der Bereich des Säulenfirsts als auch der Säulenablauf waren zeitweise durch hohe Anteile einer residualen Gasphase gekennzeichnet. So war eine kontinuierliche H₂-Versorgung gewährleistet. Solche hohen Gassättigungen werden im natürlichen Festbett nicht erwartet und die hohen Fe- und S-Gehalte werden als nicht repräsentativ für eine Stromröhre im Untergrund betrachtet. Im übrigen Teil der Säule waren die Schwefelgehalte relativ gleichmäßig.

Rückhalt von Eisen

Der Fe-Gehalt im Festbett war ebenso verteilt wie von Schwefel (Abbildung 7-42 b). Der höchste Fe-Gehalt wurde am Ablauf und im Firstbereich der Festbettsäule gefunden. In Abbildung 7-42 a) und b) ist bereits angedeutet, dass die zurückgehaltene Fe-Menge, die im Sediment verbliebene S-Menge überstieg und es weitere Rückhaltemechanismen für Eisen gegeben haben muss. Die Fällung von Eisenphosphaten wie beispielsweise Vivianit (Fe₃(PO₄)₂, log k=-36.0) wäre möglich (vergleiche Abschnitt 7.2.3). Die Phosphatkonzentrationen im Porenwasser waren aber sehr gering (Tabelle 4-4) und nur eine geringe Stoffmenge Fe hätte mit Phosphat als Eisenphosphat aus der Lösung entfernt werden können. Der mittlere P-Gehalt des Sediments stieg jedoch, wie auch in den Batchversuchen (Abschnitt 7.2.3), im Vergleich zum Ausgangssediment um 0.0029 mmol/g (0.09 mg/g) an (Abbildung 7-43). Die höchsten P-Gehalte wurden am Säulenablauf und direkt am Zulauf ermittelt.

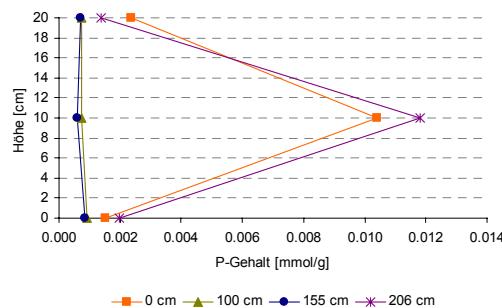


Abbildung 7-43 Verteilung des P-Gehaltes im Sediment

So ergibt sich, auch nach Abzug des im Vivianit enthaltenen stöchiometrischen Fe-Anteils vom Gesamteisengehalt, ein Fe/S-Verhältnis, welches an den Probenahmepunkten mehrheitlich >1 war (Tabelle 7-10). Das Fe/S-Verhältnis nahm von unten nach oben zu. Nur direkt am Säulenzu- und -ablauf wurden Fe/S-Verhältnisse <1 bestimmt. Die Fällung von Eisenmonosulfiden war am wahrscheinlichsten. Da aber stöchiometrisch mehr Eisen als Schwefel im Festbett verblieb, wird angenommen, dass weitere Fe-Rückhaltemechanismen von Bedeutung waren.

Tabelle 7-10 Stöchiometrie FeS_x-Fällungsprodukte in der Festbettsäule

Höhe [cm]	Fließweg [cm]														
	0			100			105			155			206		
	Fe [mmol/g]	S [mmol/g]	Fe/S [-]												
20	0.603	> 0.353	1.71	0.099	> 0.089	1.12	0.089	> 0.052	1.70	0.069	> 0.048	1.45	0.364	> 0.282	1.29
10	0.074	< 0.080	0.93	0.095	> 0.063	1.50	0.058	> 0.037	1.56	0.044	> 0.021	2.04	1.380	< 1.701	0.81
0	0.091	> 0.027	3.39	0.071	> 0.015	4.78	0.048	> 0.016	3.11	0.045	> 0.019	2.38	0.190	> 0.105	1.80

Nach PARRY & JONG (2004 a) kann ein Fe(II)-Rückhalt auch durch Sorption an bereits gefällten FeS-Präzipitaten stattfinden. Da Sulfid stets verfügbar war und die pH-Werte zu gering waren, wird davon ausgegangen, dass die Sideritfällung im Porenraum keine bedeutende Rolle spielte. Diese Vermutung wurde auch durch die geringen TIC-Gehalte des Sediments bestätigt. Des Weiteren kann Fe(II) auch organisch gebunden vorliegen (JONG & PARRY 2004 b). Die Zunahme der TOC-Gehalte im Festbett könnte zu einem verstärkten Rückhalt von Fe geführt haben. Die Sorption von Fe(II) an Eisen- und Mangan-Oxiden und -Hydroxiden setzt voraus, dass diese zunächst im Porenraum abgeschieden wurden. Unter den herrschenden Porenwasserbeschaffenheiten gilt allerdings eine Fällung von Fe(III)-Hydroxiden und Oxiden als unwahrscheinlich. Es ist jedoch möglich, dass es zu Beginn der Versuche zur Oxidation von Fe(II) und zur anschließenden Fällung von Fe(III)-Hydroxiden im gesamten Porenraum kam, da noch geringe Mengen an Luftsauerstoff im Porenraum eingeschlossen waren. Die Fe(III)-Hydroxide wurden im Laufe des Versuches mikrobiell, vornehmlich in Bereichen mit guter Wasserstoffverfügbarkeit (im Säulenfirst und am Säulenablauf), zu Fe(II)

reduziert. In den unteren Zonen der Strömungsrohre verblieben die Fe(III)-Hydroxide bis zum Versuchende erhalten, da dort $H_{2(aq)}$ als Reduktionsmittel schlechter verfügbar war.

Zur Identifikation, der im Sediment vorliegenden Schwefelspezies wurde eine nasschemische Bestimmung von monosulfidischem, disulfidischem und elementarem Schwefel (S^0) durchgeführt (Tabelle 7-11) und mit dem über den Königswasseraufschluss extrahierbaren Schwefelgehalt verglichen (Abbildung 7-42 a). Dieser wurde als Gesamtschwefel definiert. In jeder der untersuchten Sedimentproben wurde elementarer Schwefel nachgewiesen. Der Gehalt lag bei 0.23-1.02 mg/g und stieg mit zunehmendem Fließweg an. Während der Probenaufbereitung (Probenahme, Gefriertrocknung) fand vermutlich eine Oxidation des Sulfid-S statt, da die Oxidation der Sulfide in der geschlossenen Säule sehr unwahrscheinlich erscheint. Das dazu benötigte Oxidationsmittel wie beispielsweise Sauerstoff war im Porenwasser nicht vorhanden. Der in den untersuchten Sedimentproben gefundene Sulfid-S-Gehalt hatte jedoch stets den größten Anteil am Gesamtschwefel. Mit den durchgeführten nasschemischen Aufschlüssen über die Schwefelspezifizierung im Festbett konnte jedoch keine Aussage über die Bindungsform des Schwefels gemacht werden.

Tabelle 7-11 **Schwefelspeziation im Sediment**

Position	naßchemisch			
	KWA	Extr. mit Aceton	Aufschluss	
			nach DIN 51724 Teil 2	Sulfid-S
	S_{ges} [mg/g]	S^0 [mg/g]	S [mg/g]	$S-S^0=S^{(-2), (-)}$ [mg/g]
L 206, h 10	54.0	1.02	2.32	1.30
L 100, h 10	2.0	0.81	1.51	0.70
L 0, h 10	2.5	0.23	2.55	2.32
Rohsand	0.001	<0.2	<0.2	<0.2

7.3.6 Ableitung eines konzeptionellen Modells des Stofftransports und der räumlichen Verteilung der Mikroorganismen

Die Reduktion von Sulfat ist bei Redox-Verhältnissen $Eh > -150$ mV nicht möglich (POSTGATE 1979). Im Versuch mit der Festbettsäule wurde nichtsdestotrotz ein Sulfatkonzentrationsrückgang in Festbett-Bereichen mit $Eh > 0$ mV beobachtet. Daraus kann abgeleitet werden, dass es Regionen im Porenraum gegeben haben muss, in denen niedrigere Redoxpotenziale herrschten und die bei der Beprobung nicht erfasst wurden. In diesen Bereichen (hier als immobilen Porenraum bezeichnet) wurde ein Großteil der Sulfatreduktion vermutet. In Versuchsabschnitten ohne Grundwasserströmung stabilisierten sich die Verhältnisse im mobilen Porenwasser (d.h. pH-Anstieg, Eh-Rückgang), was bedeuten kann, dass sich Sulfatreduzierer im immobilen Porenraum befanden und dass sie dort ungünstige Bedingungen während der Versuche mit einer Grundwasserströmung überdauerten. Die durchgeführten mikrobiolo-

gischen Untersuchungen bestätigten, dass die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft auf der Sedimentoberfläche und im mobilen Porenwasser sehr ähnlich war (SEIFERT 2007). Die im mobilen Porenraum vorhandenen SRB könnten aufgrund der ungünstigen Milieubedingungen in geringerem Ausmaß mit am Sulfatumsatz beteiligt gewesen sein.

Die Nährstoff-, die H_2 - und die Sulfatversorgung der Mikroorganismen im immobilen Porenraum erfolgte unabhängig von der Abstandsgeschwindigkeit über Diffusion vom mobilen in den immobilen Porenraum. Bei geringen Konzentrationen in der mobilen Lösung, wie beispielsweise beim Wasserstoff der Fall, könnte dann die Sulfatreduktion durch Transportlimitierung eingeschränkt gewesen sein, was eine Ursache für die geringen SRR gewesen sein kann. Der Stofftransport im mobilen Porenraum war nach der Peclet-Zahl bei einer Abstandsgeschwindigkeit von 4.7 cm/d sowohl von Advektion, Dispersion als auch von Diffusion geprägt (vergleiche Abschnitt A.2.6).

Das aus den Beobachtungen abgeleitete konzeptionelle Modell ist in Abbildung 7-44 dargestellt. Es existiert neben dem mobilen Porenraumanteil (gelb) ein immobiler Porenraumanteil um das Sedimentkorn (grau). Die hydrochemischen Bedingungen in beiden Porenraumanteilen unterscheiden sich. Im mobilen Porenraum herrschen Redoxpotenziale > 0 mV. Für den immobilen Porenraum werden negative Redoxpotenziale erwartet. Diese können aber messtechnisch nicht bestätigt werden, da das Porenwasser aus dieser Zone per Definition bei der Probenahme nicht erfasst wird. Sowohl im immobilen als auch im mobilen Porenraum befinden sich Mikroben (Sulfatreduzierer). Im immobilen Porenraum können diese direkt an das Sedimentkorn angelagerte sein (Biofilm) oder in Suspension im Porenwasser vorliegen. Die Biomasse im mobilen Porenraum ist nicht oberflächengebunden. Wegen der günstigeren Milieubedingungen im immobilen Porenraum ($Eh < 0$ mV) wird vermutet, dass die dortigen Sulfatreduzierer aktiver sind als die im mobilen Poreraum. Der Stofftransport zwischen mobilem und immobilem Porenraum erfolgt über Diffusion. So ist der Stofftransport bei geringen Konzentrationsgradienten entsprechend langsam und die für die Sulfatreduktion günstigen hydrochemischen Bedingungen, d.h. beispielsweise ein ausreichend niedriges Redoxpotential können im immobilen Porenraumanteil auch im Durchlaufbetrieb aufrechterhalten werden.

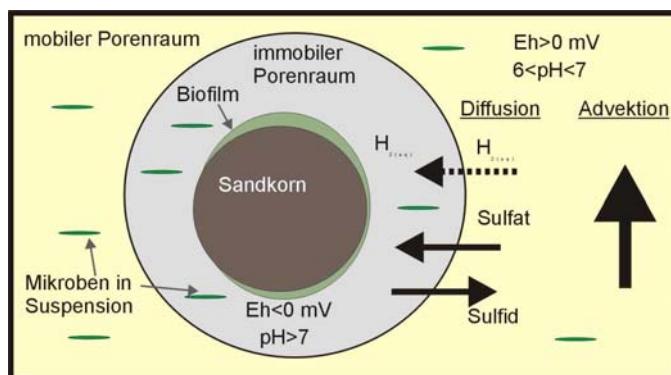


Abbildung 7-44

Konzeptionelles Modell des mobilen und immobilen Porenraums

Dieses Modell beschreibt auch Beobachtungen wie sie in der Literatur dargestellt werden. LYEW ET AL. (1994) zeigte, dass SRB in der Lage zu sein scheinen, ungünstige Bedingungen bei fehlender Grundwasserströmung in kurzen Zeiträumen zu verbessern. In LYEW ET AL. (1994) wurde geschlussfolgert, dass SRB vornehmlich oberflächengebunden sind und sich vorteilhafte Mikromilieus um sie herum bilden. Die Milieubedingungen können bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten besonders gut aufrechterhalten werden, so dass SRB in Zonen mit geringer Abstandsgeschwindigkeit siedeln (BENNER ET AL. 2002).

7.3.7 Analyse der Lebensgemeinschaft im Festbett

Im Abschnitt 4.1.7 wurden die möglichen Konkurrenzreaktionen um Wasserstoff erläutert. Neben der Sulfatreduktion kann der verfügbare Wasserstoff sowohl durch die Methanogenese als auch durch die Homo-Acetogenese umgesetzt werden.

Mit unregelmäßigen Messungen des Methangehaltes der Gasphase konnte gezeigt werden, dass die Methanproduktion keinen großen Anteil am Wasserstoffverbrauch hatte. Der Methangehalt der Gasatmosphäre lag unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0.004%. Es kann also angenommen werden, dass MA keinen großen aktiven Anteil an der Lebensgemeinschaft der Mikroorganismen im Festbett hatten.

Des Weiteren wurde die DOC-Konzentration entlang des Fließweges bestimmt (Abbildung 7-45). Wie aus der Abbildung 7-45 zu entnehmen, stieg die DOC-Konzentration entlang des Fließweges an und erreichte Werte von maximal 42 mg/L. Es wurde zunächst vermutet, dass es sich bei dem gebildeten organischen Kohlenstoff um Acetat handelt. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde im Versuchsabschnitt 9 ($v_w=6.4$ cm/d; BV=0.614) eine Porenwasserprobe am Port P5 (DOC=26 mg/L), sowie eine Probe des Zulaufwassers mit HPLC-Analytik auf die stoffliche Zusammensetzung des organischen Kohlenstoffes untersucht. In Abbildung A-5, dargestellt in der Anlage, sind beide Chromatogramme gegenübergestellt. In dieser Stichprobe des Porenwassers aus P5 konnte kein Acetat nachgewiesen werden. Der Anstieg der DOC-Konzentration wurde durch die Zunahme anderer polarer organischer Verbindungen, die nicht identifiziert werden konnten, verursacht. An dieser Stelle bestünde, zur vollständigen Aufklärung der DOC-Zunahme, noch Untersuchungsbedarf.

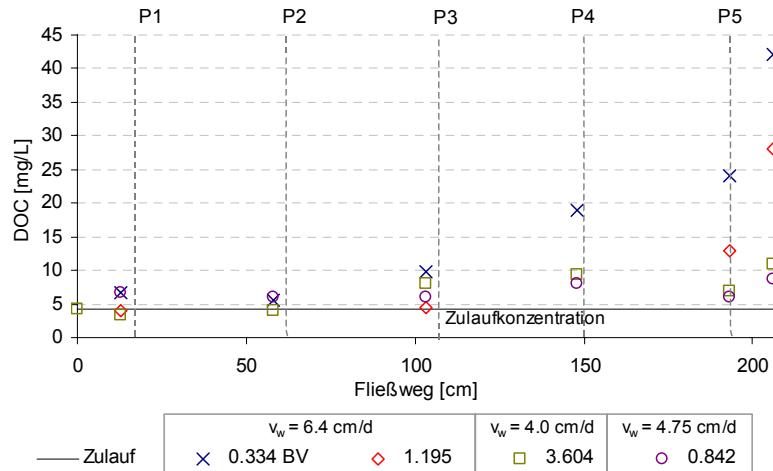


Abbildung 7-45 DOC-Konzentration entlang des Fließweges

Die Bildung von Acetat aus H_2 und CO_2 konnte nicht direkt gezeigt werden. Eine Analyse der Lebensgemeinschaft im Festbett, durch die TU Bergakademie Freiberg durchgeführt, zeigte allerdings, dass geringe Anteile homoacetogener Mikroorganismen im Festbett vorhanden waren. Die Ergebnisse der Untersuchungen einer Sedimentprobe aus GP3 und einer Porenwasserprobe aus P5 wurden in SEIFERT (2007) (Anlage A.2.9) dokumentiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Lebensgemeinschaft durch Sulfatreduzierer der Gattung *Desulfovibrio* dominiert wurde. Wie in Abschnitt 4.1.7 beschrieben, sind $H_2 + CO_2$ in Verbindung mit Acetat geeignete Substrate für *Desulfovibrio* sp.. CO_2 und Acetat dienen *Desulfovibrio* sp. als Kohlenstoffquelle zum Biomasseaufbau. Da dem System allerdings kein Acetat zugeführt wurde, wird vermutet, dass aufgrund der nicht verfügbaren organischen Kohlenstoffquelle die Biomassebildung von *Desulfovibrio* sp. in großen Teilen der Säule stark eingeschränkt war. Die interne Bildung von Acetat konnte trotz DOC-Konzentrationsanstieg (vor allem zwischen Port 5 und dem Ablauf) nicht nachgewiesen werden (Abbildung 7-45). Es könnten jedoch die nicht identifizierten gebildeten organischen Verbindungen den SRB als Kohlenstoffquelle gedient haben. Wird angenommen, dass die Bildung von DOC auf den Konzentrationsanstieg eines Stoffwechselproduktes acetogener Mikroorganismen zurückzuführen war, könnte deren geringer Anteil an der Biozönose ausschlaggebend für die ungleichmäßige DOC-Bildung gewesen sein. Der Anteil der DNA-Sequenzen acetogener Mikroorganismen in der Klonbank betrug nur 1% (SEIFERT 2007). Da die Acetatabbildung und somit auch die Bildung anderer Stoffwechselprodukte aus thermodynamischen und kinetischen Gründen erst unter sulfatlimitierenden Bedingungen abläuft (vgl. Abschnitt 4.1.7), wurde die maximale DOC-Konzentration am Säulenablauf, wo die Sulfatkonzentrationen zum Probenahmezeitpunkt zwischen 2 und 4 mmol/L lag (vgl. Abbildung 7-29), beobachtet. Bei Sulfatkonzentrationen >2-4 mmol/L war der DOC-Konzentrationsanstieg geringer.

Die dominierenden Sulfatreduzierer (*Desulfovibrio* sp.) werden den mesophilen Mikroorganismen zugeordnet und haben ihr Temperaturoptimum bei 30-35°C (Tabelle 4-3). Unter

Grundwassertemperaturbedingungen d.h. 10°C ist die Stoffwechselaktivität stark eingeschränkt (vgl. Abschnitt 4.1.3).

Die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft auf der Sedimentoberfläche und im Porenwasser unterschieden sich kaum (Anlage A.2.9). Die bereits diskutiert Dominanz von *Desulfovibrio* sp. wurde in beiden Lebensräumen gefunden. In nahezu gleichen aber viel geringeren Anteilen waren *Desulfobacterium* sp., *Desulfosporosinus* sp. *Desulfotobacterium* sp. und *Desulfomonile* sp. in beiden Lebensräumen vertreten (SEIFERT 2007). Alle gefunden Sulfatreduzierer können H₂ als Elektronendonator nutzen. Häufig ist neben CO₂, die bereits angesprochene weitere Kohlenstoffquelle zum Biomasseaufbau notwendig.

7.4 Stripping und Sulfidrückoxidation

7.4.1 H₂S-Stripping mit CO₂ und N₂ im Batchversuch

Verwendung von CO₂ als Strippgas

Bei Einsatz von Kohlenstoffdioxid als Strippgas wird nach den Gleichungen I.3.19-I.3.21 der pH-Wert in der Lösung abgesenkt. Sulfid liegt dann größtenteils in Form von H₂S vor (Abbildung 4-8). H₂S geht von der wässrigen Phase in die Gasphase über. Die prinzipielle Anwendbarkeit der Schwefelwasserstoffstripping mit CO₂ wurde zunächst im Batchbetrieb d.h. ohne Grundwasserzu- und -ablauf, nachgewiesen. Zu Beginn des Versuches sank der pH-Wert von 6.83 auf den Gleichgewichts-pH-Wert von 5.65 ab. Bei pH-Wert von 5.65 liegen 96% des gelösten Sulfides als H₂S_(aq) vor (vgl. Gl. 3.8 und 3.9). Das in die Gasphase übergehende H₂S wurde gemessen und die entsprechende H₂S_(aq)-Konzentration berechnet (Abbildung 7-46). Außerdem wurde der Strippvorgang auf Grundlage des Henry-Gesetzes im Modell nachvollzogen. Der Vergleich beider Größen zeigt eine zufrieden stellende Übereinstimmung. Die größte Abweichung wurde bei geringen Konzentrationen festgestellt. Die gemessenen Konzentrationen waren höher als die prognostizierten. Dies war wahrscheinlich auf Rückstände im Gasmesssystem zurückzuführen.

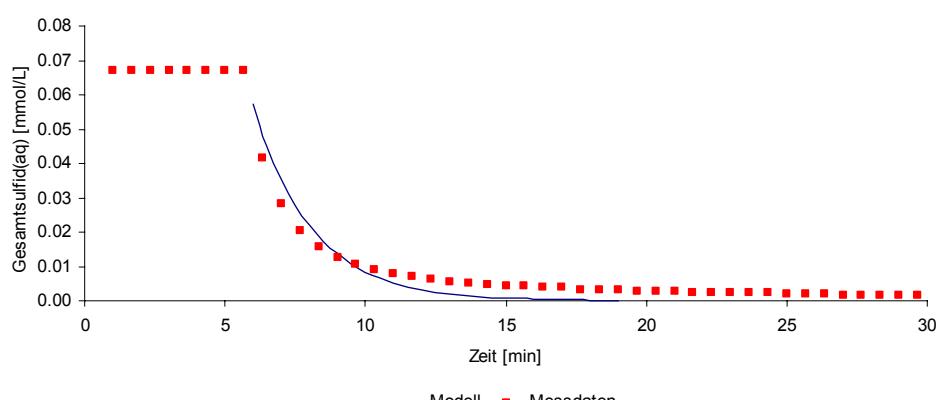


Abbildung 7-46 Schwefelwasserstoffkonzentration in der flüssigen Phase während des Strippvorganges im Gleichstrom

Verwendung von N₂ als Strippgas

Neben der Strippung mit CO₂ wurde auch N₂ als Strippgas getestet. Zunächst wurde die Anwendbarkeit des Gases in einem Batch-Versuch, analog zum zuvor beschriebenen Versuch, untersucht. Bei Strippung mit N₂ steigt der pH-Wert auf 9.8 an. In diesem pH-Bereich liegt nahezu sämtliches Sulfid als HS⁻ in der Lösung vor. Bei der Strippung mit N₂ wird im Vergleich zu CO₂ nur eine geringe Menge Sulfid pro mL Gas aus der Lösung entfernt. Um eine identische Abreinigung zu erreichen, muss a) mehr Strippgas pro Minute durch den Reaktor strömen oder b) eine längere hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktor eingestellt werden. Abbildung 7-47 illustriert den Vergleich des Strippeffektes der beiden Gase CO₂ und N₂. Unabhängig von der Art des Gases konnte eine vollständige Sulfidelimination erreicht werden. Die pH-Wertabnahme, wie sie durch das Strippen mit CO₂ erzielt werden sollte, war nur begrenzt notwendig, um die erforderliche Sulfidelimination zu erreichen. Der schnelle Rückgang der H₂S-Gaskonzentration bei Strippung mit N₂ (grüne Kurve) ist auf den höheren pH-Wert und die daraus resultierende geringere H₂S-Fracht im Gas zurückzuführen. Es ist jedoch zu vermuten, dass längere Aufenthaltszeiten bei der Strippung mit N₂ als mit CO₂ benötigt werden, um die gleiche Sulfidrestkonzentration im Ablaufwasser zu erreichen (<0.5 mmol/L). Neben den beiden reinen Gasen CO₂ und N₂ wurde auch ein Versuch zur Anwendung eines Mischgases bestehend aus 50% CO₂ und 50% N₂ durchgeführt. Der Gleichgewichts-pH-Wert lag bei 6.71. Der Großteil des Sulfides lag also in der neutralen Form als H₂S in Lösung vor.

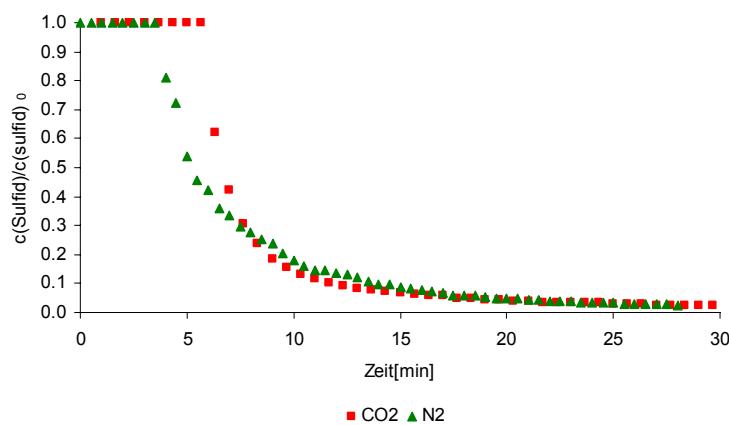


Abbildung 7-47 Relative Sulfidkonzentration in der Lösung bei Strippung mit CO₂ (rot) oder N₂ (grün)

7.4.2 Strippung, Adsorption und Rückoxidation des Sulfides im Technikumsversuch

Es konnte gezeigt werden, dass die Sulfidzulaufkonzentration im Stripreaktor im Durchlaufbetrieb unabhängig vom Strippgas um durchschnittlich 97% reduziert werden konnte. Die

Abtrennung des Schwefelwasserstoffs aus der Gasphase gelang mit der verwendeten Aktivkohle.

Verwendung von CO₂ als Strippgas

Bei der Strippung mit CO₂ wurde die Sulfidfracht von 0.95 mmol/h (Sulfidkonzentration 8.8 mmol/L) im zu behandelten Grundwasser um 97% reduziert. Nach der Behandlung von ca. 150 Reaktorvolumen Grundwasser wurde der Durchbruch von H₂S im Gasstrom hinter dem Aktivkohlefilter beobachtet.

Bei Strippung mit CO₂ war zum Ausgleich des ständigen CO₂-Austrages über den Ablauf des Strippreaktors durchschnittlich 390 mL/L CO₂ notwendig. Dieses Volumen wurde aus der Differenz des anorganischen Kohlenstoffgehaltes im Zu- und Ablauf ermittelt. Es wurden keine weiteren möglichen Kohlenstoffsenken beachtet (siehe unten).

Zur Beurteilung der Beladungskapazität der Aktivkohle sind deren Oberflächeneigenschaften von maßgeblicher Bedeutung (BANDOSZ 2002). Die Adsorption und anschließende Rückoxidation von Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel kann zu Veränderungen der Oberflächeneigenschaften, wie z.B. zu einer pH-Wertänderung, führen. Tabelle 7-12 fasst einige Parameter vor und nach dem Beladungsexperiment zusammen.

Tabelle 7-12 Charakterisierung der Aktivkohleoberfläche (* übernommen von GUT GmbH)

Parameter		Vor Beladung	Nach Beladung-CO ₂	Nach Beladung-N ₂
Spez. Porenoberfläche*	[m ² /g]	1000	nicht bestimmt	nicht bestimmt
pH der AK Oberfläche	[$-$]	8.87	7.37-8.11	8.01 (0-3 cm)
Wassergehalt	[%]	11.8 \pm 1.1	35.4 \pm 0.1	29

Der im Eluat bestimmte Oberflächen-pH-Wert der Aktivkohle war nach Beladung geringer als der von fabrikneuer Aktivkohle. Die ermittelten pH-Werte entlang des Reaktorprofils bei Strippung mit CO₂ (Abbildung 7-48) stiegen mit der Gasstromrichtung an und erreichten nicht das Niveau fabrikneuer Aktivkohle (pH=8.87). Im Zustrom sank der pH-Wert der Aktivkohleoberfläche auf 7.37. Im Abstrom lag der pH-Wert der Aktivkohleoberfläche bei 8.11. Eine mögliche Ursache für den pH-Wert Rückgang ist die Bildung von Schwefelsäure durch die Oxidation von Sulfid mit Sauerstoff. Durch die Einlösung des Schwefelwasserstoffes in den die Aktivkohle umgebenden Wasserfilm und die anschließende Dissoziation in HS⁻ werden auch Protonen freigesetzt, was auch zur Verminderung des pH-Wertes führen könnte. Der Wassergehalt der Aktivkohle war nach Abschluss der Beladung auf 35.4% angestiegen. Prinzipiell verbessern höhere Wassergehalte der Aktivkohle die Beladungskapazität. Nach PRIMAVERA ET AL. (1998) verdreifacht sich die Beladungskapazität bei einem Wassergehalt der Aktivkohle von 30 Gew.-% im Vergleich zu Aktivkohle mit geringerem Wassergehalt(5

Gew.-%). Die Erhöhung des Wassergehaltes wird dem Oxidationsprozess (Gleichung (3.18)) und dem aus dem wassergesättigten Gasstrom an der Aktivkohleoberfläche abgeschiedenem Wasser zugeschrieben.

Die Verteilung des zurückgehaltenen Schwefels entlang der Gasströmungsrichtung ist in Abbildung 7-48 b) dargestellt. Die maximale Beladung wurde im Bereich des Gaseintrittes ermittelt. Mit zunehmender Reaktorlänge nahm die Beladung ab. Der Anteil des elementaren Schwefels am Gesamtschwefel war sehr gering. Auf Grundlage des ermittelten S^0 -Anteils wurden nur 2.7% des hinzudosierten Sauerstoffs zur Rückoxidation des Sulfidschwefels verbraucht. Es ist wahrscheinlich, dass große Anteile des Gesamtschwefels in einer höher oxidierten Form als S^0 vorlagen.

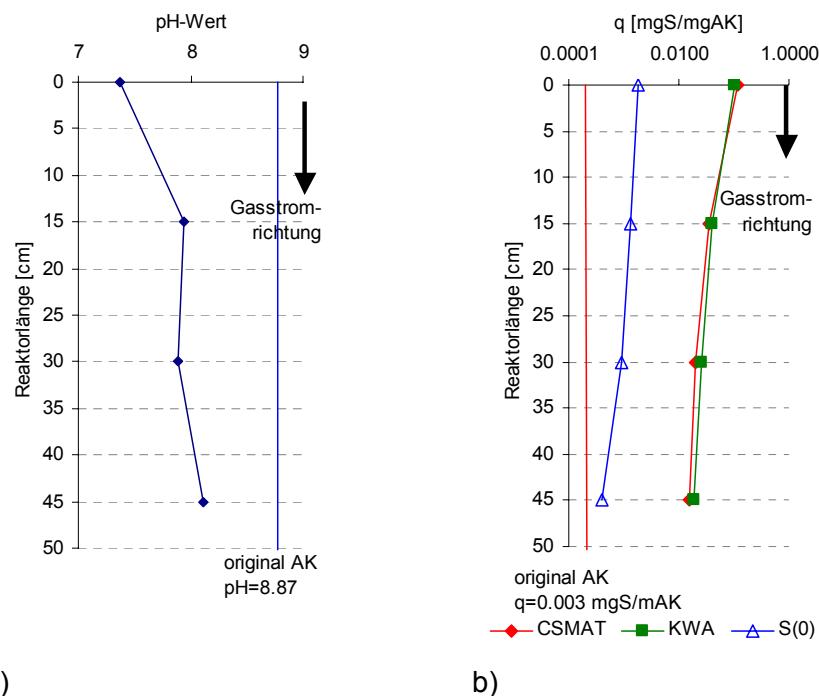


Abbildung 7-48 a) pH-Wert der Aktivkohleoberfläche, b) S_{ges} -Gehalt, S^0 -Gehalt

Wie aus Abbildung 7-49 ersichtlich konnte eine durchschnittliche Beladungskapazität von 0.045 mg S/mg AK_{tr} bis zum Durchbruch von Schwefelwasserstoff in der Gasphase erreicht werden. Diese Beladung ist im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Daten um das zehnfache geringer (MOLLEKOPF ET AL. 2006; PRIMAVERA ET AL. 1998). Es wurde vermutet, dass neben der Adsorption von Schwefelwasserstoff auch CO₂ an der Aktivkohleoberfläche zurückgehalten wurde. Das könnte zu einer Verminderung der Beladungskapazität der Aktivkohle für Schwefelwasserstoff und somit zu einer Erhöhung des Aktivkohleverbrauchs führen.

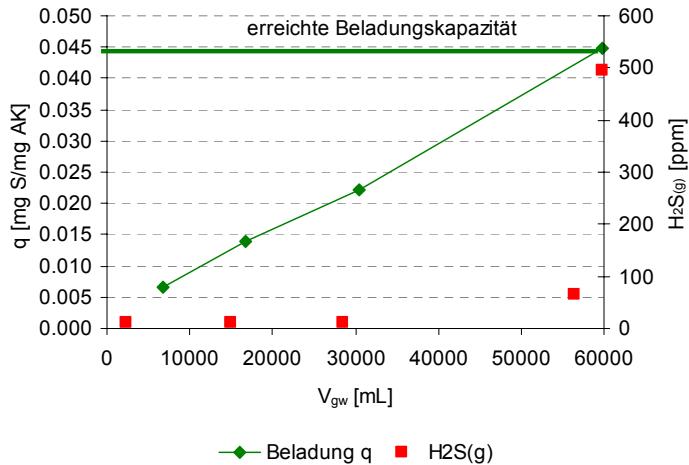


Abbildung 7-49 Beladung der Aktivkohle und Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase nach Passage des Aktivkohlereaktors

Der nach Gleichung (6.10) berechnete Aktivkohleverbrauch liegt bei der experimentell ermittelten Beladungskapazität von $0.045 \text{ g}_S/\text{g}_{AK_tr}$, einer durchschnittlichen Sulfidzulaufkonzentration von 8.8 mmol/L, einer Sulfidablaufkonzentration von 0.25 mmol/L und einem Grundwasservolumenstrom von 1.74 mL/min bei 15 $\text{g}_{AK_tr}/\text{d}$.

Wie aus Abbildung 7-50 ersichtlich ist die Aktivkohleoberfläche im Zustrom weiß/gelblich eingefärbt. Im Abstrom hingegen hat die Oberfläche ihre ursprüngliche schwarze Farbe behalten. Außerdem wurde beobachtet, dass nach Trocknung der Aktivkohle bei 105°C einige Körner eine rostbraune Farbe annahmen. Die unterschiedliche Einfärbung der Aktivkohle weist auch darauf hin, dass keine gleichmäßige Beladung mit Schwefel erreicht werden konnte.

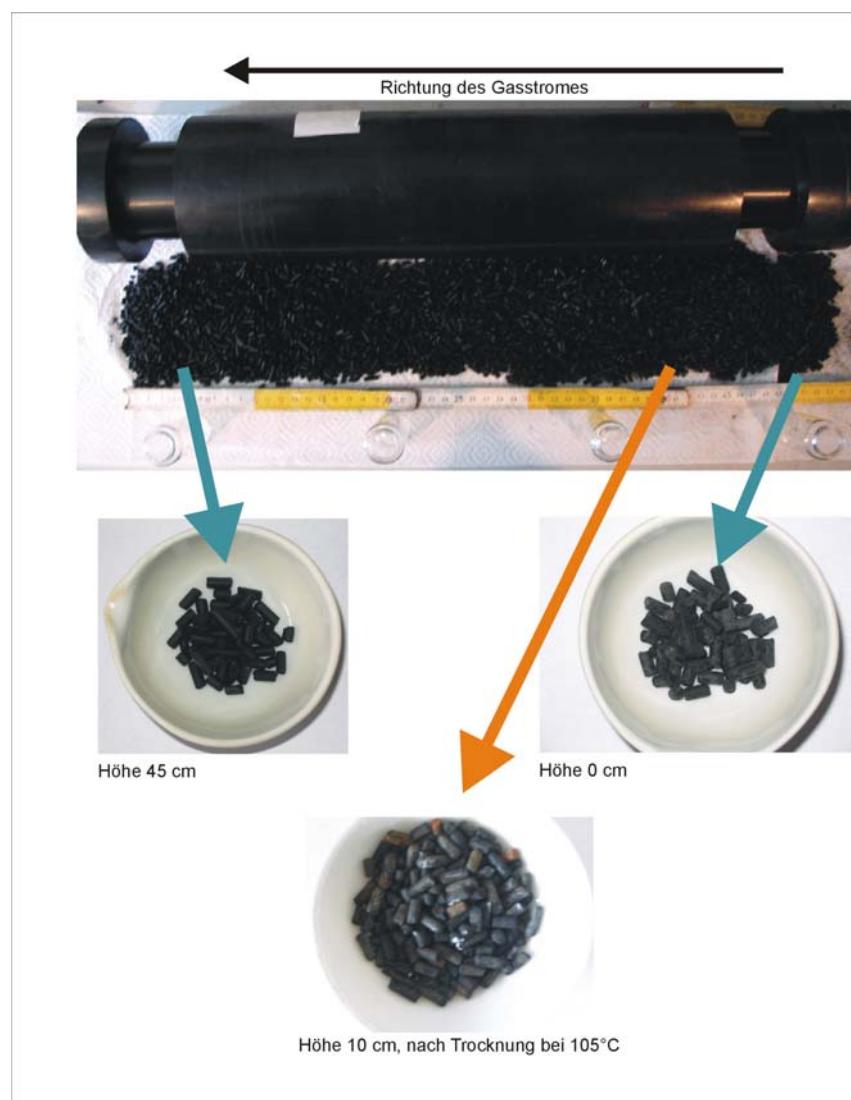


Abbildung 7-50 Optische Veränderung der Aktivkohle nach Beladung in unterschiedlichen Höhen des Reaktors

Verwendung von N₂ als Strippgas

Die mittlere Sulfidablauffracht betrug bei einem N₂-Volumenstrom von 490 mL/min, einer mittleren hydraulischen Aufenthaltszeit im Stripreaktor von 150 Minuten, einer Sulfidfracht von 0.28 mmol/h und einem pH-Wert von 7.0 0.027 mmol/h (Sulfidkonzentration 0.38 mmol/L). Nach Behandlung von ca. 200 Reaktorvolumen kam es zu einem Anstieg der Sulfidablaufkonzentration auf 2 mmol/L ohne, dass es zu einem Durchbruch des Schwefelwasserstoffes im Aktivkohlefilter kam. Es wird vermutet, dass höhere Sulfidkonzentrationen (ca. 8 mmol/L) im Zulaufwasser bei gleich bleibender Aufenthaltszeit und einem höheren pH-Wert im Stripreaktor, zur Erhöhung der Sulfidkonzentration führten. Die höheren Sulfidkonzentrationen im Zulaufwasser waren mit einem pH-Wertanstieg des Zulaufwassers auf 7.9 gekoppelt. Dies führte bei der Stripping mit N₂ dazu, dass weniger H₂S pro mL Gas aus dem System ausgetragen wurden und die Sulfidelimation unvollständig ablief. Es wurde kein Schwefelwasserstoffdurchbruch im Gasstrom während der gesamten Versuchszeit erreicht.

