



HELMHOLTZ
ZENTRUM FÜR
UMWELTFORSCHUNG
UFZ

Dissertation 03/2012

**Einfluss des Sauerstoffs auf mikrobiell induzierte Redox-
und Metallsolubilisierungsprozesse in Gewässersedimenten**

Kati Görsch

ISSN 1860-0387

EINFLUSS DES SAUERSTOFFS AUF MIKROBIELL INDUZIERTE
REDOX- UND METALLSOLUBILISIERUNGSPROZESSE
IN GEWÄSSERSEDIMENTEN

Von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

DOKTORINGENIEUR (DR.-ING.)

angenommene Dissertation

DIPL.-CHEM. KATI GÖRSCH

geb. am 27.09.1977 in Köthen-Anhalt

Tag der Einreichung: 29.09.2011

Tag der Verteidigung: 29.02.2012

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. T. Bley

Prof. i. R. Dr. rer. nat. habil. U. Stottmeister

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr.-Ing. A. Wagenführ

Die experimentellen Arbeiten für die vorliegende Dissertation wurden im Department Umweltbiotechnologie (vormals Department Bioremediation bzw. Sektion Sanierungsforschung) am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ unter der Leitung von Herrn Dr. Heinz Seidel durchgeführt. Die Betreuung vonseiten der TU Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, erfolgte durch Herrn Dr.-Ing. Christian Löser.

Meiner großen Schwester.

Bei manchen Entscheidungen hilft rationales Pro und Kontra nicht weiter.

Dann bleibt nur die Frage: Ist es das, was Du wirklich willst?

DANKSAGUNG

Ich danke allen, die mich in den lauwarmen und heißen Phasen bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben - allen voran meinen Betreuern, meiner Familie, meinen Freunden und Kollegen.

Unterstützung bedeutet in meinem Fall wohlgemeinte Ratschläge, ein offenes Ohr (bzw. aufnahmefähige Augen beim Lesen von Problemschilderungen und Herzausschüttungen per E-Mail), aufmunternde Worte, wertvolle Kritik, förderliche Diskussionen, Interesse am Fortschreiten der Arbeit, Teilen von Erfahrungen, Humor im Labor, sowohl Zulassen als auch Hinwegdiskutieren von Zweifeln, Schaffung zeitlicher Freiräume, Ertragen von Stimmungsschwankungen, Zuspruch, Korrekturlesen und Geduld - die Reihenfolge beinhaltet keine Wertung.

Mein Dank gilt auch den Gutachtern für die Beurteilung dieser Arbeit und der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
1.1	Segen und Fluch der mikrobiellen Laugung	11
1.2	Die mikrobielle Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen	13
1.3	Einfluss des Sauerstoffs auf Laugungsprozesse	21
1.4	Zielstellung	27
2	Material und Methoden	31
2.1	Eingesetztes Material	31
2.2	Experimente in Suspension	33
2.2.1	Beschreibung der Versuchsanlage und des Begasungssystems	33
2.2.2	Durchführung der Suspensionsversuche	34
2.3	Experimente im Festbett	36
2.3.1	Beschreibung der Versuchsanlage und des Begasungssystems	36
2.3.2	Durchführung der Festbettversuche	38
2.4	Analytik	39
2.5	Berechnungsgrundlagen zur Prozessbilanzierung	43
3	Ergebnisse und Diskussion	49
3.1	Wirkung des Sauerstoffangebotes auf die mikrobielle Laugung in Suspension	50
3.1.1	Sauerstoffverbrauch bei wechselndem Sauerstoffangebot in der Suspension	50
3.1.2	Suspensionslaugung ohne Sauerstoffmangel	52
3.1.3	Suspensionslaugung mit 5 % Luftsättigung	54
3.1.4	Suspensionslaugung mit 0,5 % Luftsättigung	56
3.1.5	Bewertung der Wirkung des Sauerstoffangebotes auf die mikrobielle Laugung in Suspension	58
3.2	Einfluss des Sauerstoffangebotes auf die mikrobielle Laugung im Festbett	66
3.2.1	Festbettlaugung mit Sauerstoffüberschuss	67
3.2.2	Festbettlaugung mit reduziertem Sauerstoffangebot	68
3.2.3	Bewertung der Auswirkung des Sauerstoffangebotes auf die mikrobielle Laugung im Festbett	74
4	Zusammenfassung	81
	Literaturverzeichnis	85
	Tabellenverzeichnis	97
	Abbildungsverzeichnis	101
5	Anlagen	105

Symbole

A_O	Oberfläche einer Kugel [m ²]
c	Konzentration [g L ⁻¹], [g kg ⁻¹]
$c_{O_2,G} / c_{O_2,L}$	O ₂ -Konzentration in der Gasphase / wässr. Phase
$c_{O_2,G}^* / c_{O_2,L}^*$	O ₂ -Konzentration in der Gasphase / wässr. Phase an der Phasengrenze
$c_{O_2,L}^+$	O ₂ -Konzentration in der luftgesättigten wässr. Phase (7,55 mg L ⁻¹ ; 30 °C)
$c_{S^0,Sed}$	Elementarschwefel-Konzentration im Sediment
$c_{SMe,L} / c_{SMe,Sed}$	Konzentration eines bestimmten Schwermetalls in Lösung / im Sediment
F_G	Volumenstrom des Gases [L h ⁻¹]
K_{O_2}	Halbsättigungskonstante für O ₂ in Wasser [g L ⁻¹]
$K_{O_2,L/G}$	Sauerstoff-Verteilungskoeffizient zwischen wässr. und Gasphase []
k	spezif. Geschwindigkeit der S-Oxidation [μm d ⁻¹]
k_{max}	spezif. Geschwindigkeit der S-Oxidation bei 100 % LS [μm d ⁻¹] $k_{max} = 0,48 \mu\text{m d}^{-1}$ [LÖSER ET AL. 2005*]
$k_{L,a}$	O ₂ -Übergangskoeffizient [h ⁻¹]
M	Molare Masse [g mol ⁻¹]
m	Masse [g]
$m_{O_2,G,0} / m_{O_2,G}$	O ₂ -Eintrag ins ... / O ₂ -Austrag aus dem System (akkumulativ) [g h ⁻¹]
$m_{O_2,G \rightarrow L}$	O ₂ -Eintrag in die Suspension (akkumulativ) [g h ⁻¹]
$\dot{m}_{O_2,G,0} / \dot{m}_{O_2,G}$	O ₂ -Eintrag ins ... / O ₂ -Austrag aus dem System (als Massenstrom) [g h ⁻¹]
$\dot{m}_{O_2,G \rightarrow L}$	O ₂ -Eintrag in die Suspension (als Massenstrom) [g h ⁻¹]
$m_{Gesamt-S}$	Masse des Gesamtschwefels
m_{S^0}	Masse des Elementarschwefels
$m_{S,ox.}$	Masse des oxidierten Schwefels
m_{SO_4-S}	Masse des Sulfatschwefels
$m_{Sed,FM} / m_{Sed,TS}$	Feuchtmasse / Trockenmasse des Sedimentes
$m_{SMe,L} / m_{SMe,Sed}$	Masse eines best. Schwermetalls in Lösung / im Sediment
m_X	Masse der Biomasse
μ	spezifische Wachstumsrate [h ⁻¹]
μ_{max}	maximale spezifische Wachstumsrate [h ⁻¹]
$p_{O_2,G,0} / p_{O_2,G}$	O ₂ -Konzentration im ein- / ausströmenden Gas [% LS]
$p_{O_2,L}$	O ₂ -Konzentration in der wässr. Phase [% LS]
r	Radius einer Kugel [m]
r_{S^0}	Radius der Schwefelkörner [μm], $r_{S^0}(t=0) = 17,5 \mu\text{m}$ [LÖSER ET AL. 2005*]
t	Zeit [s, h, d], „t=0“ = Startzeitpunkt eines Versuches
V	Volumen [L]
V_L	Volumen der wässr. Phase
V_N	Normvolumen [L mol ⁻¹]
x	Anteil [%]
$x_{FM,Sed}$	Feuchteanteil im Sediment
$x_{O_2,G,0} / x_{O_2,G}$	O ₂ -Anteil im ein- / ausströmenden Gas
$x_{S^0,Sed}$	Elementarschwefel-Anteil im Sediment
$x_{SMe,L}$	Anteil eines bestimmten Schwermetalls in Lösung
Y_{O_2/S^0}	Stöchiometrikoeffizient aus Sauerstoffverbrauch und Schwefelumsatz [g g ⁻¹]

Abkürzungen

EPS	Extrazelluläre Polymere Substanzen
FB	Festbett
FM	Feuchtmasse
G	Gasphase
Gesamt-S	Gesamtschwefel
L	wässrige Phase
MK	Mikrokosmos
MW	Mittelwert(e)
OTR	oxygen transfer rate = O_2 -Eintrag [$g L^{-1} h^{-1}$]
OUR	oxygen uptake rate = O_2 -Verbrauch [$g L^{-1} h^{-1}$]
TS	Trockensubstanz
S	Schwefel
S^0	Elementarschwefel
S, ox.	oxidierter Schwefel
SO_4 -S	Sulfatschwefel
SOG	Schwefeloxidationsgrad
Sed	Sediment
SMe	Schwermetalle
X	Biomasse

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Segen und Fluch der mikrobiellen Laugung

Wenn vom 'Segen der mikrobiellen Laugung' die Rede ist, dann ist damit die industrielle Nutzbarkeit der ablaufenden Prozesse gemeint. Durch Laugungsprozesse können Schwermetalle aus bestimmten Materialien mit Hilfe von Mikroorganismen abgetrennt werden (Biohydrometallurgie). Dies geschieht z. B. bei der seit Jahrhunderten praktizierten mikrobiellen Erzlaugung. Dabei werden Schwermetalle, wie z. B. Kupfer, die sulfidisch gebunden vorliegen, gewinnbringend aus Armerzen gewonnen [RAWLINGS AND SILVER 1995; BRIERLEY 1997; BROMBACHER ET AL. 1997; KREBS ET AL. 1997; BRANDL 1998; RAWLINGS 2004].

Des Weiteren werden elementares Gold oder Silber enthaltende Erze von arsenopyritischen und pyritischen Bestandteilen befreit, bevor sie der eigentlichen Aufarbeitung zugeführt werden [LIVESEY-GOLDBLATT ET AL. 1983; RAWLINGS AND SILVER 1995; BRIERLEY 1997]. Ein anderes potenzielles Anwendungsgebiet der laugungsaktiven Mikroorganismen ist die Entschwefelung von Kohle und Öl [BECK ET AL. 1988; TORMA AND OLSEN 1988; ATTIA 1990].

Beim sogenannten Acid Mine Drainage (AMD) [NORDSTROM AND ALPERS 1999; BOWELL ET AL. 2000] ist die mikrobielle Laugung allerdings unerwünscht. Durch Bergbau entstehen große Mengen an Abraum und taubem Gestein, die in den Halden grundlegend neuen Milieubedingungen ausgesetzt sind. Schwermetalle, die unter geologisch stabilen Bedingungen sulfidisch gebunden vorliegen, werden z. B. durch Verwitterungsprozesse unter aeroben Bedingungen zu Sulfaten oxidiert und gehen in Lösung. Die aus den Halden und Absetzbecken austretenden schwermetallhaltigen und sauren Wässer können Oberflächen- und Grundwässer verunreinigen und stellen ein großes Umweltproblem dar. Vor allem, weil die gelösten Schadstoffe Pflanzen und Tiere schädigen können - z. B. zerstören Aluminium, Cadmium und Nickel Fischbestände [FRITSCHKE 1998]. Über die Nahrungskette bzw. den direkten Kontakt können solubilisierte Metalle auch dem Menschen Schaden zufügen [HIRNER ET AL. 2000] - Schwermetalle wirken im Organismus nicht nur direkt toxisch, sie sind auch nicht biologisch abbaubar und können sich im Körper anreichern [OBST AND SEIBEL 1996].

In Bergbaugebieten sind viele Altlastenstandorte mit großem Potenzial für langjährige Umweltbelastungen zu finden. Als Beispiele in Deutschland seien eine Halde bei Gottesberg im Erzgebirge mit arsenhaltigen Flotationsrückständen der Zinnerzgewinnung (400.000 t mit 0,5 bis 1,5 g kg⁻¹ Arsen [GVV-BERICHT 2001]) oder im Mansfelder Land der sogenannte Theisenschlamm aus der Kupferschieferaufbereitung (350.000 t Flugascheschlamm mit 240 g kg⁻¹ Zink, 120 g kg⁻¹ Blei und 10 g kg⁻¹ Arsen [WENNRICH ET AL. 2004]) genannt.

Aber auch von Regionen, in denen nicht unmittelbar Bergbau betrieben wurde, können Umweltgefahren durch anthropogen freigesetzte Schwermetalle ausgehen. Als Quellen für diese Schadstoffe werden von MÜLLER [1986] die industrielle Verarbeitung von Erzen und Metallen, die Verwendung von Metallen und metallhaltigen Produkten, die Verbrennung von fossilen Brennstoffe und metallhaltigen Abfallstoffe genannt. So wurden z. B. Flüsse durch Einleiten metallhaltiger Abwässer langfristig kontaminiert. Da sich Schwermetalle leicht an Schwebstoffe anlagern, werden sie von diesen in den Flüssen transportiert, bis sie in Bereichen mit geringerer Strömung (z. B. Häfen, Totzonen von Buhnen) sedimentieren [MÜLLER 1986]. Im Elsterbecken, einem künstlich aufgeweiteten Flussabschnitt der Weißen Elster im Stadtgebiet von Leipzig, lagern beispielsweise Sedimente, die aufgrund früherer bergbaulicher Aktivitäten im Westergebirge stark mit Schwermetallen belastet sind [DYBEK AND GIROD 1999]. In den Häfen von Rotterdam und Hamburg fallen jährlich 20 bzw. 2 Millionen Kubikmeter Schlamm an, die durch Rhein bzw. Elbe stark schwermetallkontaminiert waren [MÜLLER 1986].

Solange zwischen Sediment und Wasser keine Austauschreaktion stattfindet und die Sedimente unter Luftabschluss lagern, können sie als Schadstoffsinken angesehen werden [MÜLLER 1986]. Diese Voraussetzungen sind bei Fließgewässern oder Häfen nicht gegeben. Zur Aufrechterhaltung der Funktionsfähigkeit von natürlichen Gewässern und wassertechnischen Anlagen müssen dort Sedimente von Zeit zu Zeit ausgebagert werden. Der Kontakt mit der Luft ist dann problematisch, wenn die Ablagerungen reduzierte Schwefelverbindungen enthalten - das ist bei Sedimenten in der Regel der Fall. Das Material wird oxidiert und versauert durch biologisch induzierte Prozesse, und Schwermetalle werden freigesetzt [CALMANO 1989; CALMANO ET AL. 1992; FÖRSTNER 1995; TIFFREAU ET AL. 1999]. Obwohl Sickerwässer bei geordneten Deponien nicht unkontrolliert in den Untergrund gelangen, kann eine Langzeitstabilität nicht garantiert werden [FÖRSTNER AND GRATHWOHL 2007].

Ein der Umwelt dienendes Einsatzgebiet der mikrobiellen Laugung ist die Schwermetallentfernung zur Reinigung von kontaminierten Materialien. Zum Stand der Forschung bietet LÖSER [2006] ausführliche Informationen.

Die Art der zu reinigenden Materialien ist breit gefächert: Meist werden Böden [ZAGURY ET AL. 1994; WHITE ET AL. 1998; MAINI ET AL. 2000], Sedimente [TICHÝ 1998; TICHÝ ET AL. 1998A; LÖSER ET AL. 2002] oder Schlämme [TYAGI ET AL. 1990; COUILLARD ET AL. 1991] auf diese Weise dekontaminiert. Aber auch Flugasche aus der Abfallverbrennung [BROMBACHER

ET AL. 1998] oder Stäube aus der Elektronikschrottaufbereitung [BRANDL ET AL. 1999; CUI AND ZHANG 2008] können behandelt werden.

Bei der Wahl des Laugungsprinzips wird im Labor die Suspensionslaugung [TUIN AND TELS 1990; ZAGURY ET AL. 1994; BROMBACHER ET AL. 1998; FRANCIS AND DODGE 1998; MAINI ET AL. 2000; ZAGURY ET AL. 2001; KIM ET AL. 2005; MORIN 2007] gegenüber der Festbettlaugung [BOSECKER 1997; LÖSER ET AL. 2000; SEIDEL ET AL. 2005] bevorzugt, während für die technische Umsetzung die Festbettlaugung ökonomisch sinnvoller ist [STOTTMEISTER ET AL. 1999; LÖSER ET AL. 2006A*]¹. Allerdings liegt der Feststoff bei Suspensionslaugung in homogener Verteilung vor, sodass reaktionskinetische Untersuchungen auf einfache Art ermöglicht werden.

Weiterhin wird zwischen abiotischer und mikrobieller Laugung unterschieden [LÖSER ET AL. 2006A*]. Bei der abiotischen Laugung wird das Laugungsagens, z. B. Schwefel-, Salz- oder Zitronensäure, direkt zugesetzt [MÜLLER AND RIETHMAYER 1982; FRANCIS AND DODGE 1998]; bei der mikrobiellen Laugung wird das laugende Agens durch Mikroorganismen gebildet, z. B. durch die mikrobielle Oxidation von Schwefel zu Schwefelsäure [WHITE ET AL. 1998; OLSON ET AL. 2003; NARESHKUMAR ET AL. 2008] oder von Eisen(II)-sulfat zu Eisen(III)-sulfat [COUILLARD AND MERCIER 1992; ZAGURY ET AL. 1994].

Die untersuchten Zusammenhänge sind vielfältig und schließen unter anderem den Anteil der solubilisierten Schwermetalle in Abhängigkeit der Prozessdauer und der Menge des Laugungsagens oder den Einfluss von Feststoffmenge und -art auf den pH-Wert und die Schwermetallsolubilisierung ein.

1.2 Die mikrobielle Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen

Der Gesamtprozess der mikrobiellen Laugung lässt sich am einfachsten durch Abbildung 1.1 beschreiben. Ausgehend von wasserunlöslichen Metallsulfiden werden Metallsulfate gebildet, die, bis auf Ausnahmen (z. B. PbSO_4), wasserlöslich sind. Metallsulfate werden aber auch durch Interaktion der Metallsulfide mit Eisen(III)-sulfat gebildet, wobei elementarer Schwefel anfällt, der wiederum zu Schwefelsäure oxidiert wird. Schwefelsäure ist in der Lage, Metalloxide zu -sulfaten umzuwandeln und in Lösung zu bringen. Das gebildete Eisen(II)-sulfat wird zu Eisen(III)-sulfat reoxidiert.

Die Gleichung für die chemische Schwefeloxidation lautet:



¹Mit * sind Publikationen gekennzeichnet, bei denen die Autorin der vorliegenden Dissertation mitwirkte.

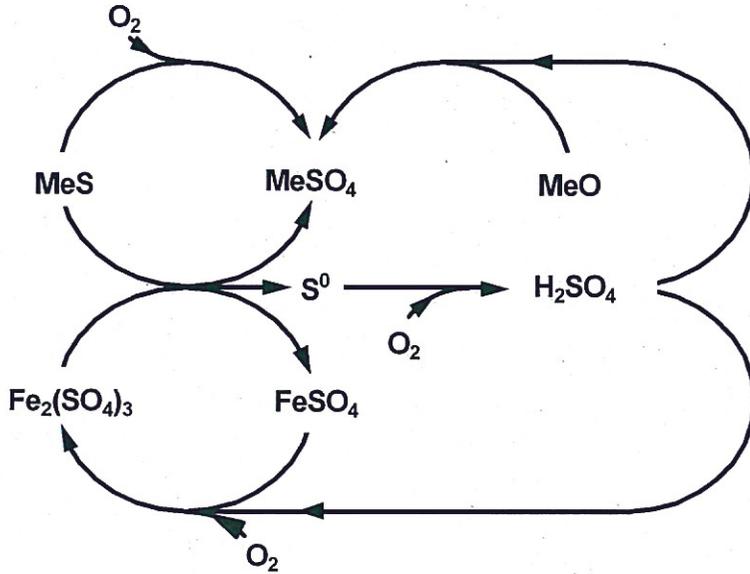
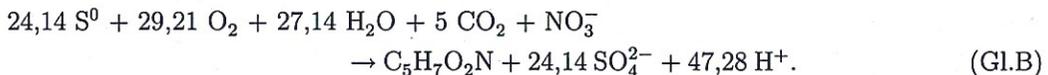


Abbildung 1.1: Gesamtprozess der mikrobiellen Laugung

Ein Teil der in Abbildung 1.1 dargestellten Oxidationsprozesse wird durch Mikroorganismen, z. B. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* oder *Leptospirillum ferrooxidans*, induziert. Die dabei gewonnene Energie wird zur Aufrechterhaltung der Zellfunktionen und zum Aufbau von neuer Biomasse benötigt.

Unter Berücksichtigung der Biomassebildung lässt sich für die mikrobielle Schwefeloxidation nach LÖSER ET AL. [2006B*] Gleichung B formulieren:



Anhand dieser beiden Reaktionsgleichungen lassen sich zwei Stöchiometrikoeffizienten berechnen (siehe Gl. 2.30): Für Gleichung A gilt $Y_{\text{O}_2/\text{S}^0} = 1,5 \text{ g g}^{-1}$ und für Gleichung B ergibt sich $Y_{\text{O}_2/\text{S}^0}$ zu $1,21 \text{ g g}^{-1}$ [LÖSER ET AL. 2006B*].

Die in Gleichung B angenommene chemische Zusammensetzung der Bakterienzellen nach SMITH ET AL. [1988] und JENSEN AND WEBB [1995] wird den *Thiobacillus*-Zellen zugeordnet. In den Veröffentlichungen von HOOVER AND PORGES [1952], MCCARTY [1971] und MCCARTY [1975], auf die sich die beiden erstgenannten Veröffentlichungen beziehen, gilt die Summenformel $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ nur allgemein als typische empirisch gefundene Zusammensetzung von Bakterienzellen unter nährstoffreichen Bedingungen.

Die Prozesse bei der mikrobiellen Laugung wurde jahrzehntelang in einen direkten und in einen indirekten Mechanismus unterteilt [SILVERMAN 1967; BOSECKER 1997]. DUTRIZAC AND MAC DONALD [1974] gingen davon aus, dass bei der indirekten Laugung die Bakterien nur benötigt werden, um die Reoxidation von Eisen(II)-sulfat zu katalysieren, das bei der abiotischen Oxidation von Metallsulfiden durch Eisen(III)-sulfat entstanden war. Der dabei gebildete elementare Schwefel sollte wiederum durch Bakterien in Schwefelsäure umgewandelt werden [SILVERMAN 1967; BOSECKER 1997]. Im Gegensatz dazu wäre bei der direkten Laugung ein unmittelbarer Kontakt zwischen den Bakterien und dem Substrat nötig, und die Oxidation zum Sulfat erfolgte über mehrere enzymatisch katalysierte Zwischenstufen. So berichten auch VOGLER AND UMBREIT [1941], dass Bakterien der Gattung *Thiobacillus thiooxidans* den direkten Kontakt zur Oberfläche des Schwefels benötigen, ihn in ihre Zellen aufnehmen und dort oxidieren.

Die Ergebnisse der Arbeitsgruppe SAND [SAND ET AL. 1995; SCHIPPERS 1998] der Universität Hamburg ließen die Diskussion um „direkt oder indirekt“ hinfällig werden. Inzwischen ist anerkannt, dass die bei der Laugung ablaufenden Prozesse immer als indirekt anzusehen sind. Der bis dato als „direkt“ bezeichnete Mechanismus ist nach SAND AND GEHRKE [2006] nichts weiter als die biologische Oxidation des chemisch gebildeten Elementarschwefels zu Sulfat.

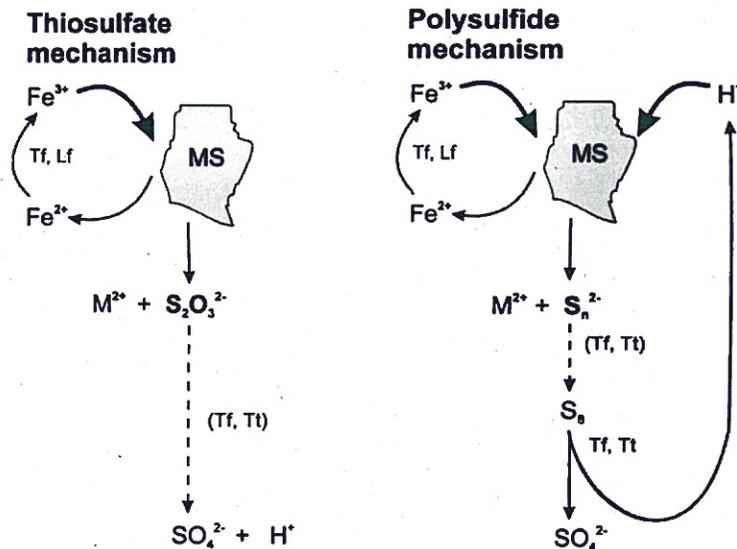


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Thiosulfat- und des Polysulfid-Mechanismus bei der mikrobiellen Laugung von Metallsulfiden. MS = Metallsulfid; M^{2+} = Metall-Ion; $S_2O_3^{2-}$ = Thiosulfat; S_n^{2-} = Polysulfid mit n-facher Kettenlänge; S_8 = Elementarschwefel; Tf, Lf, Tt = enzymatische Reaktion durch *T. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* und/oder *T. thiooxidans*; (Tf, Tt) = mögliche enzymatische Reaktion. [SCHIPPERS AND SAND 1999]

Bei den beiden „neuen“ indirekten Reaktionsmechanismen verläuft die Oxidation der Metallsulfide zu Sulfaten immer über Intermediate. Diese Zwischenstufen waren letztendlich namensgebend (siehe Abbildung 1.2): Die Oxidation der säureunlöslichen Metallsulfide (z. B. Pyrit, Wolframsulfid) verläuft nach dem Thiosulfatmechanismus; der Polysulfidmechanismus beschreibt die mikrobielle Laugung der säurelöslichen Metallsulfide, wie z. B. Blei(II)-sulfid und Zinksulfid [SCHIPPERS 1998].

Die Funktion der laugungsaktiven Bakterien scheint die mikrobielle Regeneration von Eisen(III)-Ionen und Schwefelsäure zu sein [GEHRKE ET AL. 1998; SCHIPPERS 1998]. Sie bilden einen gelartigen Belag aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS, siehe Abbildung 1.3), mit dem sie sich an die Substratoberfläche anheften können. In dieser Gelschicht werden komplexe Eisen(III)-Ionen an der Oberfläche von Mineralen aufkonzentriert [SAND AND GEHRKE 2006]; durch sie wird der Angriff auf die Mineraloberfläche aktiviert. Die Zusammensetzung der EPS hängt sehr stark von dem angebotenen Substrat ab [GHOSH AND MISHRA 1985; OHMURA ET AL. 1996; GEHRKE ET AL. 2001], daher sind nicht alle Mikroorganismen für jeden Teilprozess gleich gut geeignet.