Um eine Aussage über die erreichte Beladung der Aktivkohle mit Schwefel machen zu können, wurde aus dem Bereich 0-3 cm hinter dem Gaszutritt des Rückoxidationsreaktors eine Feststoffprobe der Aktivkohle entnommen und auf ihren Gesamtschwefelgehalt untersucht. Dieser betrug $0.047 \text{ mg}_S/\text{mg}_{\text{AK}}$. Da die Zulaufsulfidfrachten in der Regel geringer waren als im Versuch mit CO_2 als Strippgas, erreichte der Schwefelgehalt der Aktivkohle bis Versuchsende nicht die Größenordnung wie im Versuch mit CO_2 , wo im gleichen Bereich des Reaktors Beladungen von $0.1 \text{ mg}_S/\text{mg}_{\text{AK}}$ erreicht wurden.

In Abbildung 7-51 ist ein Ausschnitt der entnommenen Probe gezeigt. Es wurden, wie auch schon auf Abbildung 7-50 gezeigt, eine weißgelbliche Verfärbung der Aktivkohlekörper beobachtet. Ob diese Verfärbung im gesamten Aktivkohlefilter auftrat kann nicht beurteilt werden.



a)

Abbildung 7-51 Aktivkohleprobe aus 0-3 cm

pH	[-]	8.01
$q_{S\text{ges}}$	$[\text{mg}_S/\text{mg}_{\text{AK}}]$	0.047
$q_{S\text{O}}$	$[\text{mg}_S/\text{mg}_{\text{AK}}]$	

Um eine nahezu vollständige Sulfidelimation auch bei hohen Sulfidzulaufkonzentrationen zu erreichen, wurde ein N_2/CO_2 Gasgemisch im Verhältnis 1:1 zur Stripping getestet. Es wurde eine vollständige Sulfidelimation (Zulaufkonzentration ca. 7-8 mmol/L) erreicht. Der Gleichgewichts-pH-Wert lag bei 6.57. Unter Einbeziehung der bereits dargestellten Ergebnisse wird vermutet, dass die Anwendung eines Mischgases die erfolgsversprechende Variante ist. Eine abschließende Untersuchung der Aktivkohle bei der Nutzung von Mischgas lag zum Ende der Projektlaufzeit noch nicht vor.

8 Diskussion und Schlussfolgerung (TP A)

8.1 Bedeutung der untersuchten Parameter für die Sulfatreduktion

In den Laborversuchen wurden die Einflüsse der folgenden Parameter auf die Sulfatreduktionsraten untersucht:

- Temperaturerhöhung auf 25°C (Batch 2)
- Erhöhung des Ammonium- und Phosphatgehaltes im Grundwasser (Batch 3)
- Spurenstoff- und Vitaminversorgung (Batch 4)

- CH_4 als Elektronendonator (Batch 5)
- Erhöhung des Wasserstoffanteils im Festbett (ungesättigter Betrieb) (Batch 6)
- Zugabe einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle (weitere Batchversuche)

Die aus den Ergebnissen abgeleiteten mittleren SRR (bis $t = 2088$ h) sind in Tabelle 8-1 und Abbildung 8-1 gegenübergestellt. Die Streuung der Messdaten war sehr hoch (hohe Standardabweichung). Deshalb wurde zusätzlich der Median bis $t = 2088$ h berechnet (Tabelle 8-1).

Tabelle 8-1 Median, Mittelwert und Standardabweichung der SRR bis $t=2088$ h

SRR bis $t=2088$ h		Batch 1	Batch 2	Batch 3	Batch 4	Batch 5	Batch 6
Median	[mmol/(L h)]	0.027	0.055	0.075	0.019	0.008	0.035
Mittelwert	[mmol/(L h)]	0.038	0.060	0.089	0.020	0.008	0.072
Standardabweichung	[mmol/(L h)]	0.021	0.043	0.067	0.006	0.012	0.082

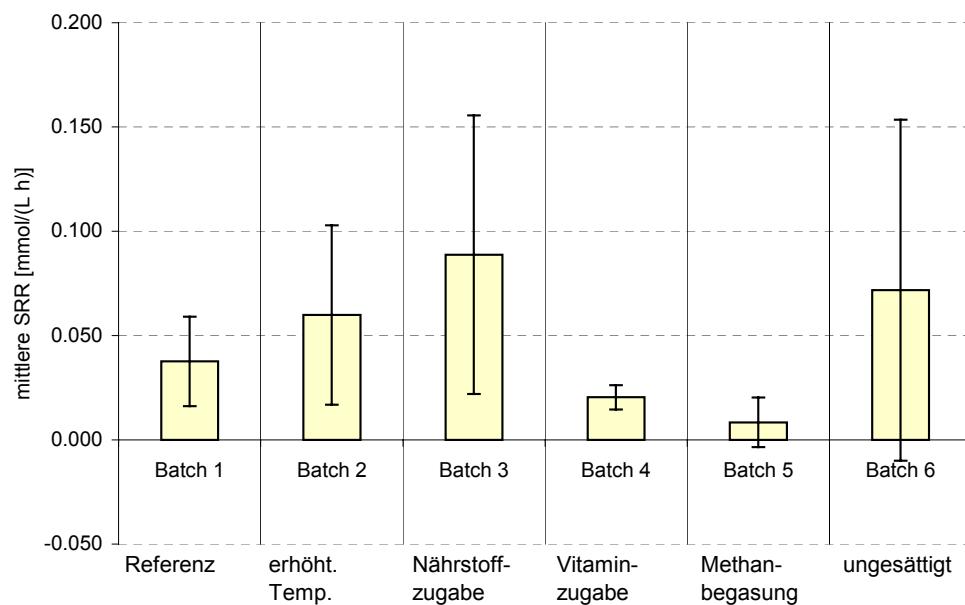


Abbildung 8-1 Gegenüberstellung der mittleren Sulfatreduktionsraten bis $t=2088$ h in den Batches 1-6

Die höchsten SRR wurden in Batch 3 erreicht. Durch Nährstoffzudosierung verdoppelte sich die SRR im Vergleich zum Referenzansatz (Batch 1).

Trotz des geringeren Biomasseaufbaus von anaeroben Mikroorganismen im Vergleich zu Aerobiern und dem damit verbundenen geringeren Nährstoffbedarf erschien die SRR in Auswertung dieser Versuche durch die Nährstoffverfügbarkeit begrenzt und konnte nach Bereitstellung von Stickstoff und Phosphor in den Batch-Ansätzen erhöht werden. Die Temperaturerhöhung um 15 K führte zu einer Erhöhung der SRR um 50% gegenüber dem Referenzansatz. Beide Faktoren, Temperatur und Nährstoffverfügbarkeit, sind allerdings im natürlichen Untergrund nur mit großem Aufwand veränderbar. Daher wurde bei der Durchführung

des Technikumsversuches darauf verzichtet, zusätzlich Nährstoffe zur Verfügung zu stellen und die Temperatur des Festbettes zu erhöhen.

Die Dosierung von Vitaminen und Spurenelementen, sowie die Erhöhung des Gasphasenanteils im Festbett der Versuchsansätze führten im Vergleich zum Referenzansatz nicht zu einer Ratensteigerung. Die im Grundwasser gelösten Spurenelementkonzentrationen waren im Vergleich zu üblichen Nährmedien mindestens genauso hoch oder höher (Tabelle 4-4). Eine Dosierung von zusätzlichen Spurenstoffen wurde als überflüssig eingeschätzt.

Der Einfluss des H₂-Gasanteils im Porenraum auf die SRR lässt sich aus den Ergebnissen von Batch 6 nicht eindeutig ableiten. Es scheint in diesem Versuch keinen ratensteigernden Effekt gegeben zu haben. Es kann angenommen werden, dass andere Faktoren in diesen Versuchen ratenlimitierend wirkten und die verbesserte H₂-Versorgung nicht zur Ratensteigerung führte.

Die Zugabe von Methan anstelle von Wasserstoff führte zu einem starken Rückgang der SRR. Der Einsatz von Methan verspricht keine hohen SRR und ist somit für den Betrieb von Feldanlage als unwirtschaftlich einzustufen. Die Untersuchungen mit CH₄ wurden allerdings in einem Batchansatz, in dem die Mikroorganismen zunächst mit H₂/CO₂ angezogen wurden, durchgeführt. Der gewählte Versuchszeitraum könnte für eine vollständige Adaption der Lebensgemeinschaft an Methan zu kurz gewählt wurden sein. Bei längeren Versuchszeiten wäre eine Adaption der Mikroorganismen möglich nicht aber zwangsläufig.

Ab $t > 2088$ h wurden einzelne Parameter geändert. So erfolgte eine Umstellung der Begasung von Batch 5 von CH₄ auf H₂, was direkt zu einem Ratenanstieg führte. In allen Versuchsansätzen wurden jedoch zunehmende Schwankungen und schließlich ein Rückgang der SRR beobachtet. Die Ursache für den Ratenrückgang konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Coatingbildung konnte nach einem Teilaustausch von eisensulfidhaltigem Sediment durch frisches Sediment ausgeschlossen werden, da keine Verbesserung der Sulfatreduktionsleistung beobachtet werden konnte. Steht frisches Sediment als Siedlungsfläche zur Verfügung, wurde erwartet, dass dieses neu besiedelt wird, die SRR ansteigen und Eisensulfide im Porenraum ausfallen. Entgegen den Erwartungen blieben die Raten auf niedrigem Niveau. Nach Öffnung des Batchansatzes wurden keine FeS-Präzipitate im ausgetauschten Sedimentvolumen (Verfärbung des Sedimentes) gefunden. Eine Neubesiedlung war nicht erfolgt. Eine Verblockung des Festbettes durch Eisensulfide gilt als unwahrscheinlich, da Tracertests mit frischem Sediment und Sediment mit einer Standszeit von $t > 6500$ h (Batch 6) gaben keine eindeutigen Hinweise auf Unterschiede im Transportverhalten. So verringerte sich die Porosität um ca. 5% und die hydraulische Leitfähigkeit sank von $4.7 \cdot 10^{-5}$ auf $2.9 \cdot 10^{-5}$ m/s. Es wird aber vermutet, dass die Gasspeicherung im Sediment infolge der FeS-Fällung zurückging und präferentielle Strömungswege des Gases zunehmend gebildet wurden. Die

Versorgung der Mikroorganismen mit H₂ verschlechterte sich und führte schließlich zu einem Einbruch der SRR.

In Batchversuchen mit Acetat, als zusätzliche Kohlenstoffquelle, konnte gezeigt werden, dass bei Zugabe von Acetat die lag-Phase zügiger überwunden wird als in acetatfreien Ansätzen. Auf die Höhe der SRR hatte die Dosierung von Acetat aber kaum Einfluss. Ein Abbau von Acetat blieb in großen Bereichen der Versuche aus. Da keine mikrobiologische Analysen der Lebensgemeinschaft in den Batchansätzen durchgeführt wurden, können nur Vermutung über deren Zusammensetzung getroffen werden. Es ist aufgrund des gleichen Inokulum von Batchansätzen und horizontaler Festbettsäule und der gezeigten Ergebnisse sehr wahrscheinlich, dass auch die Lebensgemeinschaft in den Batchansätzen von *Desulfovibrio* sp. dominiert wurde. *Desulfovibrio* sp. sind den unvollständig oxidierenden Sulfatreduzierern zu zuordnen. Diese sind nicht in der Lage Acetat als Elektronendonator zu nutzen. Es wird jedoch als obligatorische Kohlenstoffquelle bei der Oxidation von Wasserstoff genutzt. Ist Acetat verfügbar, so läuft die Biomassebildung schneller, als wenn nur CO₂ für den Biomassenaufbau nutzbar ist. In einer Feld-Anwendung des Verfahrens ist jedoch die Dosierung von Acetat in den Untergrund nicht realisierbar. Deshalb wurde im Technikumsversuch auf eine Acetatzugabe verzichtet. Nach WEIJMA ET AL. (2002) ist eine Acetatzugabe auch nicht nötig, da Acetat durch Homo-Acetogene Mikroorganismen aus H₂/CO₂ gebildet wird und so den Sulfatreduzierern als Kohlenstoffquelle zur Verfügung steht.

An dieser Stelle soll auf die Abschnitte 7.3.7 und 8.2 verwiesen werden, wo die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft in der horizontalen Festbettsäule ausführlich diskutiert wird.

8.2 Bestimmende Faktoren der SRR im Technikumsversuch

8.2.1 Abstandsgeschwindigkeit

Die in den Laborvorversuchen zur autotrophen Sulfatreduktion im Festbett erreichten SRR von ca. 0.03 mmol/(L h) konnten bei identischen Versuchsbedingungen im Technikumsversuch nicht erreicht werden. Als Ursache werden eine schlechtere Wasserstoffverfügbarkeit und ungünstigere Redoxbedingungen im Porenwasser vermutet. Die im Technikumsversuch erreichten SRR lagen zwischen 0.005 und 0.01 mmol/(L h) im Durchlaufbetrieb und circa 0.02 mmol/(L h) im Fed-Batchbetrieb, wobei in der Regel keine Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden konnten. Die maximal über einen längeren Zeitraum und bei Gleichgewichtsbedingungen erreichbare SRR lag bei 0.007 mmol/(L h) (Abstandsgeschwindigkeit 4.7 cm/d).

8.2.2 Redox-Bedingungen

Mit dem Anstieg der Redoxpotenziale während der Durchlaufversuche entlang des Fließweges auf > 0 mV, verschlechterten sich die Milieubedingungen für SRB. Nach POSTGATE (1979) findet bei Redoxpotenzialen > -150 mV keine Sulfatreduktion mehr statt. Am Ende der Versuchsabschnitte nahm aber die Sulfatkonzentration trotz positiver Redoxpotenziale über die gesamte Fließstrecke stetig ab. Die Höhe des im Porenwasser gemessenen Redoxpotenzials war offenbar keine Voraussetzung für die Sulfatreduktion. Bei Unterbrechung der Durchlaufversuche mit Versuchsabschnitten ohne Grundwasserströmung stellten sich innerhalb kurzer Zeit (3-4 Wochen) negative Redoxpotenziale im Porenwasser der gesamten Säule ein. Die Population der SRB überdauerte die Zeit, in der positive Redoxpotenziale im Porenwasser gemessen wurden. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von LYEW ET AL. (1994) und BENNER ET AL. (2002) beschrieben. Es wird vermutet, dass das gemessene Redoxpotenzial nicht die Milieubedingungen in unmittelbarer Nähe der Mikroorganismen beschreibt. Bei der Beprobung des Porenwassers wird nur derjenige Anteil erfasst, der mobil ist. Das Redoxpotenzial im immobilen Porenraum könnte dementsprechend viel niedriger sein und den am Sediment aufgewachsenen (sessil) oder sich im immobilen Porenwasser befindenden Mikroorganismen gute Wachstumsbedingungen bieten. Da die Mikroorganismenlebensgemeinschaft auf der Sedimentoberfläche und im mobilen Porenraum nahezu identisch zusammengesetzt war (SEIFERT 2007), wird vermutet, dass die im Porenraum gefundenen Mikroben wegen der ungünstigen Milieubedingungen weniger aktiv waren als die Mikroben an der Sedimentoberfläche.

Die geringeren SRR während des Durchlaufversuches deuten an, dass durch Zunahme des Redoxpotenziales im mobilen Porenraum auch das Redoxpotenzial im immobilen Porenraum ansteigt bzw. die Bereiche mit SRB-freundlichem Mikromilieu schrumpfen. Die erreichten Redoxpotenziale im immobilen Porenraum scheinen die Sulfatreduktion allerdings noch zu zulassen. Diese These wurde in länger andauernden Phasen mit einer kontinuierlichen Grundwasserströmung überprüft. Die Entwicklung des Redox-Potenzials war stark abhängig von der Abstandsgeschwindigkeit. Bei einer Abstandsgeschwindigkeit von 4.7 cm/d wurden stabile Gleichgewichtsbedingungen erzielt. Es bildeten sich scheinbar ausreichend niedrige Redoxpotenziale im mobilen Porenraum aus. Da die SRR vergleichsweise niedriger waren als in den Batchversuchen, muss ein anderer Faktor limitierend gewirkt haben.

8.2.3 $H_{2(aq)}$ -Verfügbarkeit

In Abschnitt 7.3.4 wurde die Abhängigkeit der SRR von der Wasserstoffverfügbarkeit dargestellt. Die Verfügbarkeit von Wasserstoff war anscheinend der limitierende Faktor der Sulfatreduktion in der horizontalen Festbettsäule. Die erreichten $H_{2(aq)}$ -Konzentrationen waren im Vergleich zu technischen Reaktoren sehr gering (BILEK 2007). Gleichzeitig war die Nachliefe-

rung von Wasserstoff wegen der inhomogenen Verteilung der Gasvorhänge im Festbett nur unzureichend. Da die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser auch bei einem Absolutdruck von 2.5 bar und einer Temperatur von 10°C nur 2.09 mmol/L beträgt und mit dieser Stoffmenge nur 0.52 mmol Sulfat reduzierbar wären, muss eine kontinuierliche Nachlieferung von H_2 in die Lösung erfolgen, um eine Sulfatabreinigung von 10 mmol/L zu erreichen. Der Test unterschiedlicher Begasungsregime zeigte, dass bei kontinuierlicher Begasung höhere $H_{2(aq)}$ -Konzentrationen erreicht wurden. Diese blieben aber dennoch weit unterhalb der theoretischen möglichen Sättigungskonzentration und waren in der gesamten Säule relativ konstant. Die ständige Wasserstoffnachlieferung sollte über die Einlagerung von Gasblasen im Sediment gewährleistet werden. Abbildung 8-2 zeigt die Modellvorstellung über die Ausbreitung des injizierten Gasgemisches im Festbett der horizontalen Säule. Die ausgebildeten Gasvorhänge wiesen, wegen der Homogenität des Festbettes, wahrscheinlich eine geringe horizontale Ausdehnung auf. Großteile des Gases gelangten mutmaßlich über präferentielle Fließwege durch das Sediment senkrecht zur Grundwasserströmungsrichtung in den ungesättigten Porenraum im Säulenfirst.

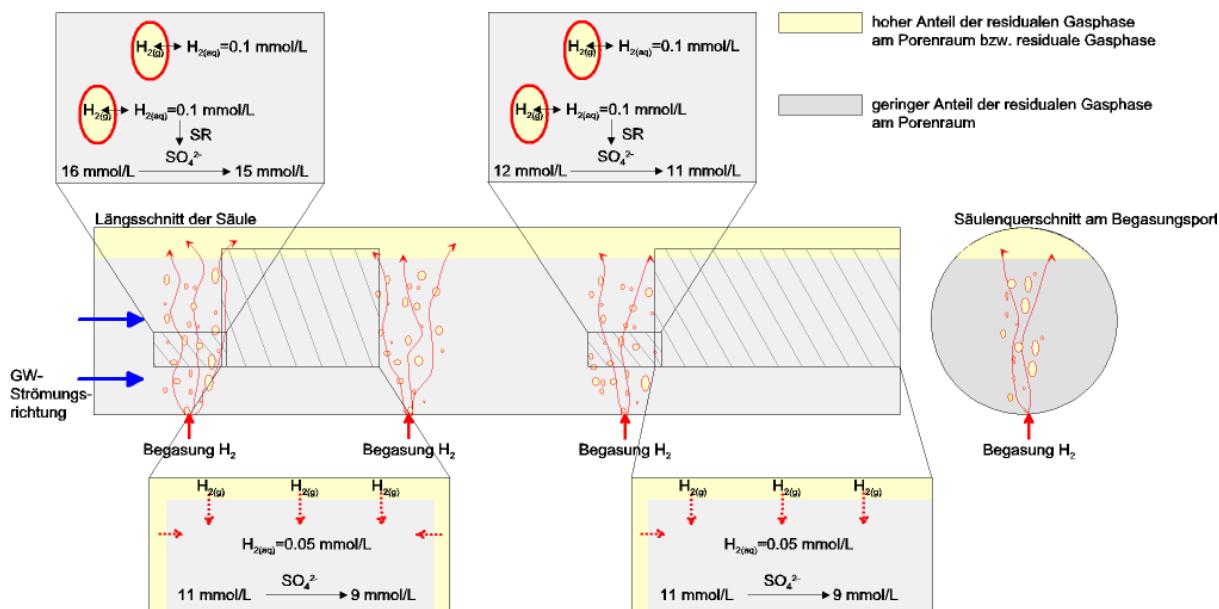


Abbildung 8-2 Modell zur Gasverteilung in der horizontalen Festbettsäule

Mit der stark heterogen verteilten Gasphase im Porenraum (Abbildung 8-2, helle Regionen) war keine kontinuierliche Nachführung von H_2 aus der Gasphase in die wässrige Phase realisierbar. Die in unmittelbarer Umgebung einer Gasblase auftretende $H_{2(aq)}$ -Konzentration war vermutlich höher (z.B. 0.1 mmol/L) als die im Porenwasser gemessenen Konzentrationen (0.05 mmol/L). So entstanden große Zonen, in denen es keine direkte Gasnachlieferung gab und so die Reduktion von Sulfat durch Elektronendonatormangel limitiert war (Abbildung 8-2, dunkle Bereiche). Die Gasnachlieferung wurde vermutlich größtenteils nicht über die, an den Begasungspunkten aufgebauten, Gasvorhänge realisiert, sondern über das Gaskissen im Säu-

lenfirst, welches sich über die gesamte Säulenlänge erstreckte. Aufgrund von Diffusion wurde entlang der Fließweges eine konstante $H_{2(aq)}$ -Konzentration (Abbildung 7-38) im Porenwasser eingestellt. Die Oberfläche, der im Porenraum eingelagerten Gasblasen, war im Vergleich zum Gesamtflüssigkeitsvolumen gering. Der Vergleich mit technischen Reaktoren zeigt, dass durch ein vielfach höheres Gasoberflächen / Gesamtvolumen-Verhältnis a) eine kontinuierliche Nachlieferung von Wasserstoff im gesamten Reaktorvolumen und b) eine höhere $H_{2(aq)}$ -Konzentrationen, die in der Größenordnung der theoretischen Sättigung liegt (BILEK ET AL. 2007), realisierbar sind. Ein weiterer Vorteil eines technischen Reaktors ist die vergleichsweise einfache Steuerbarkeit der Milieuparameter, wie sie bereits seit langem beispielsweise in Biogasreaktoren praktiziert wird.

8.2.4 Präzipitate

Die Abscheidung der FeS-Präzipitate im Porenraum hatte bis zum Ende des Versuches keine erkennbare Auswirkung auf die mikrobiologischen Prozesse. Des Weiteren wurden keine Verblockungen des Porenraums im Festbett beobachtet. Nach Ausbau der Säule zeigte sich anhand der einheitlichen Verfärbung zunächst eine homogene Verteilung der Fällungsprodukte im Porenraum. Nach anschließender Elementaranalyse des Sedimentes wurde festgestellt, dass die Fällungsprodukte mit Ausnahme von Säulenfirst und vom Säulenablauf homogen verteilt vorlagen. Die am Säulenablauf und im Säulenfirst verstärkte Akkumulation der Fällungsprodukte wurde mit der zeitweise guten Wasserstoffverfügbarkeit in diesem Bereich erklärt. Solche Phänomene sind in einem natürlichen Untergrundreaktor nicht zu erwarten. Deshalb kann im Feldmaßstab auch mit einer homogenen Verteilung der Fällungsprodukte gerechnet werden.

Die Stöchiometrie der gefällten Eisensulfide war aus den Ergebnissen der Elementaranalyse nicht ableitbar, da stets mehr Eisen als Schwefel im Festbett zurückgehalten wurde. Der verstärkte Eisenrückhalt war wahrscheinlich auf Fe(II)-Sorption an gefällten Sulfiden und organischen Bestandteilen sowie auf andere Fe-Fällungsprodukte zurückzuführen.

Die erhöhten Calciumgehalte des Sedimentes konnten aufgrund der zu geringen TIC-Gehalte nur teilweise als Calcifällung interpretiert werden. Großteile des zurückgehaltenen Calciums wurden offenbar über andere Prozesse, beispielsweise Sorption aus der wässrigen Lösung abgeschieden. Die Zunahme des Calciumgehaltes im gesättigten Porenraum kann als unbedeutend eingestuft werden.

8.2.5 Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft

Bei den Untersuchungen von SEIFERT (2007) wurden Hinweise gefunden, dass die lange Einfahrzeit und die geringen SRR unter anderen auch durch den Mangel an einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle neben CO_2 hervorgerufen wurden sein könnten. Bakterien mit ähnlichen Gensequenzen wie *Desulfovibrio* sp. dominierten (72-76%) die Lebensgemeinschaft

sowohl am Sediment als auch im Porenwasser (SEIFERT 2007). *Desulfovibrio* sp. sind in der Lage sowohl Wasserstoff als auch organische Verbindungen als Elektronendonator zu nutzen. Sie werden den unvollständig oxidierenden Sulfatreduzierern zugeordnet und benötigen bei autotrophem Wachstum neben CO₂ eine weitere Kohlenstoffquelle wie beispielsweise Acetat oder andere kurzkettige organische Verbindungen. Da weder Acetat noch andere kurzkettige organische Verbindungen im Zulaufwasser nicht enthalten waren, müssten diese im Festbett, z.B. durch Homo-Acetogene gebildet werden. Der Anteil Homo-Acetogener Mikroorganismen war allerdings nach SEIFERT (2007) sowohl im Porenwasser als auch auf der Sedimentoberfläche sehr gering. Die DOC-Daten und die Ergebnisse der HPLC-Analytik zeigten, dass die Bildung polarer organischer Verbindungen hauptsächlich im Bereich des Säulenablaufes bei Sulfatkonzentrationen < 4 mmol/L stattfand. Im vorderen Säulenabschnitt kann das Wachstum der Sulfatreduzierer durch Mangel einer organischen Kohlenstoffquelle limitiert gewesen sein, da dort keine DOC-Bildung nachgewiesen werden konnte.

Die Temperatur im Festbett lag ca. 20 K unterhalb des Temperaturoptimums der dominierenden mesophilen (30-35°C) *Desulfovibrio* sp.. Auch alle anderen weniger stark vertretenen Sulfatreduzierer können den mesophilen Mikroorganismen zugeordnet werden. Die Temperatur des Grundwassers führt zu einer Verringerung der Stoffwechselaktivität und somit zu geringeren SRR.

Die geringe Diversität der Lebensgemeinschaft im Festbett ist auch im Grundwasserleiter zu erwarten, da dieses substrat- und nährstoffarm ist und so ungünstige Wachstumsbedingungen bietet. Die dominierenden Mikroorganismen (*Desulfovibrio* sp.) sind deshalb auch keinem großen Selektionsdruck durch andere besser angepasste Mikroben ausgesetzt. Die Animpfung des Untergrundes mit rein autotrophen Sulfatreduzierern könnte daher eine Möglichkeit darstellen, um die Schwierigkeit des Mangels an einer zusätzlichen organischen Kohlenstoffquelle zum Biomasseaufbau zu überwinden. Diese hätten gegenüber *Desulfovibrio* sp. den Vorteil, dass nur CO₂ als Kohlenstoffquelle nötig wäre, um die Biomasse aufzubauen. Es bleibt allerdings ungeklärt, ob in diesem Anwendungsbeispiel die angeimpften Mikroorganismen den autochthonen Mikroben auf Dauer überlegen wären.

8.3 Leistungsfähigkeit der Sulfidabscheidung

Die Abtrennung des gelösten Sulfides durch Stripping und anschließend Rückoxidation an Aktivkohle wurde sowohl für CO₂ als auch für N₂ als Strippgas erfolgreich demonstriert. Die maximal erreichte Beladung der Aktivkohle bei der Stripping mit CO₂ blieb hinter den Erwartungen zurück. Es wird vermutet, dass CO₂ ebenfalls an der Aktivkohle zurückgehalten wurde und deshalb die Beladungskapazität für Schwefel stark verringert war. Um die Beladungskapazität zu erhöhen, wurde die Anwendung von N₂ als Strippgas getestet. Der inerte Stickstoff hat bei dem geschlossenen Gaskreislauf keinen Effekt auf den pH-Wert. Die als

zunächst für notwendig befundene pH-Wertverringerung bleibt in diesem Fall aus. Zur Erreichung der geforderten Sulfidablaufkonzentration von < 0.1 mmol/L bedarf es wahrscheinlich höherer Aufenthaltszeiten oder höherer Gasströme im Reaktor als bei der Stripping mit CO₂, da hier die Schwefelwasserstofffracht im Gasstrom geringer ist. Bei sehr hohen Sulfidkonzentrationen ist allerdings für eine vollständige Elimination eine pH-Wertabsenkung durch CO₂-Anteil im Gas erforderlich.

Alternativ zur Stripping und Rückoxidation an Aktivkohle zu elementaren Schwefel, kann elementarer Schwefel auch über die biologische Sulfidoxidation rückgewonnen werden. Diese Technologie wird in der Literatur als sehr robustes Verfahren mit vergleichsweise geringem technischem Aufwand beschrieben (MOLLEKOPF ET AL. 2006, SCHNEIDER 2002).

8.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

8.4.1 Dimensionierung eines in-situ Festbettreaktors in natürlichen Untergrund

Für die Übertragbarkeit der SRR auf einen natürlichen Untergrundreaktor muss beachtet werden, dass die größere Heterogenität des natürlichen Untergrundes im Vergleich zum Festbett in der horizontalen Versuchsanlage zu einer größeren horizontalen Ausbreitung des Gasvorhangs führen würde. Andererseits können sich jedoch auch aufgrund stärkerer Heterogenitäten präferentielle Fließwege für das Gas bilden, so dass manche Bereiche nicht mit Gas versorgt werden könnten. Wie im Technikumsversuch gezeigt, waren die FeS-Präzipitate im Porenraum der repräsentativen Stromröhre homogen verteilt. Nur in Regionen mit sehr hohen Gasphasenanteilen (Säulenfirst und Säulenablauf) wurden höhere Fe- und S-Gehalte gemessen. Ob im deutlich heterogenen natürlichen Festbett alle Bereiche durch die Einspeisung von H₂ als Reaktionsraum erschlossen werden können, muss offen bleiben.

Durch die mögliche große räumliche Ausdehnung eines Untergrundreaktors können jedoch auch bei einer geringen Rate große Stoffströme erfolgreich behandelt werden.

Auf Grundlage der ermittelten SRR soll beispielhaft die Dimensionen eines Untergrundreaktors berechnet werden. Zur Berechnung der Ausdehnung des Festbettreaktionsraumes wurde eine Brunnenanordnung mit L=10 m; Q=0.0001 m³/s = 0.360 m³/h; i=0.01 verwendet (Abbildung 8-3). Es wird angenommen, dass der Grundwasservolumenstrom eine Querschnittsfläche von 20x5 m (Mächtigkeit GWL x Breite GWL) durchströmt und die effektive Porosität (ϵ) 0.25 beträgt. Die Abstandsgeschwindigkeit ist nach der Gleichung (A.12)

$$v_a = \frac{Q}{\epsilon * A} \quad (A.12)$$

definiert.

A Grundwasserleiterquerschnittsfläche [m²]

Q Volumenstrom [m³/s]

Die Abstandsgeschwindigkeit beträgt bei dem geförderten Volumenstrom von $0.360 \text{ m}^3/\text{h}$ $1.44 \text{ cm}/\text{h}$. Bei einer SRR von $0.007 \text{ mmol}/(\text{L h})$ und der angestrebten Sulfatabreinigung von 17 auf 5 mmol/L , muss eine Aufenthaltszeit von 1700 h im Festbettreaktionsraum gewährleistet werden. Bei der gegebenen Abstandsgeschwindigkeit von $1.44 \text{ cm}/\text{h}$ muss der Festbettreaktionsraum mindestens eine Länge von 24.7 m haben.

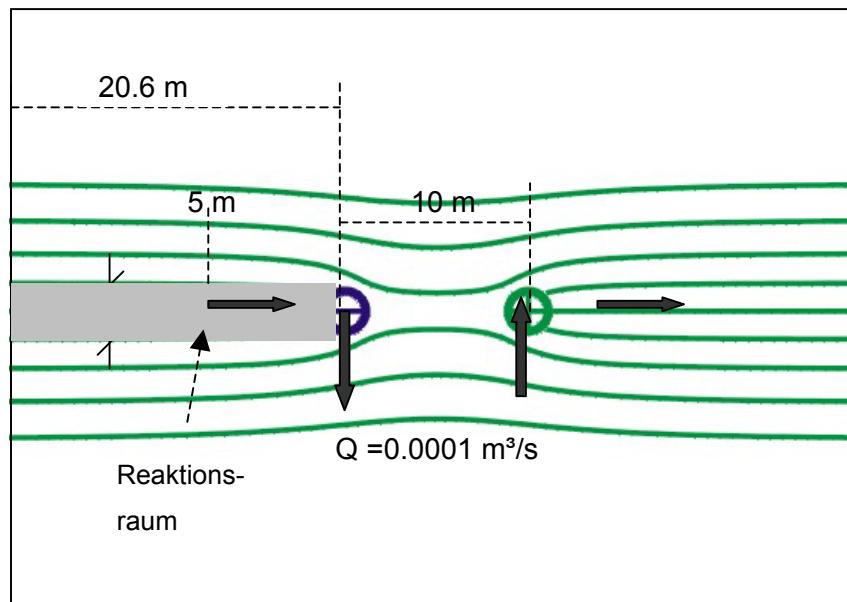


Abbildung 8-3 Beispielhafte Anordnung von Förder- und Infiltrationsbrunnen und dem vorgeschalteten Festbettreaktionsraum

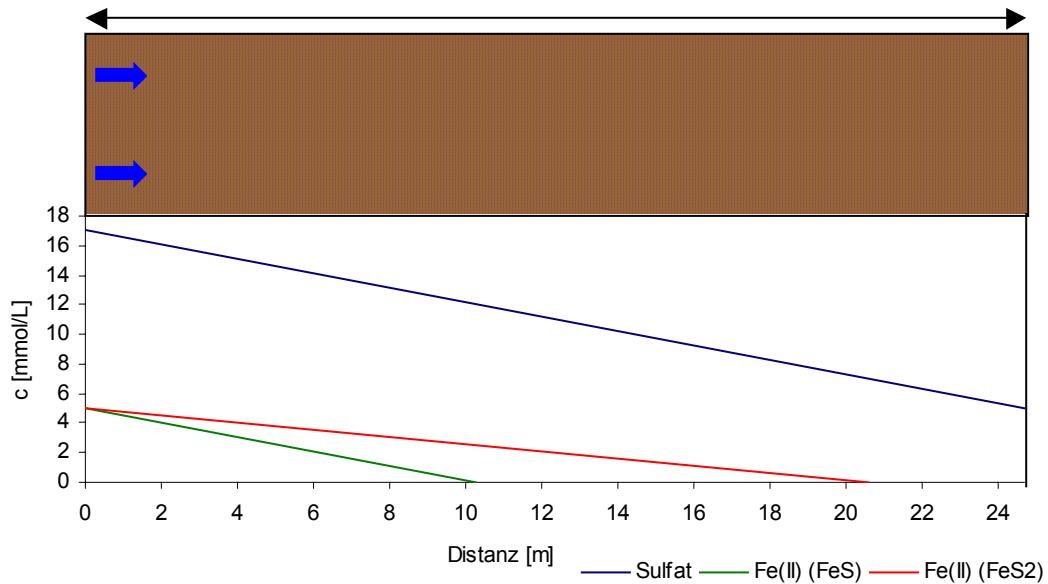


Abbildung 8-4 Vereinfachte Konzentrationsprofile im Festbett

Da im Festbettreaktionsraum neben der Sulfatreduktion auch die Ablagerung der gefällten Eisensulfidfällung stattfindet, muss deren Einfluss auf die Größe des Porenraums diskutiert werden. Die Untersuchungen in den Abschnitten 7.2.3 und 7.3.5 zur Stöchiometrie der Fe(II)-

Fällung ergaben, dass Eisen(II) und Sulfid in einem Verhältnis zwischen 1:1 und 1:2 präzipitieren. Außerdem wurde gezeigt, dass die Fällungsprodukte im gesamten Porenraum gleichmäßig verteilt waren. Nach Übertragung dieser Ergebnisse auf einen Untergrundreaktor im Feld, wäre bei Fällung von Eisenmonosulfid Fe(II) nach 10.3 m vollständig aus der Lösung entfernt. Bei der Fällung von Eisendisulfid ist die Fe(II)-Elimination nach 20.6 m abgeschlossen. Beide Fälle sollen als Grenzfälle diskutiert werden.

Innerhalb von 10 Jahren strömen 31536 m³ Grundwasser durch den Festbettreaktionsraum. In diesem Zeitraum werden 157680 mol Fe(II) in Form von Sulfiden gebunden. Bei einer Fe:S-Stöchiometrie von 1:1 werden 13.9 t Eisenmonosulfid (bei einer Dichte von 1 g/cm³ Präzipitatvolumen 13.9 m³) im Untergrund abgelagert. Der dazu zur Verfügung stehende Porenraum von 618 m³ verkleinert sich um 2.2% auf 604 m³. Nach der Fällung von 18.9 t Eisendisulfid (Präzipitatvolumen 18.9 m³, Dichte 1 g/cm³) verkleinert sich der Porenraum von 618 m³ auf 599 m³ (um 3.1%). Die Verringerung des Porenraums um 2.2 bis 3.1% über einen Zeitraum von 10 Jahren, wird für die Strömungsverhältnisse als unbedenklich erachtet, sofern die Präzipitate gleichmäßig eingelagert werden. Nach einer Näherungsrechnung mit der Kozeny-Carmen-Gleichung geht die hydraulische Leitfähigkeit im Untersuchungszeitraum in beiden Fällen um 8% zurück.

Die für die Abreinigung der Sulfatfracht benötigte H₂-Stoffmenge beträgt im oben diskutierten Beispiel 17.28 mol/h. Diese Stoffmenge entspricht 387 L_n/h H₂ (bei 20°C und p=1 bar, absolut). In den Untersuchungen mit der Festbettsäule war eine zwei bis fünffache stöchiometrische Wasserstoffüberdosierung zur Erreichung der Sulfatabreinigung notwendig. Da die Verteilung und Ausbildung der Gasvorhänge im Untergrund standortspezifisch ist, wird angenommen, dass eine fünffache Überdosierung auch in einer Feldanlage benötigt wird. So müssen 1932 L/h H₂ gleichmäßig in den Untergrundreaktor injiziert werden. Die überschüssigen 1545 L H₂ würden wahrscheinlich in die ungesättigte Bodenzone überreten und gegebenenfalls auch in die Atmosphäre ausgasen, was ein erhebliches Risiko darstellen kann. Mit der Überdosierung erhöhen sich die Kosten für den Elektronendonator, die den Großteil der laufenden Betriebskosten ausmachen. Allerdings gilt zu beachten, dass die letztendlich notwendige stöchiometrische Dosierung nicht vorhersagbar ist, da die Verteilung der Gasvorhänge im heterogenen Untergrund und somit die Verfügbarkeit von H_{2(aq)} unbekannt sind. HAMMACK ET AL. (1998) gibt für einen, mit H₂ betriebenen, technischen Reaktor mit einer Sulfatreduktion von 10000 t pro Jahr Behandlungskosten von circa 330\$/Tonne Sulfat an. Die aufzubringenden Mittel zum Betrieb eines Untergrundreaktors sind wahrscheinlich trotz eines geringeren Steueraufwandes höher, da eine Überdosierung an Wasserstoff erforderlich wäre.

8.4.2 Vor-Planung einer Feldversuchsanlage

Die dargestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass beim Einsatz von Wasserstoff im natürlichen Festbett eine Überdosierung kaum vermieden werden kann und dass die Gasausbreitung im natürlichen Festbett zu einer inhomogenen Versorgung mit Elektronendonator führt.

Mit der in BILEK ET AL. (2007) beschriebenen und im Technikumsmaßstab erprobten Kombination technischer Reaktoren erfolgt eine Trennung der Fe(II)-Abscheidung von der Sulfatreduktion mit Wasserstoff. So können negative Effekte der Fällungsprodukte auf die Sulfatreduktion vermieden und überschüssiger Schlamm aus dem System abgezogen werden. Außerdem wird die Wasserstoffverfügbarkeit verbessert und die im Festbett limitierende Elektronendonatorversorgung aufgehoben. Die bisher ermittelten SRR lag bei 0.15 mmol/(L h) (20°C, p=1.1 atm). Die Abscheidung des überschüssigen Sulfides wird analog des im F&E Projekt angewandten Verfahrens (Abschnitt 4.4) durchgeführt.

Die Umsetzung der dargestellten Ergebnisse zur autotrophen Sulfatreduktion mit H₂ als Elektronendonator soll daher in Form eines Tiefschachttreaktors erfolgen (Abbildung 8-5). Alle für die vollständige Behandlung nötigen Tiefschachttreaktoren werden Bestandteil eines ADAG-Systems eingesetzt (vgl. Abschnitt 3.1). Die in Abbildung 8-5 dargestellte mögliche Prozessführung für die Reinigung von eisen- und sulfathaltigem Grundwasser wurde in BILEK ET AL. (2007) in einem Technikumsversuch untersucht und bewertet. Das dargestellte Verfahren ist in vier Behandlungsschritte untergliedert.

- Teil-Reaktor 1:** Fällung von Eisensulfid (vollständige Elimination der Fe(II)-Fracht)
- Teil-Reaktor 2:** Sulfatreduktion (Verringerung der Sulfatkonzentration)
- Teil-Reaktor 3:** Abtrennung des überschüssigen Sulfides durch Stripping und
- Teil-Reaktor 4:** Sorption und Rückoxidation an Aktivkohle (Rückgewinnung von elementarem Schwefel).

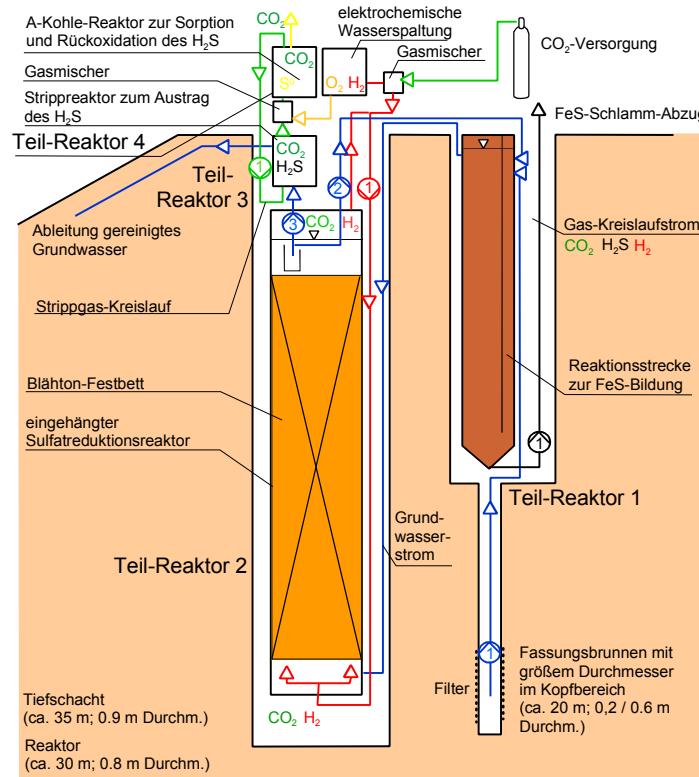


Abbildung 8-5 Verfahrensschema einer möglichen in-situ Feldanlage zur Abreinigung von eisen- und sulfathaltigem Grundwasser

Als Grundlage der geometrischen Auslegung eines technischen Reaktors wurden die in BILEK ET AL. (2007) ermittelten Kenndaten des Prozesses zugrundegelegt. Tabelle 8-2 gibt einen Überblick über die Dimensionierung eines technischen Reaktors im Feldmaßstab.

Tabelle 8-2 Dimensionierung der Tiefschachtreaktoren zur Sulfatreduktion und zur FeS-Abscheidung

Tiefschacht: autotropher Sulfatreaktor		
Rate	0.15	mmol _{Sulfat} /(L*h)
$\square c(\text{SO}_4)$	15	mmol _{SO4} /l
Höhe	30	m
Durchmesser	0.8	m
Reaktor-Lösungsvolumen	7.5	m ³
Volumenstrom	1800	L/d
Reinigungsleistung	3	kg _{SO4} /d

Dieses alternative Verfahren bietet den Vorteil gegenüber einem natürlichen Untergrundreaktor, dass eine Trennung der Eisensulfidfällung von der biologischen Sulfatreduktion möglich ist und so keine Beeinflussung der aktiven Biomasse durch Präzipitate zu erwarten wäre. Außerdem ist die Steuerung der Milieubedingungen (z.B. pH-Wert) möglich. Durch die Erhöhung der H₂-Verfügbarkeit werden im Vergleich zum natürlichen Festbett höhere SRR erreicht (BILEK ET AL. 2007).

9 Zielstellungen (TP B)

9.1 Laborversuche

9.1.1 Batch-Versuche zur Verfügbarkeit organischer Substanz

Bei den abgeschlossenen Forschungsprojekten „Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees“ (BMBF 02-WB 0068) und „Mikrobielle in-situ-Neutralisierung von schwefelsauren Bergbauseen“ (DBU-AZ 19296) wurde bei den vom LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau durchgeführten Versuchen überwiegend Methanol als Energie- und Kohlenstoffquelle für die Sulfatreduzierenden Bakterien verwendet. Den Vorteilen dieser Massenchemikalie wie Reinheit, Verfügbarkeit, Lager- und Transportmöglichkeiten stehen der gestiegene Marktpreis sowie die Verwertbarkeit durch Methanogene nachteilig gegenüber. Insbesondere mit Blick auf die Verfahrenskosten erscheint die Suche nach geeigneten Reststoffen aus industriellen Prozessen zur Deckung des Bedarfs an organischem Kohlenstoff attraktiv. Neben des Nachweises der Verwertbarkeit dieser Stoffe durch Sulfatreduzierende Bakterien sind Aussagen zum umweltverträglichen Einsatz solcher Kohlenstoffquellen erforderlich.

9.1.2 Versuche zur Stabilität von Eisensulfid-Schlämmen

Der Betrieb technischer Reaktoren zur mikrobiellen Sulfatreduktion mit Eisensulfidfällung macht die geordnete Ablagerung der Reaktionsprodukte erforderlich. Zu diesem Zweck wird die Verspülung der Eisensulfidschlämme in das Sediment von Tagebauseen angestrebt. Bisher liegen zu dieser Technologie noch keine Erfahrungswerte vor. Die abgelagerten Schlämme müssen daher eine nachgewiesene Toleranz gegenüber oxidativen Angriffen, z.B. in der Vollzirkulation des Sees, und bei Kontakt mit anoxischen Grundwasser, das durch niedrige pH-Werte geprägt sein kann, aufweisen. Die geochemische Stabilität des Sulfidschlammes ist vermutlich auch von den mit-sedimentierenden weiteren Substanzen abhängig.

Die Prüfung der Ablagerung mit verschiedenen Begleitstoffen kann experimentell leicht ausufern. Es sind deshalb die Wirkprinzipien der Schlammauflösung und der Begleitstoffe herauszuarbeiten und miteinander zu vergleichen. Als relevante Kategorien ergeben sich dabei:

- Säureangriff
- Oxidativer Angriff
- Einfluss von Komplexbildnern

Damit lassen sich die möglichen Lagerungsbedingungen sowie eventuelle Begleitstoffe systematisch bewerten.

9.2 Technikumsversuche

In den Technikumsversuchen werden im kleineren Maßstab Festbettreaktoren erprobt, wie sie für den zukünftigen technischen Einsatz in **Aktiven Drain and Gate Systemen** (ADAG) konzipiert sind. Primäres Ziel stellt eine stabile Betriebsweise der Reaktoren bei dauerhafter Einhaltung des Sanierungsziels dar, welches mit Ablaufkonzentrationen von maximal 250 mg/L Sulfat festgelegt wurde. Neben der Ermittlung der dabei erzielbaren Umsatzraten sind weitere Fragestellungen im Kontext der Prozessstabilität und –optimierung zu untersuchen.

Parallel zur mikrobiellen Sulfatreduktion erfolgt bei dem gewählten Verfahrenskonzept die Fällung von Eisensulfiden. Somit muss neben der beabsichtigten Akkumulation von Biomasse die Abreinigung der anfallenden Eisensulfidschlämme beherrscht werden. Die Art und Weise der Abförderung der Schlämme ist experimentell zu ermitteln.

Bei dem angestrebten Umsatz von Sulfat ist mit dem im Rohwasser vorhandenen Eisenvorrat eine vollständige Fällung des produzierten Sulfid-Schwefels nicht möglich. Die Entwicklung einer Möglichkeit zur Abreinigung der restlichen Sulfide in einer zweiten Prozessstufe durch Kationenzugabe (Eisen) ist daher Gegenstand der Untersuchungen.

Für die Entwicklung eines wirtschaftlichen Sanierungsverfahrens richtet sich ein weiterer Untersuchungsschwerpunkt auf die Maximierung der Umsatzraten. Vor diesem Hintergrund werden die Einflüsse der hydraulischen Verhältnisse in den Reaktoren, der verwendeten Aufwuchsträger und der Milieuparameter untersucht.

Die Überführung des untersuchten Verfahrens der Wasserbehandlung in die Sanierungspraxis setzt dessen Genehmigungsfähigkeit voraus. Deshalb sollen die im Technikumsversuch aufbereiteten Wässer hinsichtlich ihrer Wirkung bei Ausleitung in Umweltkompartimente beurteilt werden.

10 Aufbau und Durchführung der Versuche (TP B)

10.1 Laborversuche

10.1.1 Batch-Versuche zur Verfügbarkeit organischer Substanz

Der Test verschiedener organischer Kohlenstoffquellen zu ihrer Eignung als Substrat für Sulfatreduzierende Bakterien (SRB) erfolgte als Batch-Ansatz in 1000 mL Glasstandflaschen mit Schliffstopfen und wurde jeweils als Doppelbestimmung ausgeführt. Es wurden die Kohlenstoffquellen Glycerin, Maishydrolysat und Schlempe untersucht. Deren charakteristischen stofflichen Zusammensetzungen sind in Tabelle 10-1 dargestellt.

Ziel dieser Versuche lag neben dem grundsätzlichen Eignungstest in der Bestimmung der notwendigen Konzentrationen der Hauptnährelemente Stickstoff und Phosphor sowie dem Einfluss des pH-Wertes auf die Aktivität der SRB.

Tabelle 10-1 ausgewählte Parameter der verwendeten Kohlenstoffquellen

Parameter	Dimension	Glycerin	Maishydrolysat	Schlempe
pH	[\cdot]	7,3	6,7	3,57
CSB	[g/L]	1108	8,3	55,5
TOC	[g/L]	362,4	3,37	20
N _{ges}	[mg/L]	280	565	17300
P _{ges}	[mg/L]	4	48,6	
SO ₄	[mg/L]	<70	<30	
C:N:P	molar	90600:70:1	69:12:1	

Das Glycerin fällt als Reststoff der Biodieselproduktion an und wurde von der Firma Biopetrol Schwarzheide GmbH bezogen. Durch den Ausbau der Biodiesel-Produktionskapazitäten ist gegenwärtig eine Marktschwemme an Glycerin zu verzeichnen, die Glycerin als kostengünstiges Substrat für die mikrobielle Sulfatreduktion erscheinen lässt.

Das Maishydrolysat entstammt der ersten Prozessstufe einer Versuchsanlage des Lehrstuhls Abfallwirtschaft der BTU Cottbus, welche Biomasse zum Zweck der Biogasproduktion aufschließt (hydrolysiert). Prinzipiell ist die Biomasseproduktion auf Bergbaukippen denkbar, wobei neben einer energiewirtschaftlichen Nutzung auch eine Verwendung der Hydrolysate in der Wasserbehandlung attraktiv wäre.

Als weitere mögliche kostengünstige Energie- und Kohlenstoffquelle für Sulfatreduzierende Bakterien wurde Schlempe, ein Rückstand bei alkoholischer Gärung von Getreide und Destillation, aus der Görlitzer Kornbrennerei und Spirituosenfabrik untersucht.

In den Versuchen kamen zwei Wässer zum Einsatz, deren Beschaffenheiten in Tabelle 10-2 zusammengefasst sind. Für die Durchführung der ersten Batch-Versuche wurde ein synthetisches Kippengrundwasser hergestellt. Die nachfolgenden Versuche erfolgten mit einem realen Kippengrundwasser, welches aus den noch vorhandenen Brunnen im Südosten des Senftenberger Sees gewonnen wurde (ehemalige Versuchsanlage des BMBF-Projektes 02-WB 0068).

Tabelle 10-2 Beschaffenheiten der verwendeten Rohwässer

Parameter	Dimension	Synthetisches Kippengrundwasser	Südanstrom Senftenberger See
pH	[·]	4,44	4,3
K _{S4,3}	[mmol/L]	0,15	0,0
Fe(II)	[mg/L]	65,2	150
Mn	[mg/L]	2,08	10,0
Al	[mg/L]	9,06	3,4
NP	[mmol/L]	-3,26	-6,48
SO ₄	[mg/L]	1150	ca. 1600

Die Einstellung der Konzentrationen der Nährelemente erfolgte durch Zugabe von NH₄Cl und KH₂PO₄. Die Korrektur der pH-Werte wurde mit NaOH vorgenommen.

10.1.2 Versuche zur Stabilität von Eisensulfid-Schlämmen

10.1.2.1 Batchversuche zur Säurelöslichkeit

In 250mL fassende Schliffflaschen wurden je 10g Schlamm in ca 200 mL dest Wasser suspendiert. Anschließend wurden verschiedene Mengen Salzsäure zudosiert, mit dest Wasser bis zum Rand aufgefüllt und luftblasenfrei verschlossen. Bis zur einfachen Gleichgewichtseinstellung nach 24 Stunden wurden die Proben gerührt oder geschüttelt. Aus den sedimentierten Proben wurden pH, elektrische Leitfähigkeit und das Redox-Potential und aus dem Filtrat Eisen(II), Sulfid-Schwefel und K_{S4,3} bestimmt:

Für die ersten Experimente wurde auf Eisensulfidschlamm zurückgegriffen, die in vorangegangenen Forschungsprojekten angefallen sind. Einzelheiten dieser Versuche sind in (PREUSS 2004) beschrieben. Dabei stellt Schlamm A eine Mischung von Rückständen verschiedener Versuche dar. Bei Schlamm B handelt es sich um Material, das direkt einer Filtersäule (SII) entnommen wurde.

Der Schlamm A wurde keiner differenzierten mineralogischen Untersuchung unterzogen. Entsprechend der Reaktionsgleichung für die Sulfatreduktion ist hauptsächlich Eisenmonosulfid als Reaktionsprodukt zu erwarten. Obwohl nicht nachgewiesen, sind auch geringe Anteile an Calcium- und Eisencarbonat sowie Aluminium und Silizium wahrscheinlich vorhanden. Vom Schlamm B wurden zwei Proben gefriergetrocknet und mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Proben bestehen aus Greigit, Pyrit und Quarz. Dabei wurde zunächst ein erhöhter amorpher Eisensulfidanteil bestimmt, der durch Mikrostrain und anisotroper Kristallitgrößenkorrektur weiter aufgelöst wurde (Abbildung 10-1).

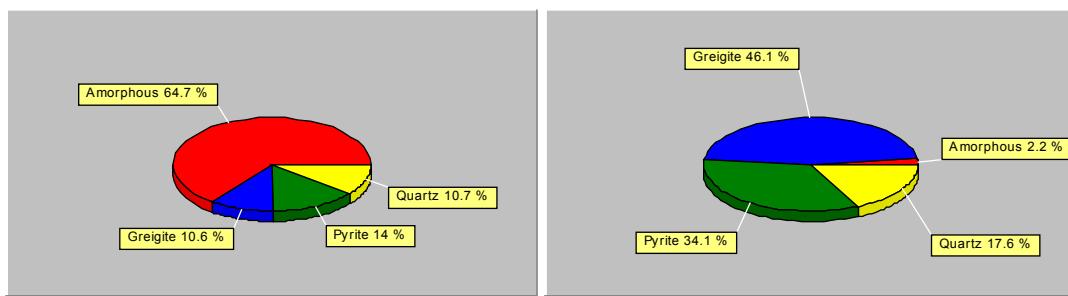


Abbildung 10-1 Zusammensetzung der Probe 1 ohne Kristallitgrößeneffekte (links) und unter Berücksichtigung der Kristallitgrößen (rechts)

Zwischen dem oberen und unteren Bereich im Probengefäß (entsprechen Probe 1 und 2) gab es geringfügige Unterschiede in der Zusammensetzung, insbesondere, was den Pyritanteil betraf (Tabelle 10-3).

Tabelle 10-3 Zusammensetzung der Proben 1 und 2 unter Berücksichtigung aller Effekte

Mineral	x (FeSx)	Pr.1	Pr.2
amorph	1	2,2 %	10 %
Greigit	1,33	46,1 %	40,6 %
Pyrit	2	34,1 %	29,4 %
Quarz		17,6 %	20,1 %

10.1.2.2 Versuche zum oxidativen Angriff

In einer Fluidzirkulationsanlage wurde der FeS-Schlamm B (s. Kapitel 10.1.2.1) im Teilaustausch eluiert. Als Elutionsmittel wurden ein schwach saures Tagebauseewasser, Tagebau-seewasser mit HCl versetzt und Eisenchloridlösung eingesetzt. Damit wurde die Oxidation mit gelöstem Eisen(III) untersucht. Diverse Vorversuche dienten der Methodenentwicklung. Für den Hauptversuch wurden in zwei baugleiche Filter der Abmessungen $d = 10,5 \text{ cm}$, $L = 23 \text{ cm}$ zwischen Sandschichten in Filter 1 400 g FeS-Schlamm B und in Filter 2 200 g FeS-Schlamm B gemischt mit 200 g eines Eisenhydroxid-Schlammes (Filterspülslammes aus der Trinkwasseraufbereitung) eingebaut. Nach der Befüllung mit dem Seewasser und der Gleichgewichtseinstellung im Kreislauf wurden die Bettvolumina mehrfach ausgetauscht. Mit Elektroden für pH, Redox und Leitfähigkeit wurden diese Parameter kontinuierlich gemessen. Aus den entnommenen Proben wurden bestimmt: $\text{K}_{\text{S}4,3}$, Fe(II), Fe_{ges}, Mn, Al.

Die Versuche wurden bei 10°C durchgeführt.

10.2 Technikumsversuche

Für die Durchführung der Technikumsversuche mit anaerobem Kippengrundwasser wurden geeignete Transport- und Lagerbehältern angeschafft (Abbildung 10-2). Zu diesem Zweck wurden vier Edelstahlbehälter (Bierfässer) á 50 L modifiziert und mit den erforderlichen Ar-

maturen ausgestattet. Diese Behälter können problemlos mit einem Überdruck bis zu 1,0 bar beaufschlagt werden. Weiterhin wurde ein neuartiges Produkt (ECOBULK MX 1000 EVOH) der Firma Schütz GmbH verwendet. Die Wandungen dieses Behälters sind mit einer Diffusionssperre versehen, die den Zutritt von Luftsauerstoff gegenüber konventionellen Kunststoffbehältern reduziert. Bei diesem Behälter ist allerdings nur ein Überdruck von ca. 0,05 bar möglich, da sonst erhebliche Deformationen auftreten.

Zur Einstellung des Kohlendioxidpartialdruckes konnte durch Beratung der Firma Linde AG auf handelsübliche Gasmischungen zurück gegriffen werden, die normalerweise als Schutzgas beim MAG-Schweißen eingesetzt werden. Entsprechend der möglichen Druckbereiche bei den verwendeten Behältern kamen die Gase CORGON®10 (10 % CO₂, 90 % Ar) und CORNIGON®2 (2,5 % CO₂, 97,5 % Ar) zum Einsatz. Die Verwendung dieser beiden Gase bietet weiterhin den Vorteil, dass die Gasflaschen identische Anschlüsse aufweisen und dadurch bei Lieferschwierigkeiten oder Havarien problemlos gegeneinander getauscht werden können. Die verwendeten Flaschendruckminderer sind mit einem Regelbereich von 0,01 bis 1,0 bar für beide Behältertypen geeignet.



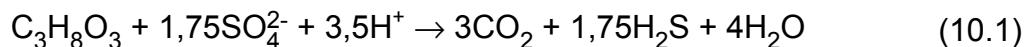
Abbildung 10-2 Behälter für Transport und Lagerung anaeroben Grundwassers

Das im Südosten des Senftenberger See gewonnene Kippengrundwasser konnte in den Behältern anforderungsgerecht gelagert werden. Die bergbautypischen Hauptinhaltsstoffe unterlagen nur geringen Konzentrationsschwankungen (Tabelle 10-4). Die Einstellung des CO₂-Partialdruckes in der Schutzgasatmosphäre gelang nicht immer optimal, so dass während der Bevorratung eine leichte Veränderung des pH-Wertes gemessen wurde. Im letzten halben Versuchsjahr wurde eine fallende Tendenz der Mangan- und Aluminiumkonzentration im Rohwasser festgestellt.

Tabelle 10-4 charakteristische Rohwasserbeschaffenheit

Parameter	pH	Fe(II)	Mn	Al	NP	SO ₄
Dimension	[-]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]
Abweichung +	0,9	14,6	3,1	0,8	1,0	70
Mittelwert	5,0	151,4	9,6	3,3	-6,6	1302
Abweichung -	0,8	31,4	5,3	1,2	1,1	56

Bei allen Technikumsversuchen kam Pharmaglycerin (Biopetrol Schwarzheide GmbH) als Kohlenstoffquelle zum Einsatz. Stickstoff und Phosphor wurden durch Zugabe von NH₄Cl und KH₂PO₄ ergänzt. Das Verhältnis von C : N : P wurde auf 320 : 5 : 1 eingestellt. Für die Sanierungsreaktion unter Verwendung von Glycerin lässt sich die folgende Reaktionsgleichung aufstellen:



10.2.1 Säulenfilteranlage

Für die Versuchsdurchführung wurden zwei vertikal aufgestellte Filtersäulen montiert, deren wirksame Filterstrecke sich auf einer Länge von 2,05 m erstreckt. Die Säulen haben einen Durchmesser von 15 cm, woraus sich ein Bettvolumen von 36,25 L ergibt (Abbildung 10-3).

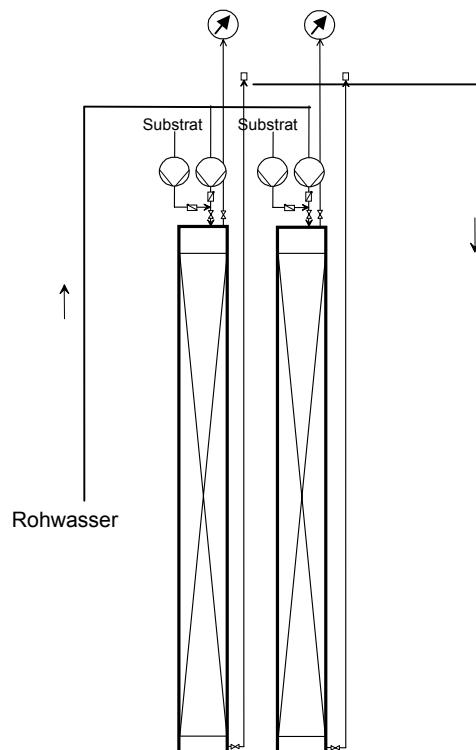


Abbildung 10-3

Schematischer Aufbau der Säulenfilteranlage

Eine Säule wurde mit ulopor® Blähschiefer der Körnung 8/16 (VTS Koop Schiefer GmbH & Co. Thüringen KG) und die andere Säule mit PE-Füllkörpern Bioflow 30 des Herstellers Rauschert gefüllt. Die Beaufschlagung der Reaktoren mit Prozesswasser sowie den Substraten erfolgt mit Schlauchpumpen. Über Trommelgaszähler wird die mögliche Bildung einer Gasphase registriert. Die Versuche laufen bei Raumtemperatur, so dass sich Temperaturschwankungen im Tages- und Jahresgang ergeben.

Tabelle 10-5 Kenngrößen der Säulen S und P

Parameter	Dimension	Säule S (Blähschiefer)	Säule P (Füllkörper)
Bruttovolumen	[L]	42,9	42,9
Volumen Fußraum	[L]	5,65	5,65
Schüttvolumen	[L]	36,25	36,25
Impfkultur	[L]	5,6	6,0
Rohwasser	[L]	20,4	32,4
Glycerin-Stamm-Lsg.	[L]	0,26	0,42
N/P-Stamm-Lsg.	[L]	0,045	0,073
Porosität Schüttsschicht	[%]	57,0	91,7

Im Zuge der Erstbefüllung der beiden Säulen ergaben sich die in Tabelle 10-5 ausgewiesenen Füllmengen. Die aus der Volumenbilanz ermittelte Porosität der Blähschiefer-Schüttsschicht stimmt mit der Herstellerangabe sehr gut überein. Dabei muss der Porenraum in Makro- und Mikroporen unterteilt werden. Während die Makroporen (Kornzwischenräume) erfahrungsgemäß etwa 30 bis 35 % Porenraum liefern, tragen die Mikroporen (Innere Porosität des Korns) mit ca. 22 bis 27 % zur Gesamtporosität bei. Die deutlichen Unterschiede in der Porengröße wirken sich dahingehend aus, dass bei der Erstbefüllung die Verdrängung der Luft aus den Mikroporen nur sehr langsam erfolgen kann. Deshalb musste mehrfach Wasser nachgefüllt werden. Auch noch 14 Tage nach der Erstbefüllung wurde eine geringe Volumendifferenz von ca. 0,2 L festgestellt. Dagegen erfolgte die Erstbefüllung der Füllkörperpackung vollständig.

10.2.2 Großsäule

Als Großsäule kam ein PE-Rohr mit 0,6 m Durchmesser und 4,8 m Länge zum Einsatz. Diese wurde durch ein Raumgerüst (3,0 m x 3,0 m x 6,0 m) fixiert, das gleichzeitig den Zugang zu allen Anschlussleitungen, Messeinrichtungen und Probenahmestellen ermöglichte.

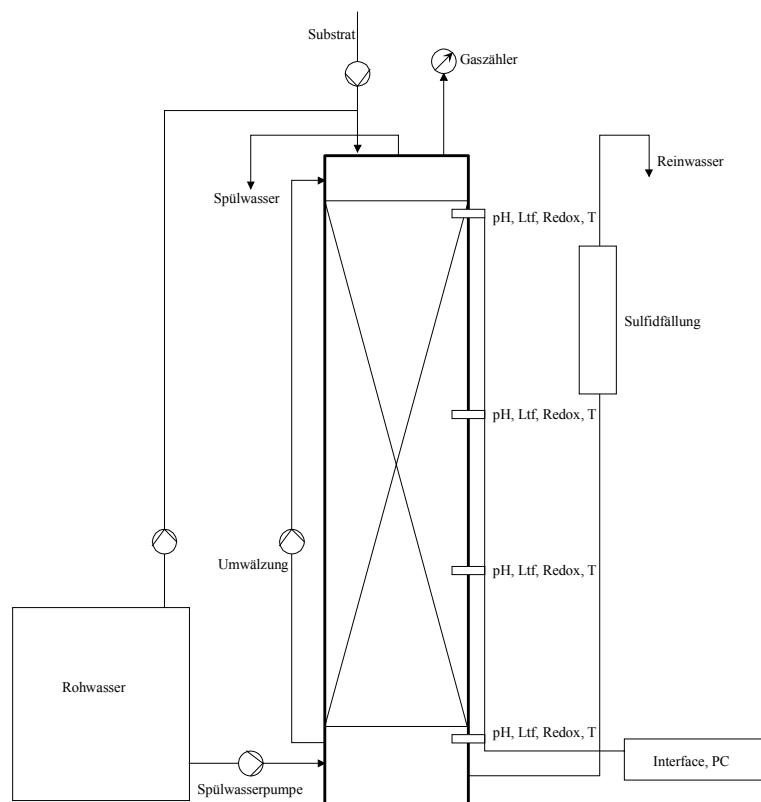


Abbildung 10-4 Schematische Darstellung der Großsäule (unmaßstäblich)

Die Großsäule wurde als abwärts-durchströmter Festbettreaktor mit einer Packungshöhe von 4,0 m und damit einem Packungsvolumen von 1,0 m³ betrieben. Als Schüttsschicht kamen Kunststofffüllkörper (H2X36 glatt, Christian Stöhr GmbH & Co Elektro- und Kunststoffwaren KG) zum Einsatz.

Die Beaufschlagung des Reaktors mit Kippengrundwasser erfolgte durch Membranosierpumpen, zur Dosierung der Nährlösung (Glycerin, NH₄Cl, KH₂PO₄) kam eine Schlauchpumpe zum Einsatz. Über zwei Kreiselpumpen unterschiedlicher Baugröße konnte eine Umwälzung vorgenommen werden. Durch eine weitere Kreiselpumpe war die Rückspülung (Wasserstarkstromspülung) des Reaktors möglich.

Die Erfassung der jeweiligen Wasser-Volumenströme erfolgte bei sehr kleinen Werten durch Auslitern sonst mittels Ultraschall-Aufschallsensoren. Eine mögliche Gasentwicklung wurde über einen Trommelgaszähler erfasst. Entlang des Fließweges war an vier Messpunkten die kontinuierliche Erfassung von pH-Wert, Redoxpotential, elektrischer Leitfähigkeit und der Temperatur vorgesehen. Über ein Interface wurden die 16 Elektroden angesteuert und zur Datenspeicherung mit einem PC gekoppelt.

In die Ablaufleitung des Reaktors wurden separate Filter zur Fällung der restlichen Sulfide eingebunden.

10.2.3 Abscheidung restlicher Sulfide

Als verfahrenstechnisch einfach zu handhabende Vorrichtung zur Abreinigung der restlichen Sulfide bietet sich der Einsatz von Filterpackungen an. Das setzt voraus, dass für die beabsichtigte Eisensulfidfällung die Eisenquelle als schüttfähiges, körniges Material vorliegt. Mit Blick auf die erforderlichen Einsatzmengen bei einer zukünftigen technischen Anwendung ist es nahe liegend, dass die in Grubenwasserreinigungsanlagen (GWRA) anfallenden Eisenhydroxidschlämme als Eisenquelle Verwendung finden.

Die Aufbereitung der Dünnschlämme aus den GWRA zu einem schüttfähigen Material wurde durch Pelletierung gelöst und ist in BRANDES & PREUSS (2007) ausführlich beschrieben. Die Herstellung der Pellets umfasst die Verfahrensschritte:

Konditionierung – Eindickung – Entwässerung – Pelletierung.

Bei diesem Verfahren ist es gelungen, teilentwässerte Schlämme durch Zusatz von hydroklastischen Naturfasern zu pelletieren. Für diesen völlig neuen Verfahrensansatz wurde die Patentierung beantragt. Die gefertigten Pellets weisen eine ausreichend hohe mechanische Festigkeit auf, um sie als Filterschüttung einsetzen zu können.

Das Rohwasser (Grundwasser aus dem Südanstrom des Senftenberger Sees) weist Sulfatkonzentrationen von 1300 mg/L auf. Für den Behandlungsprozess ist eine Abreinigung auf Restsulfatkonzentrationen von 250 mg/L gefordert. Der Konzentrationsdifferenz an Sulfat von 1050 mg/L = 10,9 mmol/L steht als Bindungspartner ein Eisenvorrat von ca. 150 mg/L = 2,68 mmol/L gegenüber. Mit den Erfahrungen aus dem abgeschlossenen DBU-Projekt [1] und den aktuell durchgeführten Untersuchungen zeigte sich, dass als Eisensulfid-Mineralneubildung dominierend Greigit (Fe_3S_4) auftritt. Das bedeutet, dass mit dem im Grundwasser vorhandenen Eisen 3,6 mmol/L Schwefel gebunden werden können. Bei anforderungsgerechter Sulfatreduktion müssen demnach über 7 mmol/L reduzierter Schwefel ($> 230 \text{ mg/L } S^{2-}$) frei in der Lösung verbleiben, welcher durch die Bereitstellung von Kationen in Form von Eisenhydroxiden abgereinigt werden muss.

Zur Erprobung von schüttfähigem Eisenhydroxid-Material diente eine Filtersäule mit einem Durchmesser von 105 mm und einer nutzbaren Betthöhe von ca. 300 mm. Diese wurde in die Ablaufleitung der Großsäule integriert und mit Probenahmestellen vor und nach dem Filterbett versehen (Abbildung 10-5).

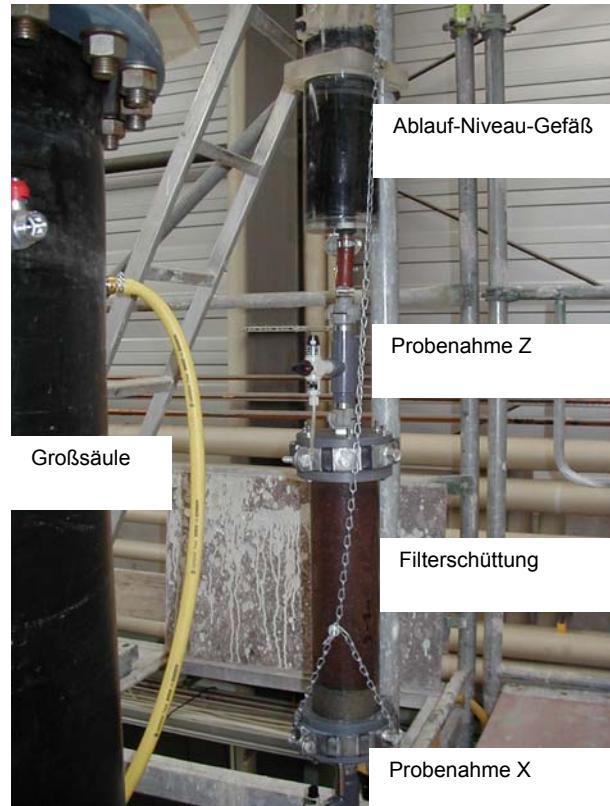


Abbildung 10-5 Versuchsaufbau zur Sulfidabreinigung

Die Charakterisierung des Filtermaterials erfolgte aus der Korngrößenverteilung über den wirksamen Korndurchmesser nach Gleichung (11.2).

$$d_w = \frac{d_{90} + d_{10}}{2} \quad (11.2)$$

Weiterhin wurde der mittels RFA bestimmte Eisengehalt der Packung zur Bilanzierung des Schwefelrückhalts herangezogen.

Zur Erfassung des Durchbruchs der Sulfid-Front wurden tägliche Messungen der Sulfid- und Eisenkonzentrationen in Zu- und Ablauf durchgeführt. Einmal wöchentlich erfolgte die Bestimmung der Hauptinhaltsstoffe in Zu- und Ablauf.

Untersucht wurden drei Kornfraktionen der selbst gefertigten Eisenhydroxid-Pellets sowie ein handelsübliches Adsorber-Granulat (FerroSorp®Plus) des Anbieters HeGo-Biotec (Tabelle 10-6).

Tabelle 10-6 Bezeichnungen der Versuche zur Sulfidabreinigung

Versuchs-Nummer	Material	Kornklasse	wirksamer Korndurchmesser
Versuch 1	Pellets	0,17 – 5,0 mm	2,70 mm
Versuch 2	Pellets	5,0 – 12,5 mm	6,65 mm
Versuch 3	Pellets	2,0 – 6,3 mm	4,05 mm
Versuch 4	FerroSorp®Plus	2,0 – 4,0 mm	2,45 mm

11 Ergebnisse (TP B)

11.1 Laborversuche

11.1.1 Batch-Versuche zur Verfügbarkeit organischer Substanz

Für die Batch-Versuche wurden ausschließlich Glycerin und das Maishydrolysat verwendet. Die ebenfalls zur Eignungsprüfung vorgesehene Schlempe konnte als C_{org}-Quelle nicht weiter berücksichtigt werden, da sie überwiegend aus partikulärer Substanz (Eiweiße) bestand. Demzufolge wies sie einen extrem hohen Stickstoffgehalt auf, was im Sinne einer Minimalzugabe der erforderlichen Nährelemente die Verwendung von Schlempe nicht mehr praktikabel erscheinen lies.

Versuchsreihe 1

Die ersten Versuche wurden als Doppelbestimmung mit einem synthetischen Kippengrundwasser bei Original-pH-Wert und korrigiert auf pH 7,0 angesetzt (Tabelle 11-1).

Tabelle 11-1 Füllmengen der Batchgefäße bei Versuchsreihe 1

<p>H1_org / H2_org</p> <ul style="list-style-type: none"> - 115 mL Hydrolysat - 1040 mL Wasser vom Eisenfilter <p>pH-Wert: 5,6</p>	<p>H1_kor / H2_kor</p> <ul style="list-style-type: none"> - 115 mL Hydrolysat - 1040 mL Wasser vom Eisenfilter <p>pH-Wert: 6,9</p>
<p>G1_org / G2_org</p> <ul style="list-style-type: none"> - 21 mL Glycerin-Stammlösung - 6,5 mg (NH₄)₂HPO₄ - 12,5 mg NH₄Cl - 1125 ml Wasser vom Eisenfilter <p>pH-Wert: 4,5</p>	<p>G1_kor / G2_kor</p> <ul style="list-style-type: none"> - 21 mL Glycerin-Stammlösung - 6,5 mg (NH₄)₂HPO₄ - 12,5 mg NH₄Cl - 1125 ml Wasser vom Eisenfilter <p>pH-Wert: 7,0</p>

Während bei dem Hydrolysat bei beiden pH-Niveaus mikrobiell Sulfat reduziert wurde, konnte beim Glycerinansatz nur bei pH 7 die gewünschte Reaktion beobachtet werden. Obwohl für die Versuchsansätze beider Substrate etwa gleiche Konzentrationen an organischem Kohlenstoff eingestellt wurden, ergeben sich für die Anteile an Stickstoff und Phosphor wesentliche Unterschiede (vgl. Tabelle 11-2).

Tabelle 11-2 Verhältnis der Nährelemente bei Batchversuch 1

	Start C : N : P	Verbrauch C : N : P
Hydrolysat	180 : 26 : 1	134 : 13 : 1
Glycerin	615 : 6 : 1	261 : 4 : 1

Bei dem Glycerin-Ansatz wurden die Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen entsprechend Literaturangaben durch Zugabe von Ammonium- und Phosphatsalzen eingestellt. Dagegen resultieren die relativ großen Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen beim Hydrolysat aus der aufgeschlossenen Biomasse.