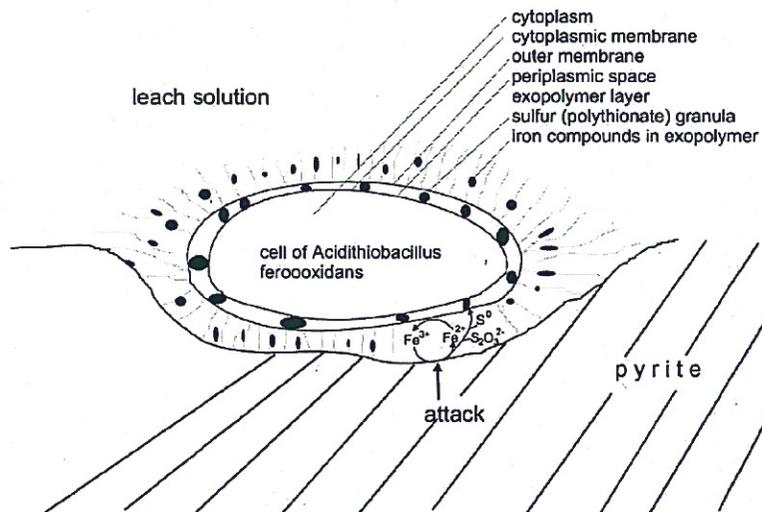


Abbildung 1.3: Interaktion einer *A. ferrooxidans*-Zelle mit Pyrit. [SAND AND GEHRKE 2006]

Über die zur Laugung befähigten Mikroorganismen ist sehr viel bekannt [VISHNIAC AND SANTER 1957; BOSECKER 1997; CRUNDWELL 1997; RAWLINGS 1997; KELLY AND WOOD 2000; RAWLINGS 2005]. Die wichtigsten Vertreter sind die *Acidithiobacillen*, die von KELLY AND WOOD [2000] aus einigen *Thiobacillus*-Arten reklassifiziert und folgendermaßen beschrieben wurden:

- Sie sind acidophil: der optimale pH-Wert liegt unterhalb pH 4.
- Als obligate Aerobier benötigen sie Sauerstoff für ihre Atmung.
- Sie sind Gram-negativ und beweglich durch Geißeln.
- Der zum Aufbau von Biomasse benötigte Kohlenstoff entstammt CO_2 (autotroph).
- Die Energie für Wachstums- und Stoffwechselprozesse wird aus der Oxidation anorganischer Verbindungen gewonnen (chemolithotroph).
- Sie sind mesophil oder moderat thermophil - das Temperaturoptimum liegt bei 30 bis 35 °C bzw. um 45 °C.

Es steht außer Frage, dass bei Laugungsprozessen die mikrobielle Oxidation des Substrates der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [FOWLER ET AL. 1999; LÖSER ET AL. 2005*]. Parameter, die die Aktivität der Mikroorganismen beeinflussen, haben folglich immer Auswirkungen auf die Effizienz der Laugung [BOSECKER 1994; DAS ET AL. 1999]:

Ein niedriger pH-Wert begünstigt nicht nur die Solubilisierung von Schwermetallen, sondern ist auch ein ideales Milieu für acidophile Mikroorganismen [COUILLARD ET AL. 1994; SREEKRISHNAN ET AL. 1996; ANDERSON ET AL. 1998; TICHÝ ET AL. 1998B; SHANABLEH AND GINIGE 2000; LÖSER ET AL. 2006B*].

Die Temperatur sollte den Lebensbedingungen der eingesetzten Bakterien angepasst sein [SHOONER AND TYAGI 1996; TYAGI ET AL. 1996; ANDERSON ET AL. 1998; TSAI ET AL. 2003; LÖSER ET AL. 2006B*]. Ein unkontrollierter Temperaturanstieg durch die exothermen Laugungsprozesse kann zu einer Änderung der Mikroorganismenpopulation, verbunden mit einer temporären Inhibierung der Laugung, führen [SEIDEL ET AL. 2004].

Sauerstoff ist für die Oxidation von Sulfiden und Schwefel zu Sulfaten sowie Eisen(II) zu Eisen(III) essenziell. Aus diesen Oxidationsreaktionen gewinnen die laugungsaktiven Mikroorganismen ihre Energie für Wachstum und Stoffwechsel. Auf die Bedeutung von Sauerstoff wird in Kapitel 1.3 näher eingegangen.

Die Mikroorganismen benötigen nicht nur optimale Umgebungsbedingungen, sondern auch ausreichend Nährstoffe. Die Verfügbarkeit von Kohlendioxid spielt für die autotrophen Mikroorganismen eine große Rolle. Darum ist es von Vorteil, wenn das zu laugende Material reich an Organik ist - heterotrophe autochthone Mikroorganismen sind in der Lage, aus der Organik

Kohlendioxid quasi vor Ort zu produzieren, das von den laugungsaktiven Mikroorganismen verwertet werden kann [SEIDEL ET AL. 2004]. Ein großes Problem bei der Umsatzquantifizierung von Kohlendioxid ist, dass das Phasengleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase vom pH-Wert abhängt und dass dieses Phasengleichgewicht bei intensivem CO_2 -Verbrauch in der wässrigen Phase und geringem Stoffübergang gar nicht erst vorliegt. Kohlendioxid kann außerdem in der wässrigen Phase abhängig vom pH-Wert in verschiedenen Dissoziationsstufen vorliegen [KOHL AND NICKLISCH 1988].

Zuletzt seien mineralische Nährstoffe, wie Stickstoff, Magnesium und Phosphor [TUOVINEN ET AL. 1971], genannt. Je nach Herkunft des Laugungsmaterials können diese ausreichend (z. B. in Sedimenten) vorhanden sein. Materialien aus dem Bergbau beispielsweise enthalten jedoch manche Nährstoffe in zu geringen Konzentrationen, sodass diese zugesetzt werden müssen.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei den Betrachtungen zur Aktivität von laugungsaktiven Mikroorganismen ist die Verfügbarkeit des Energie liefernden Substrates, wobei verschiedene Aspekte eine Rolle spielen:

Laugungsaktive Bakterien können je nach Art nicht nur Metallsulfide [D'HUGUES ET AL. 1997; LIZAMA 2001; BEVILAQUA ET AL. 2002; DEVECI ET AL. 2004], Pyrit [LAU ET AL. 1970; OLSON 1991; GLEISNER ET AL. 2006] oder Eisen(II)-sulfat [GUAY ET AL. 1977; JENSEN AND WEBB 1995; SAVIC ET AL. 1998] als Energiequelle nutzen und umsetzen, sondern auch elementaren Schwefel [KONISHI ET AL. 1994, 1995; CEŠKOVÁ ET AL. 2000; CHEN AND LIN 2000, 2001A,B; LÖSER ET AL. 2002; SEIDEL ET AL. 2004].

Es ist weiterhin relevant, dass die einzelnen Substrate unterschiedlich gut in Wasser löslich sind: Eisen(II)-sulfat löst sich gut (etwa 266 g L^{-1} , $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [FRAENCKEL 1907]); Pyrit und elementarer Schwefel sind fast wasserunlöslich ($5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ S}^0$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [LENGELER ET AL. 1909]) und dazu noch stark hydrophob. Laugungsaktive Mikroorganismen bilden EPS, um sich an die Oberfläche der Substrate anzuheften. Bei Schwefel kommt es dabei zur Ausbildung des sogenannten hydrophilen Schwefels, der stabile Suspensionen bilden kann. Dieser Prozess erfolgt laut KONISHI ET AL. [1994, 1995] in relativ kurzer Zeit, wenn ausreichend Bakterien in der Suspension vorhanden sind und eine gute Durchmischung erfolgt.

Da die laugungsaktiven Mikroorganismen direkten Kontakt zur Substratoberfläche benötigen, spielt die Korngrößenverteilung des Substrates ebenfalls eine große Rolle [TORMA ET AL. 1972; BATARSEH AND STILLER 1996; SREEKRISHNAN ET AL. 1996; LÖSER ET AL. 2005*]: Je feiner das eingesetzte Material, desto schneller die mikrobielle Oxidation. TICHÝ [1998] verwendete nicht nur technischen, sondern auch biologisch gebildeten Schwefel und SEIDEL ET AL. [2006A] verglichen die Eignung von technischem und biologischem Schwefel für die mikrobielle Laugung - biologischer Schwefel wurde in Suspension schneller umgesetzt als technischer Schwefel, was sich mit der geringeren Partikelgröße des biologisch gebildeten Schwefels begründen lässt. Der positive Einfluss der feineren Partikel auf die Oxidationsgeschwindigkeit gilt

jedoch nur für reine Materialien - bei Armerzen wird durch eine verringerte Partikelgröße nicht nur die Kornoberfläche der sulfidischen Komponenten, sondern auch die der Begleitminerale vergrößert, was den Sulfidanteil „verdünnt“ [BOSECKER 1994].

Die Menge des Substrates ist Gegenstand der Untersuchungen von CALMANO AND AHLF [1988]; BENMOUSSA ET AL. [1994]; GOURDON AND FUNTOWICZ [1995]; SEIDEL ET AL. [1995]; SREEKRISHNAN ET AL. [1996]; TICHÝ ET AL. [1998A]; CHEN AND LIN [2001A]; KIM ET AL. [2005]; LÖSER ET AL. [2005*] und SEIDEL ET AL. [2006A]. Prinzipiell gilt für die mikrobielle Schwefeloxidation: Je mehr Schwefel eingesetzt wird, desto schneller erfolgt die mikrobielle Laugung, desto stärker sinkt der pH-Wert und desto mehr Schwermetalle werden in einer bestimmten Zeit gelaugt. Bei der mikrobiellen Pyritoxidation muss beachtet werden, dass zu hohe Eisen(III)-Konzentrationen kompetitiv hemmend wirken [KELLY AND JONES 1978; NYAVOR ET AL. 1996].

Der mikrobielle Laugungsprozess kann bei Verwendung von oxidischem, schwefelhaltigem Material, das keine sulfidisch gebundenen Schwermetalle mehr enthält (das ist bei über Jahre an der Luft gelagertem und mit Schwefel versetztem Weiße-Elster-Sediment der Fall), in zwei Schritten unterteilt werden. Nach LÖSER ET AL. [2005*] wird im ersten Schritt die Schwefelsäure aus elementarem Schwefel gebildet, und der zweite Schritt beinhaltet die Laugung der Schwermetalle durch Schwefelsäure. Untersuchungen zeigten, dass die Oxidation des Schwefels geschwindigkeitsbestimmend ist [FOWLER ET AL. 1999; LÖSER ET AL. 2005*].

Zur Kinetik der mikrobiellen Oxidation von elementarem Schwefel findet man recht wenig Literatur, da die meisten Untersuchungen zur mikrobiellen Laugung über die Detektion des gebildeten Sulfates in Lösung erfolgten. Das mag zwar in Schwefel-Mikroorganismen-Nährlösungen angehen, in Feststoffsuspensionen jedoch kann entstandenes Sulfat gebunden vorliegen und somit der Analytik nicht zugänglich sein.

Die Geschwindigkeit der mikrobiellen Schwefeloxidation ist stark von der Menge der vorhandenen Mikroorganismen und von der verfügbaren Oberfläche der Schwefelkörner abhängig, da Mikroorganismen einen innigen Kontakt zur Oberfläche des Schwefels benötigen und nur dort zur Oxidation beitragen können. Man kann dabei zwei Fälle unterscheiden [LÖSER 2006]:

1. Die Schwefeloberfläche ist aufgrund einer zu geringen Mikroorganismendichte anfangs nur unvollständig von Bakterien bedeckt. Da durch Mikroorganismenwachstum der Bedeckungsgrad auf den Schwefelkörnern mit der Zeit zunimmt, erhöht sich auch die Rate der Schwefeloxidation. Daraus folgt eine exponentielle Kinetik [LAISHLEY ET AL. 1986; CHENG ET AL. 1999]. Sobald genügend Mikroorganismen vorhanden sind und die Schwefeloberfläche vollkommen bedeckt ist, tritt Fall 2 ein.
2. Die Oberfläche der Schwefelkörner ist von Beginn an (bzw. durch in ausreichender Menge gewachsene Bakterien) vollkommen mit Mikroorganismen bedeckt. Durch die fort-

schreitende Oxidation des Schwefels schrumpfen die Schwefelkörner und die Oberfläche nimmt mit der Zeit ab. Aufgründdessen verringert sich auch die Rate der Schwefeloxidation mit der Zeit und es ergibt sich eine hyperbolische Kinetik [KONISHI ET AL. 1995; GOURDON AND FUNTOWICZ 1998].

Da in dem bei den eigenen Versuchen verwendeten Sediment aus der Weißen Elster genügend autochthone Mikroorganismen vorhanden sind [LÖSER 2006], trifft für die in dieser Arbeit untersuchten Prozesse Fall 2 zu.

Für die mathematische Beschreibung der Kinetik der mikrobiellen Schwefeloxidation gelten folgende Annahmen: Die Schwefelkörner sind kugelförmig und stets vollständig von Schwefel oxidierenden Bakterien bedeckt, die Mikroorganismenpopulation ist homogen und keiner Sukzession unterworfen, und die oberflächenbezogene Rate der Schwefeloxidation ist zeitunabhängig. Der Radius der Schwefelkörner verringert sich demnach mit einer konstanten Rate:

$$\frac{dr_{S^0}}{dt} = -k. \quad (1.1)$$

dr_{S^0} ... Änderung des Radius der Schwefelkörner [μm]
 dt ... Änderung der Zeit [d]
 k ... spezif. Geschwindigkeit der Schwefeloxidation [$\mu\text{m d}^{-1}$]

Die Oberfläche einer Kugel lässt sich mit Hilfe des Radius durch Gleichung 1.2 beschreiben:

$$A_O = 4 \cdot \pi \cdot r^2. \quad (1.2)$$

A_O ... Oberfläche einer Kugel [m^2]
 r ... Radius einer Kugel [m]

Das Verhältnis des Radius zur Oberfläche einer Kugel ist nichtlinear: Wenn der Radius einer Kugel abnimmt, verringert sich die Oberfläche dieser Kugel nicht im gleichen Maße, sondern sie nimmt relativ gesehen weniger stark ab. Bei verschiedenen großen Kugeln nehmen zwar die Radien der einzelnen Kugeln mit derselben Rate ab, für die Oberflächen der Kugeln gilt dies jedoch nicht: Je größer die Kugel, umso kleiner ist die Wirkung einer Radiusabnahme auf die Oberflächenverkleinerung.

Der verwendete Schwefel weist ein Korngrößenspektrum auf, womit sich die Beschreibung der Schrumpfung der einzelnen Schwefelkörner, wie angedeutet, verkompliziert. Dafür wurden Modelle von LÖSER ET AL. [2005*] entwickelt, die diesem Umstand Rechnung tragen.