Aus den ermittelten Restkonzentrationen an C, N und P ergeben sich für die beiden Substrate unterschiedliche Umsätze der Hauptnährelemente. Beim Glycerin war nach Versuchsende kein gelöstes Phosphat nachweisbar, so dass eine Limitierung des Zellwachstums nicht ausgeschlossen werden kann. Die relativen Umsätze entsprechen im Wesentlichen den Verhältnissen für anaerobe Reaktionen, obwohl der Bedarf an Stickstoff und Phosphor höher als erwartet ausfiel (Abbildung 11-1). Die Versuche mit dem Hydrolysat erreichten grundsätzlich größere Umsätze der jeweiligen Nährelemente. Da bei diesen Versuchen eine Gasbildung (Methan) beobachtet wurde, ist der Mehrverbrauch durch Konkurrenzreaktionen begründet. Das verdeutlichen ebenfalls die ermittelten Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnisse. Während mit Glycerin pro Mol Sulfat 1,7 Mol Kohlenstoff verbraucht wurden, lag der Kohlenstoffumsatz des Hydrolysats etwa beim fünffachen des reduzierten Sulfates.

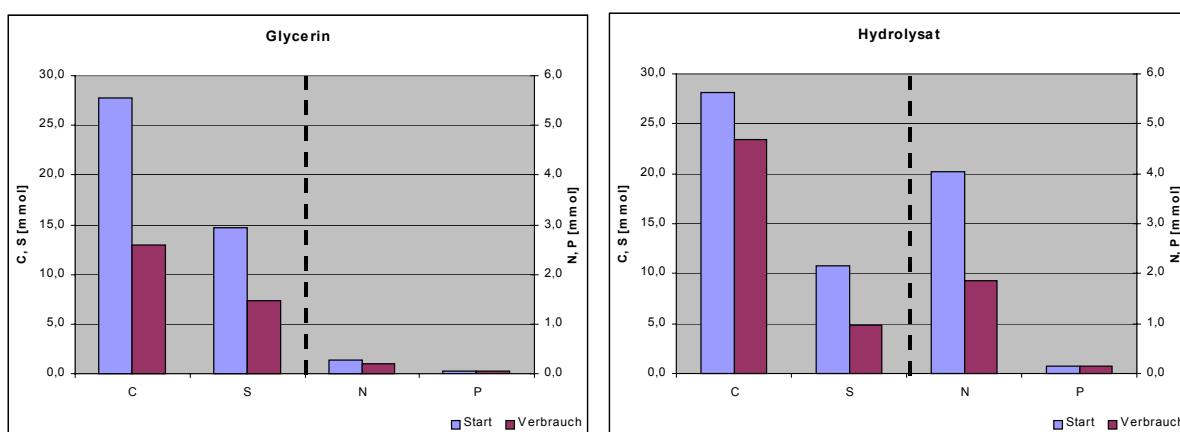


Abbildung 11-1 Absolute Umsätze der Hauptnährelemente bei Verwendung von Glycerin und Hydrolysat im Batchversuch 1

Versuchsreihe 2

Die Fortführung der Versuche erfolgte bei Versuchsreihe 2 mit Mischungen aus Glycerin und Maishydrolysat, um eine möglichst optimale Nährstoffkombination mit minimaler Zugabe weiterer Stoffe (Kaliumdihydrogenphosphat) zu erhalten. Die Versuchsdurchführung erfolgte ebenfalls als Doppelbestimmung mit vier unterschiedlichen Kohlenstoffkonzentrationen und unterschiedlichen Nährstoffverhältnissen. In Tabelle 11-3 sind die entsprechenden Füllmengen ersichtlich. Die pH-Werte wurden auf 7,0 korrigiert.

Tabelle 11-3 Füllmengen der Batchgefäße bei Versuchsreihe 2

H1_1 / H1_2	H2_1 / H2_2
87 mL Hydrolysat	127 mL Hydrolysat
22 mL Glycerin	25 mL Glycerin
13 mg KH ₂ PO ₄	14 mg KH ₂ PO ₄
1000 mL Rohwasser	1000 mL Rohwasser
79 mL NaOH mit Dest.Wasser	26 mL NaOH mit Dest.Wasser

H1_1 / H1_2	H2_1 / H2_2
87 mL Hydrolysat	127 mL Hydrolysat
22 mL Glycerin	25 mL Glycerin
13 mg KH ₂ PO ₄	14 mg KH ₂ PO ₄
1000 mL Rohwasser	1000 mL Rohwasser
79 mL NaOH mit Dest.Wasser	26 mL NaOH mit Dest.Wasser

H1_1 / H1_2	H2_1 / H2_2
87 mL Hydrolysat	127 mL Hydrolysat
22 mL Glycerin	25 mL Glycerin
13 mg KH ₂ PO ₄	14 mg KH ₂ PO ₄
1000 mL Rohwasser	1000 mL Rohwasser
79 mL NaOH mit Dest.Wasser	26 mL NaOH mit Dest.Wasser

Bei allen Versuchsansätzen setzte in unterschiedlichem Umfang innerhalb der sechswöchigen Versuchszeit die Sulfatreduktion ein, was an der Fällung schwarzer Eisensulfide sichtbar wurde. Gleichzeitig trat bei allen Ansätzen eine Gasbildung auf, die proportional zum Hydrolysatanteil zunahm. Auf Grund analytischer Komplikationen ist eine Bilanzierung der Sulfatumsätze leider nicht möglich. Qualitativ lag der Sulfatumsatz auf überraschend geringem Niveau. Die weitere Auswertung beschränkt sich auf die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor.

Die mit steigendem Hydrolysatanteil beobachtete Gasentwicklung kann auf Methanbildung zurückgeführt werden, deshalb weist auch der Umsatz an organischem Kohlenstoff diese steigende Tendenz aufweist. Innerhalb der Konkurrenz zwischen Methanbildenden und Sulfatreduzierenden Bakterien scheint ein Vorteil bei den Methanbildnern zu bestehen. Offenbar wurde durch das Hydrolysat eine entsprechende Impfkultur in die Versuchsansätze eingebracht, so dass diese auf Grund der höheren Zellzahlen die dominierende Population bilden konnten. Die Kombination von Glycerin und Hydrolysat hat sich damit nachteilig auf den beabsichtigten Prozess der Sulfatreduktion ausgewirkt.

Tabelle 11-4 Verhältnis der Nährelemente bei Batchversuch 2

Anteil Hydrolysat [Vol-%]	Start C : N : P	Verbrauch C : N : P
0,75	298 : 4 : 1	104 : 2 : 1
4,0	263 : 12 : 1	169 : 8 : 1
7,3	249 : 15 : 1	191 : 11 : 1
10,7	243 : 17 : 1	232 : 14 : 1

Für das Verhältnis Stickstoff zu Phosphor konnte kein fester Wert ermittelt werden. In Abhängigkeit der Startkonzentrationen scheint mit höherer Vorlage auch der Umsatz anzusteigen, wobei die Umsatzzunahme geringer ausfiel, als die Erhöhung der Ausgangskonzentrationen.

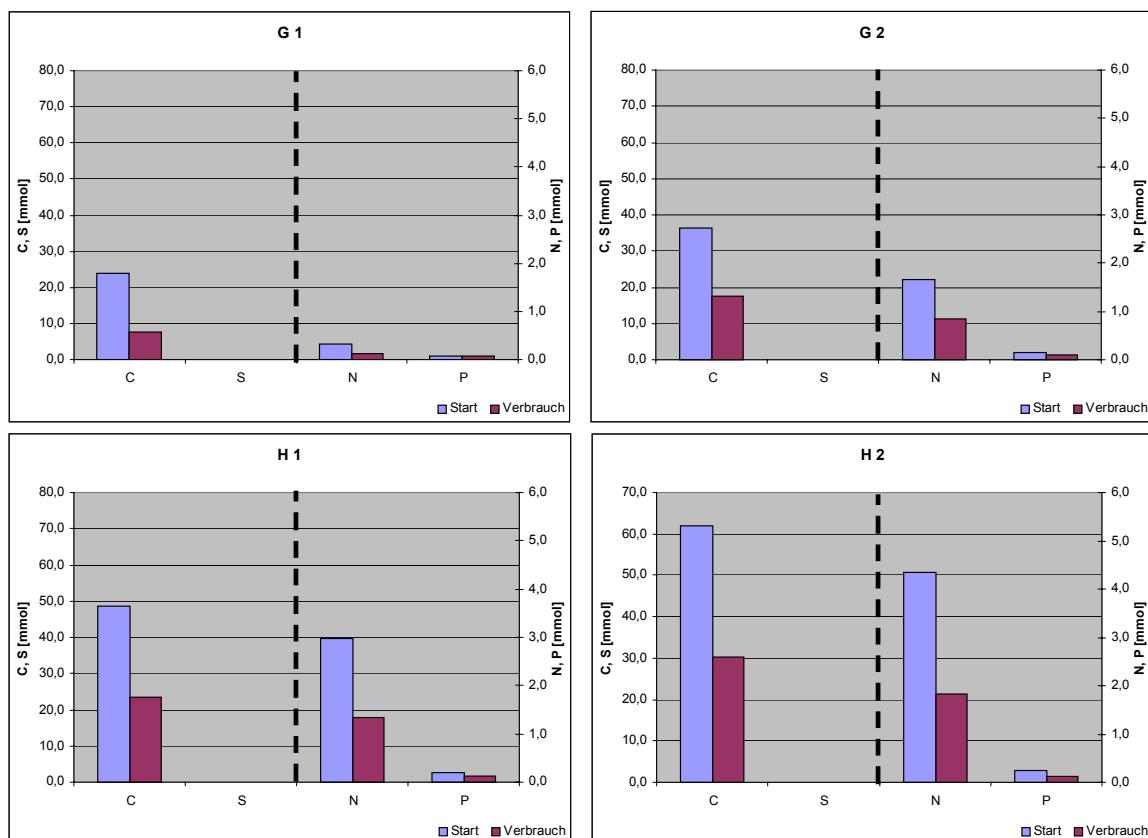


Abbildung 11-2 Umsätze der Hauptnährälemente unter Verwendung von Glycerin-Hydrolysat-Mischungen bei Batchversuch 2

Für den Ansatz mit den geringsten Nährstoffkonzentrationen (G1) kann eine Limitierung durch Phosphor nicht ausgeschlossen werden, da die zugegebene Menge fast vollständig verbraucht wurde. Möglicherweise wird Phosphor auch durch Fällung aus der Wasserphase entfernt. Der relative Umsatz für organischen Kohlenstoff erreicht ab Ansatz G2 sein Maximum, ähnliche Verhältnisse ergeben sich für Stickstoff (s. Abbildung 11-3).

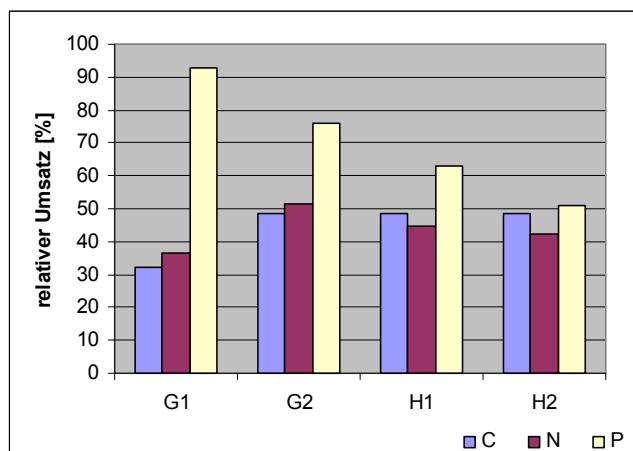


Abbildung 11-3 **relativer NährELEMENTumsatz bei Versuchsreihe 2**

In Übereinstimmung mit Literaturangaben OKABE & CHARACKLIS (1991), OKABE ET AL. (1992) und LETTINGA (1995) kann das optimale Verhältnis Stickstoff zu Phosphor mit ca. 5-7 : 1 angegeben werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der ersten Versuchsreihe (ohne Methanbildung) kann für das C : N : P Verhältnis der Bereich 150-250 : 5-7 : 1 abgeschätzt werden. Dieses Verhältnis gilt für die Inbetriebnahme von Reaktoren, da in dieser Phase in erheblichem Umfang Biomasse gebildet werden muss. Mit dem Erreichen quasi-stationärer Verhältnisse bildet sich durch absterbende und wachsende Biomasse ein interner Kreislauf aus, der die externe Zugabe der Nährelemente verringert.

Versuchsreihe 3

Für die Versuchsreihe 3 wurde ausschließlich Glycerin als Energie- und Kohlenstoffquelle verwendet. Mit dieser Versuchsreihe wurde die pH-Abhängigkeit der mikrobiellen Aktivität in Doppelbestimmung untersucht. Bei gleicher Konzentration der Nährelemente (C : N : P = 122 : 3 : 1) wurden die pH-Werte der Versuchsansätze in Schritten von 0,5 Einheiten für den Bereich pH 5,5 bis 7,5 variiert.

Tabelle 11-5 **Füllmengen der Batchgefäße bei Versuchsreihe 3**

Rohwasser	Glycerin-Stamm-Lsg.	NH ₄ Cl	KH ₂ PO ₄
[mL]	[mL]	[mg]	[mg]
ca. 1170	15	25	25

Anhand der zeitlichen Staffelung der Fällung von Eisensulfiden war der gravierende Einfluss des pH-Wertes auf die Aktivität der Sulfatreduzierer bereits visuell erkennbar. Während bei den Ansätzen mit pH-Wert 7,5 bzw. 7,0 bereits nach 3 Tagen die Fällung von Eisensulfiden festgestellt wurde, zeigte der Ansatz bei pH-Wert 6,5 erst nach zwei Wochen erste Fällungen von Eisensulfiden (s. Abbildung 11-4). Bei dem Ansatz mit pH 6,0 war die Fällungsreaktion

nach drei Wochen und beim Ansatz mit pH 5,5 nach sechs Wochen wahrzunehmen, wobei nur bei jeweils einer Flasche der Doppelansätze pH 6,0 und pH 5,5 diese Reaktion auftrat.



Abbildung 11-4 Batchgefäß bei Versuchsreihe 3 nach 3 Tagen Standzeit

Neben der visuellen Bewertung bestätigen die analytischen Ergebnisse den Einfluss des pH-Wertes auf den Verlauf der Sanierungsreaktion. Bei allen Versuchsansätzen kam es zu einer Abnahme des pH-Wertes. Ursächlich dafür ist eine Versäuerungsreaktion, durch welche das Glycerin in niedermolekulare organische Säuren gespalten wird. Bei allen Proben wurden acetatähnliche Komponenten mit einer Konzentration zwischen 3 und 4 mmol/L festgestellt. Die mikrobielle Sulfatreduktion konnte sich nur in den Ansätzen etablieren, bei denen der pH-Wert $> 5,5$ lag (Abbildung 11-5). Dadurch ist auch die unterschiedliche Entwicklung der Doppelansätze mit den niedrigen Start-pH-Werten zu erklären. Das pH-Milieu wurde innerhalb der Versuchszeit unterschiedlich stark verändert. Der ermittelte DOC-Umsatz zeigt eine starke Korrelation mit dem Sulfatumsatz (Abbildung 11-6). Ob durch die Sulfatreduzierer das Glycerin direkt oder nur die niedermolekularen Säuren verstoffwechselt werden können, ist durch diese Versuche nicht zu klären.

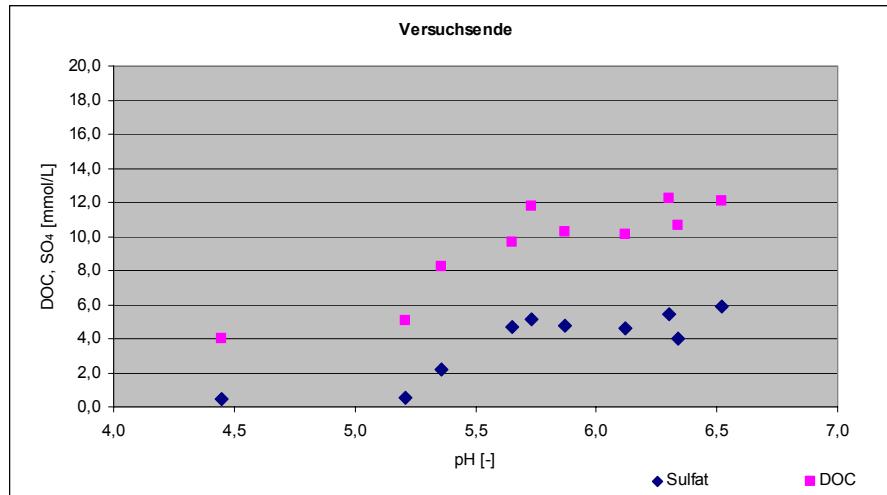


Abbildung 11-5 Auftragung des Sulfat- und DOC-Umsatzes in Abhängigkeit des pH-Wertes

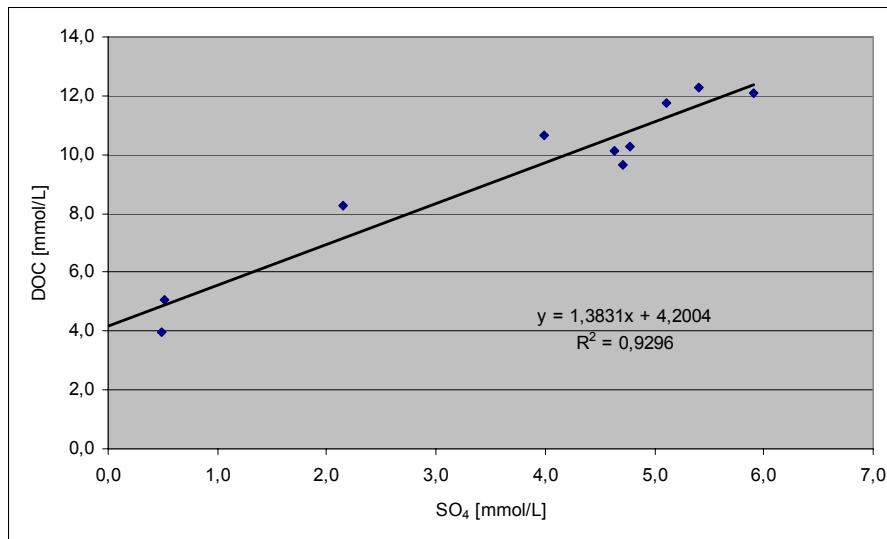


Abbildung 11-6 Korrelation zwischen Sulfat- und DOC-Umsatz

11.1.2 Versuche zur Stabilität von Eisensulfid-Schlämmen

11.1.2.1 Säurelöslichkeit

Die Untersuchung der Säurelöslichkeit der FeS-Schlämme mittels Schnelltitration und in den Batch-Ansätzen zeigte, dass während der längeren Kontaktzeit in den Batch-Ansätzen mehr Säure neutralisiert werden konnte (Abbildung 11-7). Allerdings streuen diese Werte mehr als die im Titrator bestimmten Daten.

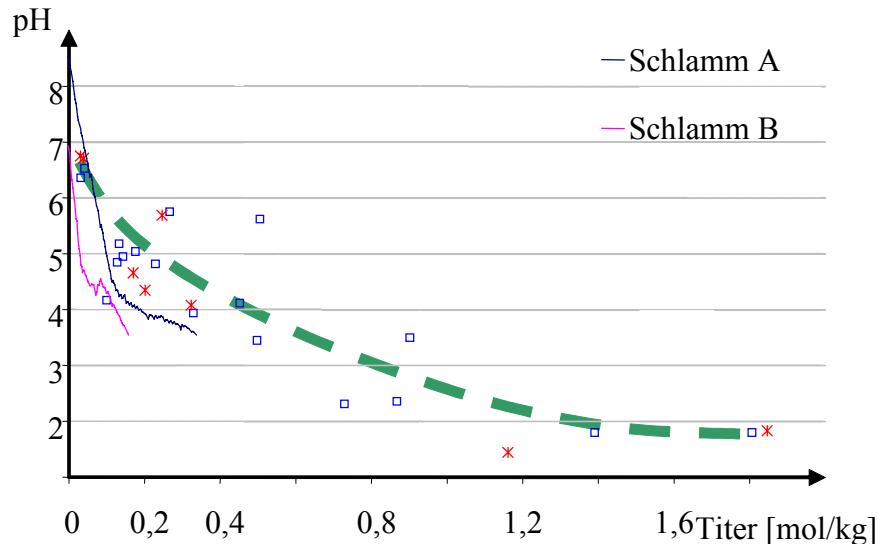


Abbildung 11-7 Vergleich der Titrationskurven im Titrator (durchgezogene Linien) mit denen aus den Batch-Versuchen

Die in den Batch-Ansätzen ermittelten Säurelöslichkeiten von Eisen und Sulfidschwefel ergeben kein einheitliches Bild (Abbildung 11-8, Abbildung 11-9). Eine verstärkte Lösung von Eisensulfiden bei pH-Werten < 4 wurde jedoch nicht festgestellt.

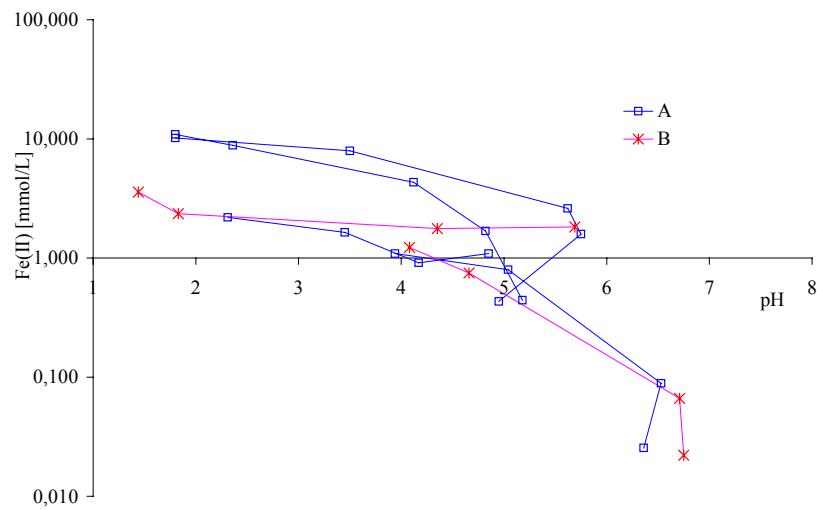


Abbildung 11-8 Abhängigkeit zwischen pH und Eisen(II) in allen Versuchen (Übersicht)

Das unterschiedliche Lösungsverhalten der nacheinander durchgeföhrten Versuchsreihen wird auf Veränderungen der Schlämme während der Lagerung zurückgeführt. Offenbar erfolgte in der Zeit der Versuchsdurchführung eine Umwandlung des Schlammvorrates in stabilere und damit weniger säurelösliche Eisensulfidmodifikationen.

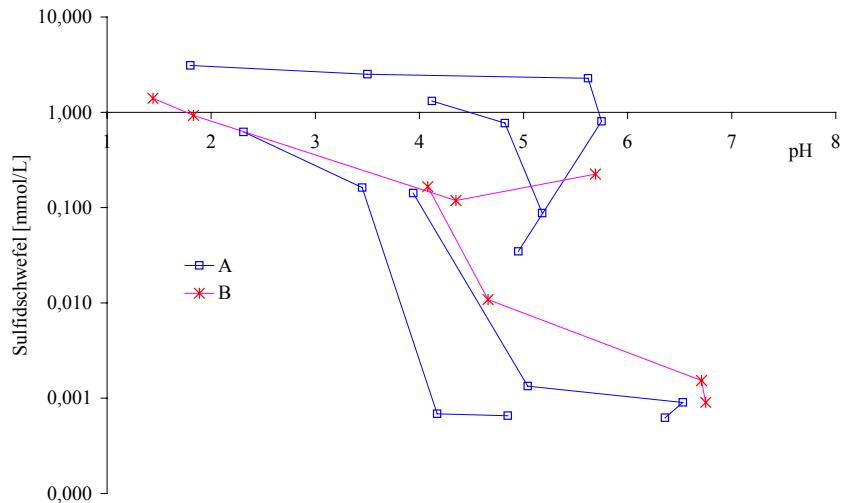


Abbildung 11-9 Gemessene Abhängigkeit zwischen pH und Sulfidschwefel in allen Ver suchen

In den Suspensionen lag elementarer Schwefel vor. Eine gefährliche Schwefelwasserstofffreisetzung angesäuerter Sulfidschlamme ist damit nicht zu befürchten. Die Interpretation der Ergebnisse kann weiterhin über Modellrechnungen in Kapitel 11.1.2.2 erfolgen.

11.1.2.2 Modellrechnungen mit PhreeqC zur Säurestabilität von Eisensulfid-Schlämmen

Das Säure-Base-Verhalten von Schlämmen lässt sich durch kontinuierliche Titration im Titriator oder in Serien von Batch-Ansätzen bestimmen. Die dabei zu erwartenden Effekte wurden mit PhreeqC simuliert. Zu diesem Zweck war die Definition einer charakteristischen Schlammzusammensetzung erforderlich, welche die vorhandenen Untersuchungsergebnisse und die Randbedingungen der Schlammstehung berücksichtigt.

Tabelle 11-6 Schlammzusammensetzung zur Titration in Modellszenarien

Mineralphasen	mmol/L	SI
Fe(OH) ₃ (a)	0	-5
Siderite	10	-2 ... 0 .. 3
Calcite	10	0
jeweils ein Mineral:		
FeS(ppt)	10	-0,5 ... 0 ... 0,5
Mackinawite	10	0
Greigite	10	0
Pyrite	10	0

Eisenhydroxid ist im Ausgangsschlamm nicht vorhanden, wird aber als Fällungsprodukt mit der Löslichkeit von Goethite (deshalb SI=-5) zugelassen. Abbildung 11-10 zeigt die berechnete Titrationskurve von FeS(ppt).

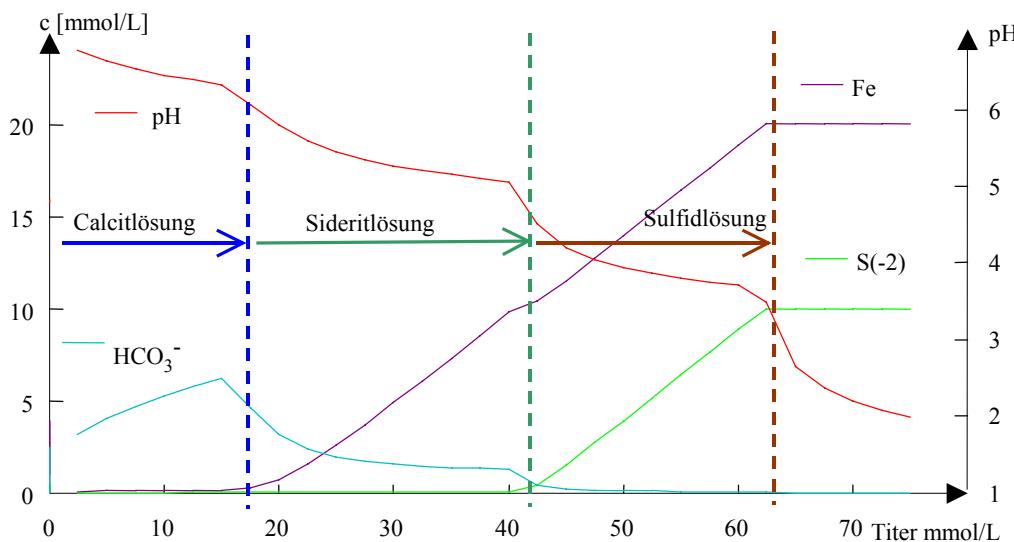


Abbildung 11-10 Gleichgewichtskonzentrationen (Fe(II), HCO_3^- , Sulfid-S) in der berechneten Titrationskurve für FeS(ppt)

Die Minerale werden in der Reihenfolge Calcit->Siderit->Eisensulfid gelöst. Die jeweiligen Lösungsbereiche mit stabilisierten pH-Werten (Pufferung) sind durch pH-Sprünge getrennt. Die Berechnungen für unterschiedliche Eisensulfid-Modifikationen zeigen, dass sich die einzelnen Sulfidminerale bei unterschiedlichen pH-Werten lösen (Abbildung 11-11).

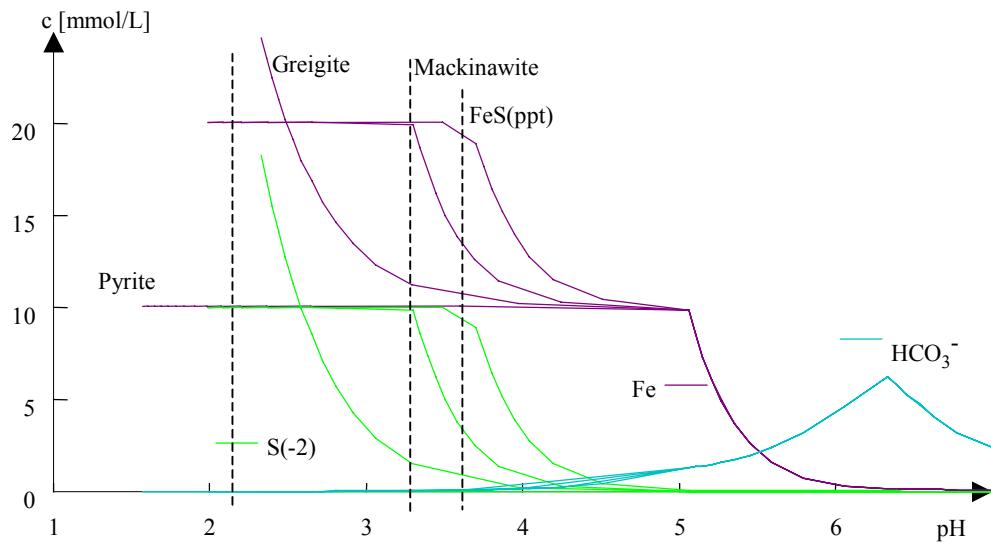


Abbildung 11-11 Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Mackinawite löst sich gegenüber FeS(ppt) bei einem um 0,765 niedrigeren pH-Wert. Greigite wird erst bei $\text{pH} < 3$ gelöst und wird Pyrite bis $\text{pH} 1,8$ gar nicht gelöst.

Für amorphe Monosulfide wird ein breites Stabilitätspektrum vermutet. Dieses lässt sich durch Variation deren Sättigungsindices simulieren. Abbildung 11-12 zeigt die Titrationskurven als Konzentrationsfunktionen des Eisen(II) und Sulfidschwefels in Abhängigkeit vom pH-Wert.

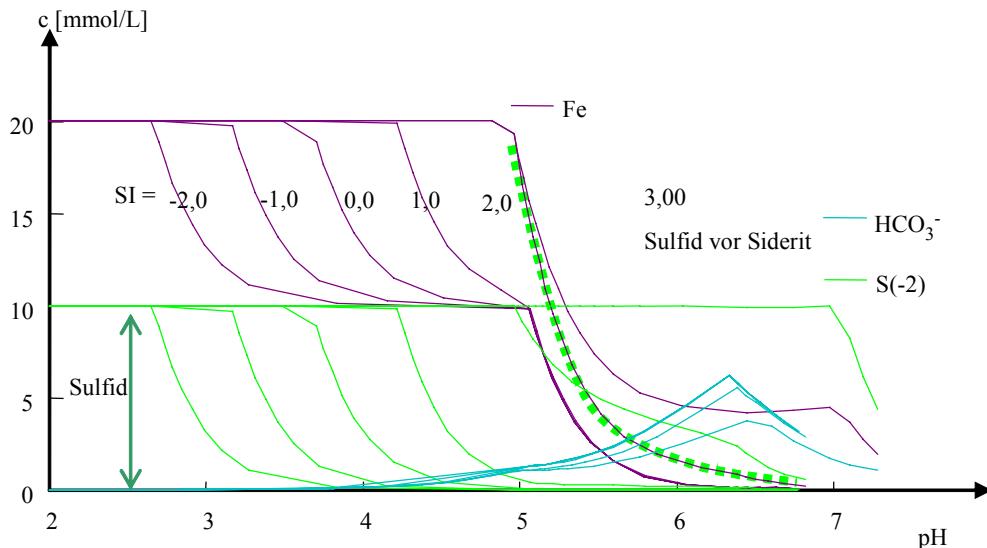


Abbildung 11-12 Variation der Eisensulfidlöslichkeit über Vorgabe des Sättigungsindex SI

Bei sehr gut löslichen Eisensulfiden überlagern sich Siderit- und Sulfidlösung oder Sulfid löst sich vor dem Siderit (hypothetischer Fall). Mackinawite entspräche $SI=0,5-1$ und Greigite wäre mit $SI>-2$ vergleichbar.

11.1.2.3 Oxidativer Angriff

Im ersten Versuchsabschnitt wurde das saure Tagebauseewasser im Kontakt mit den Schlämmen neutralisiert. Auch bei erhöhter Säurekonzentration durch Zugabe von HCl im zweiten Versuchsabschnitt setzte sich diese Entwicklung fort. Die maximale Neutralisationskapazität lag bei dem eingesetzten FeS-Schlamm um 150 mmol/kg (frisch). Der eingemischte Eisenhydroxidschlamm in System 2 senkte die effektive Neutralisationskapazität sogar (Abbildung 11-13). Die im Zulauf vorhandene Eisen(III)-Konzentration von 3 mg/L wirkte keine Oxidation. Ein Teil der Protonen durch reduktive Eisenlösung in Eisen(II) ausgetauscht. Die Eisen(II)-Konzentration stieg um 0,3 bis 0,7 mmol/L. Bei geringer Oxidationsmittelzufuhr wird in einer schnellen Reaktion elementarer Schwefel und Eisen(II) nach Gln. (11.1) und (11.2) gebildet.



Durch die Schwefelbildung wird das Neutralisationspotential nicht geändert, das heißt, es wird bei dieser Reaktion keine Säure freigesetzt.

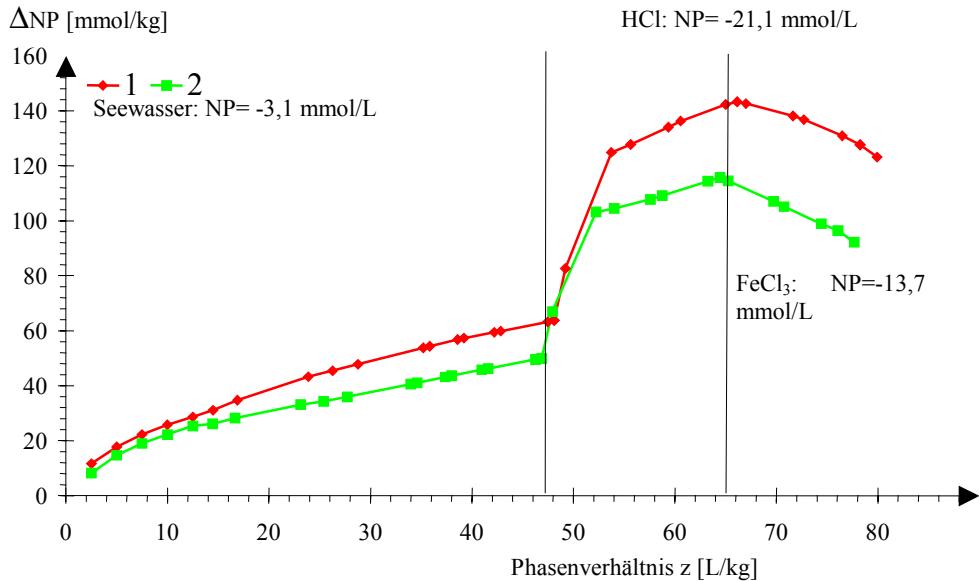


Abbildung 11-13 Wechselwirkung von FeS-Schlamm mit verschiedenen Fe(III)-Lösungen

Im dritten Versuchsabschnitt bei erhöhter Eisen(III)-Konzentration waren Oxidationseffekte zu verzeichnen, welche sich in der Freisetzung von Säure (Abnahme von NP) darstellt (Abbildung 11-13). Erst die Oxidation zum Sulfat nach Gln. (11.3) und (11.4) bei hohem Oxidationsmittelangebot führt zur Versauerung.



Es greifen in diesem Fall die von der Pyritverwitterung bekannten Reaktionsmechanismen, wobei die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) zu einer Beschleunigung der Rückoxidation führen kann.

11.1.3 Einfluss von Komplexbildnern

Der Einfluss von Begleitstoffen bei der Ablagerung von Eisensulfidschlamm wurde für relevante anorganische Bestandteile über das Säure-Base-Verhalten in den Modellrechnungen (Abschnitt 11.1.2.2) charakterisiert und stellt sich bezüglich einer Rücklösung von Eisensulfiden unkritisch dar. Die Effekte möglicher organischer Komplexbildner wurden in orientierenden Betrachtungen durch PhreeqC-Rechnungen im Vergleich zur Wirkung aus pH-Veränderung oder Oxidation als vernachlässigbar gering eingeschätzt, so dass von einer separaten experimentellen Untersuchung Abstand genommen wurde.

11.2 Technikumsversuche

Mit den beiden im Technikumsmaßstab eingesetzten Versuchsanlagen wurden unter ähnlichen Randbedingungen die identische Sanierungsreaktion genutzt. Deshalb bietet sich die gemeinsame Auswertung der durchgeführten Versuche an. Sofern spezielle Problemstellungen nur mit einer Versuchsanlage bearbeitet worden sind, wird das in der Auswertung kenntlich gemacht.

11.2.1 Tracerversuch

Die Eignung der **Säulenfilteranlage** zur Durchführung von Experimenten zur mikrobiellen Sulfatreduktion wurde bereits in früheren Untersuchungen nachgewiesen. In PREUSS (2004) sind verschiedene Tracerversuche dieser Filtersäulen beschrieben, bei denen teilweise das identische (Bioflow 30) bzw. ähnliches Füllmaterial (Kies) verwendet wurde. Im Analogieschluss wird die Reaktorhydraulik der Säule S durch die Bodenstein-Zahl $Bo = 8$ und der Säule P mit $Bo = 4$ charakterisiert.

Als Tracerversuch wurde bei Inbetriebnahme der **Großsäule** das Verdrängen von Leitungswasser (Funktionsprobe) durch das zu behandelnde Kippengrundwasser genutzt, wobei die elektrische Leitfähigkeit als Tracer-Signal detektiert wurde. Um eine Oxidation des zugegebenen Grundwassers durch das sauerstoffgesättigte Trinkwasser zu verhindern, erfolgte vor Beginn des Tracerversuches eine Zugabe von 100g Natriumsulfit zur Zehrung des gelösten Sauerstoffs. Die Stoßzugabe der Natriumsulfit-Lösung und deren Einmischung in das Wasservolumen konnte über die Mess-Elektroden verfolgt werden. Beispielhaft ist in Abbildung 11-14 die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit dargestellt. Die schlagartige Zugabe von 1 L Natriumsulfit-Lösung verursacht zusätzlich zur Umwälzung eine Dichteströmung. Die zeitliche Folge der ersten Peaks entspricht daher nicht der tatsächlichen Umlaufzeit. Im Zuge des Einmischens werden die Peaks flacher und breiter. Bereits nach dem dritten Umlauf ist die Salz-Lösung homogen in das Wasservolumen eingemischt.

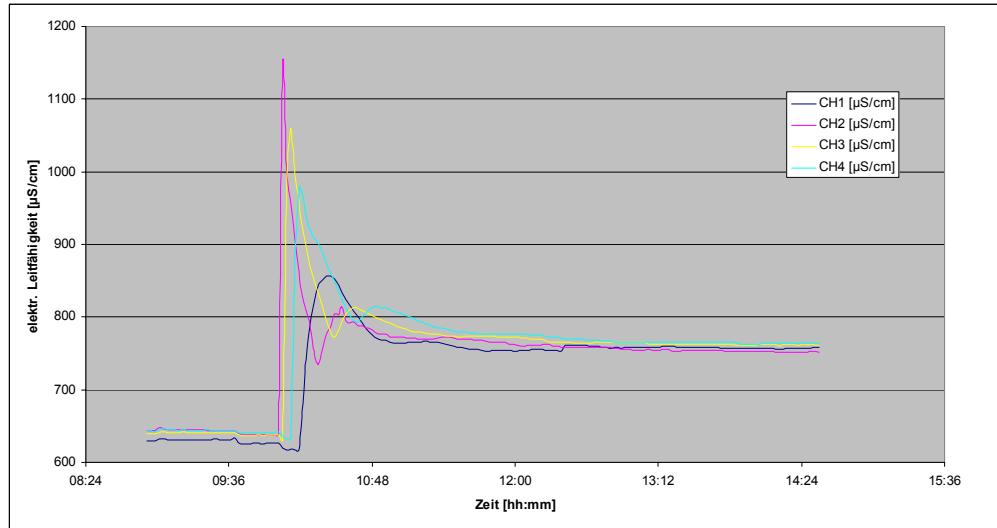


Abbildung 11-14 Veränderung der elektr. Leitfähigkeit nach Zugabe von 100g Na_2SO_4

Für den eigentlichen Tracerversuch sind die Kenndaten der Tabelle 11-7 zu berücksichtigen. Der Unterschied der Leitfähigkeiten vom konditionierten Trinkwasser und dem Grundwasser von ca. 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ist hinreichend groß, um sicher gemessen werden zu können. Insgesamt wurden 3332 L Grundwasser in drei Chargen zugegeben.

Tabelle 11-7 Kenngrößen der Großsäule

Parameter	Dimension	Großsäule
Bruttovolumen	[L]	1227
Schüttvolumen	[L]	918
Porosität Schüttsschicht	[%]	92,0
Hohlraumvolumen	[L]	1140
Volumenstrom	[L/h]	10,73
Kreislaufstrom	[L/h]	870
Raumzeit (theor.)	[h]	106,29

In der normierten Auftragung der Messwerte (vgl. Abbildung 11-15) fällt auf, dass die dritte Charge Grundwasser dem Verlauf der ersten beiden Chargen nicht mehr folgt. Offenbar wies diese Wassercharge in Folge partieller Oxidation eine höhere Leitfähigkeit auf. Die Auswertung für die ersten beiden Chargen ergab ein nahezu ideales Rührkesselverhalten. Lediglich 3 % Totraumvolumen sind zu berücksichtigen. Diese 34 L werden durch den Sumpfraum verursacht, so dass für den Reaktor ein ideales hydraulisches Verhalten nachgewiesen wurde.

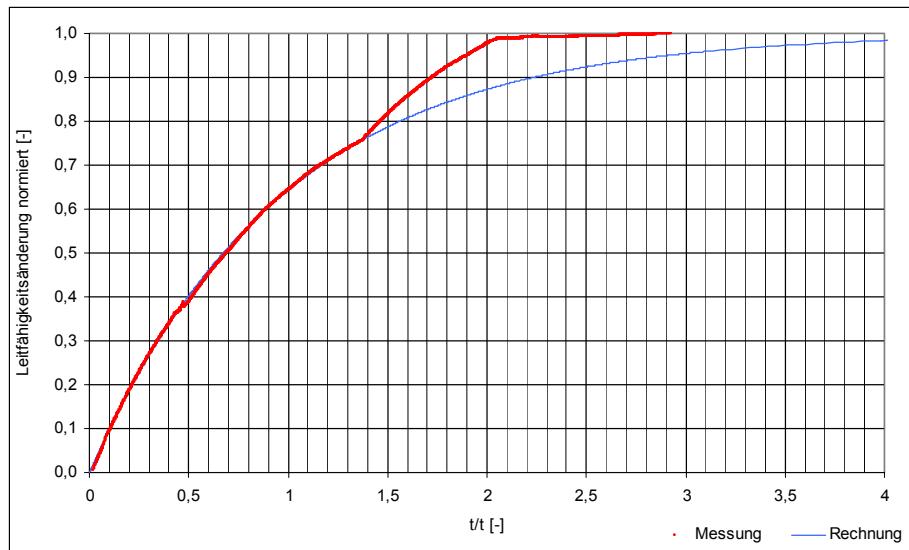


Abbildung 11-15 Darstellung der normierten Leitfähigkeitsänderung über die dimensionslose Zeit

Über die installierten Messelektroden für pH, Redox, Leitfähigkeit und Temperatur konnte während der gesamten Versuchslaufzeit keine Bildung von Konzentrationsgradienten innerhalb der Schüttsschicht beobachtet werden, so dass damit ebenfalls das Rührkesselverhalten bestätigt wurde.

11.2.2 Mikrobielle Sulfatreduktion

Den Reaktoren Säule S (Festbett: Blähschiefer), Säule P (Festbett: Kunststofffüllkörper) und der Großsäule (Festbett: Kunststofffüllkörper) wurden zur Behandlung des potentiell sauren Grundwassers vom Süd anstrom des Senftenberger Sees als Nährlösung (Substrat) ein Gemisch aus Glycerin, Ammoniumchlorid und Kaliumdihydrogenphosphat zudosiert. Das Behandlungsziel lag im Erreichen einer Restsulfatkonzentration von 250 mg/L.

Bei allen drei Reaktoren erfolgte die Wasserbehandlung ausschließlich durch die Aktivität Sulfat reduzierender Bakterien. Wie Abbildung 11-16 zeigt, folgen sämtliche Messwerte der drei verwendeten Reaktoren dem theoretischen Verlauf (Gerade in Abbildung 11-16), welche durch Gleichung (11.1) beschrieben wird. D. h. je umgesetzten Mol Sulfat werden zwei Mol Alkalinität gebildet.

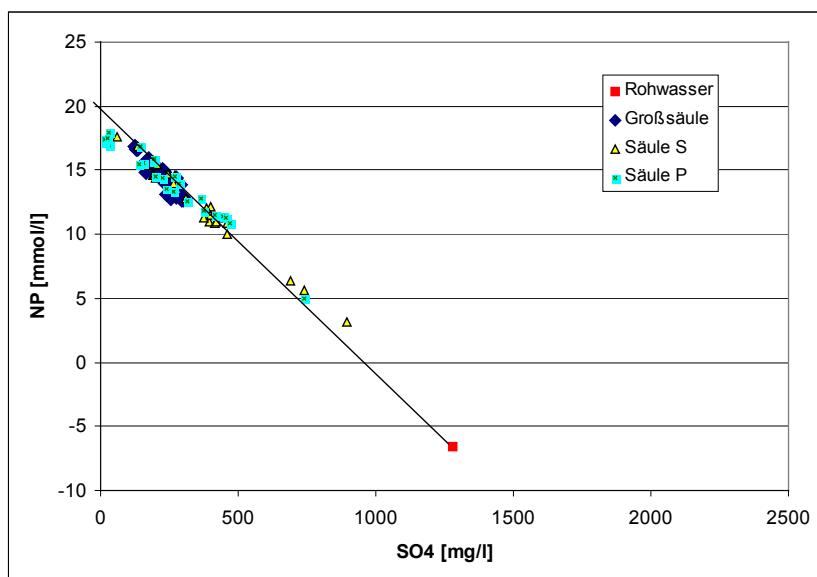


Abbildung 11-16 Änderung der Wasserbeschaffenheit durch mikrobielle Sulfatreduktion in der Darstellungsebene NP über Sulfat

Die Ablaufwässer weisen, bedingt durch den identischen Behandlungsprozess, übereinstimmende Beschaffenheiten auf. Bei vollständigem Sulfatumsatz erreicht die Pufferkapazität des behandelten Wassers 20 mmol/L. Für den Zielbereich der Wasserbehandlung mit 250 mg/L Sulfat im Ablauf ergeben sich Pufferkapazitäten von 15 mmol/L. In jedem Fall wurde die Entsäuerung der Wässer erreicht.

Bei der Großsäule konnte das Aufbereitungsziel von 250 mg/L SO₄ durchgängig bei nur geringer Streuung erreicht werden (Mittelwert 240 mg/L +/- 120 mg/L). Das pH-Milieu stabilisierte sich im Reaktor um den Wert 6,4. Ursächlich dafür ist die Konzentration des Stoffwechselproduktes Kohlendioxid, welches nicht im Gasaustausch zur Atmosphäre steht. Mit dem geochemischen Berechnungsmodell PhreeqC errechnen sich für dieses Wasser Calcit gesättigte Verhältnisse. Wenn es nach dem Verlassen des Reaktors zu einem Gasaustausch zwischen dem behandelten Wasser und der Atmosphäre kommt, wird als Folge des Ausgassens von Kohlendioxid der pH-Wert ansteigen. Unter diesen Bedingungen wird ein Teil der sonst sehr hohen Pufferkapazität von ca. 14,5 mmol/L als Calcit gefällt.

Bei den Säulen S und P traten anlagenbedingt etwas größere Schwankungen der Ablaufbeschaffenheiten auf. Ursachen liegen in der geringeren Reproduzierbarkeit der Förderleistungen der verwendeten Schlauchpumpen und der relativ hohen Verstopfungsgefahr der dünnen Schlauchleitungen und Armaturen. Die Pufferkapazitäten der aufbereiteten Wässer erreichten dennoch entsprechend der Sulfatumsätze Werte zwischen 3 und 18 mmol/L bei pH-Werten im Bereich zwischen 6,0 und 6,7.

Die biologische Behandlung weist eine sehr hohe Prozessstabilität auf. Störungen wurden ausschließlich durch Unzulänglichkeiten der verwendeten Geräte (Dosierpumpen, Schlauchleitungen, usw) verursacht.

Die Verwendung von Glycerin als C- und Energiequelle entspricht den gestellten Anforderungen. Bei stöchiometrischer Dosierung wurden DOC-Ablaufkonzentrationen um 5 mg/L erreicht, was der Ausgangskonzentration des Grundwassers sehr nahe kommt. Im Routinebetrieb der Technikumsanlagen lagen die DOC-Ablaufkonzentrationen meist zwischen 10 und 40 mg/L.

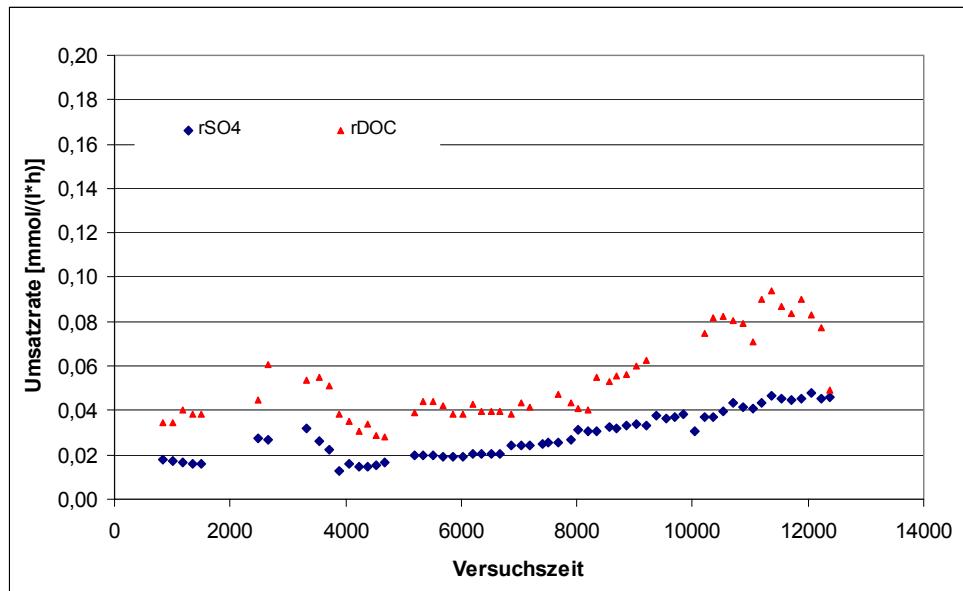


Abbildung 11-17 Entwicklung der Umsatzgeschwindigkeiten für Sulfat und DOC bei der Großsäule

Über den mittleren Verbrauch der Glycerin-Lösung und die Ablauf-DOC-Konzentrationen wurde die mittlere Umsatzgeschwindigkeit für DOC berechnet und in Abbildung 11-17) aufgetragen. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit dieser Berechnung erreichte der Glycerin-Umsatz etwa die stöchiometrisch vorgegebene Größenordnung. Ein Indiz auf begleitende Konkurrenzreaktionen ist somit nicht gegeben.

Die Überwachung der Technikumsreaktoren hinsichtlich einer möglichen Gasentwicklung insbesondere durch Methanbildung blieb über die gesamte Versuchsdauer ohne Befund, so dass eine Konkurrenz durch methanogene Bakterien nicht relevant ist.

Für die Entwicklung der Umsatzgeschwindigkeiten ist festzustellen, dass bei den Säulen S und P über die Versuchszeit eine Annäherung an einen Maximalwert erfolgt ist. Trotz streuender Werte, insbesondere bei Säule S, stabilisierten sich die volumenbezogenen Umsatzraten für Sulfat auf 0,1 mmol/(L*h) bzw. bezogen auf die Festbetttoberfläche auf 0,24 mmol/(m²*h) (Abbildung 11-19 und Abbildung 11-20). Bei der Großsäule konnte im Versuchszeitraum die Entwicklung der Umsatzraten noch nicht bis zu einem erkennbaren Maximum geführt werden. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass bei hinreichend langer Einarbeitungszeit das Umsatzniveau der beiden kleineren Reaktoren erreicht werden kann. Während die Steigerung der volumenbezogenen Umsatzrate bei der Großsäule langsamer

verläuft als bei den Säulen S und P, stimmen die Entwicklungen der flächenbezogenen Umsatzraten relativ gut überein.

11.2.3 Erprobung von Technologien zur Steigerung der Stoffumsätze

Zur Einarbeitung der Großsäule im Kreislauf-Betrieb wurden die in Tabelle 11-8 ausgewiesenen Stoffe zugegeben. Den Erkenntnissen der Batch-Versuche folgend wurde zur **Einstellung des pH-Wertes** im Neutralbereich mit der Dosierung von 0,2 M Natronlauge begonnen. Zeitlich gestaffelt wurden damit insgesamt 8 mol Alkalinität eingetragen.

Tabelle 11-8 Zugabemengen zur Einarbeitung der Großsäule

Parameter	Dimension	Großsäule
Impfkultur	[L]	ca. 50
Glycerin	[g]	400
NH ₄ Cl	[g]	30
KH ₂ PO ₄	[g]	15

Die in Abbildung 11-18 veranschaulichte Veränderung der Wasserbeschaffenheit kann eindeutig auf die Wirkung von chemischer Neutralisation (grüne Pfeile) und mikrobieller Sulfat-reduktion zurückgeführt werden.

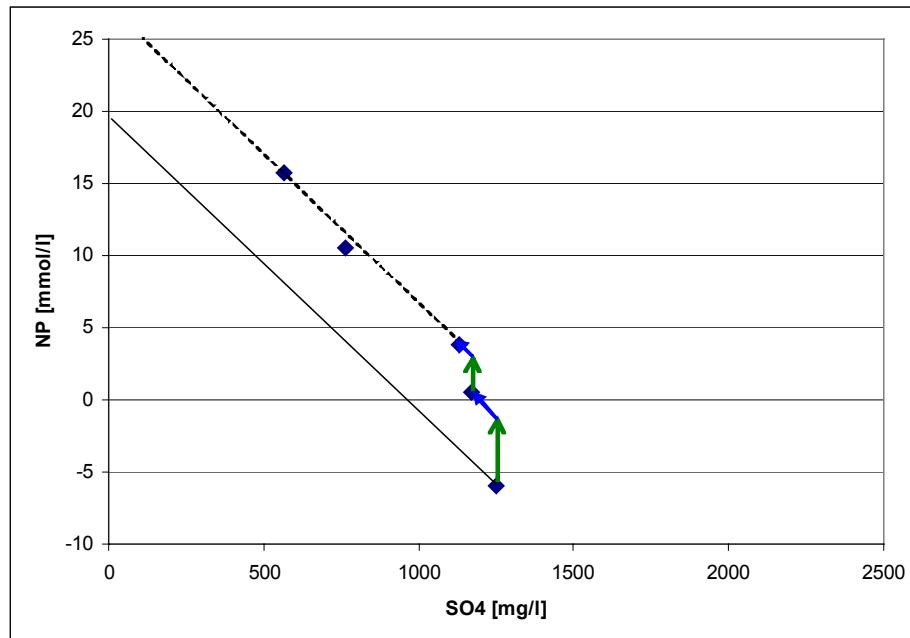


Abbildung 11-18 Entwicklung von Neutralisationspotential und Sulfatkonzentration während der Einarbeitung der Großsäule

Nach ca. 1800 Betriebsstunden wurde durch Zugabe von 5 L 1M Natronlauge der pH-Wert von 6,4 auf 6,75 angehoben. Die sich anschließende Kreislauffahrweise sollte einer verbesserten Biomasseakkumulation dienen. Im direkten Vergleich der Entwicklungen aller drei Technikumsreaktoren (Abbildung 11-19 und Abbildung 11-20) fällt auf, dass bei der Groß-136

säule eine beschleunigte Einarbeitung in Folge der pH-Korrektur nicht erreicht werden konnte. Der Unterschied der Entwicklung der volumenbezogenen Umsatzrate der Großsäule zu den beiden anderen Reaktoren fällt besonders deutlich aus (Abbildung 11-19). Da in allen drei Reaktoren unterschiedliche Aufwuchsträger Verwendung fanden, könnten Einflüsse der jeweiligen Materialien auf die Erstbesiedelung ebenfalls zum Tragen kommen. Als weitere Ursache könnte die Ansiedlung unterschiedlicher Bakterienarten in Frage kommen. Diesbezüglich wurden bisher keinerlei Untersuchungen durchgeführt. Dagegen relativieren sich die Unterschiede bei Auftragung der flächenbezogenen Umsatzraten (Abbildung 11-20), zumal die Ermittlung der Packungsoberfläche der Säule S stärker fehlerbehaftet ist, als die der beiden anderen Reaktoren. Für die Entwicklung der Umsatzraten ist weniger ein zeitlicher Bezug, als eine Abhängigkeit von den ausgetauschten Bettvolumina vorhanden.

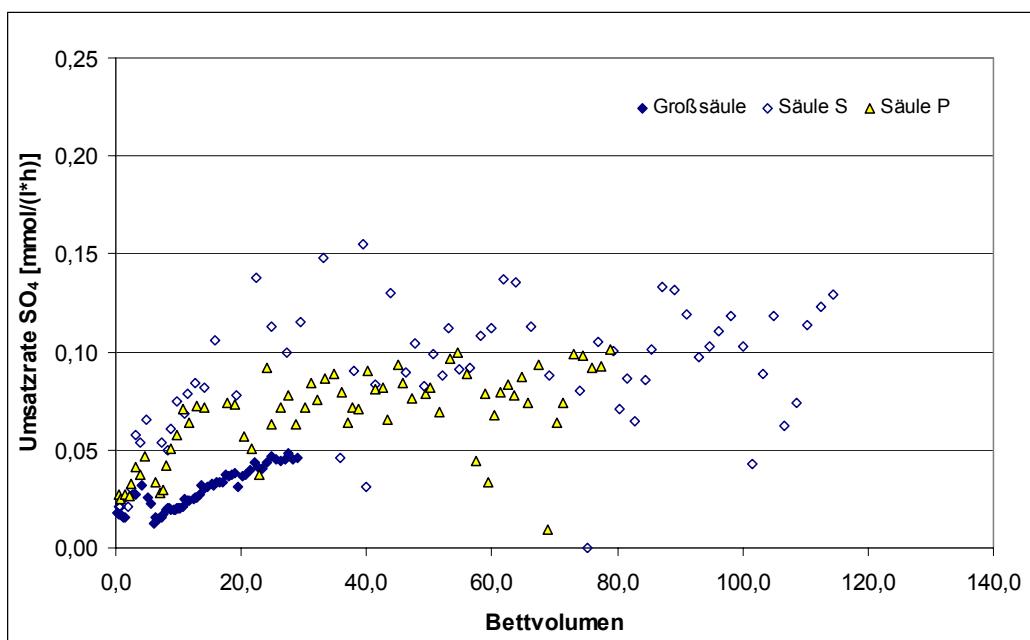


Abbildung 11-19 Vergleich der Entwicklung der volumenbezogenen Sulfat-Umsatzraten der Technikumsreaktoren

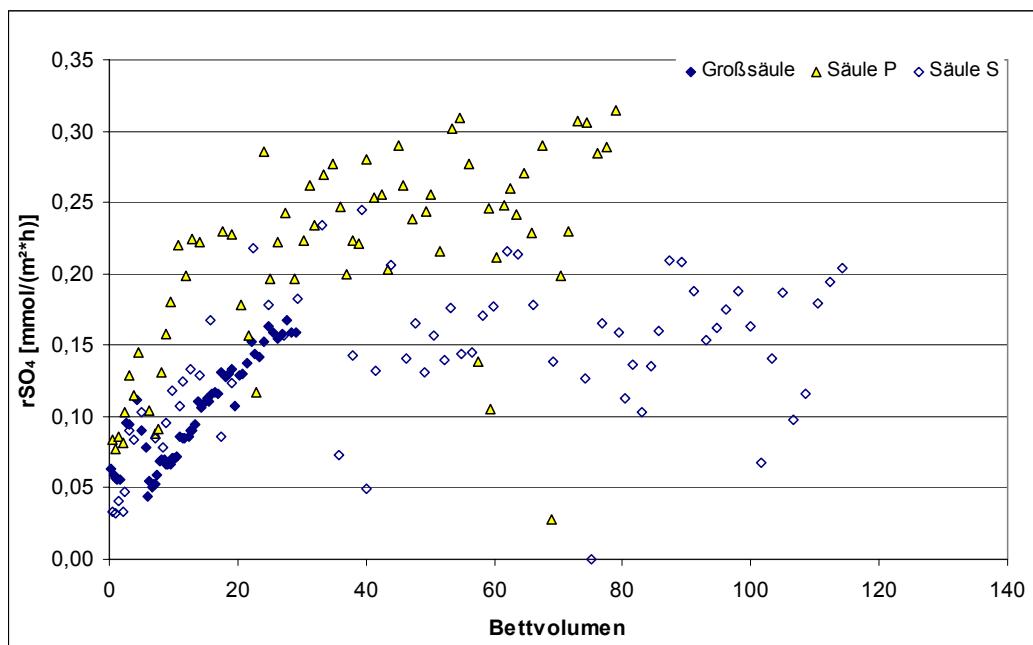


Abbildung 11-20 Vergleich der Entwicklung der flächenbezogenen Sulfat-Umsatzraten der Technikumsreaktoren

Für die Besiedelung von Aufwuchskörpern durch anaerobe Bakterien werden in der Literatur Abhängigkeiten vom **Material der Festbetten** diskutiert (z.B. MURRAY & VAN DEN BERG (1981)). Dabei scheinen Aufwuchskörper mit einer inneren Porosität Vorteile gegenüber Körpern mit relativ glatten Oberflächen zu bieten. Um der Relevanz dieser Effekte für die mikrobielle Sulfatreduktion zu prüfen, wurden zwei Filtersäulen (Säule S, Blähschiefer; Säule P, Kunststofffüllkörper) unter identischen Versuchsbedingungen betrieben.

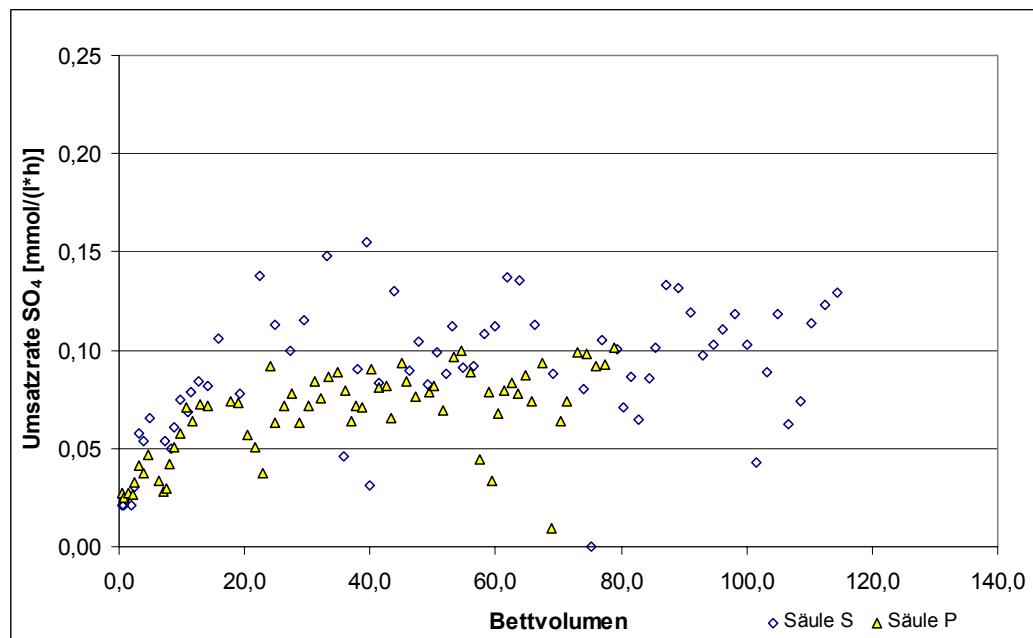


Abbildung 11-21 Entwicklung der Umsatzraten für Sulfat bei Säule S und Säule P

In Abbildung 11-21 sind die Entwicklungen der volumenbezogenen Umsatzraten für Sulfat gegen die ausgetauschten Bettvolumen aufgetragen. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass für die Einarbeitungsphase ein nahezu identischer Verlauf erzielt wurde. Mit zunehmender Versuchsdauer stellten sich etwa gleich große Umsatzraten für Sulfat um $0,1 \text{ mmol/(L}^*\text{h)}$ ein. Bedingt durch die verwendeten Anlagenkomponenten verursachten verschiedene Betriebsstörungen deutliche Schwankungen in den ermittelten Raten. Während der gesamten Betriebszeit beider Reaktoren von mehr als 20 Monaten wurde kein signifikanter Unterschied in den Umsatzniveaus festgestellt.

Betriebserfahrungen mit Anaerobreaktoren zur Biogasproduktion zeigen, dass eine zu starke **hydraulische Belastung der Reaktoren** sich nachteilig auf die Aktivität der Mikroorganismen auswirkt (pers. Mitteilung Prof. Busch, BTU Cottbus, LS Abfallwirtschaft). Über die Variation der Rückführungsrate bei der Großsäule wurden die Filtergeschwindigkeiten gezielt verändert um einen möglichen Einfluss festzustellen.

Tabelle 11-9 Strömungsverhältnisse in der Großsäule

Q_{Kreis}	[L/h]	208	ca. 670	2200
Q_{Durch}	[L/h]	2,2	ca. 3,4	4,9
v_f	[m/h]	0,85	2,7	8,95
Strömungsart		laminar	laminar	Beginn Übergangsbereich
Dauer	[d]	21	288	47

In Tabelle 11-9 sind die wesentlichen hydraulischen Betriebsdaten zusammengefasst. Für die Ermittlung der vorherrschenden Strömungsarten wird auf Abschnitt 11.2.7 verwiesen. Die zeitliche Entwicklung der in Abbildung 11-22 dargestellten Umsatzrate für Sulfat folgt einer linearen Zunahme. Die Variation der Filtergeschwindigkeiten scheint von so untergeordneter Bedeutung zu sein, dass keine Effekte ursächlich auf die Änderung der hydraulischen Verhältnisse zurückgeführt werden können.

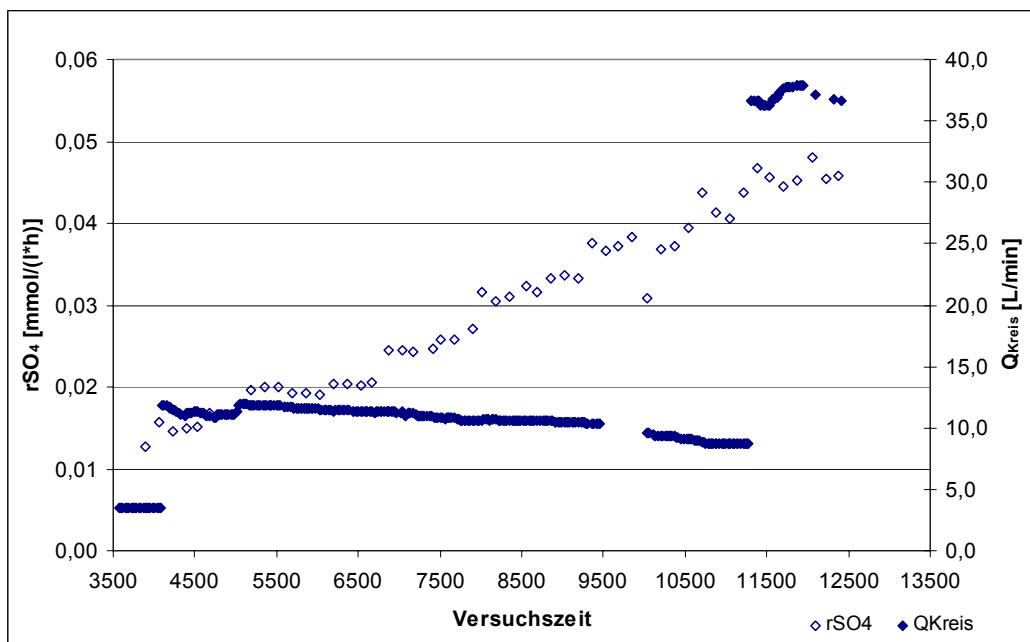


Abbildung 11-22 Entwicklung der Umsatzrate für Sulfat in der Großsäule bei veränderten hydraulischen Verhältnissen

Obwohl die Filtergeschwindigkeiten um den Faktor 10 gesteigert wurden, ergeben sich für die beiden unteren Rückführungsarten streng laminare Fließverhältnisse (vgl. Abbildung 11-30 und Abbildung 11-31). Auch bei der höchsten Rückführungsrate wurde lediglich der Beginn des hydraulischen Übergangsbereiches erreicht. Im untersuchten Strömungsbereich scheint weder ein Biomasseaustrag durch zu große Scherkräfte noch eine wesentliche Verbesserung des Stoffübergangs erzielt worden zu sein. Wie durch BEYENAL & LEWANDOWSKI (2001) festgestellt worden ist, verändern sich die Strukturen der Biofilme entsprechend der herrschenden hydraulischen Bedingungen sehr schnell. Ein Ansatzpunkt zur Leistungssteigerung scheint auf diesem Weg nicht gegeben zu sein.

Mikrobielle Sulfatreduktion mit simultaner Eisensulfidfällung kann nach HAUSER & HOLDER (1986) zu einer Wachstumslimitierung der Sulfatreduzierer führen. Als Ursache wird ein Mangel an essentiell notwendigem Eisen angegeben. Dieser Eisenmangel ließ sich durch **Zugabe von Komplexbildner** überwinden. Als wirksamstes Agens wurde dabei EDTA eingesetzt. Mit der Stoßzugabe von 50 g EDTA in die Großsäule am 26.07.2006 sollte der angegebene Zusammenhang überprüft werden. Wie Abbildung 11-23 zu entnehmen ist, setzte sich die fallende Tendenz der Stoffumsätze durch die SRB fort. Eine Limitierung durch Eisenmangel wird deshalb ausgeschlossen. Bestätigung findet diese Einschätzung auch dadurch, dass in den Ablaufproben Eisen in geringen Konzentrationen (0,2 bis 0,8 mg/L) nachweisbar war.

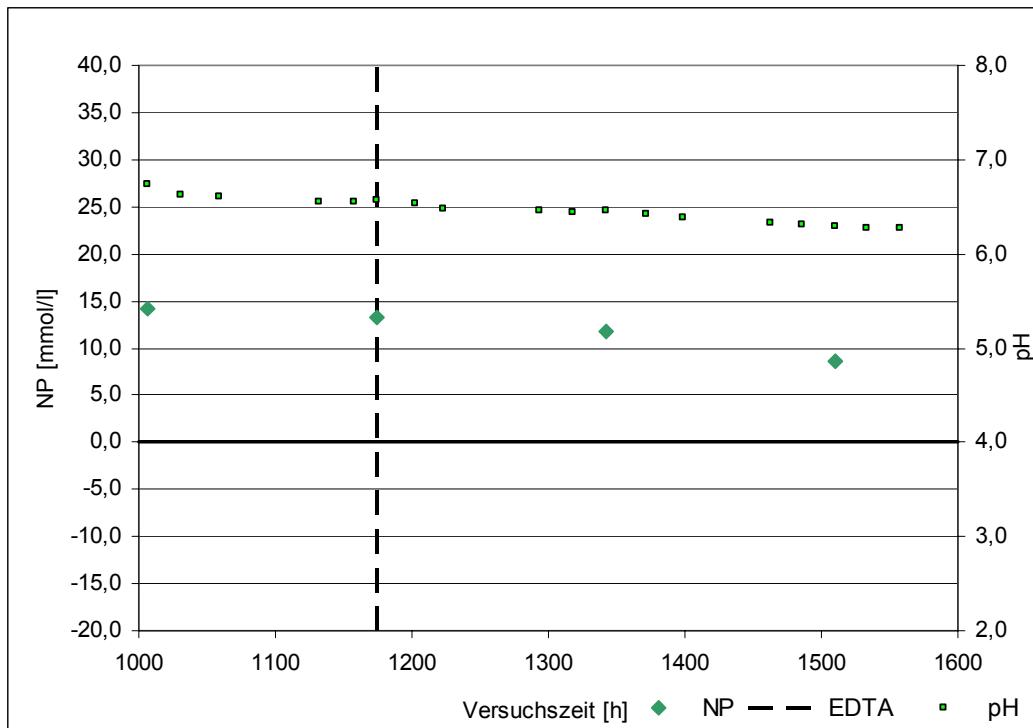


Abbildung 11-23 Entwicklung der Aufbereitungsleistung nach Zugabe von EDTA

11.2.4 Erprobung von Technologien zur Vermeidung von Verblockungen

Mit der simultanen Fällung von Eisensulfiden während der mikrobiellen Sulfatreduktion ist die latente Gefahr von Verblockungen des Festbettes gegeben. Diesem Merkmal des gewählten Verfahrenskonzeptes sollte durch die folgenden Maßnahmen begegnet werden:

- Bereitstellung eines besonders großen Porenraums,
- periodische Erhöhung der Rückführungsrate,
- Rückspülung der Reaktoren.

Die Schaffung von **Makroporen in der Festbettstruktur** ist durch den Einsatz von Kunststofffüllkörpern einfach möglich. Im Vergleich zu konventionellen Packungen (z.B. Lava) wird mehr als eine Verdopplung der effektiven Porosität erreicht (vgl. Abschnitt 10.2.1). Neben dem größeren Volumen zur Ablagerung von Fällungsprodukten und Biomasse hat sich insbesondere bei der Entwicklung von Gasphasen innerhalb des Festbettes, die durch Konkurrenz von methanbildenden Bakterien um die Kohlenstoffquelle nie völlig ausgeschlossen werden kann, der Einsatz der Kunststofffüllkörper zu deren sicheren Ableitung bewährt (PREUSS 2004) Die Entwicklung des Filterwiderstandes konnte bei der Großsäule über die Volumenströme der beiden Kreislaufpumpen verfolgt werden (Abbildung 11-24). Über die Pumpenkennlinien ergibt sich die Zunahme des Filterwiderstandes über die gesamte Betriebszeit der Großsäule von mehr als 17 Monaten nur auf etwa 0,8 m WS.

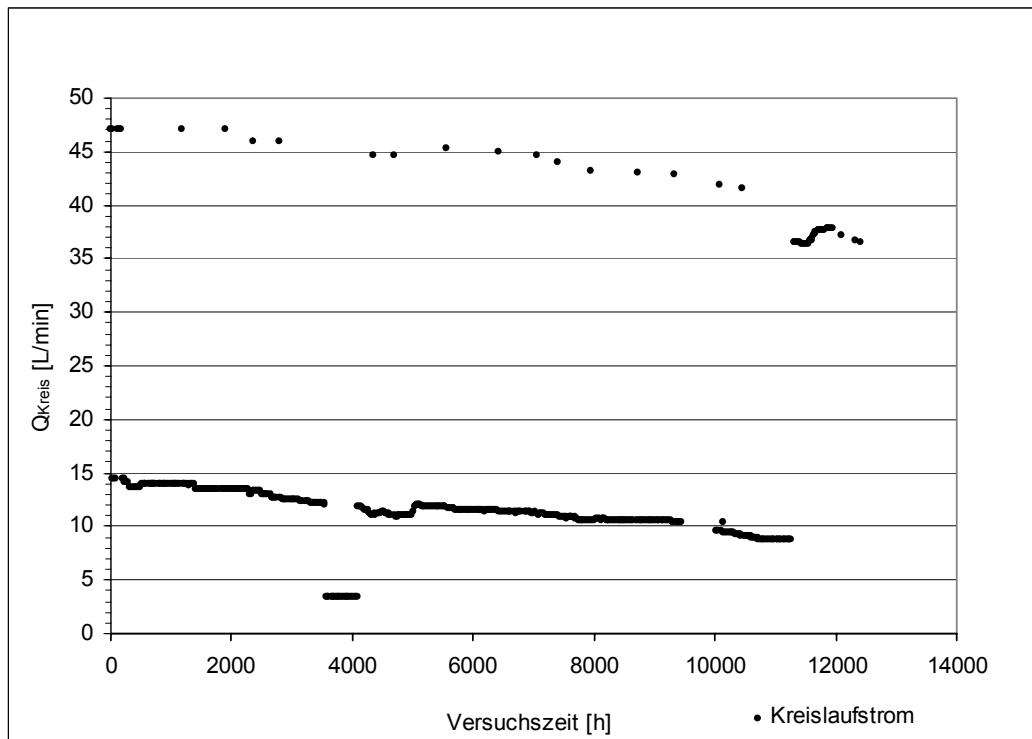


Abbildung 11-24 Entwicklung der Kreislaufvolumenströme der Großsäule

Den in Abbildung 11-24 erkennbaren **periodischen Erhöhungen der Umwälzrate** kann keine wesentliche Wirkung zugesprochen werden. Hätte eine signifikante Verlagerung von Eisensulfid-Schlamm aus dem Festbett in den Sumpfraum der Großsäule erzielt werden können, so müssten die Grundlastvolumenströme nach der kurzzeitigen Erhöhung (24 h) jeweils eine geringe Zunahme aufweisen (Sägezahnprofil). Stattdessen ist für beide Volumenströme eine stetige Abnahme mit der Versuchsdauer vorhanden, die mit Steigerung der Umsatzrate für Sulfat eine Progression erfährt.

Untersuchungen zur Wirksamkeit von **Rückspülungen** wurden an den Säulen S und P durchgeführt. Bei drei Wasserstarkstromspülungen je Filtersäule mit jeweils 100 L Kippengrundwasser wurden die Spülgeschwindigkeiten variiert, um den erforderlichen Spülstrom zu ermitteln (Tabelle 11-10). Die Rückspülungen wurden im letzten Viertel der gesamten Filterlaufzeit vorgenommen. Im Anschluss an die Spülungen 1 und 2 konnten die Auswirkungen auf die Fortführung des Aufbereitungsbetriebes untersucht werden.