Für eine Vereinfachung wird angenommen, dass alle Schwefelkörner einen einheitlichen Radius besitzen. Mit Hilfe von Gleichung 1.1 und geometrischen Beziehungen lässt sich die Ab-

nahme der Masse des elementaren Schwefels im System nach LÖSER ET AL. [2005*] (Modell I) folgendermaßen beschreiben:

$$m_{S^0}(t) = m_{S^0}(t=0) \cdot \left(1 - \frac{k}{r_{S^0}(t=0)} \cdot t\right)^3 \quad \text{mit } t \leq \frac{r_{S^0}(t=0)}{k}. \quad (1.3)$$

$m_{S^0}(t)$...	Masse des Schwefels zum Zeitpunkt t [g]
$m_{S^0}(t=0)$...	Masse des Schwefels zum Zeitpunkt $t=0$ [g]
$r_{S^0}(t=0)$...	Radius der Schwefelkörner zum Zeitpunkt $t=0$ [μm]
t	...	Zeit [d]

Der Vorteil dieses Modells ist seine Einfachheit durch die Annahme eines einheitlichen Radius der Schwefelkörner, wodurch die unterschiedliche Abnahme der Schwefelkornoberflächen vernachlässigt wird. Diese Bedingung stellt kein Problem dar, weil erst bei längeren Prozesslaufzeiten Abweichungen zwischen Modell- und Messwerten auftreten - bis 75 % des Schwefels oxidiert sind, liegt eine gute Übereinstimmung vor [LÖSER ET AL. 2005*].

Der durchschnittliche Radius der Körner des in dieser Arbeit verwendeten Schwefels wurde von LÖSER ET AL. [2005*] mit $17,5 \mu\text{m}$ ($t=0$ d) angegeben. Die spezifische Geschwindigkeit der Schwefeloxidation für Prozesse ohne Sauerstofflimitation (Gl. 1.3) wurde bestimmt, indem das Modell an gemessene Werte für die mikrobielle Schwefeloxidation mit Sauerstoffüberschuss angepasst wurde. Dabei wird die maximal mögliche spezifische Geschwindigkeit der Schwefeloxidation erreicht und es ergibt sich k_{max} zu $0,48 \mu\text{m d}^{-1}$ [LÖSER ET AL. 2005*].

1.3 Einfluss des Sauerstoffs auf Laugungsprozesse

Bei den Oxidationsprozessen ist der verfügbare Sauerstoff ein sehr wichtiger Prozessparameter. Er wird sowohl für den Stoffwechsel der laugungsaktiven autotrophen als auch der heterotrophen Mikroorganismen sowie bei abiotisch ablaufenden Reaktionen (z. B. Eisenoxidation) als Elektronenakzeptor benötigt - der Sauerstoffkonsum in einem solchen System kann folglich nicht nur einem Teil der Prozesse zugeordnet werden.

Obwohl die Bedeutung von Sauerstoff für die mikrobielle Laugung bekannt ist, findet man nur sehr wenig Literatur in diesem Zusammenhang. Das liegt vermutlich daran, dass Sauerstoff ein äußerst problematisch zu bestimmender und zu beeinflussender Parameter ist. Untersuchungen der Effekte verschiedener Gelöstsauerstoffkonzentrationen bei der mikrobiellen Oxidation von Pyrit [GLEISNER ET AL. 2006], Kupfersulfid [LIZAMA 2001] und Eisen(II)-sulfat [GUAY ET AL. 1977] sowie Versuche zur Auswirkung der Begasung auf die Schwermetalllaugung aus Klärschlämmen [FILALI-MEKNASSI ET AL. 2000] zeigen, dass Wachstum und Aktivität der jeweils eingesetzten Mikroorganismen sehr stark vom Sauerstoffangebot abhängen: Je geringer das Sauerstoffangebot in der Lösung, umso langsamer das Wachstum.

Laut MYERSON [1981] liegt die kritische Sauerstoffkonzentration für das Wachstum von *Thiobacillus ferrooxidans* in einer pyrrhaltigen Suspension bei 5 % LS. Für Eisen(II)-sulfat wird von LIU ET AL. [1988] die Gelöstsauerstoffkonzentration, ab der der verfügbare Sauerstoff limitierend wirkt, mit 0,29 - 0,7 mg L⁻¹ angegeben; unterhalb 0,2 mg L⁻¹ findet kein Wachstum der Mikroorganismen mehr statt. ZAGURY ET AL. [2001] beschreiben für die mikrobielle Laugung eines Bodens eine limitierende Gelöstsauerstoffkonzentration von 0,8 mg L⁻¹, ab der das Bakterienwachstum begrenzt wird, und eine kritische Gelöstsauerstoffkonzentration von 0,2 - 0,3 mg L⁻¹, unterhalb der kein Mikroorganismenwachstum mehr erfolgt.

Anhand der aufgeführten Werte für die kritischen Gelöstsauerstoffkonzentrationen entsteht der Eindruck, dass eine Sauerstoffverknappung unter den „kritischen“ Wert die mikrobiell ablaufenden Prozesse unterbindet, was allerdings stark zu bezweifeln ist. Warum sollten Mikroorganismen bei diesen Sauerstoffgehalten in Lösung komplett inaktiv werden? LIU ET AL. [1988] selbst zweifelt seine Werte an und bemerkt, dass eventuell die Messwerte zu sehr gestreut hätten; ZAGURY ET AL. [2001] bestimmten die kritische und die limitierende Gelöstsauerstoffkonzentration nach derselben Methode, die von LIU ET AL. [1988] beschrieben worden war. Außerdem arbeiteten LIU ET AL. [1988] und MYERSON [1981] während ihrer Experimente mit Reinkulturen, was für natürlich ablaufende Prozesse in Halden keine Rolle spielt. Es bleibt also die Frage, ob es bei der Reduzierung des Sauerstoffangebotes für autochthone laugungsaktive Mikroorganismen tatsächlich eine limitierende Gelöstsauerstoffkonzentration gibt.

Die spezifische Wachstumsrate der Schwefel oxidierenden Mikroorganismen in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration in Lösung kann mit der MONOD-Beziehung beschrieben werden, da das Substrat Sauerstoff wasserlöslich ist:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{c_{\text{O}_2, \text{L}}}{K_{\text{O}_2} + c_{\text{O}_2, \text{L}}} \quad (1.4)$$

- μ, μ_{\max} ... spezifische Wachstumsrate, maximale spezifische Wachstumsrate [h⁻¹]
 $c_{\text{O}_2, \text{L}}$... Sauerstoffkonzentration im Kern der wässrigen Phase [g L⁻¹]
 K_{O_2} ... Halbsättigungskonstante für Sauerstoff in Wasser [g L⁻¹]

Im geschlossenen System ist die Abnahme der Schwefelmasse proportional zur Zunahme der Biomasse über die Zeit, d. h. der Schwefelverbrauch ist proportional zur Biomassebildung, wenn die Voraussetzung erfüllt ist, dass der Erhaltungsstoffwechsel vernachlässigbar ist:

$$\frac{dm_{\text{S}_0}}{dt} \sim - \frac{dm_X}{dt} \quad (1.5)$$

- m_X ... Masse der Biomasse [g]

Daraus lässt sich schlussfolgern: Die Konzentration des Gelöstsauerstoffs wirkt sich über die Wachstumsrate der Mikroorganismen auf die Geschwindigkeit der Schwefeloxidation aus.

Sauerstoff kann nur für die Laugung genutzt werden, wenn er in Wasser gelöst ist und zum Reaktionsort gelangen kann. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser ist allerdings sehr gering: $c_{\text{O}_2, \text{L}}^+ = 7,55 \text{ mg L}^{-1}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $20,9 \%$ O_2 in der Luft und $1,01 \text{ bar}$ [FUNK AND SCHÄR 1998]. Demnach muss permanent Sauerstoff über die Phasengrenze in die wässrige Phase eingetragen werden, um die Abnahme der Gelöstsauerstoffkonzentration auszugleichen. In Suspension gelingt das zum Teil recht einfach durch Erhöhung der direkten Belüftung („Einblasen“) oder starkes Rühren. Nach SAVIC ET AL. [1998] hängt die Biooxidationsrate von Eisen(II) in einem System unterhalb einer kritischen Sauerstofftransferrate (OTR) sehr stark von der Belüftung und von der Reaktorgeometrie ab.

Die Änderung der Sauerstoffkonzentration in der wässrigen Phase setzt sich aus den Konzentrationsänderungen durch Reaktionen und durch Transportprozesse zusammen (Gl. 1.6). Transportprozesse können Phasenübergänge und Infrapartikeldiffusion sein, wobei in Sedimentsuspensionen der Übergang des Sauerstoffs aus der Gasphase in die Suspension dominiert und die Infrapartikeldiffusion aufgrund der feinen Verteilung der Komponenten weniger wichtig ist.

$$\left(\frac{dc_{\text{O}_2, \text{L}}}{dt}\right) = \left(\frac{dc_{\text{O}_2, \text{L}}}{dt}\right)_{\text{Transport}} + \left(\frac{dc_{\text{O}_2, \text{L}}}{dt}\right)_{\text{Reaktion}} \approx 0. \quad (1.6)$$

Die Menge des eingetragenen Sauerstoffs entspricht der Menge an Sauerstoff, die in Oxidationsreaktionen verbraucht wird, solange die Summe aus der zeitlichen Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Flüssigphase innerhalb des Bilanzraumes und des Sauerstofftransports mittels wässriger Phase über die Bilanzgrenze vernachlässigbar ist.

Die zeitliche Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Flüssigphase durch Reaktion entspricht demnach annähernd der zeitlichen Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Flüssigphase durch Transportprozesse:

$$\left(\frac{dc_{\text{O}_2, \text{L}}}{dt}\right)_{\text{Transport}} \approx \left(\frac{dc_{\text{O}_2, \text{L}}}{dt}\right)_{\text{Reaktion}} \quad (1.7)$$

Der Transport von Sauerstoff über die Phasengrenze lässt sich nach einem Zweifilmmodell durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\left(\frac{dc_{O_2,L}}{dt} \right)_{\text{Transport}} = k_L a \cdot (c_{O_2,L}^* - c_{O_2,L}). \quad (1.8)$$

- $k_L a$... Sauerstoff-Übergangskoeffizient in die wässrige Phase [h^{-1}]
 $c_{O_2,L}^*$... Sauerstoffkonzentration in Lösung an der Phasengrenze [g L^{-1}]

Der $k_L a$ -Wert kann für Systeme mit gleichen Bedingungen (Aufbau, Rührerdrehzahl, Temperatur, Viskosität, ...) als Konstante angesehen werden. Wenn die Suspension nur über den Kopfraum begast wird und nicht durch direktes Einleiten des Gases in die Suspension, spielt auch die Höhe des Gasstromes keine Rolle.

Die Triebkraft für den Phasenübergang ist die Differenz zwischen der Sauerstoffkonzentration an der Phasengrenze in der wässrigen Phase und der Sauerstoffkonzentration im Kern der wässrigen Phase. Um die Sauerstoffkonzentration an der Phasengrenze in der wässrigen Phase zu beeinflussen, muss die Zusammensetzung an der gaseitigen Phasengrenze verändert werden. Diese beiden Phasen sind über einen Verteilungskoeffizienten miteinander verbunden (Gl. 1.9) - bei Absenken der Gasphasenkonzentration von Sauerstoff verringert sich auch die Sauerstoffkonzentration in der Suspension an der Phasengrenze - und somit auch die Sauerstoffkonzentration im Kern der wässrigen Phase.

$$\left(\frac{c_{O_2,L}^*}{c_{O_2,G}^*} \right) = K_{O_2,L/G} \quad (1.9)$$

- $c_{O_2,G}^*$... Sauerstoffkonzentration in der Gasphase an der Phasengrenze [g L^{-1}]
 $K_{O_2,L/G}$... Verteilungskoeffizient von Sauerstoff zwischen wässr. und Gasphase []

Die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase an der Phasengrenze entspricht der Sauerstoffkonzentration im Kern der Gasphase, da die gaseitige laminare Grenzschicht keinen wesentlichen Widerstand für den Transport darstellt. Aus dieser Festlegung, den Gleichungen 1.8 und 1.9 ergibt sich somit:

$$\left(\frac{dc_{O_2,L}}{dt} \right)_{\text{Transport}} = k_L a \cdot (c_{O_2,G} \cdot K_{O_2,L/G} - c_{O_2,L}). \quad (1.10)$$

- $c_{O_2,G}$... Sauerstoffkonzentration im Kern der Gasphase [g L^{-1}]

Der Verteilungskoeffizient $K_{O_2,L/G}$ kann mit Hilfe der Gleichung 1.10 für den Sättigungsfall berechnet werden - dieses $K_{O_2,L/G}$ ist eine Konstante und gilt auch im ungesättigten Fall, wenn ein Phasengleichgewicht vorliegt. Da die Sauerstoffkonzentrationen an den Phasengrenzen temperaturabhängig sind, gilt diese Konstante allerdings nur für die entsprechend gewählte Temperatur. Die Sauerstoffkonzentration in einer wässrigen Phase an der Phasengrenze liegt für 30 °C bei 7,55 mg L⁻¹ [FUNK AND SCHÄR 1998], für die Gasphase beträgt der Wert bei Betrachtung von wasserdampfgesättigter Luft 258,8 mg L⁻¹ (siehe Gl. 2.2). Nach Gleichung 1.9 ergibt sich somit der Verteilungskoeffizient $K_{O_2,L/G}$ zu 0,029. Wenn Sauerstoff in einem System gleichzeitig mit Flüssig- und Gasphase transportiert wird (z. B. in einem Festbett), dann ist der Transport mit der Gasphase wichtiger als der mit der Flüssigphase, weil mit der Gasphase viel mehr Sauerstoff in das entsprechende System nachgeliefert wird. So gelangt Sauerstoff mit der Gasphase schnell an verschiedene Reaktionsorte und geht für die ablaufenden Oxidationsreaktionen vor Ort in Lösung.

Für die Erforschung des Einflusses von Sauerstoff auf mikrobielle Laugungsprozesse sind zwei Ansätze möglich: Untersuchungen in Suspension und Untersuchungen im Festbett.