Tabelle 11-10 Kenngrößen der Filterrückspülungen

Spülung		1		2		3	
Versuchszeitpkt.	[h]	11.325		13.230		14.668	
$Q_{Sp\ddot{u}l}$	[L/h]	400		800		1200	
$V_{Sp\ddot{u}l}$	[m/h]	22,6		45,3		67,9	
Filtersäule		S	P	S	P	S	P
Spülschlammvolumen	[mL]	395	646	380	1190	280	1205

Die Angabe der Spülgeschwindigkeiten erfolgt, wie in der Filtertechnik üblich, als Leerrohrgeschwindigkeiten. Infolge der sehr unterschiedlichen effektiven Porositäten beider Packungen, fallen auch die Wirkungen hinsichtlich der Schlammausträge verschieden aus. Während bei Säule S bereits bei der ersten Rückspülung das maximale Spülschlammvolumen erreicht worden ist, war bei Säule P dies erst bei der dritten Rückspülung möglich. Unter Berücksichtigung der Porositäten ergeben sich für Spülung 1, Säule S und Spülung 3, Säule P etwa identische Abstandsgeschwindigkeiten von ca. 75 m/h. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die in den Filtersäulen vorhandene Schlammmenge zu den Spülzeitpunkten nicht gleich war, was die abnehmenden Schlammausträge bei Säule S erklären würde. Allerdings bereitete die Bilanzierung der innerhalb der Reaktoren vorhandenen Gesamtschlammengen in Relation zum jeweils ausgetragenen Anteil erhebliche Schwierigkeiten. Diese konnte bisher nicht widerspruchsfrei erfolgen.

Obwohl die Spülgeschwindigkeiten deutlich variiert worden sind, ergeben sich für alle Spülungen Fließverhältnisse im hydraulischen Übergangsbereich (vgl. Abschnitt 11.2.5).

In der Filtertechnik ist für Wasserstarkstromspülungen der Richtwert von 50 m/h Spülgeschwindigkeit gebräuchlich, um während der Rückspülung auch eine Bettfluidisierung erreichen zu können. Mangels Freibord war dies bei den eigenen Versuchen nicht möglich. Im Analogieschluss hinsichtlich der Filtermaterialien wird im Ergebnis der Untersuchungen für Materialien wie Blähhschiefer, Lava usw. eine Spülgeschwindigkeit von 50 m/h empfohlen. Dagegen sollte bei Kunststofffüllkörpern in Folge der großen Porosität die Rückspülung mit 50 bis 75 m/h vorgenommen werden.

Aus Gründen der Handhabung wurde bei jeder Spülung ein Wasservolumen von 100 L verwendet. Bezogen auf die austauschbaren Bettvolumina (Säule S 3,8, Säule P 3,0) war die Spülintensität bei der Säule S größer. Untersuchungen zur erforderlichen Spüldauer leiten sich daraus als zukünftige Aufgabe ab. Eine Abreinigung von Eisensulfid-Schlämmen aus

den Reaktoren konnte erreicht werden. Für Aussagen zur Langzeitwirkung dieser Maßnahme bedarf es aber noch fortführender Untersuchungen.

Die Auswirkungen der Rückspülungen auf die Aufbereitungsleistungen der Reaktoren werden am Beispiel der Säule P verdeutlicht. Wie Abbildung 11-25 für die Spülungen 1 und 2 zeigt, ist durch das Rückspülen mit Rohwasser ein Absinken des pH-Wertes auf ca. 5,0 festzustellen, was dem Rohwasser-pH entspricht. Da mehrfach das Bettvolumen bei der Rückspülung ausgetauscht worden ist, trat gleichzeitig eine Verarmung an C_{org} und den Hauptnährstoffen auf. Die Filtersäulen S und P wurden ohne Rückführung betrieben, so dass erst mit dem nachströmenden Wasser die reguläre Nährstoffversorgung wieder aufgebaut werden musste. Der Zeitraum zum Erreichen des regulären pH-Niveaus stimmt etwa mit der mittleren hydraulischen Verweilzeit überein. Durch Wechselwirkungen mit dem in der Säule verbliebenen Material erfolgte die pH-Einstellung in etwa der halben Zeit, wie sie für das Erreichen der ursprünglichen Entsäuerungsleistung erforderlich war. Insgesamt haben sich die Rückspülungen nicht schädlich auf die Aktivität der SRB ausgewirkt. Der Verbleib eines Teils der Eisensulfid-Schlämme in den Reaktoren scheint die Milieu-Verhältnisse zu stabilisieren. Bei Reaktoren mit Rückführung bestünde die Möglichkeit, durch Stoßzugabe einer adäquaten Menge Substrat, die Nährstoffversorgung der Mikroorganismen unmittelbar nach der Rückspülung auf das gewohnte Maß wieder einzustellen und damit ohne Zeitverzug wieder die Sollleistung des Reaktors zu erreichen.

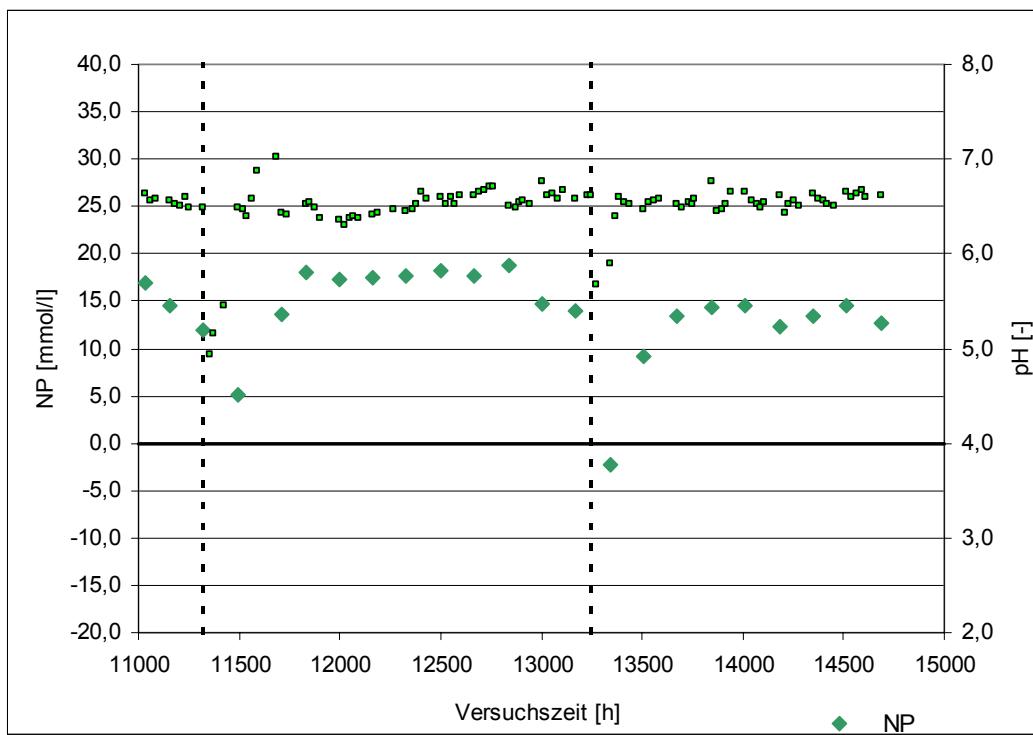


Abbildung 11-25 Wirkung der Rückspülung auf die Aufbereitungsleistung der Säule P

11.2.5 Fällung restlicher Sulfide

Die wesentlichen Ergebnisse der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 11-11 sowie in Abbildung 11-26 dargestellt.

Tabelle 11-11 Charakteristische Parameter der Sulfidfällungsversuche

Parameter	Dimension	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
wirksamer Korn-durchmesser	[mm]	2,70	6,65	4,05	2,45
Kornoberfläche	[m ²]	ca. 4,2	ca. 1,7	ca. 3,1	ca. 5,7
Filtergeschwindigkeit	[m/h]	0,47/0,25	0,24	0,31	0,36
durchgesetztes Wasservo-lumen	[m ³]	1,59	1,05	1,32	3,75
ausgetauschte Bettvolumi-na	[1]	1748	1152	1325	3747
Eisendepot	[mmol]	2640	3085	3745	12482
akkumulierte Stoffmenge an Sulfid	[mmol]	2100	2040	3910	14900
Fe/S-Verhältnis	[1]	1,26	1,51	0,94	0,82
Wirkungsgrad für FeS	[%]	79	66	106	123
Wirkungsgrad für Fe ₃ S ₄	[%]	58	50	80	92

In Folge der unterschiedlichen Kornklassen ergeben sich hinsichtlich der Sulfidabreinigung bei den durchgeführten Versuchen deutliche Unterschiede. Die Ursachen liegen neben den verfügbaren Kornoberflächen auch im Anteil der Korndiffusion sowie Dispersion begründet.

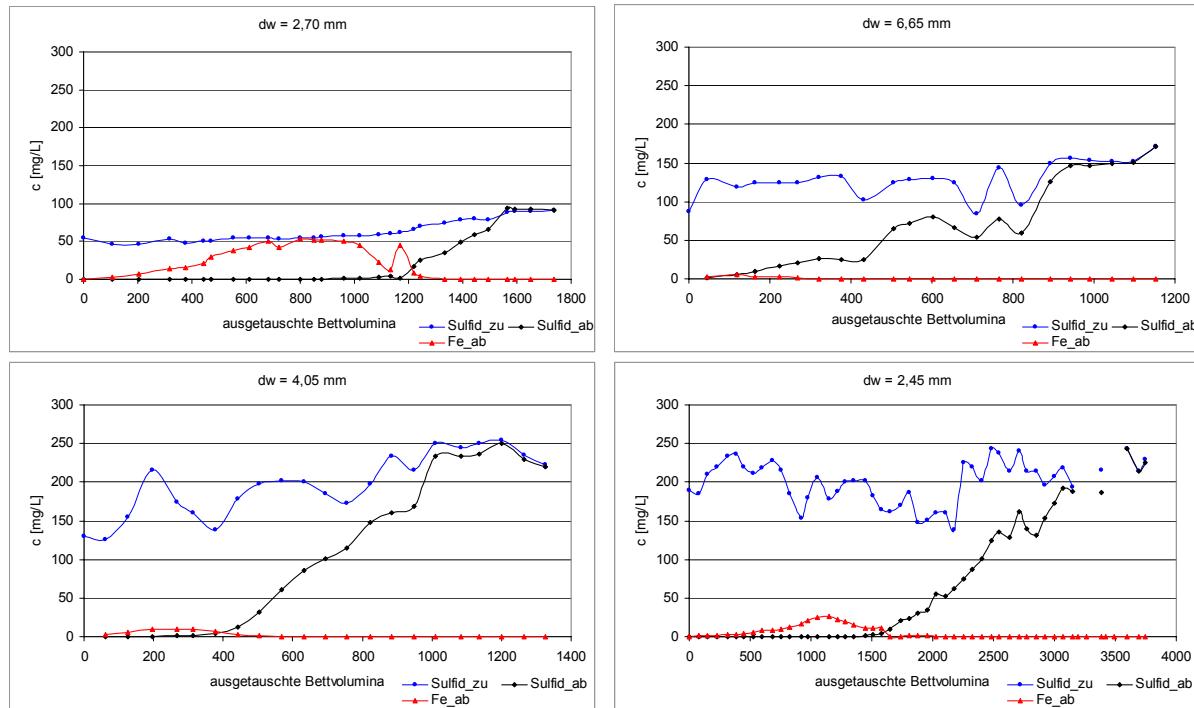


Abbildung 11-26 Sulfiddurchbruch bei unterschiedlichen Adsorptionsmaterialien

Mit allen verwendeten Adsorber-Materialien konnte anfangs eine vollständige Sulfidabreinigung erzielt werden. Der sich anschließende Sulfid-Durchbruch setzte nach unterschiedlich langer Filterlaufzeit ein und unterschied sich weiterhin in der Breite der Durchbruchskurve. Vorteilhaft wirken sich diesbezüglich möglichst eng klassierte Körnungen aus, da sowohl das Strömungsprofil der Packung als auch das Sulfidbindevermögen der Einzelpartikeln nur geringe Variabilitäten aufweisen.

Der Stofftransport in die Pellets hinein kann nur durch Diffusion erfolgen. Deshalb blieb bei den größeren Pellets innerhalb der Versuchsdauer mehr Material ungenutzt (s. Abbildung 11-27). Während das kleinere Pellet in Abbildung 11-27 links unten mit etwa 6 mm Durchmesser vollständig durch Sulfideinlagerung verfärbt wurde, sind bei dem größeren Pellet mit etwa 12 mm Durchmesser Eindringtiefen von ca. 2,5 mm vorhanden. Einfluss auf die Eindringtiefe wird aber auch von der Sulfidkonzentration im Wasser ausgeübt.

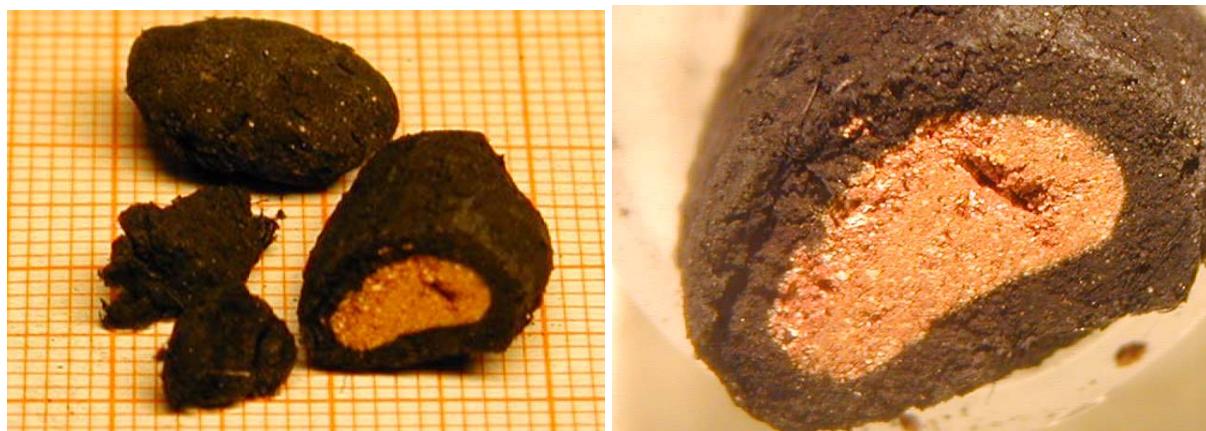


Abbildung 11-27 Ansicht und Schnittdarstellungen im Versuch 2 verwendeteter Pellets

Bei sehr kleinen Adsorber-Partikeln erfolgt eine unerwünschte reduktive Freisetzung von Eisen(II). Diese muss minimiert werden, da somit der Erfolg des mikrobiellen Entsäuerungsverfahrens gemindert werden würde.

Aus den bisher untersuchten Materialien leitet sich ab, dass die Kornklasse 2,0 bis 6,3 mm den gestellten Anforderungen am besten gerecht wird. Entsprechend der Durchbruchskarakteristik der Filterschüttung muss die sukzessive Ergänzung mit frischem Adsorber-Material und die Entfernung des verbrauchten Altmaterials vorgenommen werden. Durch eine wechselnde Kaskadenschaltung mehrerer Filter kann die maximale Beladung des Adsorber-Materials zweckmäßig ohne Sulfiddurchbruch realisiert werden.

11.2.6 Bewertung der Umweltverträglichkeit des aufbereiteten Wassers

Für die im Zuge der heterotrophen Sulfatreduktion mit Eisensulfidfällung zu prüfenden Wirkungen der aufbereiteten Wässer wurde bereits in früheren Projekten (z.B. KOCH ET AL. 2006) eine Untersuchungsmethodik entwickelt, die zwischenzeitlich weiter unterstellt worden ist.

Dabei ist auf die folgenden Kategorien einzugehen:

- Sauerstoffzehrende Stoffe
- Eutrophierende Stoffe
- Reststoffe bzw. Metabolite mit folgenden Eigenschaften:
 - akute Toxizität,
 - Inertstoffe, die die Wasseraufbereitung durch Wiederverkeimung oder Bildung von Desinfektionsnebenprodukten beeinträchtigen können

Biologisch leichtabbaubare Stoffe können in höheren Konzentrationen in Oberflächengewässern **Sauerstoffzehrung** verursachen. Als Bewertungskriterium können die gesetzlichen Einleitbedingungen für Abwässer mit diesen Stoffen herangezogen werden. Der Biochemische Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB_5), als Maß des Sauerstoffzehrungspotenzials dieser Ab-

wässer, wird in AbwAG (1998) i.d.R. auf 25 mg/L und der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wird i.d.R. auf 110 mg/L O₂ begrenzt. Die zulässige Einleitfracht ist vorflutabhängig.

Eine erhöhte Sauerstoffzehrung im Oberflächengewässer durch einströmendes unvollständig saniertes Grundwasser kann durch folgende Inhaltsstoffe ausgelöst werden:

- organische Stoffe
- Eisen(II)- und Manganionen
- Schwefelwasserstoff

Die spezifische Sauerstoffzehrung lässt sich aus der Reaktionsgleichung berechnen, so dass das maximale Zehrungsvermögen aus der analysierten Wasserbeschaffenheit nach Tabelle 11-12 orientierend berechnet werden kann.

Tabelle 11-12 **Stöchiometrischer Sauerstoffverbrauch bei vollständiger Oxidation von zehrenden Grundwasserinhaltsstoffen.**

Stoff	Formel	Stöchiometrie	spez. CSB	
		mol O ₂ /mol Substrat	g O ₂ /mol	g O ₂ /g
Methanol	CH ₃ OH	1,5	48	1,5
Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	3,5	112	1,22
Eisen(II)	Fe ²⁺	0,25	8	0,143
Mangan (II)	Mn ²⁺	0,5	16	0,290
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	2	32	0,94
org. Stoffe	Bestimmung des Zehrungsverhaltens oder $\approx 4 \times \text{DOC}$			

Das Zehrungspotenzial von behandeltem Wasser lässt sich auch über den Biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB) ermitteln. Eingesetzt wird zu diesem Zweck ein Langzeitzehrungsversuch, abweichend von der Abwasseranalytik, ohne Zugabe von Nitrifikationshemmern. Damit werden aerob abbaubare Stoffe, einschließlich Ammonium, erfasst. Aus dem zeitlichen Abbauprofil (Zehrungskurve) lassen sich semiquantitativ leicht- und schwerabbaubare Anteile ermitteln. In der Probe verbleibt der biochemisch nicht- oder schwerabbaubare Anteil der Inhaltsstoffe.

Restsubstrat, Eisen(II) und Schwefelwasserstoff sollten bei optimaler Fahrweise des Untergrundreaktors minimiert werden. Bei der Großsäule schwankten die Ablauf DOC-Konzentrationen zwischen minimal 4,1 mg/L und maximal 90,4 mg/L. Durchschnittlich wurden 37,7 mg/L Ablauf-DOC erreicht. Da im Ablauf noch Glycerin bestimmt wurden (im Mittel 12 mg/L, entspricht 4,7 mg/L DOC), erfolgte die Glycerin-Dosierung im leichten Überschuss, was vor dem Hintergrund der strikten Vermeidung von Mangelzuständen zu sehen ist. Die

gemessene Minimalkonzentration erreichte etwa das Konzentrationsniveau des Kippengrundwassers, so dass bei optimaler Dosierung der Kohlenstoffquelle keine wesentlichen Anteile zehrender Restsubstanz verbleiben. Die Restkonzentrationen für Fe(II) und Schwefelwasserstoff werden von der ordnungsgemäßen Funktionsweise der zweiten Prozessstufe (Restsulfidfällung) bestimmt (vgl. Abschnitt 11.2.5). Über die Wahl der Pelletgröße und des Packungsvolumens kann die verbleibende Eisen(II)-Konzentration minimiert werden (< 1 mg/L). Ebenso wurde die Möglichkeit des vollständigen Rückhalts an Sulfid-Schwefel nachgewiesen. Ein durchgängig sulfidfreies Ablaufwasser erfordert ein entsprechendes Betriebsregime für die Nachführung frischen Adsorbermaterials.

Für die Sulfatreduktion benötigen die Mikroorganismen neben einer Kohlenstoffquelle noch die Hauptnährelemente N und P. Überschüssig zugegebene Nährstoffe können Gewässer eutrophieren. Der Nährstoffeintrag ist deshalb zu begrenzen. Es wird das Verschlechterungsverbot als Bewertungskriterium für den Eintrag **eutrophierender Stoffe** vorgeschlagen. Das sanierte Grundwasser sollte im Mittel nicht höher mit den Nährstoffen N und P belastet sein als das anströmende, unsanierte Grundwasser. Die mittlere Ablaufkonzentration an Gesamtstickstoff erreichte bei der Großsäule lediglich 0,5 mg/L und fällt damit kleiner aus als die mittlere Rohwasserkonzentration mit 0,8 mg/L. Im gesamten Versuchszeitraum schwankten die Gesamtstickstoffkonzentrationen zwischen 0,1 und 2,0 mg/L.

Die Ablaufkonzentrationen für ortho-Phosphat wurden nur stichprobenartig bei den Technikumsreaktoren überprüft. Im Mittel lagen die gemessenen Werte um 0,5 mg/L. Damit werden die Güteanforderungen an die Ablaufbeschaffenheiten von kommunalen Kläranlagen deutlich unterschritten. Im Ablauf der Sulfidfällung lagen die ortho-Phosphat-Konzentrationen sogar unterhalb der Bestimmungsgrenze (<0,05 mg/L). Durch die Eisenhydroxid-Pellets wird neben der Sulfidfällung auch ein Phosphorrückhalt bewirkt.

Prozessbedingt ist als **akut toxischer Reststoff** Schwefelwasserstoff zu beachten. Mit der Sulfidabscheidung in der zweiten Prozessstufe wird eine vollständige Abreinigung prinzipiell beherrscht (vgl. Abschnitt 11.2.5). Für Havariesituationen steht bei der Ableitung des aufbereiteten Wasser in eisenhydroxidreiche Gewässersedimente von Tagebauseen ein zusätzlicher Reaktionsraum zur Verfügung, der Konzentrationsspitzen abpuffen kann. In der Folge wird an den mit ausreichend Sauerstoff versorgten Sedimentoberflächen bei niedriger Zustromgeschwindigkeit ein Abbau durch Oxidation erfolgen. Wesentlich ist, dass die Ablaufkonzentration an Sulfid-Schwefel im Dauerbetrieb nicht erhöht ist.

Die nicht einzeln analytisch erfassbaren organischen **Inertstoffe**, die summarisch eine DOC-Erhöhung bewirken, können nach SONTHEIMER (1988) bezüglich ihrer Wasserwerks- und

Trinkwasserrelevanz beurteilt werden. Die Wasserwerksrelevanten Stoffe lassen sich näherungsweise nach einem Langzeit-BSB aus der ausgezehrten Probe bestimmen und die trinkwasserrelevanten Stoffe verbleiben nach anschließender Pulverkohlebehandlung im Wasser (SCHÖPKE ET AL. 2002).

Es wurden drei Proben nach der Behandlung über Sulfatreduktion in einem Langzeitzehrungsversuch als Doppelbestimmung ausgezehrt. Man kann davon ausgehen, dass die danach verbliebenen gelösten Stoffe nicht mehr biologisch abbaubar also wasserwerksrelevant sind.

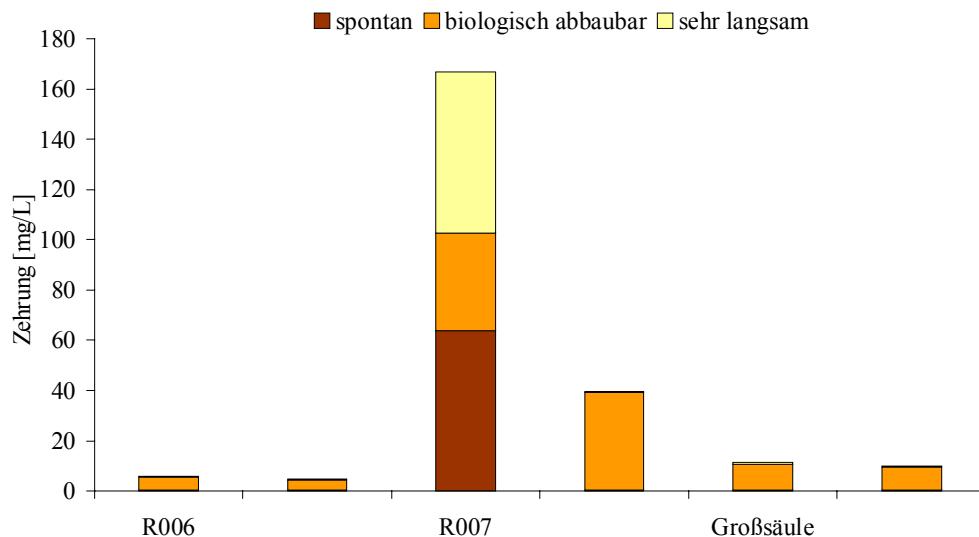


Abbildung 11-28 Zehrungsverhalten der untersuchten Proben

Die Zehrung läuft in zwei bis drei Phasen ab. Die Zehrungsgeschwindigkeit nimmt von Phase zu Phase ab. Den Phasen kann keine stoffliche Ursache zugeordnet werden. Wahrscheinlich wird in den letzten Phasen aber überwiegend die gebildete Biomasse abgebaut. Die Probe R007 enthielt überschüssiges Substrat und hatte dadurch eine hohen Sauerstoffbedarf verursacht.

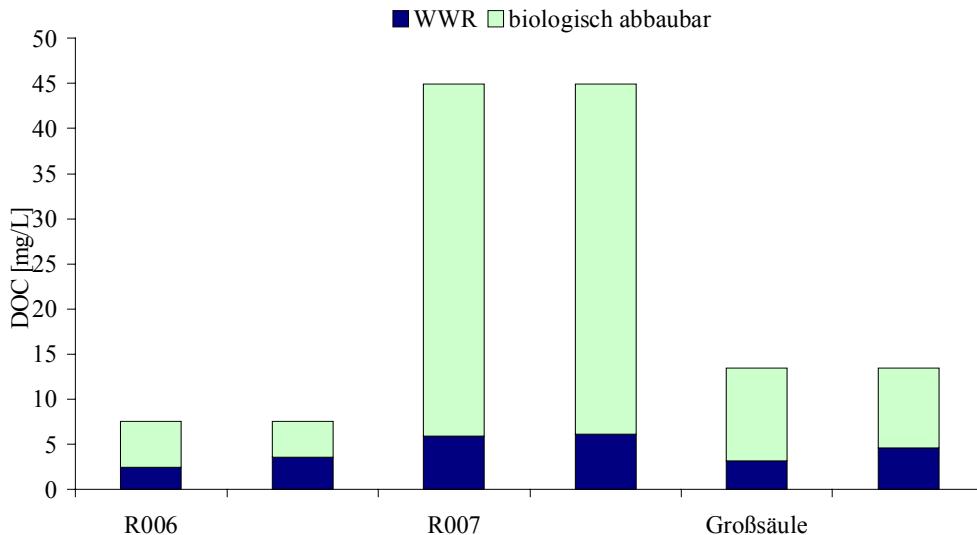


Abbildung 11-29 Anteile biolog. abbaubar und wasserwerksrelevant am DOC

Der wasserwerksrelevante DOC lag bei allen Proben unter 7 mg/L und wird als tolerabel eingestuft.

11.2.7 Hydraulische Verhältnisse in den Reaktoren

Bei der Durchströmung eines Haufwerkes (im einfachsten Fall bei der Filterströmung durch Sand) gibt es, im Gegensatz z.B. zur Rohrströmung, keinen qualitativen Sprung beim Übergang vom laminaren zum turbulenten Fließen. Der Übergang vollzieht sich allmählich, weshalb keine Übergangs-Reynoldszahl angegeben werden kann. Die Einschätzung des Fließzustandes kann deshalb nur durch Eintrag im λ -Re-Diagramm vorgenommen werden.

Beurteilt werden die Reaktoren Filtersäule S und P sowie die Großsäule. Der Unterschied zwischen den beiden Reaktortypen liegt neben den Abmessungen darin, dass die Filtersäulen nur mit dem normalen Durchfluss von ca. 0,35 l/h beaufschlagt wurden (Reaktor ohne Rückführung), während bei der Großsäule (Reaktor mit Rückführung) zusätzlich zum Durchflussstrom ein Volumenstrom vor dem Ablauf entnommen und hinter dem Zulauf wieder zugefügt wird. Die Zahlenwerte der Filtersäulen S und P sind in der Tabelle 11-13 angegeben. Da die berechneten Reynoldszahlen trotz unterschiedlicher Packungen sehr ähnlich ausfallen, wurden die Kennwerte für die Rückspülungen nur für Säule P dargestellt.

Tabelle 11-13 Hydraulische Kenngrößen der Filtersäulen S und P

Parameter	Dimension	Filtersäule S (Blähhschiefer)	Filtersäule P (Füllkörper)	Filtersäule P Rückspülung 1	Filtersäule P Rückspülung 2	Filtersäule P Rückspülung 3
Säulendurchmesser	[mm]	150	150	150	150	150
Durchfluss	[L/h]	0,38	0,38	400	800	1200
rechnerischer Partikel-durchmesser	[mm]	12	2	2	2	2
hydraulischer Durchmesser	[mm]	3,9	12,5	12,5	12,5	12,5
Reynoldszahl Partikel	[$-$]	0,08	0,04	11,7	41,1	148,9
Reynoldszahl Poren	[$-$]	0,05	0,03	7,8	27,4	99,2

In Tabelle 11-14 sind die Kenngrößen der Großsäule enthalten. Es wurden im Wesentlichen drei unterschiedliche Kreislaufvolumenströme realisiert.

Tabelle 11-14 Hydraulische Kenngrößen der Großsäule

Parameter	Dimension	Großsäule (Q_k L/min)	Großsäule (Q_k 13 L/min)	Großsäule (Q_k 46 L/min)
Säulendurchmesser	[mm]	560	560	560
Durchfluss	[L/h]	4,08	4,08	4,08
Kreislauf	[L/min]	3,47	13	46
rechnerischer Partikel-durchmesser	[mm]	1,7	1,7	1,7
hydraulischer Durchmesser	[mm]	10,2	10,2	10,2
Reynoldszahl Partikel	[$-$]	3,16	11,7	41,1
Reynoldszahl Poren	[$-$]	2,1	7,8	27,4

Die Eintragung der ermittelten Reynoldszahlen in die λ -Re-Diagramme (Abbildung 11-30 und Abbildung 11-31) zum Vergleich mit dem Widerstandsverhalten bekannter Strukturen zeigt, dass für die Filtersäulen S und P im Normalbetrieb streng laminare Strömungsverhältnisse vorliegen. Im Fall der Rückspülung, welche mit unterschiedlichen Spülvolumenströmen durchgeführt wurden, ordnen sich die Fließverhältnisse in den hydraulischen Übergangsbereich ein.

Je nach Betriebszustand der Großsäule werden im Normalbetrieb laminare erreicht. Bei Erhöhung des Kreislaufvolumenstroms auf $Q_k = 46$ L/min wird eine Verschiebung in den Übergangsbereich bewirkt, allerdings noch sehr weit von einer ausgebildeten turbulenten Strömung entfernt.

mung entfernt. Für die Rückspülung der Großsäule können die Fließverhältnisse dem Ende des Übergangsbereiches nahe der turbulenten Strömung zugeordnet werden.

Der hydraulische Durchmesser kennzeichnet die Porenabmessung des Haufwerks. Für die Einschätzung der Eignung dieser Größe zur Beschreibung der Strömungsverhältnisse ist es von Interesse, ob Poren mit einer Fließfläche von $d_h^2 \pi / 4$ bei der Durchströmung eines Füllkörpers erkennbar sind. Das ist tatsächlich der Fall. Sowohl bei der Anströmung senkrecht zur Mantelfläche als auch in Achse sind Fließflächen in dieser Größenordnung vorhanden, welche auch bei Schräganströmung erhalten bleiben.

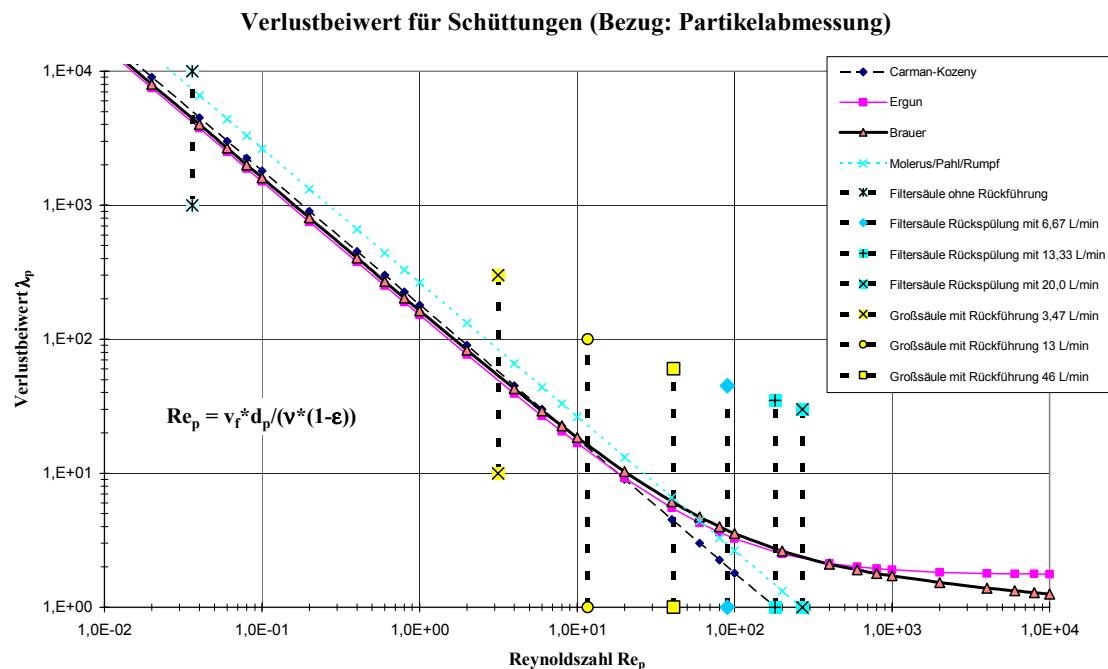


Abbildung 11-30

Abschätzung des Fließzustandes im λ -Re-Diagramm (Bezug: Partikelabmessung)

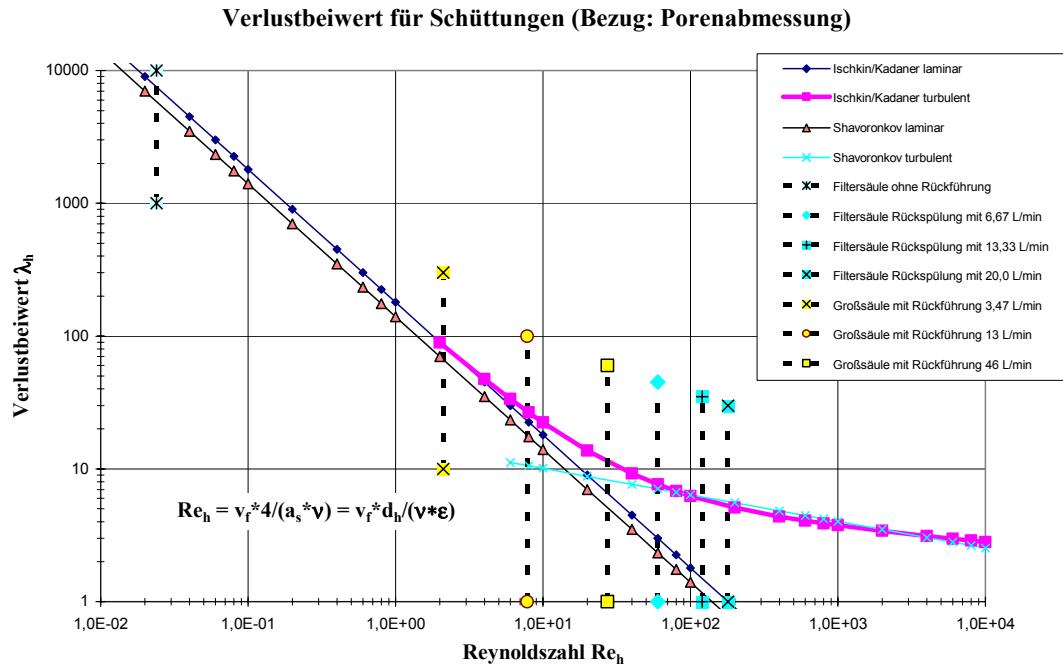


Abbildung 11-31 Abschätzung des Fießzustandes im λ -Re-Diagramm (Bezug: Porenabmessung)

12 Diskussion (TP B)

Mit den durchgeführten Versuchen konnte gezeigt werden, dass für die Entsäuerung von potentiell saurem Kippengrundwasser durch mikrobielle Sulfatreduktion alle wesentlichen Reaktionsschritte beherrscht werden. Auch für das höherrangige Aufbereitungsziel, der Einstellung einer Sulfatkonzentration von maximal 250 mg/L, wurde der prinzipielle Machbarkeitsnachweis erbracht.

Der Zielstellung folgend, auf der Grundlage der gewonnenen Untersuchungsergebnisse und unter Berücksichtigung der Resultate vorangegangener Forschungsprojekte, sind für die Übertragung auf den Maßstab von Feldversuchen weitere Problemstellungen zu diskutieren. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Fragestellungen:

- Welche organische Kohlenstoffquelle ist besonders vorteilhaft einsetzbar?
- Welche Veränderungen der Umsatzraten sind für den Feldeinsatz zu erwarten?
- Welche Reaktorgrößen sind für Feldversuche zu realisieren?

12.1 Bewertung möglicher Kohlenstoffquellen

Für die begründete Auswahl der vorteilhaftesten Kohlenstoffquelle wird die Methode der Nutzwertanalyse bemüht. Dabei wird eine Benotung von verschiedenen Kriterien vorgenommen. Die Rangfolge ergibt sich aus dem Notendurchschnitt, der für jede Kohlenstoffquelle gebildet wird. Diese Betrachtung setzt voraus, dass alle zu berücksichtigenden C_{org} -

Quellen durch SRB verstoffwechselt werden können und bei den Eignungstests keine umweltrelevanten Schadwirkungen auftraten.

Tabelle 12-1 Bewertungsmatrix der Nutzwertanalyse

C _{org} -Quelle	untersucht in	Reinheit	C-Gehalt	Verfügbarkeit	Lagerfähigkeit	Konkurrenz durch MPB	Kosten	Bewertung
Methanol	PREUSS (2004)	1	1	1	1	5	2	1,8
Ethanol	COPP & KENNEDY (1983)	1	1	1	1	2	3	1,5
Molke	PREUSS (2004)	2	2	5	4	2	2	2,8
Lactat	OKABE ET AL. (1992)	1	1	2	1	2	5	2,0
Maishydrolysat	aktuell	3	2	2	4	5	2	3,0
Glycerin	aktuell	1	1	1	1	2	1	1,2
Silagesickersaft	KOCH ET AL. (2006)	3	3	3	4	5	2	3,3

Aus der Bewertungsmatrix (Tabelle 12-1) geht hervor, dass die technischen Chemikalien grundsätzlich gegenüber den Abbauprodukten organischer Substanz als vorteilhaft zu bewerten sind. Insbesondere auf Grund ihrer Reinheit, hohen Kohlenstoffgehalte und sehr guten Transport- und Lagerungsmöglichkeiten sind die technischen Chemikalien untereinander gleichwertig und den anderen Kohlenstoffquellen deutlich überlegen. Das stärkste Auswahlkriterium innerhalb der technischen Chemikalien wird durch die Möglichkeit einer direkten Verwertung durch MPB gebildet. Preis und Verfügbarkeit hängen stark von den Marktentwicklungen ab und können deshalb nur die momentane Situation widerspiegeln.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich die Rangfolge:

1. Glycerin
2. Ethanol
3. Methanol
4. Lactat
5. Molke
6. Maishydrolysat
7. Silagesickersaft

12.2 Übertragung der Ergebnisse auf Feldtests

12.2.1 Mögliche Umsatzraten

Die Sulfatumsatzrate r_{SO_4} hängt von einer Vielzahl von kinetischen und reaktionstechnischen Faktoren ab. Die wichtigen Bakterien-spezifischen Faktoren, die kinetischen Koeffizienten, sind meist nur für Reinkulturen unter optimalen Bedingungen bekannt. Für Mischkulturen in technischen Reaktoren mit realem Wasser und oft suboptimalen Wachstumsbedingungen sind die kinetischen Koeffizienten i. d. R. nicht bekannt. Dennoch kann eine kinetische Betrachtung lohnend sein, um die Bandbreite der zu erwartenden bzw. erreichbaren Ergebnisse abzuschätzen.

Die Grundlagen für die nachfolgende Betrachtung bilden die vereinfachten Substrat- und Bakterienbilanzen für einen ideal durchmischten Reaktor und die Monod-Kinetik für Bakterienwachstum. Aus einer Analyse der Einflussfaktoren der Sulfatumsatzgeschwindigkeit r_{SO_4} werden die im Betrieb veränderbaren Parameter ermittelt.

$$r_{SO_4} = \frac{(\mu - k_d)}{Y_{B/SO_4}} X = \frac{\left(\mu_{max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot \frac{SO_4}{K_{SO_4} + SO_4} \right) - k_d}{Y_{B/SO_4}} X \quad (12.1)$$

Aus Gleichung (12.1) ergibt sich gekoppelt mit der Sulfatbilanz für den Grenzfall ohne Substrat- und Sulfatlimitierung, ($\mu = \mu_{max}$, $k_d \approx 0$, $S \gg K_s$, und $SO_4 \gg K_{SO_4}$):

$$r_{SO_4} = \frac{\mu_{max}}{Y_{B/SO_4}} X = \frac{Q_o (SO_4_o - SO_4)}{V_R} \quad (12.2)$$

Aus Gleichung (12.1) ist zu sehen, dass die kinetischen Koeffizienten μ_{max} , K_{SO_4} , k_d , die Ertragskoeffizienten Y_{B/SO_4} , und die Biomassekonzentration X die Sulfatumsatzgeschwindigkeit bzw. die Ablaufkonzentration S_{SO_4} bestimmen.

Die kinetischen Werte sind u.a. abhängig von der Bakterienspezies, der Temperatur, dem pH-Wert und der Art des Substrats. Da es in den folgenden Berechnungen um eine Abschätzung des Einflusses der einzelnen Faktoren auf r_{SO_4} geht, werden Werte für den unteren Grenzfall (niedrige Wachstumsrate) benutzt. Für μ_{max} variieren die Literaturwerte zwischen 0,01 und 0,55 1/h. Gerechnet wird mit 0,03 1/h bei 35°C. Angaben in der Literatur für die Halbsättigungskonstante K_{SO_4} variieren zwischen 0,5 – 17 mg/L SO_4 . Da die Sulfat-Ablaufkonzentration > 100 mg/L SO_4 liegt, stimmt die Vereinfachung dass keine Sulfatlimitierung vorliegt, wie bereits in Gleichung (12.2) angenommen.

Bei dem biomassebezogenen Ertragskoeffizienten Y_{B/SO_4} werden verschiedene Größen für die Beschreibung der Biomassekonzentration herangezogen: Zellzahl, g C (als TOC gemessen), g Protein, g Zelle und g TS (Zelle + Extrazellulare polymerische Stoffe + anorganische Ausfällungen). Die Literaturangaben liegen zwischen 4,5 g Zelle/mol SO₄ und 13,4 g TS/mol SO₄. Hier wurde ein Wert von 10 g TS/mol SO₄ für die Berechnungen benutzt. Für die Temperaturabhängigkeit der maximalen spezifischen Wachstumsrate μ_{max} wird das Verhalten mesophiler Bakterien angenommen. Da der Temperaturbereich des geplanten Betriebs weit unterhalb der optimalen Temperaturen (z.B. 35°C) liegen wird, ist es interessant zu sehen, welche Änderungen in der Biomassekonzentration notwendig sind, um gleich hohe Umsatzraten bei den verschiedenen Temperaturen zu erreichen.

Die relative Bakterienkonzentration ist hier definiert als das Verhältnis der Biomassekonzentration bei Temperatur T zu der Konzentration bei 35°C, die für eine konstante $r_{SO_4} = 0,1 \text{ mmol/(L}^* \text{h)}$ benötigt wird. Dabei wurde nur die Temperaturabhängigkeit von μ_{max} berücksichtigt. Um ähnlich hohe Umsatzraten zu halten, wenn die Temperatur sinkt, muss also die Biomassekonzentration stark erhöht werden. Bei T=20°C ist eine zweifach höhere Biomassekonzentration notwendig als bei 35°C. Bei 10°C steigt die benötigte Biomassekonzentration fast auf das zehnfache an.

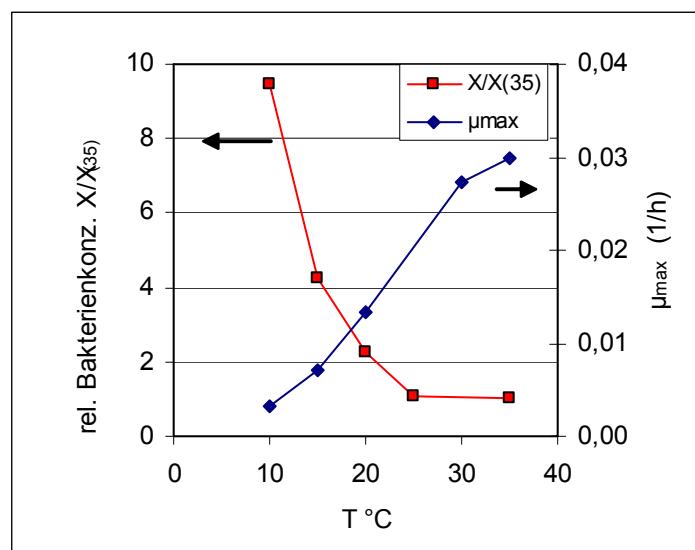


Abbildung 12-1 Variation der benötigten Biomassekonzentration und μ_{max} als Funktion der Temperatur

Gelingt die Erhöhung der Biomassekonzentration nicht, sinkt die Umsatzrate gemäß der Temperaturfunktion ab.

Allerdings kann das Erreichen der benötigten Biomassekonzentration im Reaktor bei langsam wachsenden Bakterien ein Problem sein. Insbesondere bei solchen Bakterien muss ein Austrag aus dem Reaktor vermieden werden. Wenn zu viele Bakterien in der Suspension statt auf dem Trägermaterial wachsen, besteht die Gefahr, dass die benötigte Biomassekonzentration nicht erreicht wird, da es keine Trennstufe mit Rückführung zum Festbettreaktor

gibt. Der Einfluss des Rückhaltegrades bzw. Abscheidegrades β auf die Biomassekonzentration beim Start-up wird in der folgenden Abbildung 12-2 verdeutlicht. Je niedriger β , desto mehr Zeit ist für die Einstellung der erwünschten X notwendig.

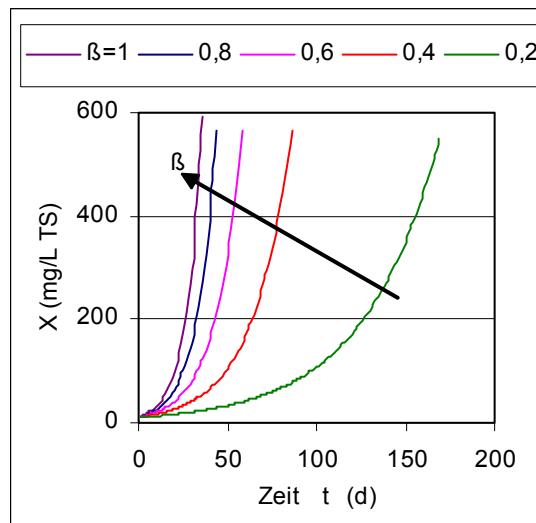


Abbildung 12-2 Einfluss des Abscheidegrades auf die Biomassekonzentration im Reaktor beim Start-up

Bei den bisher durchgeföhrten Untersuchungen wurde eine Kontrolle des Biomasseaustrags nicht vorgenommen. Die hier betrachteten Szenarien verdeutlichen, dass darin eine Ursache für die langen Zeiträume der Einarbeitung, wie sie auch bei der Großsäule beobachtet wurden, begründet sein kann.

12.2.2 Konzeption eines Feldversuches

Für die Übertragung der erzielten Ergebnisse auf die Verhältnisse eines zukünftigen Feldversuches besteht die Schwierigkeit, dass zunächst die hydrogeologischen und hydrochemischen Standortverhältnisse unbekannt sind. Weiterhin liegen noch keine konkreten Erkenntnisse zu den realisierbaren Reaktorvolumina vor. Das angedachte Konzept der Aktiven Drain und Gate Systeme mit eingehängten Reaktoren machte es erforderlich, dass die Umsatzleistung der Reaktoren zur Sulfatreduktion und die hydraulischen Kapazitäten der ADAG's aufeinander abgestimmt werden müssen.

Eine erste Abschätzung lässt sich nur vornehmen, wenn dazu Annahmen getroffen werden. Dabei wird in Kenntnis verschiedener Kippenstandorte die Tatsache berücksichtigt, dass sich der aciditätsreiche Grundwasserstrom meist auf eine Lamelle geringerer Mächtigkeit beschränkt.

Abmessungen eines Schachttreaktors:	Durchmesser D	0,6 m
	Höhe H	25 m
	Volumen V_R	7,0 m ³
hydrogeologische Verhältnisse:	Abstandsgeschwindigkeit v_a	0,3 m/d
	effektive Porosität P^*	0,2
	Schichtmächtigkeit M	5 m
hydrochemische Verhältnisse:	NP	- 6 mmol/L
	SO_4	1300 mg/L
Aufbereitungsziel:	SO_4	400 mg/L
Umsatzrate für Sulfat	r_{SO_4}	0,1 mmol/(L [*] h)

Mit der Konzentrationsdifferenz für Sulfat, dem Reaktorvolumen und der Umsatzrate ergibt sich gemäß Gleichung (12.3) der Volumenstrom, mit welchem der Reaktor beaufschlagt werden kann, zu 1,8 m³/d.

$$Q = \frac{r_{SO_4} \cdot V_R}{\Delta c_{SO_4}} \quad (12.3)$$

Für den fiktiven Versuchsstandort ist von Interesse, welche Breite B sich für die zu fassende Stromröhre unter den gewählten Randbedingungen ergibt. Aus den Definitionen der Filtergeschwindigkeit v_f nach Gleichung (12.4) und der Abstandsgeschwindigkeit v_a gemäß Gleichung (12.5) ergibt sich die gesuchte Größe nach Gleichung (12.6) zu 6 m.

$$v_f = \frac{Q}{M \cdot B} \quad (12.4)$$

$$v_a = \frac{v_f}{P^*} \quad (12.5)$$

$$B = \frac{Q}{v_a \cdot M \cdot P^*} \quad (12.6)$$

Die Beispielrechnung macht deutlich, dass im Zusammenspiel von Fassungselement (ADAG) und Reaktor die mikrobiellen Stoffumsätze den limitierenden Faktor darstellen. Um die hydraulische Kapazität des Fassungselementes ausnutzen zu können, ist entweder das nutzbare Reaktorvolumen zu erhöhen oder die Umsatzgeschwindigkeiten müssen deutlich gesteigert werden.

Mit den durchgeführten Untersuchungen zur Leistungssteigerung der mikrobiellen Stoffumsätze konnte bisher nicht das erforderliche Umsatzniveau erreicht werden. Als erfolgsträchtiger Lösungsansatz wird deshalb das in Abbildung 12-3 dargestellt Konzept eines Untergrundreaktors vorgeschlagen, welches die Erkenntnisse aus dem aktuellen Forschungsthema mit dem vorangegangenen Forschungsprojekt (KOCH ET AL. 2006) verknüpft.

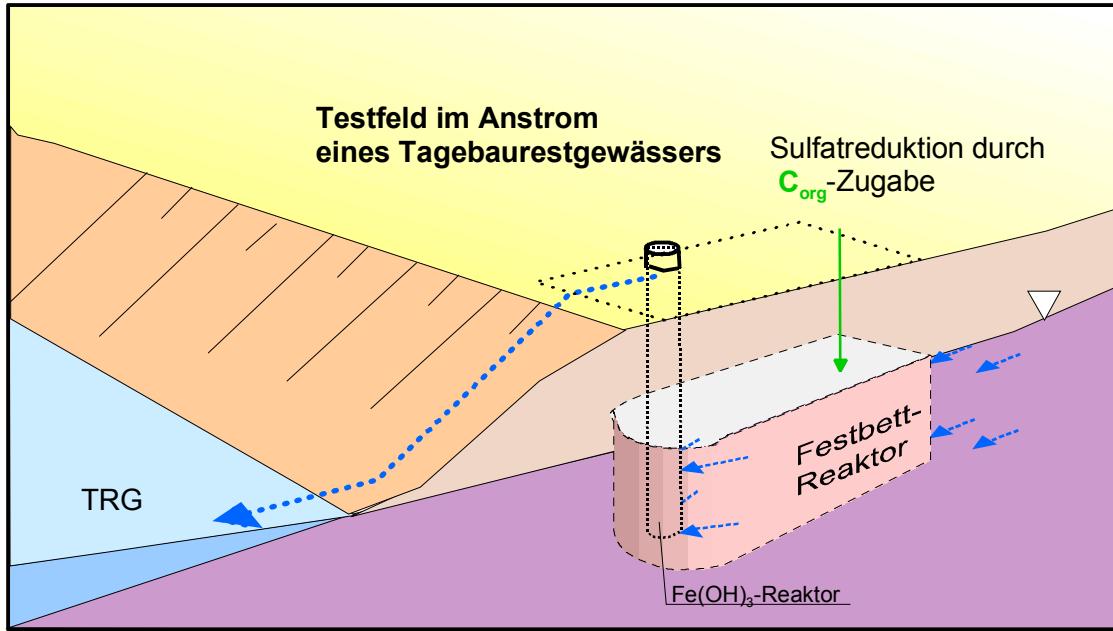


Abbildung 12-3 Prinzipskizze eines Untergrundreaktors zur heterotrophen Sulfat-reduktion

Als Reaktionsraum für die Sulfatreduktion wird ein diffus begrenzter Untergrundreaktor direkt im Kippengrundwasserleiter aufgebaut. Die Zugabe der erforderlichen organischen Kohlenstoffquelle und der Nährstoffe soll periodisch über Lanzen erfolgen, die nicht dauerhaft installiert sein müssen. Innerhalb dieses Reaktionsraumes erfolgt die Deponierung der mit dem Eisenvorrat des Kippengrundwassers fällbaren Eisensulfide. Für den angestrebten Gesamtumsatz an Sulfat ist die Abreinigung der restlichen Sulfide erforderlich. Diese Aufgabe wird gelöst, indem der sulfidreiche Grundwasserstrom gefasst und über Filterschüttungen aus Eisenhydroxid-Pellets geleitet wird (ADAG). Das vollständig behandelte Wasser kann über eine Rohrleitung in das angrenzende Tagebaurestgewässer abgeleitet werden.

Unter den Randbedingungen der Beispielbemessung ist zu prüfen, welche Fließlänge sich für den Untergrundreaktor ergeben würde. Das Reaktorvolumen wird dabei über das durchströmmbare Porenvolumen nach Gleichung (12.7) definiert.

$$V_{pore} = V_{ges} \cdot P^* = L \cdot M \cdot B \cdot P^* \quad (12.7)$$

$$L = \frac{\Delta c \cdot v_a}{r_{SO4}} \quad (12.8)$$

Unter Verwendung der in KOCH ET AL. (2006) ausgewiesenen Umsatzrate für Sulfat von 0,025 mmol/(L²h), die für eine im Grundwasserleiter induzierte Sulfatreduktion ermittelt wurde, beträgt die Fließlänge idealisiert unter Verwendung von Gleichung (12.8) nur 4,7 m. Trotz der starken Vereinfachung dieser Betrachtungen wird deutlich, dass auch bei relativ kleinen Umsatzraten eine zweckmäßige Behandlung des Kippengrundwassers im Grundwasserleiter selbst möglich ist.

12.2.3 Kostenschätzung

Mit den durchgeführten Untersuchungen können die zu erwartenden Kosten für die Betriebsstoffe zur Sulfatreduktion und zur Fällung der Restsulfide abgeschätzt werden (Tabelle 12-2). Dagegen sollten die Investitions- und Personal- und Energiekosten erst auf der Grundlage erfolgreich durchgeführter Pilotversuche kalkuliert werden, zumal Fragestellungen zum Bau und Betrieb von Feldanlagen nicht Gegenstand der Bearbeitung waren.

Das bei der Produktion von Biodiesel anfallende technische Glycerin wird bei einer Reinheit von ca. 85 % gegenwärtig (Stand Oktober 2007) mit 100 €/1.000 kg gehandelt. Der Preis unterliegt den unvermeidbaren Marktschwankungen und kann zukünftig erheblich von der momentanen Situation abweichen.

Bei der Abschätzung der Kosten für die Dosierung der Nährelemente Stickstoff und Phosphor wird auf die in PREUSS ET AL. (2004) enthaltene Datengrundlage zurück gegriffen. Demnach sind für NH_4Cl 330 €/100 kg und für $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.700 €/100 kg zu veranschlagen. Die Einsatzmengen orientieren sich an einem C : N : P Verhältnis von 350 : 5 : 1.

Eine detaillierte Kalkulation der Fertigungskosten für Eisenhydroxidpellets wurde in BRANDES & PREUSS (2007) vorgenommen. Da es sich um die Vorabschätzung einer möglichen zukünftigen Fertigung handelt, wurden hinsichtlich der Auslastung der Pelletieranlage zwei Szenarien betrachtet. Es ergeben sich auf dieser Grundlage bei Fertigung im Einschicht-Betrieb 380 €/1.000 kg und bei Fertigung im Dreischicht-Betrieb 165 €/1.000 kg. Aus dem Kornspektrum der selbst produzierten Pellets kann ein Anteil von 70 bis 75 % anforderungsgegerecht zur Sulfidbindung verwendet werden (s. Abschnitt 11.2.5). Bei einem Feststoffgehalt von 70 % ist ein Eisengehalt von 30 % verfügbar.

Tabelle 12-2 spezifische Kosten der Betriebsstoffe

Verfahrensschritt	Spezifische Kosten je Mol
Sulfatreduktion C _{org}	0,0073 €/mol SO ₄
Sulfatreduktion N, P	0,0064 €/mol SO ₄
FeS-Fällung (Pelletfertigung Einschicht-Betrieb)	0,0639 €/mol S ²⁻
FeS-Fällung (Pelletfertigung Dreischicht-Betrieb)	0,0277 €/mol S ²⁻

13 Literatur TP A & B

[1] Forschungsprojekt „Mikrobielle in situ Neutralisation von schwefelsauren Bergbauseen“; Förderung: Deutsche Bundesstiftung Umwelt; Projektpartner: UFZ-Forschungszentrum Leipzig/Halle, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht, BTU Cottbus, Ing.-Büro M. Horn – Fehrbellin, Fa. UF GmbH – Fehrbellin

ALPENAAR, P.A.; VISSER, A.; LETTINGA, G. (1993) The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in USAB reactors treating wastewater with a high sulphate content. *Bioresource Technology*, Vol. (43), pp. 249-258

BADZIONG, W. & THAUER, R. K. (1978) Growth yields and growth rates of *Desulfovibrio vulgaris* (Marburg) growing on hydrogen plus sulfate and hydrogen plus thiosulfate as the sole energy sources. *Archives of Microbiology*, Vol. 117, 209-214

BANDOSZ, T.J. (2002) On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 246, pp.1-20

BEYENAL H., LEWANDOWSKI Z. (2001) Mass-transport dynamics, activity and structure of sulfate-reducing biofilms. *AIChE J.* 47(7), 1689-1697.

BENNER, S.G. ; BLOWES, D.W.; PTACEK, C.J.; MAYER, K.U. (2002) Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. *Applied Geochemistry*, Vol. 17, pp. 301-320

BILEK, F. (2006) Column tests to enhance sulphide precipitation with liquid organic electron donators to remediate AMD-influenced groundwater. *Environmental Geology*, Vol. 49, pp. 674-683

BILEK, F; WAGNER, S.; PELZEL, C. (2007) Technikumsversuch zur Eisen- und Sulfatabscheidung durch autotrophe Sulfatreduktion im in-situ Reaktor – bisherige Ergebnisse. Proceedings: 58. Berg- und Hüttenmännischer Tag. *Wissenschaftliche Mitteilung Institut für Geologie Band 35* TU Bergakademie Freiberg

BISCHOFSBERGER, W.; DICHTL, N.; ROSENWINKEL, K.-H.; SEYFRIED, C.-F. (2005) Anaerob-technik, *Springer Verlag*

BRANDES V.; PREUß V. (2007) Herstellung und Verwendung von Eisenhydroxidpellets aus Schlämmen von Grubenwasserreinigungsanlagen. Cottbus, - Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, im Druck.

CHEN, M.-R.; HINKLEY, R.E.; KILLOUGH, J.E. (1996) Computed tomography imaging of air sparging in porous media. *Water Resource Research*. Vol. 32(10), pp 3013-3024

COETSER, S.E.; PULLES, W.; HEATH, R.G.M.; CLOETE, T.E. (2006) Chemical characterisation of organic electron donors for sulfate reduction for potential use in acid mine drainage treatment. *Biodegradation*, DOI 10.1007/s10532-005-7567-3

COLLERAN, E.; FINNEGAR S.; LENS, P. (1995) Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Antonie Van Leeuwenhoek*, Vol. 67, pp. 29-46

COPP G.H., KENNEDY K.J. (1983): Support Materials for downflow stationary fixed film (DSFF) methanogenic reactors. *J. Ferment. Technol.* 61(3), 333-336.

DIJKMAN, H.; BAYER, H.G.; BUISMAN, C.N.J. (1999) Biotechnology in the mining and metallurgical industry: cost savings through selective precipitation of metal sulfides. *Copper 99 International Conference*, Phoenix, Arizona, 10-13 October 1999, pp. 113-126

DRIES, J.; SMUL, A. D.; GOETHALS, L.; GROOTAERD, H. & VERSTRAETE, W. (1998) High rate biological treatment of sulfate-rich wastewater in an acetate-fed EGSB reactor *Biodegradation*, Vol. 9, pp. 103-111

FETTER (1993) Contaminant Hydrogeology; *Macmillan Publishing Company*; 1993; ISBN 0-02-337135-8

GEISTLINGER, H.; LATZIK, D.; BECKMANN, A.; KRAUSS, G. (2004) Hydraulische und physiko-chemische Prozesse bei der Direktgasinjektion. In *SAFIRA-Abschlussbericht*, UFZ-Bericht Nr. 13/2004, S. 225-256

GEISTLINGER, H.; KRAUSS, G.; LATZIK, D.; LUCKNER, L. (2006) Direct gas injection into saturated glass beads: transition from incoherent to coherent gas flow pattern. *Water Resource Research*, Vol. 42(7), W07403, doi: 10.1029/2005WR004451

GIBERT, O.; DE PABLO, J.; CORTINA, J.L. ; AYORA, C. (2002) Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers : A review from laboratory to full-scale experiments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Vol. 1, pp. 327-333

GREBEN, H.A.; MAREE, J.P.; ELOFF, E.; MURRAY, K. (2005) Improved sulphate removal rates at increased sulphide concentration in the sulphidogenic bioreactor. *Water SA*, Vol. 31, pp. 351-358

Gumnior, K.; Hoth, N.; Schlömann, M.; Seifert, J. (2007) Analysis of the microbial community in an acid ground water characterized by sulfate reduction activity. *Advanced Materials Research*, Vol. 20-21; pp. 581-581

HANSEN, T.S. (1993) Carbon metabolism of sulfate reducing bacteria. In: Odom, J.M.; Rivers-Singleton, J.R. *The sulfate-reducing bacteria: Contemporary Perspectives* (21-40), Springer Verlag, New York

HAMMACK, R.W.; DE VEGT, A.L.; SCHOENEMAN, A.L. (1998) The removal of sulfate and metals from mine waters using bacterial sulfate reduction: pilot plant results. *Mine Water and the Environment*, Vol. 17(1), pp. 8-27

HAUSER J.Y., HOLDER G.A. (1986) Iron availability in mixed cultures of sulfate-reducing bacteria. *Biotechnol. Bioeng.* 28, 101-106.

HERRERA, L.; HERNANDEZ, J.; BRAVO, L.; ROMO, L.; VERA, L. (1997) Biological Process for sulfate and metals abatement from mine effluents. *Environmental Toxicology and Waste Quality*, Vol. 12, pp. 101-107

HULSHOFF POL, L.W.; LENS, P.N.L.; STAMS, A.J.M.; LETTINGA, G. (1998) Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation* Vol. 9; pp. 213-224

JONG, T.; PARRY, D.L. (2003) Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research* Vol. 37, pp. 3379-3389

JONG, T.; PARRY, D.L. (2004 a) Adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(II), and As(V) on bacterially produced metal sulfides. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 275, pp. 61-71

JONG, T.; PARRY, D.L. (2004 b) Heavy metal speciation in solid-phase materials from a bacterial sulfate reducing bioreactor using sequential extraction procedure combined with acid volatile sulfide analysis. *Journal of Environmental Monitoring*, Vol. 6, pp. 278-285

KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN A. (2006): Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundentsäuerung von Kippengrundwässern; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.11; ISBN 3-934294-17-0

KRANAWETTREISER J. (2004) Strömungsverhältnisse in einem Reaktor mit Füllkörpern. Arbeitsbericht, unveröffentlicht

KRISTJANSSON, J.K.; SCHÖNHEIT, P.; THAUER, R.K. (1982) Different Ks values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate reducing bacteria: An explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate. *Archives of Microbiology* Vol. 131. pp 278-282

LENS, P.; VALLERO, M.; ESPOSITO, G.; ZANDVOORT, M. (2002) Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Vol. 1, pp. 311-325

LETTINGA G. (1995) Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek* Vol. 67, 3-28.

LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A.P. (2007) Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances* doi:10.1016/j.biotechadv.2007.05.02

LOVLEY, D.R.; DWYER, D.F.; KLUG, M.J. (1982) Kinetic analysis of competition between sulfate reducers and methanogens for hydrogen in sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 43(6), pp. 1373-1379

LYEW, D., KNOWLES, R., SHEPPARD, J. (1994) The biological treatment of acid mine drainage under continuous flow conditions in a reactor. *TransIchemE* 72(B):42-7

MADIGAN, M.T. ; MARTINKO, J.M. ; PARKER, J. (1997) Biology of Microorganisms, 8th edition, Internation edition, Prentice Hall

MAREE, J.P.; STOBOS, G.; GREBEN, H.; NETSHIDAULU, E.; HLABELA, P.; STEYN, E.; BOLOGO, H.; GUNTHER, P.; CHRISTIE, A. (2001) Biological treatment of mine water using ethanol as energy source. Conference on Environmentally Responsible Mining ; South Africa

MOLLEKOPF, N.; POLSTER, A.; BRUMMACK, J. (2006) Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik TU-Dresden, Abschlussbericht

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.

OGATA, A.; BANKS, R.B. (1961) „A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media“, *U.S. Geological Survey Professional Paper 411-A*

OKABE, S.; CHARACKLIS, W.G. (1991) Effects of temperature and phosphorous concentration on microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 39, pp. 1031-1042

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. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 40, pp. 725-734

O'FLAHERTY, V.; MAHONY T.; O'KENNEDY, R.O.; COLLERAN, E. (1998) Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, synthrophic and sulphate-reducing bacteria. *Process Biochemistry*, Vol. 33(5), pp. 555-569

OMIL, F.; BAKKER, C.D.; HULHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. (1997) Effect of pH and low temperature shocks on the competition between sulphate reducing bacteria and methane producing bacteria in UASB reactors. *Environmental technology*, Vo. 18, pp. 255-264

O'REILLY, C.; COLLERAN, E. (2006) Effect of influent COD/SO₄²⁻ ratios on mesophilic anaerobic reactor biomass populations: physico-chemical and microbiological properties. *FEMS Microbial Ecology*, Vol. 56, pp. 141-153

PARKHURST, D.L.; APPELO, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2) U.S. Geological Survey, Denver

PARRAVICINI, V.; SVARDAL, K.; KROISS, H. (2007) Application of anaerobic biological treatment for sulphate removal in viscose industry wastewater. *Water Science and Technology* 55, pp. 181-189

PETERSON, J.W.; MURRAY, K.S. (2003) Grain-size heterogeneity and subsurface stratification in air sparging of dissolved-phase contamination: laboratory experiments – field implications. *Environmental and Engineering Geoscience*, Vol. IX(1), pp.71-82

PICAVET, M.; DIJKMAN, H.; BUISMAN, C. (2003) Development of a novel efficient bioreactor for sulphate reduction. *Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 2(2)

POSTGATE, J.R. (1979) *The sulphate-reducing bacteria*. Cambridge University Press, ISBN 0 521 22188 9

PREUSS, V. (2004) Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebauseen. *Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt* Heft 9, Dissertationsschrift Volker Preuß

PREUSS, V.; SCHÖPKE, R.; KOCH, R. (2006) Laboruntersuchungen zur Stabilität von Eisensulfidschlamm. *Proceedings 57. Berg- und Hüttenmännischer Tag*, Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie, Band 31

PRIMAVERA, A. (1998) The effect of water in the low temperature oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon. *Applied Catalysis A: General* Vol. 173: 185-192

ROBINSON, J.A.; TIEDJE, J.M. (1984) Competition between sulfate-reducing and methanogenic bacteria for H₂ under resting and growing conditions. *Archives of Microbiology*, Vol. 137, pp- 26-32

RÖSKE & UHLMANN (2005) Biologie der Wasser- und Abwasserreinigung. *Ulmer Verlag Stuttgart*

SAHINKAYA, E.; ÖZKAYA, B.; KAKSONEN, A.H.; PUHAKKA, J.A. (2007) Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at 8 and 65°C temperature is limited by acetate oxidation. *Water Research* Vol. 41, pp. 2706-2714

SCHNEIDER, R., QUICKER, P., ANZER, T., PRECHTL, S., FAULSTICH, M. (2002) Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas. *Fachtagung des Bayrischen LfU: Biogasanlagen-Anforderungen zur Luftreinhaltung*- 17. Oktober 2002

SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; MANGOLD, S.; PREUß, P.; REGEL, R.; STRIEMANN, A. (2006): Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundentsäuerung von Kippengrundwässern, Grundwasser, Vol. 4, pp. 270-275

SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; PREUß, V.; STRIEMANN, A. (2002) Anwendung von Testfiltern nach Sontheimer zur Auswahl von Substraten für eine anaerobe Wasserbehandlung; *gwf-Wasser/Abwasser* 143 Nr.7-8, 586-591

SEIFERT, J. (2007) Analyse der bakteriellen Lebensgemeinschaft in Säulenversuchen zur autotrophen Sulfatreduktion. Bericht der TU Bergakademie Freiberg, AG Mikrobiologie

SMITH, D.W. (1993) Ecological Actions of Sulfate-Reducing Bacteria. In: Odom, J.M.; Rivers-Singleton, J.R. *The sulfate-reducing bacteria: Contemporary Perspectives* (21-40), Springer Verlag, New York

DE SMUL, A.; DRIES, J.; GOETHALS, L.; GROOTARD, H. (1997) High rates of microbial sulphate reduction in a mesophilic ethanol-fed expanded-granular-sludge-blanket reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology* Vol. 48; pp. 297-303

SONTHEIMER, H. (1988) Das Testfilterkonzept, eine Methode zur Beurteilung von Wässern; In: Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12.April 1988 in Karlsruhe; *DVGW-Schriftenreihe Wasser* Nr. 60, Eschborn

SVARDAL, K. (1991): Anaerobe Abwasserreinigung - Ein Modell zur Berechnung und Darstellung der maßgebenden chemischen Parameter, *Wiener Mitteilungen* Bd. 95

THAUER, R.K.; JUNGERMANN, K.; DECKER, K. (1978) Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriol. Review*. Vol 41, pp. 100-180

TSUKAMOTO, T.K.; MILLER, G.C. (1999) Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Water Research*, Vol. 33(6), pp. 1365-1370

TUTTLE, J.H.; DUGAN, P.R.; RANDLES, C.I. (1969) Microbial sulfate reduction and its potential utility as an acid mine water pollution abatement procedure. *Applied Microbiology*, Vol.17(2), pp. 297-302

UTGIKAR, V.P.; HAMRON, S.M.; CHAUDHARY, N.; TABAK, H.H.; GOVIND, R.; HAINES, J.R. (2002) Inhibition of sulfate-reducing bacteria by metal sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage; *Environmental Toxicology*, Vol. 17, pp. 40-48

VALENTINE, D.L. (2002) Biogeochemistry and microbial ecology of methane oxidation in anoxic environments: a review. *Antonie van Leeuwenhoek* Vol. 81, pp. 271-282

VAN HOUTEN, H.G.B.W.; ROEST, K.; TZENVA, V.A.; DIJKMAN, H.; SMIDT, H.; STAMS, A.J.M. (2006) Occurrence of methanogenesis during start-up of a full scale synthesis gas-fed reactor treating sulfate and metal-rich water. *Water Research*, Vol. 40, pp.553-560

VAN HOUTEN, H.G.B.W (2006 b) Microbial aspects of synthesis gas fed bioreactors treating metal and sulfate rich wastewater. PhD-Thesis, Wageningen University, ISBN 90-8504-397-2

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. *Bio-technology and Bioengineering*, Vol. 50, pp. 136-144

VISSE, A.; BEEKSMA, I.; VAN DER ZEE, F.; STAMS, A.J.; LETTINGA, G. (1993 a) Anaerobic degradation of volatile fatty acids at different sulphate concentrations. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 40, pp. 549-556

VISSE, A.; GAO, Y.; LETTINGA, G. (1993 b) Effects of pH on methanogenesis and sulphate reduction in thermophilic (55°C) UASB reactors. *Bioresource Technology*, Vol. 44, pp.113-121

WEBER, L. (2007) Untersuchungen zur Direktgasinjektion in Aquifer im Technikums- und Feldmaßstab. Dissertation, *Proceedings DGFZ e.V.*, Heft 30

WEIJMA, J.; STAMS, A.J.M.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. (2000) Thermophilic sulfate reduction and methanogenesis with methanol in a high rate anaerobic reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 67(3), pp. 354-363

WEIJMA, J.; GUBBELS, F.; HULSHOFF POL, L.W.; STAMS, A.J.M.; LENS, P.; LETTINGA, G. (2002) Competition for H₂ between sulfate reducers, methanogens and homoacetogens in a gas-lift reactor. *Water Science and Technology*, Vol. 45(10), pp. 75-80

WIDDEL, F. (1988) Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: *Biology of anaerobic microorganisms*. Ed. Zehnder, A.J.B.; Wiley-Interscience Publication, New York

WOLF K.H. (1991): Berechnungsbeispiele zur Bioverfahrenstechnik. Hamburg, Behr's Verlag 1991.

Anlagen von TP A und B

A Anlagen des TP A II

A.1	Durchführung	II
A.1.1	Laborversuche	II
A.1.2	Beprobung der horizontalen Festbettsäule	II
A.1.3	Analyse-Methoden	III
A.1.4	Berechnung der Stoffänderungsgeschwindigkeiten/ Raten	VI
A.1.5	Eingangsdateien für die PhreeqC-Berechnungen.....	VII
A.2	Ergebnisse	VII
A.2.6	Horizontale Festbettsäule – Tracerversuch	VII
A.2.7	Änderung der DOC-Zusammensetzung des Porenwassers	X
A.2.8	Verteilung der Sulfidfällungsprodukte	X
A.2.9	Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft im Festbett der horizontalen Versuchsanlage (inkl. ausführlichem Bericht der TU-Bergakademie Freiberg)	XII

B Anlagen des TP B XIII

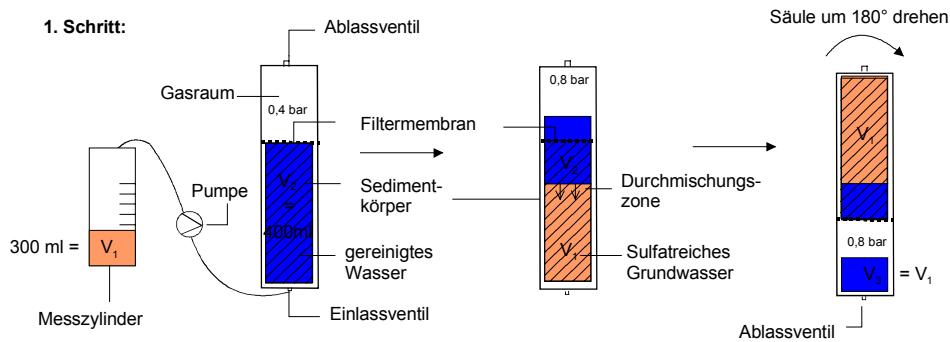
B.1	Analysenmethoden	XIII
B.2	Ergebnisse	XIII

A Anlagen des TP A

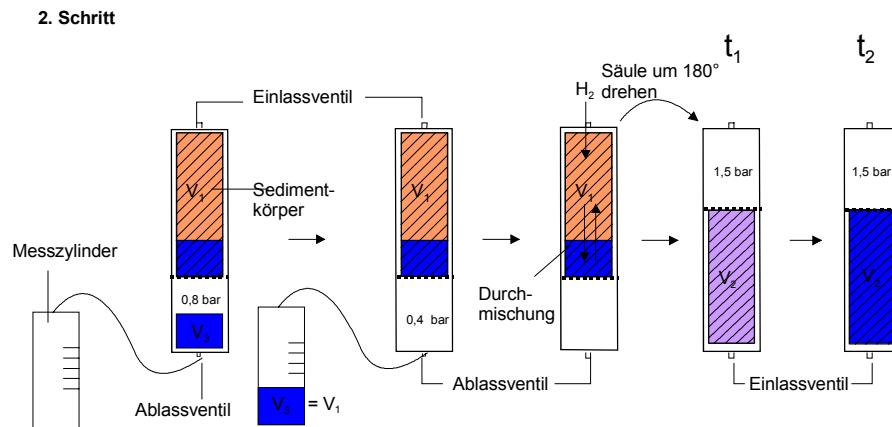
A.1 Durchführung

A.1.1 Laborversuche

Beprobungsablauf



- zu Schritt 1: - Druck wird auf 0,4 bar abgelassen
 - Batch wird gewogen
 - Batch wird über Einlassventil mittels Pumpe "geflutet" (V₁ = 300ml)
 - Batch wird gewogen
 - Batch wird um 180° gedreht



- zu Schritt 2: - V₃ = V₁ = ca. 300ml wird über Ablassventil entnommen
 - Batch wird gewogen → Massen- und Volumenbilanz
 - Batch wird anschließend mit Wasserstoff begast bis p = 1,5bar
 - tägliche Homogenisierung durch Gaseintrag und drehen der Batches
 - t₁ = Ende der Beprobung = Beginn der Sulfatreduktion; t₂ = Beginn nächster Beprobung
 = Ende der Sulfatreduktion

Abbildung A-1 Ablauf der Beprobung der Batchansätze

A.1.2 Beprobung der horizontalen Festbettsäule

Die Beprobung des Porenwassers wurde regelmäßig durchgeführt. Die Proben wurden entlang der Stromröhre über die Probenahmeports entnommen (Abbildung A-2).