Experimente in Suspension haben den großen Vorteil, dass der zu untersuchende Feststoff makroskopisch homogen vorliegt, sich räumliche Konzentrationsgradienten kaum aufbauen können und demzufolge Transportphänomene keine wesentliche Rolle spielen. Durch die feine Verteilung der Bestandteile lassen sich leicht definierte Versuchsbedingungen einstellen, und die Prozesskontrolle ist durch die wiederholte Beprobung der wässrigen Phase einfach. Diese Versuchsansätze eignen sich hervorragend für reaktionskinetische Untersuchungen im Labormaßstab. Gerade in Bezug auf den Einfluss des Sauerstoffs auf Laugungsprozesse können Veränderungen der Gelöstsauerstoffkonzentration in Suspension sehr gut detektiert bzw. herbeigeführt werden, und man kann davon ausgehen, dass der gelöste Sauerstoff gleichmäßig im System verteilt ist.

Es gibt allerdings auch mikroskopische Gradienten, die in Suspensionen auftreten können: Dazu zählt der Transport von Sauerstoff durch den Flüssigkeitsfilm zu den Mikroorganismen, die an die Substratpartikel angeheftet sind - innerhalb des als stationär anzusehenden Flüssigkeitsfilms auf den Substratteilchen existiert keine konvektive Strömung senkrecht zur Partikeloberfläche, und Sauerstoff gelangt allein durch Diffusion zum Reaktionsort.

Als ebenso kaum beeinflussbare Komponente gilt die infrapartikuläre Diffusion durch Hohlräume und Einbuchtungen in den Substratteilchen [TUIN AND TELS 1990]. BATARSEH AND STILLER [1996] bezeichneten den infrapartikulären Stofftransport sogar als geschwindigkeitsbestimmend für die biologische Auflösung von Pyrit in Gegenwart von *T. ferrooxidans*. Die Diffusion durch teilweise gasgefüllte Poren wird auch von NICHOLSON ET AL. [1989] als wichtigster Mechanismus für den Transport von Sauerstoff angesehen.

Des Weiteren kann es durch Heterogenität des Feststoffes im mikroskopischen Bereich (ver-

schiedene Körnungen, mineralisch verschieden zusammengesetzte Partikel) zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Mikroorganismen auf den Feststoffteilchen und dadurch wiederum zu unterschiedlichem Sauerstoffbedarf innerhalb des stationären Flüssigkeitsfilmes auf den Substratteilchen kommen.

Die Suspensionslaugung ist allerdings im technischen Maßstab aus verschiedenen Gründen ungeeignet und damit nicht praxisrelevant: Teure Ausrüstungen verlangen hohe Investitionen, durch den ständig notwendigen Energieeintrag sind die Betriebskosten beträchtlich, der Reaktionsraum wird durch den für gewöhnlich niedrigen Feststoffanteil (max. 20 % [RAWLINGS 2004]) schlecht ausgenutzt, die Abtrennung der solubilisierten Schwermetalle vom Sediment ist problematisch und das als Schlamm anfallende gereinigte Endprodukt weist ungünstige Eigenschaften auf [LÖSER ET AL. 2007].

Für die realitätsnähere Untersuchung der mikrobiellen Oxidationsprozesse ist die Verwendung eines Festbettes günstiger. Zum einen können die „unkontrollierten“ Prozesse in einer Halde simuliert werden, zum anderen erfolgt die Sanierung von schwermetallkontaminierten Materialien aus den oben genannten Gründen eher im Festbett. Natürlich liegt der Feststoff in Schüttung inhomogener vor als in Suspension, allerdings wird dies für den Vorteil der Praxisnähe in Kauf genommen.

In einem Festbett mit erzwungener Konvektion, das als Rohrreaktor betrachtet werden kann, lassen sich die verfahrenstechnischen Parameter dank Pumpen und Thermostatisierung gut steuern: Gas- und Liquidphase strömen meistens in derselben Richtung durch das Festbett, Sauerstoff wird mit beiden Phasen durch das Festbett transportiert. In einer Halde (mit freier Konvektion) sieht das etwas anders aus: Die Liquidphase strömt ohne Zwang von oben nach unten, die Gasphase bewegt sich bedingt durch thermische (Kamin-) Effekte dem Sickerwasser entgegengesetzt von unten nach oben. Sauerstoff wird mit der Gasphase in die Schüttung hineingebracht, der Transport innerhalb der Halde jedoch erfolgt mit dem Sickerwasser. Laut DAVIS AND RITCHIE [1986] ist die Oxidationsrate für Pyrit abhängig von Sauerstofftransport und -diffusion zum Reaktionsort. Dies kann sich auf unterschiedliche Art und Weise äußern:

Unter Umständen bildet sich in einem Festbett ein ausgeprägter Sauerstoffgradient aus, da die Nachlieferung des Sauerstoffs aus der Gas- in die Liquidphase nicht durch intensives Rühren wie bei den Arbeiten in Suspension unterstützt wird. Solche Gradienten treten z. B. im makroskopischen Bereich generell längs der Strömungsrichtung des Gases auf. LIZAMA [2001] untersuchte u. a. die Abnahme des Sauerstoffgehaltes in einer von unten belüfteten Halde in Abhängigkeit der Festbetthöhe: Bei verschiedenen Belüftungsraten wurde mit zunehmender Höhe ein geringerer Sauerstoffgehalt detektiert - durch die bakterielle Aktivität wurde innerhalb der Halde messbar Sauerstoff verbraucht, wodurch auch weniger Sauerstoff in höherliegenden Schichten zur Verfügung stand. Durch stärkere Belüftung wurde insgesamt ein höherer Sauerstoffgehalt in der Halde erreicht [LIZAMA 2001]. Sauerstoffgradienten in einem kontrollierten

Festbett kann also durch die Erhöhung von Gasstrom und Sauerstoffgehalt im strömenden Gas entgegengewirkt werden.

Aufgrund schlechter Vorbereitung beim Anfahren einer Anlage ist es weiterhin möglich, dass durch Risse oder Randeffekte Kanäle im Festbett bevorzugt durchströmt werden und somit das Festbett nicht gleichmäßig mit Sauerstoff versorgt wird.

Mikroskopische Gradienten finden sich überall im Festbett und führen zum permanenten Konzentrationsausgleich durch Diffusion von Sauerstoff. Grund für die Entstehung solcher Gradienten ist immer der Sauerstoffverbrauch durch Reaktion, wenn man voraussetzt, dass das Festbett kontinuierlich mit konstanten Bedingungen begast wird. Durch die lange Kontaktzeit zwischen Gas- und Liquidphase in einem Festbett könnte man zwar annehmen, dass an jeder Stelle im Festbett ein Quasi-Gleichgewicht vorliegt - dieses wird allerdings leicht durch die überall in unterschiedlichem Maße stattfindenden mikrobiellen Reaktionen und den damit verbundenen Sauerstoffverbrauch gestört. Darum ist es möglich, dass sich stark schwankende Sauerstoffkonzentrationen der Liquidphase in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander ausbilden. Sauerstoffgradienten bewirken wiederum unterschiedliche Reaktionen und Reaktionsgeschwindigkeiten an verschiedenen Orten im Festbett.

Die Ausbildung von zusätzlichen Versauerungsgradienten in einem Festbett kann durch Verwendung von elementarem Schwefel verhindert werden: Nach LÖSER ET AL. [2002, 2006A*] sollten sich bei der mikrobiellen Laugung mit elementarem Schwefel im Festbett, wenn der Schwefel fein verteilt ist und somit gleichmäßig oxidiert werden kann, im Gegensatz zur abiotischen Säurelaugung keine Versauerungsgradienten bilden, solange genügend Sauerstoff in der Schüttung vorhanden ist. Nur wenn insgesamt zu wenig Sauerstoff verfügbar ist, wird lokal weniger Schwefel oxidiert.

Im Laborperkolator lässt sich die Verknappung von Sauerstoff recht leicht durch einen reduzierten Sauerstoffgehalt oder durch eine Verringerung des Volumenstromes des einströmenden Gases realisieren, wobei allerdings durch den dann entstehenden Sauerstoffgradienten längs der Schüttung Aussagen zur Reaktionskinetik und eine eventuelle Modellierung der Prozesse schwierig werden.

1.4 Zielstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, in einer Umgebung mit reduziertem Sauerstoffangebot Oxidations- und Versauerungsprozesse sowie die Schwermetallsolubilisierung aus einem schwermetallkontaminierten, vererdeten Sediment beispielhaft zu untersuchen. Zweifellos können über das Sauerstoffangebot die mikrobielle Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen, die Versauerung und die Solubilisierung von Schwermetallen massiv beeinflusst werden. Die Erkenntnisse aus dieser Arbeit sind in zweierlei Hinsicht nutzbar: Zum einen kann die Effizienz von Anlagen bei der industriellen Metalllaugung und bei der Sanierung schwermetallbelasteter Materiali-

en gesteigert werden. Zum anderen können zur Verringerung von Umweltgefahren, die von Bergbauabfallablagerungen ausgehen, Konzepte entwickelt werden, die auf einer Reduzierung des Sauerstoffangebotes beruhen. Die Entwicklung von Methoden zur Verbesserung oder zur Verhinderung der mikrobiellen Laugung setzt Wissen über die ablaufenden Prozesse und Umsätze voraus.

Leider besteht bei der Laugung im Festbett das Problem, dass auch Transportprozesse die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Außerdem ist die Beprobung des Materials in Festbettreaktoren schwierig, sodass bei solchen Experimenten im Prinzip nur eine Verlaufskontrolle über die im Prozesswasser gelösten Komponenten erfolgen kann. Das ist bei der Untersuchung der Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen ungünstig, weil ein Teil des gebildeten Sulfates durch Ausfällungen (z. B. PbSO_4 , CaSO_4) im Feststoff verbleibt und somit einer Detektion nicht zugänglich ist - daher kann man allein über die Sulfatbildung keine Aussagen zur mikrobiellen Schwefeloxidation treffen.

Die Probleme, die durch das Auftreten von Transportphänomenen entstehen, kann man umgehen, wenn man in Suspensionen arbeitet; auch die Beprobung ist in Suspensionen vereinfacht. Bisherige Untersuchungen zur Reaktionskinetik von mikrobiellen Oxidationsprozessen in Suspensionen weisen allerdings Defizite auf: Zum einen erfolgt z. B. die Prozesskontrolle über die Analyse des gebildeten Sulfates in Lösung [CEŠKOVÁ ET AL. 2000, 2002]. Zum anderen arbeiteten beispielsweise KONISHI ET AL. [1994, 1995] und CEŠKOVÁ ET AL. [2000, 2002] bei ihren Experimenten zur Kinetik der Schwefeloxidation mit Reinkulturen in Nährmedien, dies ist in der Realität nicht relevant. An der Praxis orientierte Untersuchungen zum Einfluss des Sauerstoffangebotes auf Laugungsprozesse und die Kinetik der Schwefeloxidation in einer Umgebung mit autochthonen Mikroorganismen existieren nicht.

Bei den eigenen Untersuchungen wird die Wirkung von geringen Sauerstoffkonzentrationen auf die mikrobiell induzierten Oxidationsprozesse und damit auf die Laugungsparameter in einem schwermetallkontaminierten, oxischen Sediment untersucht. Das mit Schwermetallen belastete Sediment enthält natürlich vorhandene Mikroorganismen, ist reich an Organik und wurde für alle Experimente mit elementarem Schwefel versetzt. Obwohl in vielen Bergbaumaterialien eher Sulfide die dominierende Rolle spielen, wurden die Untersuchungen mit elementarem Schwefel als Modellsubstrat durchgeführt, da sich dieser im Gegensatz zu Sulfiden recht sicher quantifizieren lässt und Schwefel bei der Sanierung schwermetallbelasteter Materialien eingesetzt wird.

Im ersten Teil der Arbeit werden zum einen die Kinetik der Schwefeloxidation und zum anderen die Wirkung von reduziertem Sauerstoffangebot auf die Laugungsparameter Schwefeloxi-
dationsgrad, -Versauerung- und -Schwermetallsolubilisierung- in Suspension untersucht. Die Arbeit in einer homogenen Suspension hat den Vorteil, dass das Material gleichmäßig den Milieu-

bedingungen ausgesetzt wird und keine räumlichen Gradienten auftreten. Weiterhin wird die Beprobung der Suspension erleichtert und eine Analyse des Schwefels in getrockneten Sedimentproben ermöglicht, gelöste Komponenten sind durch Flüssigphasenanalytik leicht detektierbar und die zu kontrollierenden Parameter können kontinuierlich erfasst werden.

Die Verringerung der Gelöstsauerstoffkonzentration wird durch ein reduziertes Sauerstoffangebot im zugeführten Gas realisiert, das durch den Einsatz einer Sauerstoffregelung verwirklicht wird, die sich auf den Sauerstoffgehalt in der Suspension bezieht. Sauerstoffverbrauch und Schwefeloxidationsrate können miteinander verknüpft werden, da der Elementarschwefel im Feststoff direkt analysiert wurde und in Beziehung zum Sauerstoffverbrauch gesetzt werden kann. In diesem Teil der Arbeit sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Wieviel Sauerstoff wird während der mikrobiellen Schwefeloxidation in einer natürlichen Umgebung verbraucht? Wie verhält sich der Sauerstoffumsatz in Relation zum umgewandelten Schwefel?
- Mit welcher Kinetik wird Elementarschwefel in einer Sedimentsuspension mit autochthonen Mikroorganismen oxidiert? Lässt sich die Kinetik der mikrobiellen Schwefeloxidation bei reduziertem Sauerstoffangebot mit bereits bekannten Modellgleichungen beschreiben?
- Wie stark lassen sich mikrobielle Schwefeloxidation, Versauerung und Schwermetallsolubilisierung durch Reduktion des Sauerstoffangebotes beeinflussen?

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Wirkung von eingeschränktem Sauerstoffangebot auf die Bioleachingprozesse im Festbett unter Einsatz eines Perkolatorsystems. Im Perkolator wird der zu untersuchende Feststoff von Luft und Prozesswasser durchströmt - so können Untersuchungen durchgeführt werden, die Bedingungen in einer Halde bzw. in einem Festbettreaktor bei der Sanierung von schwermetallkontaminierten Feststoffen eher widerspiegeln. Dabei lässt sich die Kinetik der Schwefeloxidation in diesem System aufgrund der hohen Heterogenität des Feststoffes und einer erschwerten Beprobung während der Versuche nicht verfolgen - die Beprobung des Sediments für eine Analyse des restlichen Elementarschwefels ist nur nach Versuchsende möglich.

Die Verringerung des Sauerstoffangebotes wird zuerst durch eine Sauerstoffregelung realisiert, die den Sauerstoffgehalt im einströmenden Gas in zwei Abstufungen reduziert; in zwei weiteren Versuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot wird zusätzlich jeweils der Volumenstrom des einströmenden Gases herabgesetzt. Dabei sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Wie wirkt sich die Verringerung des Sauerstoffgehaltes im Gasstrom auf die mikrobielle Schwefeloxidation und damit auf die Laugung aus?
- Welchen Einfluss hat eine Reduktion des Volumenstromes auf die Laugungsprozesse?

Kapitel 2

Material und Methoden

2.1 Eingesetztes Material

Für die durchgeführten Versuche wurde Flusssediment der Weißen Elster aus der Geschiebefalle Kleindalzig, 20 km südlich von Leipzig, verwendet. Das Sediment wurde 1993 aus der Geschiebefalle in die benachbarten Absetzbecken gefördert, wobei keine Klassierung stattfand. Während der Lagerungszeit wurde das Sediment spontan von Pflanzen besiedelt, die sich aus dem natürlichen Samenvorrat des Sedimentes entwickelten. Durch den Bewuchs und die Lagerung entwässerte das vormals anoxische, schlammig-pastöse Sediment und oxidierte unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs. Es bekam eine bodenähnliche, gut wasserdurchlässige Struktur.

Nach sechs bzw. neun Jahren Lagerung an der Luft wurde jeweils eine umfangreiche Probe des Sediments auf 2 mm gesiebt und homogenisiert (Charge 1999 bzw. Charge 2002). Für den Erhalt des ursprünglichen Zustandes wurde auf eine Trocknung des Sedimentes verzichtet, um die autochthonen Mikroorganismen nicht zu schädigen. Das Sediment wurde in Portionen bei - 18 °C eingefroren und erst vor der Verwendung bei 4 °C aufgetaut. Einzelheiten zur Charakteristik und Zusammensetzung des Sediments sind in den Tabellen 2.1 bis 2.3 aufgeführt; eine Aufschlüsselung der Schwefelspezies im Sediment aus der Charge 1999 findet sich in LÖSER ET AL. [1999] auf S. 30.

Tabelle 2.1: Physikalisch-chemische Charakterisierung von Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig

Messgröße	Einheit	Charge 1999	Charge 2002
Feuchte	%	38,8	38,8
pH-Wert		5,6	5,8
Redoxpotenzial	mV	402	464
Glühverlust	%	18,9	18,2
Gesamtschwefel	mg kg ⁻¹	13800	11900
Sulfatschwefel	mg kg ⁻¹	8050	6830
Elementarschwefel	mg kg ⁻¹	100	60,7
Schwefeloxidationsgrad ¹	%	58,3	57,4

¹ = Verhältnis von Sulfatschwefel zu Gesamtschwefel im Sediment (s. Gl. 2.23)

Tabelle 2.2: Gehalte ausgewählter Elemente im Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig (Bestimmung mittels RFA, Angaben in [mg kg⁻¹])

Element	Charge 1999	Charge 2002
Aluminium	39000	57500
Blei	312	309
Cadmium	36	39
Calcium	15700	17100
Chrom	515	535
Eisen	54300	52200
Kalium	17500	18200
Kobalt	55	53
Kupfer	322	319
Magnesium	10100	7840
Mangan	954	927
Nickel	286	291
Zink	3290	3150

Tabelle 2.3: Gehalte ausgewählter Ionen in Eluaten aus Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig (Elution nach modif. DIN 38414-S4, Bestimmung mittels ICP-AES- und IC-Analysen, Angaben in [mg L⁻¹])

Element	Charge 1999	Charge 2002	Analysenmethode
Aluminium	4,4	0,53	ICP-AES
Blei	< 1	< 0,12	ICP-AES
Cadmium	< 0,9	0,13	ICP-AES
Calcium	647	602	ICP-AES
Chrom	< 0,5	< 0,14	ICP-AES
Eisen	0,8	0,45	ICP-AES
Kalium	8,8	4,1	ICP-AES
Kobalt	< 0,6	< 0,06	ICP-AES
Kupfer	< 0,4	< 0,12	ICP-AES
Magnesium	118	93	ICP-AES
Mangan	4,1	0,28	ICP-AES
Nickel	2,2	1,1	ICP-AES
Zink	25,1	16	ICP-AES
Ammonium	5	1,0	IC
Chlorid	13	7,8	IC
Nitrat	161	47,9	IC
Nitrit	0	0	IC
Sulfat	1830	1605	ICP-AES
Phosphat	0	0,8	IC

2.2 Experimente in Suspension

Das verwendete Reaktorsystem „Mikrokosmos“ der Firma UIT Dresden ist ein bezüglich der Flüssig- bzw. Suspensionsphase diskontinuierlicher Rührreaktor, der über den Kopfraum begast werden kann und mit umfangreicher Mess- und Regeltechnik ausgestattet ist.

2.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage und des Begasungssystems

Ein thermostatisierbarer, zylindrischer Glasbehälter (Fassungsvermögen ca. 2,5 L; Thermostat C10/K10, Fa. Haake) wird mit einem gasdichten Deckel aus PE verschlossen, der mit einer gasdichten Rührerdurchführung, mit Bohrungen für die Elektroden und die Probenahme sowie mit CPC-Schnellkupplungen für die Gasanschlüsse ausgestattet ist. Der PTFE-ummantelte Vierblattrührer mit schräggestellten Rührerblättern (60 mm Durchmesser, 15 mm Höhe, 4 mm Blattdicke, 45 ° Winkel) wird über ein stufenlos einstellbares Laborrührwerk (RW 16*basic*, Fa. IKA Labortechnik) betrieben.

Die Elektroden zur Erfassung von pH-Wert, Temperatur und Redoxpotenzial (Tab. 2.5) in der Suspension waren an eine Mess-, Steuer- und Regeleinheit MRE 2 (Fa. UIT) mit je einem Messumformer (pH 296', Fa. WTW) für die pH-Elektrode (mit Temperaturkompensation) und die Redox-Elektrode angeschlossen. Die Sauerstoffgehalte in der Suspension und im abgeführten Gas wurden durch Sauerstoffelektroden (Tab. 2.5 und 2.6) gemessen, die an einen Oxygen Transmitter 4500 (Fa. Mettler Toledo) angeschlossen waren. Die von der Einheit MRE 2 und von den Oxygen Transmittern aufgenommenen Daten wurden mit Hilfe eines Systemloggers U^{IT}LOG 16.1 (Fa. UIT) erfasst und an einen PC weitergeleitet.

Zur Begasung der Versuchsansätze wurden zwei unterschiedliche Systeme genutzt:

Für permanent aerobe Bedingungen wurde der Volumenstrom der zugeführten Luft durch eine Mess-, Steuer- und Regeleinheit MRE 2 (Fa. UIT Dresden) geleitet, die eine Einstellung der Durchflussrate ermöglicht. Die Luft wurde vor Eintritt in die Anlage in einer temperierten Waschflasche wasserdampfgesättigt, um Verdunstungsverluste durch Einleiten eines trockenen Gases zu vermeiden. Da die Einheit MRE 2 nicht mit einer Anzeige des eingestellten Volumenstromes ausgestattet ist, war zur Kontrolle am Gasausgang der Apparatur ein Schwebekörperdurchflussmesser installiert. Eine schematische Darstellung der Mikrokosmosanlage für die Suspensionsversuche mit Sauerstoffüberschuss ist in Abb. 2.1 zu finden.

Für die Versuche mit reduziertem Sauerstoffangebot ist die Mikrokosmosanlage im Grunde wie oben beschrieben aufgebaut, die Gasversorgung wird allerdings mit Hilfe eines in der Arbeitsgruppe gebauten Regelsystems [ULBRICHT 2001] realisiert. Das Kernstück dieses Systems bildet ein PID-Regler, durch den ein Magnetventil (stromlos: Stickstoff-Zufuhr geöffnet, unter Strom: Luftdosierung) angesteuert wird. So wird der Sauerstoffgehalt der Suspension (Ist-Wert) durch Variation der Gaszusammensetzung am Reaktoreingang auf einen vorgegebenen

Soll-Wert eingestellt. Im Abstand von 20 s wird der Ist-Wert mit dem Soll-Wert verglichen und über einen Regelalgorithmus die aktuell benötigte Gaszusammensetzung für den Gaseingang berechnet. Das Signal wird an das Magnetventil weitergegeben und dieses öffnet entsprechend lange die Luft- bzw. Stickstoff-Zufuhr innerhalb der nachfolgenden Zeitspanne von 20 s. Die Volumenströme von Luft und Stickstoff werden mittels Massenflussregler (HI-TEC, Fa. Bronkhorst) konstant gehalten, die Gase in einer Mischkammer ausreichend gut durchmischt und zur Befeuchtung durch eine Waschflasche geleitet. Der schematische Aufbau der Mikrokosmosanlage für Suspensionsversuche mit reduziertem Sauerstoffangebot ist in Abb. 2.2 dargestellt.

Details zur Zusammensetzung der bei den Versuchen eingesetzten Gase sind im Abschnitt „Reinheit der Gase“ auf S. 43 beschrieben.

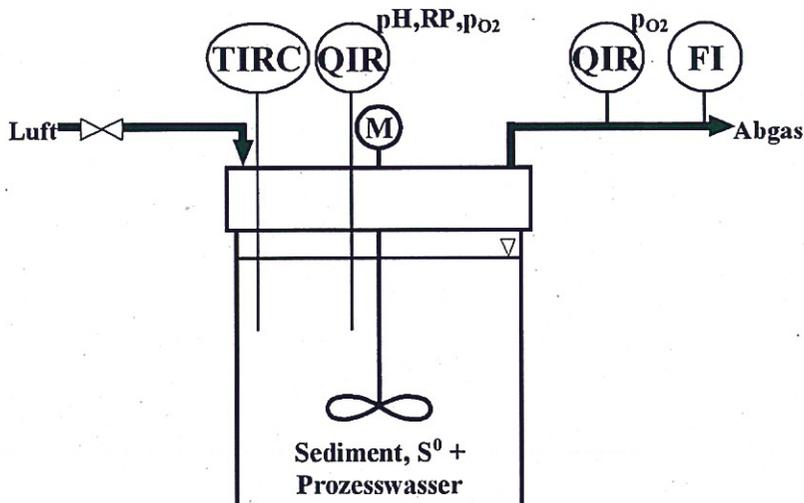


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Mikrokosmosanlage für den Suspensionsversuch mit Sauerstoffüberschuss

2.2.2 Durchführung der Suspensionsversuche

Der Glasbehälter wurde bei allen Versuchen mit naturfeuchtem Sediment (Charge 1999) mit 200 g Trockenmasse, 4 g technischem Schwefel (2 % bzgl. Trockenmasse des Sediments, RAG Additive GmbH, Herten) und 2 L Wasser (einschließlich Porenwasser im Sediment) befüllt. Dafür wurde der Schwefel mit einem Teil des Sedimentes in einem Mörser verrieben, um zu verhindern, dass Schwefelkörnchen an der Suspensionsoberfläche aufschwimmen und somit der mikrobiellen Oxidation nicht zugänglich sind. Durch Einstellen der Versuchstemperatur ($\vartheta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) und Rühren ($n = 800\text{ min}^{-1}$) wurden die Versuche gestartet.

Während des Experimentes zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauches bei wechselndem

Sauerstoffangebot (verwendete Apparatur: Abb. 2.2; Ergebnisse: Kap. 3.1.1) wurde die Suspension für 24 Stunden mit Luft begast und dann der gesamte Sauerstoff durch Begasung des Reaktors mit Stickstoff aus der Suspension verdrängt. Danach wurde die Sauerstoffregelung aktiviert. Beginnend mit 0,2 % Luftsättigung wurde der Sollwert im zeitlichen Abstand von einer Stunde stufenweise erhöht, und die Sauerstoffkonzentrationen in Abgas und Suspension wurden aufgezeichnet.

Bei der Kultivierung mit Sauerstoffüberschuss (verwendete Apparatur: Abb. 2.1; Ergebnisse: Kap. 3.1.2) wurde permanent mit 30 L h⁻¹ wasserdampfgesättigter Luft begast. Bei der vierwöchigen Kultivierung mit reduziertem Sauerstoffangebot (verwendete Apparatur: Abb. 2.2; Ergebnisse: Kap. 3.1.3 und 3.1.4) wurde zuerst für 24 Stunden mit Luft begast, dann wurde die Vorrichtung zur Regelung des Sauerstoffgehaltes in der Suspension in Betrieb genommen: Beim Versuch mit einem Sollwert von 5 % LS betrug der Volumenstrom des zugeführten Gases 30 L h⁻¹, bei dem Versuch mit dem Sollwert von 0,5 % LS war der Volumenstrom auf 15 L h⁻¹ eingestellt.

Bei den vierwöchigen Versuchen wurden pH-Wert, Temperatur, Redoxpotenzial und Sauerstoffgehalt in der Suspension und der Sauerstoffgehalt des aus dem Reaktor abgeführten Gases kontinuierlich aufgezeichnet. Zur Verfolgung des Prozessverlaufes wurden den Mikrokosmen wiederholt 5 bis 15 mL Sedimentsuspension entnommen. Ein Teilvolumen von 2 mL wurde in Eppendorfgläsern zentrifugiert, und die Überstände wurden mittels ICP-AES analysiert. Für die Elementarschwefel-Analytik wurden Suspensionsproben bei - 20 °C eingefroren.