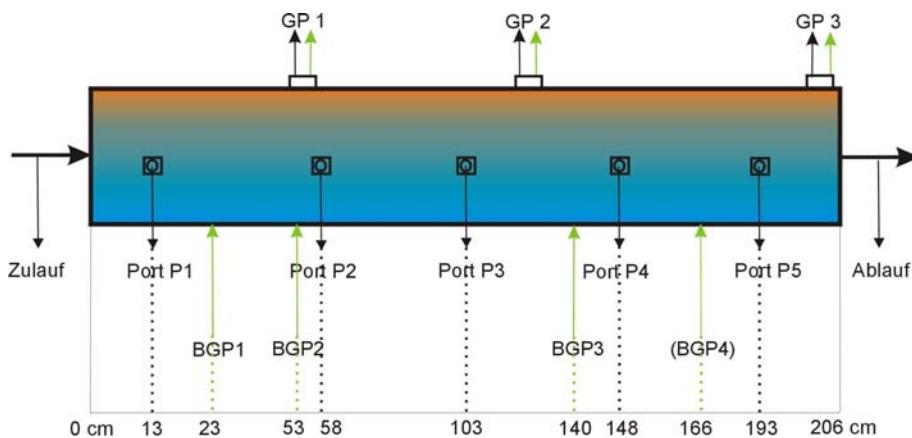


Abbildung A-2 Probenahmeports und Gasinjektionspunkte

Die Proben wurden anschließend bei 10°C gelagert und schnellstmöglich analysiert.

A.1.3 Analyse-Methoden

pH und Redoxpotenzial

Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit einer pH-Elektrode SenTix® 41 mit integrierten Temperaturfühler und einem pH/mV-Meter 197 von WTW. Bei der Messung wurde die Potenzialdifferenz zwischen der Mess- und der Referenzelektrode bestimmt. Intern wurde die Spannung temperaturkorrigiert und der pH-Wert ausgegeben.

Die Bestimmung des Redoxpotenzials wurde mit einer Glaselektrode SenTix ORP® und dem pH/mV-Meter 197 durchgeführt.

Fe(II)-Ionen

Die Bestimmung der Fe(II)-Konzentration erfolgte während des Fed-Batch-Betriebes halbquantitativ mit den Teststreifen Merckoquant® der Firma Merck (0-500 mg/l). Während des kontinuierlichen Betriebes wurden die Teststreifen lediglich zur Voruntersuchung verwendet und bei Vorhandensein von Fe(II)-Ionen eine Probe zur photometrischen Untersuchung vorbereitet. Die Probe mussten entsprechend des Messbereiches von 0,5 - 5 mg/l Fe²⁺ verdünnt werden. Für die Messung wurden 50 ml Probe mit 2,5 ml Eisessig versetzt und mit 1,10 Phenantronlin (Merck) stabilisiert und konnten somit dunkel und kühl für 2 Wochen gelagert werden. Die Konzentrationsmessung erfolgte am Spekol 11 der Firma Carl-Zeiss-Jena. Die Extinktion wurde bei 510 nm ermittelt und mit Hilfe einer Kalibriergeraden die Konzentration berechnet.

Sulfatanalytik

Mit Hilfe der Ionenchromatographie (DIONEX) wurde die Sulfatkonzentration bestimmt. Es wurden jeweils 10 ml Probe über einen 0,2 µm großen Filter filtriert. Bei Vorhandensein von Fe²⁺ in der Probe musste dieses durch einen Kationenaustauscher entfernt.

Summenparameter TIC und DOC

Die Analytik der gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen (DOC: Dissolved Organic Carbon) und der gesamte anorganische Kohlenstoff in gelösten und ungelösten Verbindungen (TIC: Total Inorganic Carbon) erfolgten. Für die Untersuchung des DOC wurde die Probe mit Hilfe eines 0,45 µm Filter von Feststoffbestandteilen gereinigt und entsprechend des Messbereiches von 0,5 - 10 mg/l verdünnt. Die TIC-Probe wurde unfiltriert und unverdünnt in ein Headspace-Vial gegeben und gasphasenfrei verschlossen.

Elementbestimmung in der Porenlösung

20 mL filtrierte (0.2 µm) Probenlösung wurde mit 200 µL 0.1 M HNO₃ angesäuert und bis zur Vermessung unter 10°C gelagert. Die Elementbestimmung erfolgte mit einem ICP-OES (SPEKTRO CIROS^{CCD}).

H_{2(aq)}-Konzentration

Zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in der Lösung wurde der Volumenanteil von Wasserstoff (φ_i) in der Gasphase in einem geschlossenen Headspace-Vial gaschromatographisch (SHIMADZU GC 14A, WLD, Nachweisgrenze 0.001%) bestimmt. Der in der Lösung des Headspace-Vials gelöste Gasanteil wurde über das Henry-Gesetz bestimmt. Dieses beschreibt die Verteilung einer Komponente i zwischen einer Gas- und einer Wasserphase. Für ein offenes System gilt (Gl. A.1):

$$c_{aq,i} = H \cdot p_i \quad (A.1)$$

$c_{aq,i}$	Konzentration der Komponente i in der Flüssigphase	[mol/L]
H	Henry-Konstante	[mol/(L bar)]
p_i	Partialdruck der Komponente i	[bar]

Diese Form des Henry-Gesetzes gilt definitionsgemäß für offene Systeme. Für ein geschlossenes System ist der Henry-Koeffizient, K_H [-], nach Gleichung A.2 definiert.

$$K_H = \frac{c_{aq}}{c_{gas}} \quad (A.2)$$

In der Literatur werden stets Henry-Koeffizienten für offene Systeme angegeben. Die Umrechnung kann über die Gleichung (A.3) erfolgen.

$$K_H = H \cdot R \cdot T \quad (A.3)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit des Henry-Gesetzes sind Drücke kleiner 5 bar und geringe Partialdrücke der Komponente i. Außerdem darf der in der Flüssigkeit vorhandene Anteil der Komponente i nicht weiter reagieren und so dem System entzogen werden.

Die Löslichkeit eines Gases bzw. die Henry-Koeffizient ist temperaturabhängig. Aus diesem Grund wird die Henry-Konstante empirisch nach Gleichung (A.4) für Wasserstoff bei 20°C ermittelt.

$$\frac{d(\ln K_{H,H_2})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 640 \quad (A.4)$$

Die Menge des lösbarer Gases hängt linear mit dem Partialdruck der überstehenden Gasphase zusammen. Der Partialdruck der Komponente i berechnet sich über das Dalton-Gesetz (Gleichung A.5).

$$p_i = p_{\text{ges}} \cdot \varphi_i \quad (A.5)$$

p_{ges} Gesamtdruck des Gases [bar]

φ_i Volumenanteil der Gaskomponente i [-]

Feststoffanalytik

Zur Bestimmung der Menge und der Verteilung der zurückgehaltenen Stoffe wurden beim Säulenausbau Sedimentproben an verschiedenen Stellen entnommen. Die Sedimentproben wurden zunächst im Gefriertrockner getrocknet und anschließend auf $<100 \mu\text{m}$ aufgemahlen und homogenisiert. Anschließend wurden die folgenden Parameter ermittelt:

Tabelle A-1 Methoden zur Bestimmung der Sedimentzusammensetzung

Parameter	Methode	Nachweis- grenze	Alternative Bestimmungsmethode
Elementgehalt	Königswasseraufschluss und ICP-OES (SPEKTRO CIROS ^{CCD})	element- spezifisch	k.A.
S_{ges}	Verbrennung bei 1200°C (CS-MAT)	<0.005%	S-Gehalt über ICP-OES
$S_{550^\circ\text{C}}$	Verbrennung bei 550°C (CS-MAT)	<0.005%	AVS
S^0 , Mono- und Disulfidaufschluss, Iodometrische Disulfid-S	Bestimmung nach reduktivem Aufschluss (in Anlehnung an DIN 51724)	<0.02%	k.A.
S^0	Bestimmung von elementarem Schwefel	<0.02%	k.A.
$S(\text{Sulfat})$	$S(\text{Sulfat}) = S_{\text{ges}} - S_{550^\circ\text{C}}$	<0.005%	k.A.
C_{ges}	Verbrennung bei 1350°C (CS-MAT)	<0.005%	k.A.
TIC	CO_2 -Freisetzung durch Zugabe von Phosphorsäure	< 0.005%	$\text{TIC} = C_{\text{ges}} - \text{TOC}$
TOC		<0.001%	$\text{TOC} = C_{\text{ges}} - \text{TIC}$

Zur Bestimmung der Schwefel- und Kohlenstoffgehalte wurde ein CS-MAT 5500 (Firma Ströhlein) eingesetzt. Die bei der Verbrennung der Sedimentprobe entweichende SO_2 - bzw.

CO₂-Menge wurde über einen Infrarotdetektor quantifiziert. Die Messung des anorganischen Kohlenstoffanteils erfolgte über die Zugabe von warmer Phosphorsäure und die Quantifizierung der dadurch freigesetzten CO₂-Menge mittels der Infrarotmesszelle.

Die iodometrische Bestimmung von Schwefelverbindungen erfolgte nach dem reduktiven Aufschluss durch Titration mit Thiosulfat. Mit dieser Methode werden mono- und disulfidische Schwefelverbindungen sowie elementarer Schwefel erfasst. Die Ergebnisse sind mit denen des Elementgehaltes vergleichbar, sofern keine höher oxidierten Schwefelverbindungen im Sediment existieren. Aus 2-3 g der gefriergetrockneten und gemahlenen (<100 µm) Sedimentprobe wurde Schwefel mit ethanolhaltiger HCl, Cr(III) und Zink zu Schwefelwasserstoff umgesetzt und anschließend als ZnS gefällt. Anschließend erfolgte die Auflösung des ZnS durch Zugabe einer 0.05 M Iodlösung. Über die Titration des überschüssigen Iods mit Thiosulfat wurde die in der Sedimentprobe enthaltene Schwefelstoffmenge bestimmt (iodometrische Titration). Zur Bestimmung des Anteils elementaren Schwefels wurde die gefriergetrocknete und gemahlene (<100 µm) Sedimentprobe für 12 h mit Aceton eluiert. Das filtrierte Eluat wurde anschließend equivalent des Disulfidaufschlusses weiterbehandelt.

A.1.4 Berechnung der Stoffänderungsgeschwindigkeiten/ Raten

Die Sulfatreduktionsrate (SRR) wurden nach Gleichung (A.6) berechnet.

$$SRR = \frac{C_{SO_4(-2),\text{Zulauf}} - C_{SO_4(-2),\text{Ablauf}}}{t_R} \quad (\text{A.6})$$

Die Gleichung basiert auf einem Sulfatabbau 0. Ordnung. Die Stoffumsatzgeschwindigkeit ist demnach unabhängig von der Konzentration des Substrates (Abbildung A-3). Dies gilt für Sulfatkonzentrationen >2 mmol/L. Analog dieser Gleichung wurde auch die Fe(II)-Eliminationsrate ermittelt.

Zur Bestätigung der angewendeten Reaktionsordnung wurde die Abnahme der Sulfatkonzentration innerhalb von 544 h in Batchversuchen bestimmt. Nach Abbildung A-3 kann von einer linearen Konzentrationsabnahme bis 2 mmol/L ausgegangen werden.

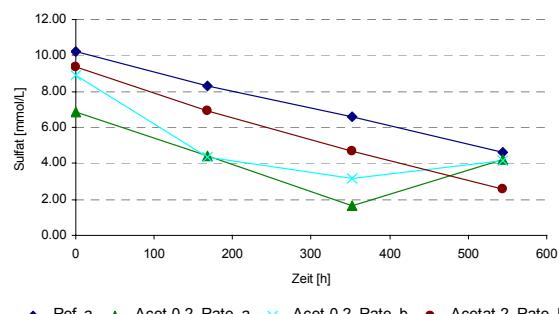


Abbildung A-3

Sulfatkonzentration im Batchversuch über einen Zeitraum von 544 h mit H₂/CO₂ als Substrat

A.1.5 Eingangsdateien für die PhreeqC-Berechnungen

Tabelle A-2 Quelldateien für die Berechnung der Sättigungsindices verschiedener Präzipitate

SOLUTION P1		SOLUTION P2		SOLUTION P3		SOLUTION P4		SOLUTION P5	
temp	10.0	temp	10.0	temp	10	temp	10	temp	10.0
pH	4.76	pH	6.42	pH	6.6	pH	6.64	pH	6.67
pe	3.23	pe	3.11	pe	2.57	pe	2.5	pe	2.68
units	mmol/kgw								
Al	0.287	Al	0.0007	Al	0.0007	Al	0.0007	Al	0.0007
Ca	7.54	Ca	7.51	Ca	8.17	Ca	7.85	Ca	7.07
C(4)	8.58	C(4)	9.42	C(4)	9.83	C(4)	11.5	C(4)	12.67
Cl	0.35								
Fe(2)	3.05	Fe(2)	3.12	Fe(2)	1.19	Fe(2)	0.57	Fe(2)	0.24
Mg	4.81	Mg	4.66	Mg	4.95	Mg	5.11	Mg	4.82
Mn	0.33	Mn	0.32	Mn	0.43	Mn	0.34	Mn	0.29
Na	1.17	Na	0.58	Na	0.58	Na	0.59	Na	0.55
P	0.003	P	0.008	P	0.012	P	0.02	P	0.02
S(6)	18.06	S	14.52	S(6)	13.60	S(6)	12.24	S(6)	12.24
S(-2)	0.000001	S(-2)	3.54	S(-2)	4.46	S(-2)	6	S(-2)	5.82
Si	0.8	Si	0.73	Si	0.64	Si	0.55	Si	0.55
end		end		end		End		end	

A.2 Ergebnisse

A.2.6 Horizontale Festbettsäule – Tracerversuch

Zur Validierung homogener Strömungsverhältnisse im Reaktor wurde ein Tracerversuch mit NaCl durchgeführt. Der Durchbruch von NaCl wurde durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (LF) im Säulenauslauf in 15-Minuten Intervallen verfolgt (WTW Cond 340i Durchflussmesszelle Terracon DH). Der eingestellte Volumenstrom entsprach 7.57 ± 0.65 mL/Minute. Die Bestimmung der mittleren Aufenthaltszeit wurde aus der Durchbruchskurve abgelesen. Unter Verwendung der ermittelten Aufenthaltszeit wurde die Abstands geschwindigkeit, v_a nach Gleichung A.7 bestimmt.

$$v_a = \frac{L}{t_R} \quad (A.7)$$

L Länge des Reaktors [cm]

t_R Aufenthaltszeit [h]

Die effektive Porosität, d.h. der durchströmte Porenraum, wurde nach Gleichung A.8 berechnet.

$$\epsilon = \frac{Q}{A \cdot v_a} \quad (A.8)$$

Die mathematische Beschreibung der Durchbruchskurve erfolgt nach einem Modell zum nicht reaktiven Transport in porösen Medien, basierend auf einer analytischen Lösung (Gl. A.9)

der Differentialgleichung zum konvektiv-dispersiven Stofftransport in porösen Medien (OGATA & BANKS 1961).

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{(L - v_a * t)}{2 * (D_l * t)^{1/2}} \right) + \exp \left(\frac{v_a * L}{D_l} \right) * \operatorname{erfc} \left(\frac{(L + v_a * t)}{2 * (D_l * t)^{1/2}} \right) \right] \quad (\text{A.9})$$

c Konzentration [mg/L]

c₀ Ausgangskonzentration [mg/L]

L Länge des Reaktors [cm]

t Zeit [s]

D_l longitudinale Dispersivitätskoeffizient [cm]

Der longitudinale Dispersivitätskoeffizient ist die einzige Unbekannte in der Gleichung (A.9).

D_l ist in Gl. (A.10) definiert als:

$$D_l = \alpha_l * v_a \quad (\text{A.10})$$

α_l longitudinale Dispersivität [cm]

Nutzt man die experimentelle ermittelten Daten als Grundlage, so kann die longitudinale Dispersivität bzw. der longitudinale Dispersivitätskoeffizient solange verändert werden, bis die berechnete der gemessenen Durchbruchskurve entspricht. Die Gleichung (A.10) beschreibt nur die Dispersion in Richtung der Fließrichtung. Diffusionsprozesse sind ebenso wie die transversale Dispersion aus den Betrachtungen ausgeklammert.

Stofftransportprozesse

Der Transport innerhalb des mobilen Porenraumes kann von Diffusion wie auch von Advektion und Dispersion bestimmt sein. Die Diffusion bewirkt die Ausbreitung eines Stoffes infolge eines Konzentrationsgradienten. Unter Advektion wird der Transport des Stoffes in Richtung und mit der Geschwindigkeit des strömenden Grundwassers verstanden. Die Dispersion (hier zunächst nur korngerüstbedingt) ist die Aufweitung einer Front aufgrund der unterschiedlichen Fließgeschwindigkeit in den Poren, des Geschwindigkeitsprofils in der Einzelpore und den unterschiedlich langen Fließwegen. Zur Beurteilung des Einflusses der Diffusion auf den Stofftransport im mobilen Porenraum kann die Peclet-Zahl verwendet werden. Die Peclet-Zahl (P_e [-]) wird definiert als das Verhältnis zwischen advektiven und diffusiven Transport (A.11).

$$P_e = \frac{v_x d}{D_d} \quad (\text{A.11})$$

P_e Peclet-Zahl [-]

v_x Abstandsgeschwindigkeit [cm/d]

d mittlerer Korndurchmesser [cm]

D_d molekularer Diffusionskoeffizient [cm²/d]

Liegt die P_e -Zahl in einem Wertebereich zwischen 0.4 und 6, dominiert weder Diffusion noch Advektion den Transport. Ein eindeutig diffusionskontrollierter Transport ist bei P_e -Zahlen < 0.4 zu erwarten. Der Transport ist rein advektiv, wenn die Peclet-Zahl > 6 ist (FETTER 1993).

A.2.6.1 Auswertung

In Abbildung A-4 ist die Durchbruchskurve der relativen LF (aktuelle LF/ Hintergrund LF₀) dargestellt. Der schnelle, wenig verzerrte und symmetrische Durchbruch der LF-Kurve weist auf eine homogene Strömung und eine geringe Dispersivität hin. Kurzschlussströmungen lassen sich an einem vorzeitigen Durchbruch und einer asymmetrischen Durchbruchskurve erkennen.

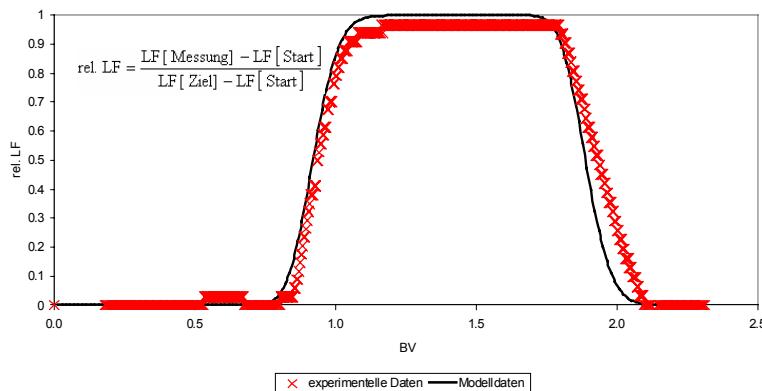


Abbildung A-4 Durchbruchskurve der relativen Leitfähigkeit

Der Tracertest wurde bei einer Abstandsgeschwindigkeit von 0.76 m/d durchgeführt (Tabelle A-3). Die dabei ermittelte effektive Porosität betrug 0.38.

Tabelle A-3 Eigenschaften des Festbettes

Aufenthaltszeit, t_R	[h]	65
Abstandsgeschwindigkeit	[m/d]	0.76
Korndurchmesser	[mm]	0.2-0.7
Effektive Porosität, ϵ	[\cdot]	0.38
Porosität	[\cdot]	0.39
Dispersivität, α	[cm]	0.6

Stofftransportprozesse bei der Abstandsgeschwindigkeit von 4.7 cm/d

Unter der Annahme eines molekularen Diffusionskoeffizienten zwischen $1 \cdot 10^{-9}$ und $5 \cdot 10^{-10}$ m²/s (FETTER 1993), einer Abstandsgeschwindigkeit von 4.7 cm/d und eines mittleren Korngrößendurchmessers von 0.6 mm wurde eine Peclet-Zahl von 0.3 bzw. 0.65 berechnet.

Bei höheren Grundwasservolumenströmen von beispielsweise 1 m/d wäre der Stofftransport mit einer Peclet-Zahl von 7 bis 14 advektiv dominiert. Das im mobilen Porenraum gelöste Sulfat sowie auch der gelöste Wasserstoff und andere Nährstoffe wurden also sowohl durch Diffusion als auch durch Advektion und Dispersion durch den mobilen Porenraum transportiert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Nährstoffversorgung war vermutlich die Diffusion vom mobilen in den immobilen Porenraum, da hier zusätzlich zur Diffusion keine weiteren Transportmechanismen erwartet wurden.

A.2.7 Änderung der DOC-Zusammensetzung des Porenwassers

Das Chromatogramm des Porenwassers aus Port P5 (Abbildung A-5, schwarz) unterscheidet sich durch eine Anhäufung von Peaks, bei einer Retentionszeit von 2-3 Minuten, vom Chromatogramm des Zulaufwassers (blau). Diese Peaks werden gut lösliche polare organische Verbindungen zugeordnet. Essigsäure bzw. Acetat wurden nicht gefunden. Offenbar verschwanden aber auch bestimmte Verbindungen im Wasser. Der Peak des Zulaufwassers bei ca. 7.5 Minuten war im Porenwasser nicht mehr vorhanden. Eine Identifikation der gebildeten und der umgesetzten Substanzen war bisher nicht möglich und bedarf weiterer Untersuchungen.

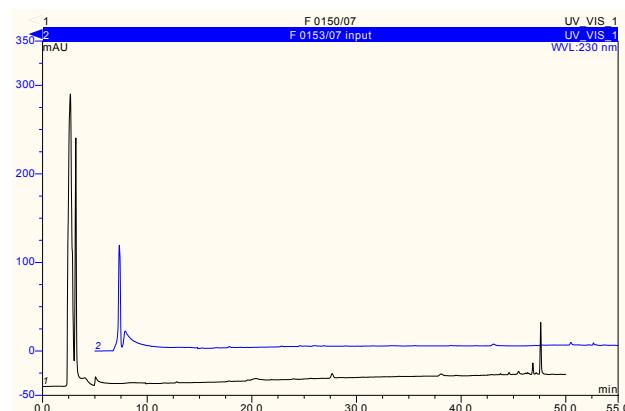


Abbildung A-5 Chromatogramme vom Zulaufwasser (blau) und vom Porenwasser aus Port P5 (schwarz)

A.2.8 Verteilung der Sulfidfällungsprodukte

Aus den entnommenen Sedimentkernen war durch die gleichmäßige Verfärbung des Sedimentes ersichtlich, dass die Verteilung der Sulfidfällungsprodukte offenbar sehr homogen abgelaufen ist.

3-103, oben



103-203, oben



3-103, mitte



103-203, mitte



3-83, unten



103-203, unten



Abbildung A-6

Sedimentkerne von unterschiedlichen Positionen aus der Festbettsäule

A.2.9 Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft im Festbett der horizontalen Versuchsanlage (inkl. ausführlichem Bericht der TU-Bergakademie Freiberg)

Die TU Bergakademie Freiberg, AG Umweltmikrobiologie wurde beauftragt die Lebensgemeinschaft im Porenwasser und auf der Sedimentoberfläche der horizontalen Festbettsäule zu untersuchen. Dabei standen zwei Fragen im Mittelpunkt der Untersuchungen:

1. Aus welchen Mikroorganismengruppen besteht die bakterielle Lebensgemeinschaft?
2. Gibt es Unterschiede in der Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft zwischen Porenwasser und Sedimentoberfläche?

Es wurde eine Wasserprobe am Port P5 (1000 mL) sowie eine Sedimentprobe aus dem GP3 (20 g) zu Beginn des Versuchsabschnittes 9 entnommen.

Der ausführliche Ergebnisbericht ist im Folgenden angefügt.

B Anlagen des TP B

B.1 Analysenmethoden

Tabelle B-1 Analysemethoden

Parameter	Verfahrensbezug	Bestimmungsmethode
flüssige Proben		
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	
feste Proben		
Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, C, N, S	Laborvergleichsverfahren	Röntgenfluoreszenzanalyse
	Laborvergleichsverfahren	C-N-S-Analysen

B.2 Ergebnisse

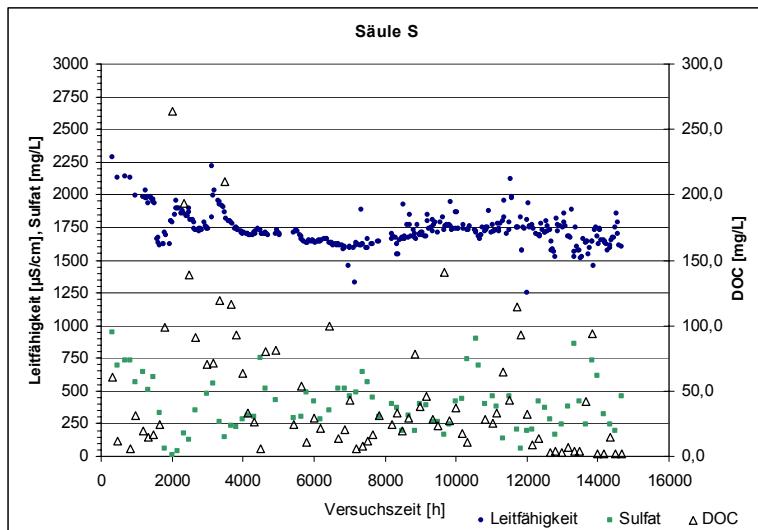


Bild 1 Entwicklung v. Leitfähigkeit, Sulfatkonz. und organ. Kohlenstoff im Ablauf der Säule S

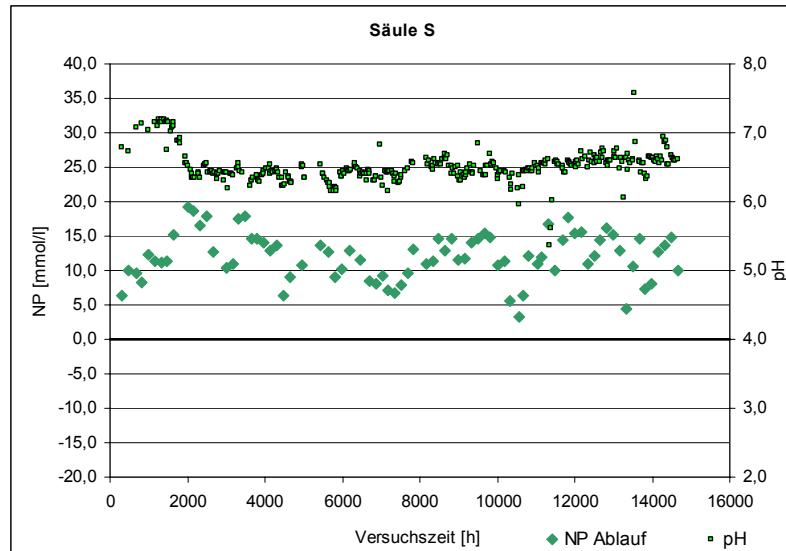


Bild 2 Entwicklung von pH-Wert und Neutralisationspotential im Ablauf der Säule S

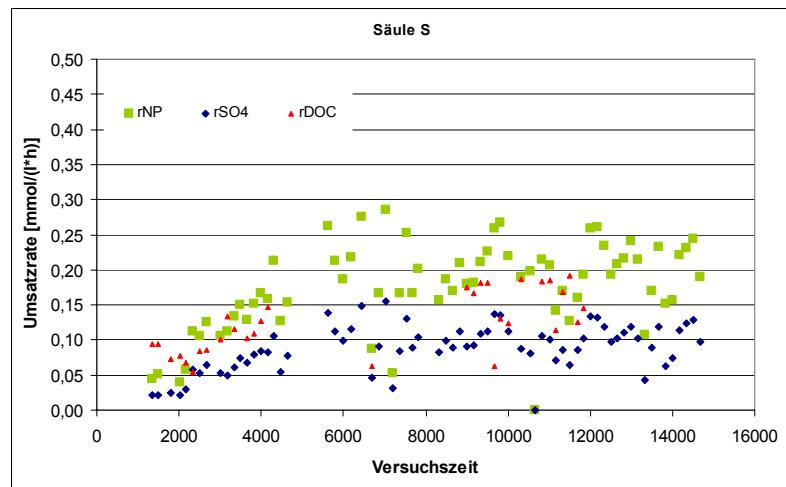


Bild 3 Entwicklung der Umsatzgeschwindigkeiten für SO_4 , NP und DOC bei Säule S

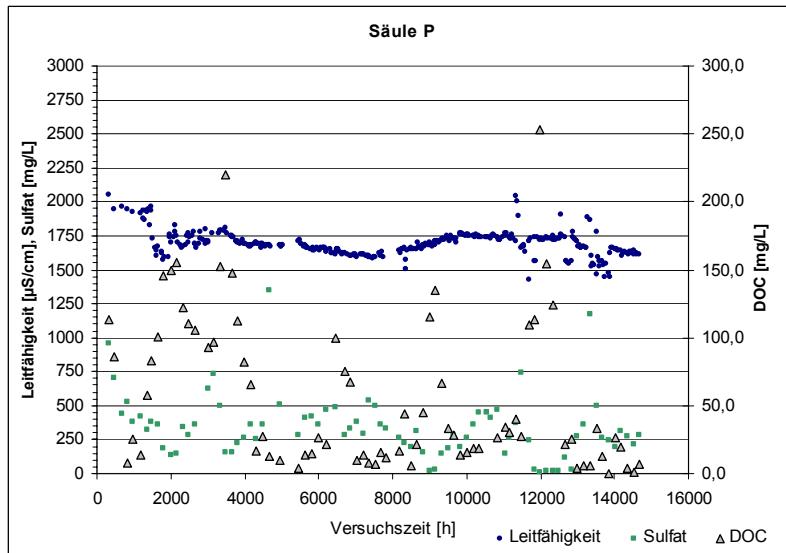


Bild 4 Entwicklung v. Leitfähigkeit, Sulfatkonz. und organ. Kohlenstoff im Ablauf der Säule P

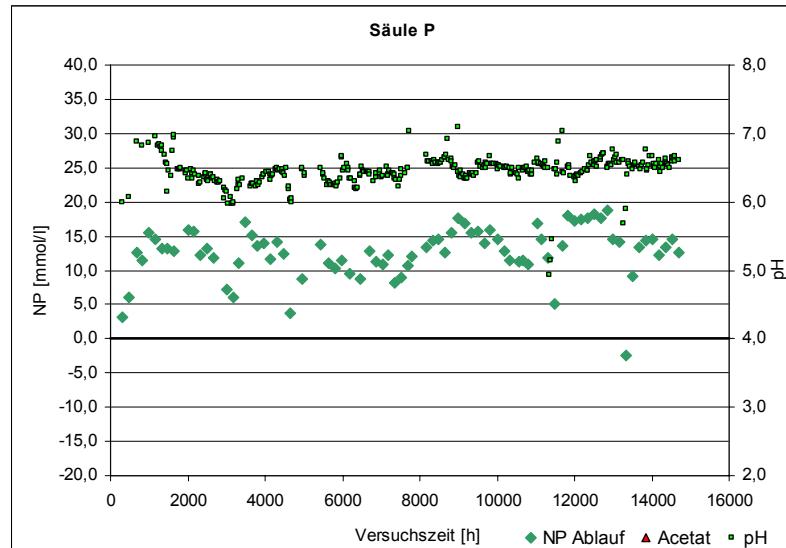


Bild 5 Entwicklung von pH-Wert und Neutralisationspotential im Ablauf der Säule P

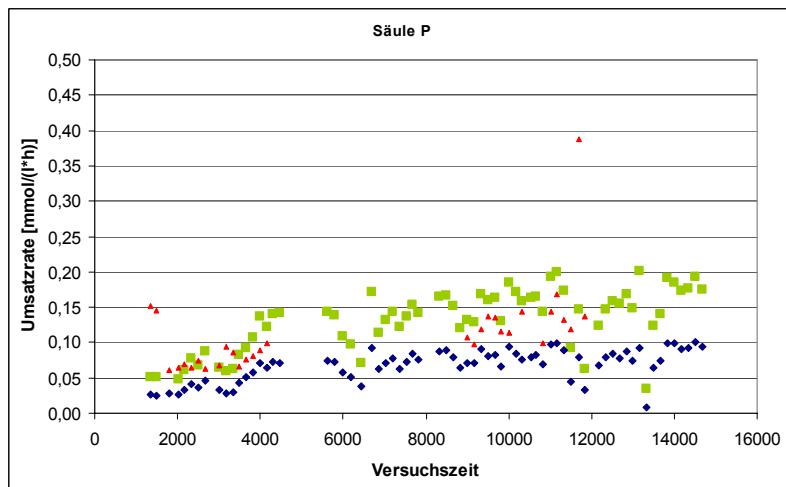


Bild 6 Entwicklung der Umsatzgeschwindigkeiten für SO₄, NP und DOC bei Säule P

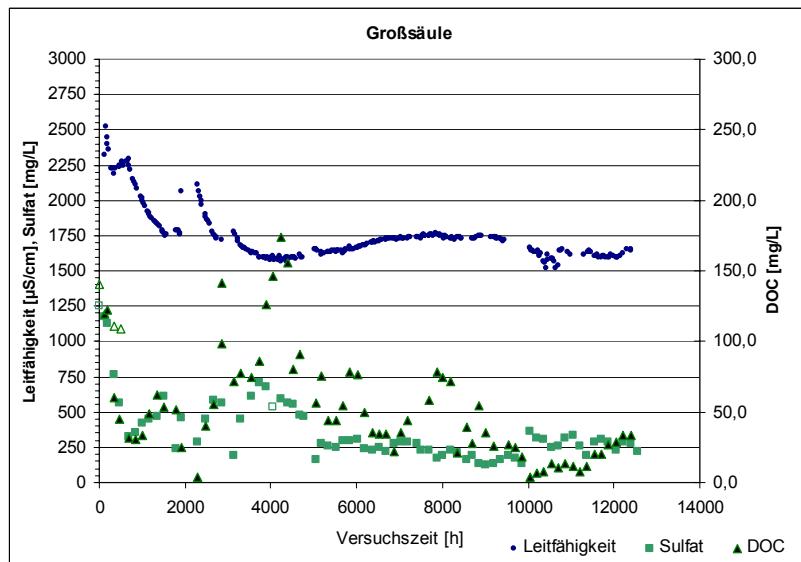


Bild 7 Entwicklung von Leitfähigkeit, Sulfatkonz. und organ. Kohlenstoff im Ablauf der GS

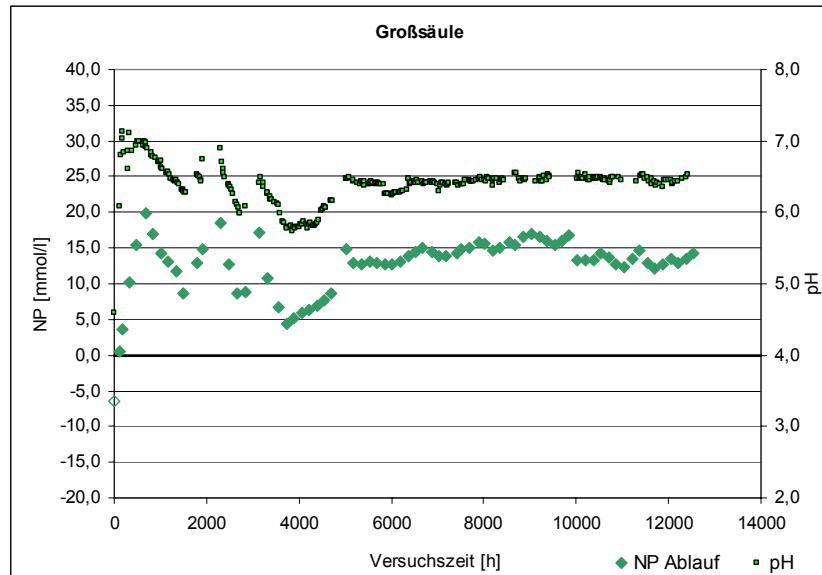


Bild 8 Entwicklung von pH-Wert und Neutralisationspotential im Ablauf der Großsäule

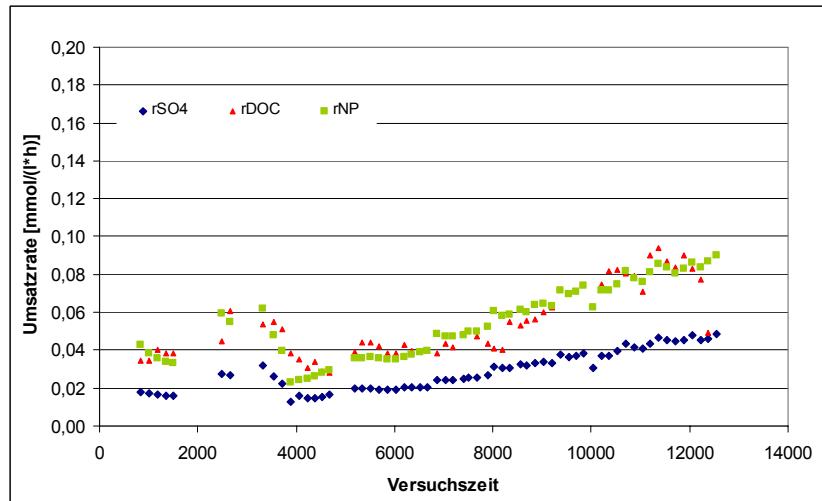


Bild 9 Entwicklung der Umsatzgeschwindigkeiten für SO_4 , NP und DOC bei der Großsäule

Festbett Säule S – Blähschiefer nach Rückspülung mit 1200 L/h



Reaktorkopf – 0 cm Fließstrecke

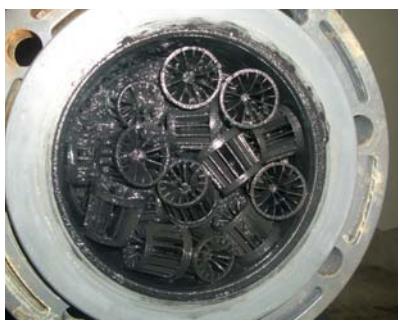


50 cm Fließstrecke



150 cm Fließstrecke

Festbett Säule P – Rauschert Bioflow 30 nach Rückspülung mit 1200 L/h



Reaktorkopf – 0 cm Fließstrecke



50 cm Fließstrecke



150 cm Fließstrecke