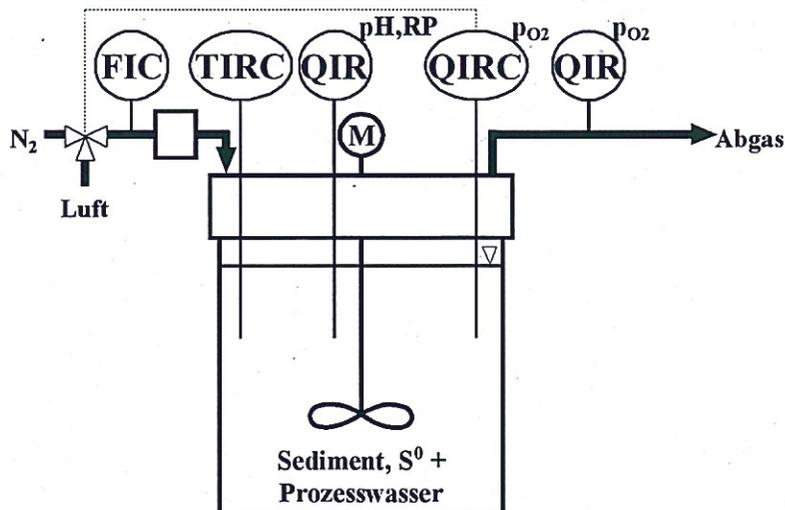


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Mikrokosmosanlage für die Suspensionsversuche mit reduziertem Sauerstoffangebot

2.3 Experimente im Festbett

Aus verfahrenstechnischer Sicht stellt der Perkolator eine Kopplung aus einem Feststoff- und einem Flüssigkeitsreaktor dar. Beide Reaktoren stehen über einen im Kreislauf geführten Flüssigkeitsstrom miteinander in Verbindung. Die aus dem Flüssigkeitsreaktor bezogene, über dem Material im Feststoffreaktor verregnete wässrige Phase sickert von der Schwerkraft (und gegebenenfalls von einem im Gleichstrom mit der wässrigen Phase geführten Luftstrom) getrieben durch die Schüttung und läuft dann wieder in den Flüssigkeitsreaktor zurück.

2.3.1 Beschreibung der Versuchsanlage und des Begasungssystems

Der Laborperkolator besteht im Wesentlichen aus zwei thermostatisierbaren Glasbehältern: einem Feststoff- und einem Flüssigkeitsreaktor (Thermostaten: UKS 1000, Fa. Lauda bzw. F3 Fisions, Fa. Haake). Im Feststoffreaktor (Durchmesser: 10 cm) liegt das zu laugende Material auf einer perforierten Siebplatte aus Teflon mit PVC-Gaze und ist mit Geotextilvlies abgedeckt. Im Flüssigkeitsreaktor wird das Prozesswasser zwischengespeichert, durchmischt und mittels Peristaltikpumpe (MS-Reglo-Pumpe, Fa. Ismatec) kontinuierlich über der Schüttung im Festbettreaktor verregnet. Das System wird stetig begast. Für die Prozesswasserprobenahme während der laufenden Versuche wurde ein T-Stück genutzt, das direkt hinter dem Feststoffreaktor in den Schlauch eingebaut ist.

Messung und Erfassung der Prozessparameter erfolgen kontinuierlich an verschiedenen Stellen des Systems (Abb. 2.3 und 2.4):

- Der Sauerstoffgehalt des zugeführten Gases wird vor Eintritt in den Feststoffreaktor (O_2 -Eingang) in einer temperierten Messzelle bestimmt.
- Der Sauerstoffgehalt im abgeführten Gas wird nach Verlassen des Flüssigkeitsreaktors gemessen (O_2 -Ausgang).
- Das Redoxpotenzial des Prozesswassers wird am Feststoffreaktor-Ausgang aufgenommen.
- Der pH-Wert des Prozesswassers wird im Flüssigkeitsreaktor registriert.
- Die Temperatur in der Anlage wird im Gasraum des Flüssigkeitsreaktors überprüft.

Die pH-, Temperatur- und Redoxelektroden (Tab. 2.5) sind an eine Einheit MRE 2 (Fa. UIT) mit je einem Messumformer ('pH 296', Fa. WTW) für die pH-Elektrode (mit Temperaturkompensation) und die Redox-Elektrode angeschlossen. Die Sauerstoffelektroden (Tab. 2.6) sind jeweils an einen Oxygen Transmitter 4500 (Fa. Mettler Toledo) gekoppelt. Ein PC speichert alle übermittelten Daten.

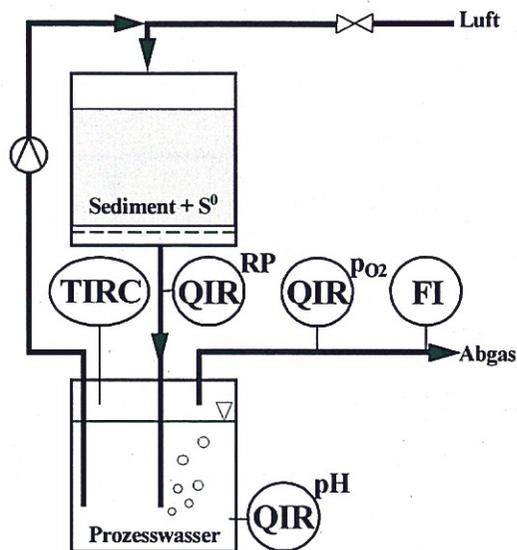


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Perkolators für den Festbettversuch mit Sauerstoffüberschuss bei einem Volumenstrom von 15 L h^{-1}

Zur Begasung der Versuchsansätze wurden drei unterschiedliche Systeme genutzt:

Für permanent aerobe Bedingungen wurde der Perkolator mit Luft begast (Abb. 2.3; Ergebnisse: Kap. 3.2.1). Der Volumenstrom des zugeführten Gases wurde durch eine Mess-, Steuer- und Regleinheit MRE 2 (Fa. UIT Dresden) geleitet, die eine Einstellung der Durchflussrate ermöglicht. Die Luft wurde vor Eintritt in die Anlage in einer temperierten Waschflasche wasserdampfgesättigt, um Verdunstungsverluste zu vermeiden. Da die Einheit MRE 2 nicht mit einer Anzeige des eingestellten Volumenstromes ausgestattet war, wurde zur Kontrolle am Gasausgang der Apparatur ein Schwebekörperdurchflussmesser installiert.

Bei den Perkolationsversuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot (Ergebnisse: Kap. 3.2.2) bei einem Gasvolumenstrom von 15 L h^{-1} wurde derselbe PID-Regler genutzt, der bei den Suspensionsversuchen zum Einsatz kam (Beschreibung: S. 33). Die Volumenströme von Luft und Stickstoff wurden mittels Massenflussregler (HI-TEC, Fa. Bronkhorst) konstant gehalten, die Gase in einer Mischkammer ausreichend gut durchmischt und zur Befeuchtung durch eine Waschflasche geleitet. Der schematische Aufbau des Perkolators für Festbettversuche mit reduziertem Sauerstoffangebot bei einem Volumenstrom von 15 L h^{-1} ist in Abb. 2.4 (links) dargestellt. Für Perkolationsversuche mit einem Volumenstrom des zugeführten Gases von 5 L h^{-1} wurde die Zufuhr von Luft und Stickstoff über zwei Massenflussregler (GFC 171, Fa. Analyt-MTC) gesteuert. Auch hier passierten die zugeführten Gase eine Mischkammer und eine Waschflasche, bevor sie in die Anlage eingeleitet wurden (Abb. 2.4 rechts).

Details zur Zusammensetzung der bei den Versuchen eingesetzten Gase sind im Abschnitt „Reinheit der Gase“ auf S. 43 beschrieben.

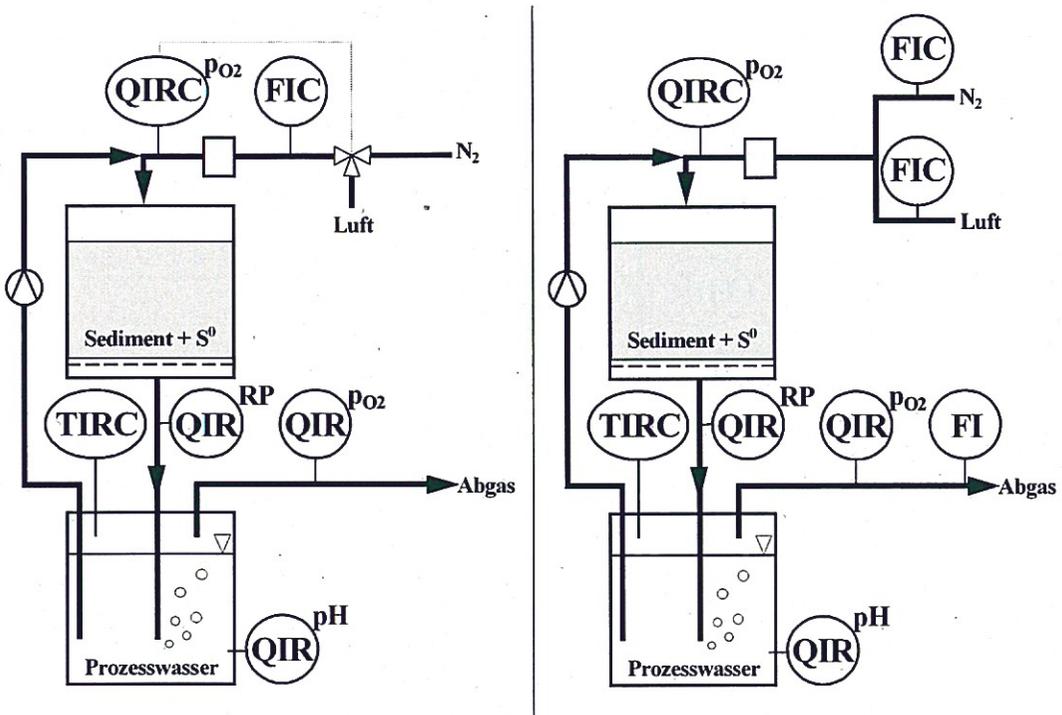


Abbildung 2.4: Schematische Darstellungen der Perkolatoranlagen für die Festbettversuche mit reduziertem Sauerstoffangebot, realisiert mittels selbstgebaute PID-Regelung (links, für Volumenströme von 15 L h^{-1}) bzw. mittels Massenflussregler (rechts, für Volumenströme von 5 L h^{-1})

2.3.2 Durchführung der Festbettversuche

Naturfeuchtes Kleindalzig-Sediment (Charge 2002) mit einer Trockenmasse von 1000 g und 20 g technischer Schwefel (2 % bzgl. Trockenmasse des Sediments, RAG Additive GmbH, Herten) wurden miteinander vermischt und in den Feststoffreaktor gefüllt. Das Prozesswasser (Porenwasser im Sediment und destilliertes Wasser im Flüssigkeitsreaktor) hatte ein Gesamtvolumen von 2 L.

Nach dem gasdichten Zusammensetzen und der Thermostatisierung der Reaktoren auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie der Kalibration der Elektroden wurde die Anlage in Betrieb genommen, indem mit der Prozesswasserperkolation begonnen wurde (spezifischer Volumenstrom des Prozesswassers: $20 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Die Startzeit t_0 wurde auf den Zeitpunkt festgelegt, an dem das Sediment durch die Berieselung mit Prozesswasser vollständig wassergesättigt war.

Zeitgleich mit dem Start der Perkolation des Prozesswassers wurde die Begasung aktiviert. Bei der Kultivierung mit Sauerstoffüberschuss wurde permanent mit 15 L h^{-1} Luft begast (Abb. 2.3). Bei den Festbettversuchen unter sauerstoffreduzierten Bedingungen wurden nach

24 Stunden Luftbegasung die jeweiligen Vorrichtungen zur Reduzierung des Sauerstoffgehaltes im einströmenden Gas in Betrieb genommen. Es wurden jeweils 1 und 5 % LS bei einem Volumenstrom von 15 L h⁻¹ (Abb. 2.4 links) bzw. bei einem Volumenstrom von 5 L h⁻¹ (Abb. 2.4 rechts) eingestellt.

Während der Versuche wurden die Prozessparameter, wie pH-Wert und Redoxpotenzial des Prozesswassers, Temperatur im Gasraum und Sauerstoffgehalte im zu- und abgeführten Gas, kontinuierlich erfasst und per PC aufgezeichnet.

Die Prozesswasserprobenahme erfolgte mittels eines T-Stücks durch Auskreisen aus dem Prozesswasserstrom am Ausgang des Festbetteaktors. Für die Analyse des elementaren Schwefels wurden jeweils am Versuchsende Feststoffproben aus den Sedimentsäulen entnommen und gut durchmischt.

2.4 Analytik

Festphasenanalytik

Tabelle 2.4: Übersicht über die Methoden und Analysengeräte zur Festphasenanalytik

Messgröße	Methode/Verfahren	Analysengerät/Elektroden
Feuchte	DIN 38414-S2	Feuchteanalysator MA40, Fa. Sartorius
pH-Wert	modif. DIN 38414-S5	pH340, Elektrode Sentix41, Fa. WTW
Redoxpotenzial	modif. DIN 38414-S5	MultiCal pH526, Elektrode Pt-4805-S7/120, Fa. WTW
Glühverlust	DIN 38414-S3	Trockenschrank T6060, Glühofen K114, beide Fa. Heraeus
eluierbare Komponenten	modif. DIN 38414-S4	genaue Beschreibung: s. u.
Elemente, Gesamtschwefel	RFA	genaue Beschreibung: s. u.
Sulfatschwefel	RFA ¹	genaue Beschreibung: s. u.
Elementarschwefel	CHCl ₃ -Extr./HPLC	genaue Beschreibung: s. u.

¹ nach MORGENSTERN AND SEIDEL [1995]

Modifizierung der Eluatanalysen nach DIN 38414-S4

Laut Vorschrift wird bei der DIN 38414-S4 eine Suspension aus 10 g naturfeuchtem Feststoff und 100 mL Wasser untersucht. Dabei wird allerdings das im Feststoff enthaltene Wasser nicht beachtet, sodass die Liquidphase der Suspension unkalkulierbar verdünnt wird. Die angewandte Modifizierung bestand darin, die Feuchte des Feststoffes zu berücksichtigen und naturfeuchten Feststoff mit einer Trockenmasse von 10 g und Wasser mit einem Gesamtvolumen von 100 mL (inkl. Porenwasser im Feststoff) zu verwenden.

Eine weitere Modifizierung der DIN-Methode bestand in einer verkürzten Suspendierungsdauer. Entgegen der originalen Vorschrift wurde der Feststoff nicht für 24 h, sondern nur für

1 h in Wasser suspendiert, da sich der Ansatz innerhalb von 24 h durch weitere Oxidation von Schwefel verändern würde.

Die Suspension wurde für 1 h in einer 500-mL-Flasche mit 12 min^{-1} auf dem Überkopfschüttler (GFL 3040, Fa. Gesellschaft für Labortechnik mbH) gemischt, dann 30 min bei 10000 min^{-1} und $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Varifuge 20RS, Fa. Heraeus bzw. KR25i, Fa. Jouan) zentrifugiert. Der filtrierte Überstand (Filter Typ 595, Fa. Schleicher & Schuell) wurde für die Analyse der eluierbaren Komponenten (Tab. 2.5: Flüssigphasenanalytik) verwendet.

Modifizierung der Eluatanalysen nach DIN 38414-S5

Die angewandte Modifizierung bestand genau wie bei der Modifizierung der DIN 38414-S4 darin, die Feuchte des Feststoffes zu berücksichtigen und naturfeuchten Feststoff mit einer Trockenmasse von 10 g und Wasser mit einem Gesamtvolumen von 50 mL (inkl. Porenwasser im Feststoff) zu verwenden.

Die Suspension wurde im Becherglas angerührt; pH-Wert und Redoxpotenzial wurden von Zeit zu Zeit bei Laborbedingungen gemessen, bis sich ein konstanter Wert ergab.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Das bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknete Sediment wurde mit einer Achatkugelmühle S1000 (Fa. Retsch, 25 min mit 50 min^{-1}) gemahlen. Ein Teil der gemahlene Trockensubstanz wurde zu einem Pulverpressling (mit 20 % Hoechst-Wachs) verarbeitet und dieser energiedispersiv vermessen (X-Lab2000, Fa. Spectro, Elemente: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Rb, S, Sulfat-S, Sn, Sr, U, V, Zn, Zr). Zur Bestimmung weiterer Elemente wurde unter Schmelzaufschluss eine Tablette (1 g TS + 7 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) hergestellt, die wellenlängendispersiv (AXS-S4 Pioneer, Fa. Bruker) auf Al, Ca, Fe, K, Mg, und Ti analysiert wurde.

Analyse des Elementarschwefels

Für die Quantifizierung von elementarem Schwefel wurden alle Proben grundsätzlich zuerst mit Chloroform heiß extrahiert und danach mittels Umkehrphasenchromatographie in Anlehnung an STEUDEL ET AL. [1981] mit UV-Detektion analysiert.

Die eingefrorenen Sediment- bzw. Suspensionsproben wurden bei einem Druck von 0,37 mbar gefriergetrocknet (Anlage Alpha 1-4, Fa. Christ) und gemörsert. Zur Extraktion wurde Sediment mit definierter Trockenmasse (1 bis 10 g) in Extraktionshülsen (Typ 603, Fa. Whatman) eingewogen und mit Chloroform (p.A., Fa. Merck) extrahiert (während des Bearbeitungszeitraumes in zwei verschiedenen Extraktionsanlagen: Soxtec System HT 1043/1046 Extraction Unit, Fa. tecator bzw. SE-416 macro, Fa. Gerhardt). Die Proben wurden dabei 30 min im Lösungsmittel gekocht und weitere 30 min damit gespült. In Maßkolben wurden die abgekühlten Extrakte (ca. 50 mL) jeweils auf ein definiertes Volumen mit Chloroform aufgefüllt und bis zur weiteren Verwendung mit Glasstopfen und Parafilm verschlossen im Kühlschrank bei $4 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

Als Vorbereitung auf die HPLC-Analytik wurden die auf Raumtemperatur gebrachten Chloroformextrakte definiert mit Methanol (für die HPLC, Fa. Merck) verdünnt.

Die HPLC-Anlage (Fa. Knauer) war folgendermaßen aufgebaut: Niederdruckgradientensystem mit einer unpolaren Trennsäule (Nucleosil 100-7 RP, Abmessungen: 2 x 250 mm, Korngröße: 7 µm) und UV-Detektor K2600. Das Laufmittel Methanol (für die HPLC, Fa. Merck) beförderte die injizierte Probe (20 µL) mit einer Rate von 1 mL min⁻¹ durch die Anlage und die Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 265 nm. Die Retentionszeit des Schwefels unter diesen Bedingungen lag anfangs bei 5,1 min und nach längerer Einsatzzeit der Säule letztendlich bei 6,3 min. Als externe Standards wurden Lösungen von 0,5 bis 50 mg S⁰ pro Liter Chloroform-Methanol-Gemisch eingesetzt.

Flüssigphasenanalytik

Tabelle 2.5: Übersicht über die Methoden und Analysengeräte zur Flüssigphasenanalytik

Messgröße	Verfahren	Analysengerät/Elektroden
pH-Wert ¹		pH 296, Elektrode EGA153, Fa. WTW
Redoxpotenzial ¹		pH 296, Elektrode EMC33I, Fa. WTW
Temperatur ²		pH 296, Elektrode PT100, Fa. WTW
Luftsättigung ²		O ₂ -Transmitter 4500, Sensoren InPro [®] 6000-T96 bzw. 6800-T96, beide Fa. Mettler Toledo
Kationen, Gesamtschwefel	ICP-AES	genaue Beschreibung: s.u.
Anionen, Ammonium	IC	genaue Beschreibung: s.u.

¹ bei den Suspensionsversuchen (Suspension) und den Festbettversuchen (Prozesswasser)

² bei den Suspensionsversuchen (Suspension)

Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die während der Versuche aus den Suspensionen oder den Prozesswässern entnommenen Proben wurden in Eppendorfgläsern für 5 min mit 10000 min⁻¹ zentrifugiert (MiniSpin, Fa. Eppendorf). Die Überstände wurden mit 0,1 M HNO₃ (1:2 oder 1:10, abhängig von der verfügbaren Probenmenge) stabilisiert und bis zur Analyse im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Die Proben wurden mittels Spectroflame (Fa. Spectro Inc.) oder Ciros^{CCD} (Fa. Spectro) analysiert. Die Analysemethoden folgen der EN ISO 11885.

Anmerkung zu den Sulfatgehalten von Flüssigphasen: Sämtlicher Schwefel in Lösung liegt als Sulfat vor, da keine anderen wasserlöslichen Schwefelspezies im System vorkommen. Folglich wurden die Werte für Sulfat in Lösung über die Molmassen von Sulfat und Schwefel aus den Gesamtschwefel-Analyseergebnissen der ICP-AES berechnet.

Ionenchromatographie

Die filtrierten (Spritzenfilter 0,45 µm, Fa. Roth) oder zentrifugierten (MiniSpin, Fa. Eppendorf,

5 min mit 10000 min^{-1}) Proben wurde bis zur weiteren Verwendung bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die aufgetauten Proben wurden definiert mit destilliertem Wasser verdünnt und am Ionenchromatographen vermessen. Es wurden jeweils $0,5 \text{ mL}$ Probevolumen injiziert.

- **Ammonium:** Für Ammonium wurde die Anlage DX-120 der Fa. Dionex (Vorsäule CG12, Trennsäule IonPac[®] bzw. CS12A mit den Abmessungen $4 \times 250 \text{ mm}$, Micromembran-Supressor und Leitfähigkeitsdetektor) verwendet. Das Laufmittel 20 mM Methansulfonsäure wurde mit einer Rate von 1 mL min^{-1} gefördert.
- **Anionen:** Die Anlage DX-500 (Fa. Dionex) war folgendermaßen aufgebaut: Vorsäule AG4A-SC, Trennsäule IonPac[®] bzw. AS4A-SC (Abmessungen: $4 \times 250 \text{ mm}$), Micromembran-Supressor sowie UV- und Leitfähigkeitsdetektor. Mit Hilfe des UV-Detektors wurden Nitrat und Nitrit bei einer Wellenlänge von 215 nm bestimmt. Der Leitfähigkeitsdetektor wurde zur Analyse von Sulfat, Phosphat und Chlorid genutzt. Das Laufmittel war eine Lösung aus $1,75 \text{ M}$ Natriumcarbonat und $1,8 \text{ M}$ Natriumhydrogencarbonat; die Förderrate betrug 2 mL min^{-1} .

Gasphasenanalytik

Tabelle 2.6: Übersicht über die Analysengeräte zur Gasphasenanalytik

Messgröße	Analysengerät/Elektroden
Temperatur ¹	pH-Transmitter 2500, Sensor PT 100, Fa. Ingold
Luftsättigung ²	O ₂ -Transmitter 4500, Sensor InPro [®] 6000-T96 bzw. 6800-T96, beide Fa. Mettler Toledo

¹ bei den Festbettversuchen (Gasraum des Perkolators)

² bei den Suspensionsversuchen (abgeführtes Gas) und den Festbettversuchen (zu- und abgeführtes Gas)

Sauerstoffmesstechnik und Sauerstoffregelung

Für eine Regelung der Sauerstoffgehalte war eine zuverlässige Sauerstoffmessung notwendig. Der Sauerstoffsensor sollte ein stabiles Signal liefern, unempfindlich gegen schwankende Strömungen sein und eine ausreichend kurze Ansprechzeit haben. Nach STOTTMEISTER [1985] besitzen polarographische Sauerstoffsensoren eine gute Ansprechgeschwindigkeit auf p_{O_2} -Änderungen und werden bevorzugt für kinetische Messungen eingesetzt, für Langzeitmessungen sind sie weniger gut geeignet. Diesem Manko wurde vorgebeugt, indem die Sensoren während der Versuche regelmäßig überprüft und ggf. kalibriert wurden, weiterhin wurden vor jedem Versuch die Elektrolytlösungen erneuert und die Elektroden ausreichend lange polarisiert.

Außerdem sollte der Sensor auch in chemisch aggressiven Medien bis $\text{pH} = 2,6$ und in Sedimentsuspensionen, deren ständig bewegte Partikel die Sensoroberfläche beanspruchen, verlässlich arbeiten. In dem Sensor InPro[®] 6000 bzw. 6800 mit einer Teflon-Membran (T-96; mit

Stahlnetz armiert) und zugehörigem Oxygen-Transmitter 4500 (alles Fa. Mettler Toledo) wurde ein System gefunden, das diese Anforderungen erfüllt. Die relative Empfindlichkeit des Sensors wird vom Hersteller mit $\pm 1\%$ (InPro® 6800) angegeben.

Die Funktion des Sauerstoffreglers wurde in Vorversuchen ausführlich getestet, und die Regelparameter wurden an die Anforderungen (Kinetik- oder Langzeitmessung) angepasst. Die eingestellten Soll-Werte (getestet von 1% bis 80% LS) wurden stets über längere Zeit eingehalten, und bei den unterschiedlichen Gehalten pendelten die Sauerstoffkonzentrationen in der wässrigen Phase mit maximal $0,2\%$ LS um den Soll-Wert.

Reinheit der Gase

Die bei den Experimenten verwendeten Gase wurden jeweils durch ein zentrales Versorgungssystem bereitgestellt, die Informationen dazu stammen von der Fa. Herosachs, Gaslieferant für das Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ. Luft ist einfache vorgetrocknete Druckluft mit der üblichen Zusammensetzung. Stickstoff hat eine Reinheit von 5.2, was $99,9992\%$ N_2 entspricht, die 'Verunreinigungen' bestehen aus 2 mol-ppm Wasser, 3 mol-ppm Sauerstoff und $0,5\text{ mol-ppm}$ Kohlenwasserstoffen.

2.5 Berechnungsgrundlagen zur Prozessbilanzierung

Gleichungen zur Sauerstoffbilanz bei den Suspensionsversuchen

- Sauerstoffkonzentration in der wässrigen Phase:

$$c_{O_2,L} = c_{O_2,L}^* \cdot \frac{p_{O_2,L}}{100\% \text{ LS}} \quad (2.1)$$

- Sauerstoffgehalt in wasserdampfgesättigter Luft bei $30\text{ }^\circ\text{C}$:

$$c_{O_2,G} = 0,2012 \cdot \frac{273K}{303K} \cdot \frac{M_{O_2}}{V_N} = 259 \text{ mg } L^{-1} \text{ O}_2 \text{ in Gas} \quad (2.2)$$

- Sauerstoffzufuhr zum System (als Massenstrom):

$$\dot{m}_{O_2,G,0} = \frac{F_G \cdot x_{O_2,G,0} \cdot M_{O_2}}{V_N} \quad (2.3)$$

- Sauerstoffzufuhr zum System (akkumulativ):

$$m_{O_2,G,0} = \int \dot{m}_{O_2,G,0} \cdot dt \quad (2.4)$$

- Sauerstoffbilanz:

$$\frac{dc_{O_2,L}}{dt} = OTR - OUR \quad (2.5)$$

- Sauerstoffverbrauch in der Suspension (bei Vernachlässigung der zeitlichen Änderung):

$$OUR_{\text{Susp.}} = OTR \quad (2.6)$$

- spezifischer Sauerstoffeintrag in die Suspension:

$$OTR = k_L a \cdot \left(c_{O_2,L}^* \cdot \frac{p_{O_2,G}}{100 \% LS} - c_{O_2,L} \right) \quad (2.7)$$

- Sauerstoffeintrag in die Suspension (als Massenfluss):

$$\dot{m}_{O_2,G \rightarrow L} = V_L \cdot OTR \quad (2.8)$$

- Sauerstoffeintrag in die Suspension (akkumulativ):

$$m_{O_2,G \rightarrow L} = \int V_L \cdot OTR \cdot dt \quad (2.9)$$

- Anteil des verbrauchten Sauerstoffs (bezogen auf die Zufuhr, momentan):

$$\frac{\dot{m}_{O_2,G \rightarrow L}}{\dot{m}_{O_2,G,0}} \quad (2.10)$$

- Anteil des verbrauchten Sauerstoffs (bezogen auf die Zufuhr, Mittelwert):

$$\frac{m_{O_2,G \rightarrow L}}{m_{O_2,G,0}} \quad (2.11)$$

Gleichungen zur Sauerstoffbilanz bei den Festbettversuchen

- Sauerstoffgehalt am Eingang des Systems (Wasserdampfsättigung berücksichtigt, gültig für 30 °C):

$$x_{O_2,G,0} = 0,2012 \cdot \frac{p_{O_2,G,0}}{100 \%} \quad (2.12)$$

- Sauerstoffgehalt am Ausgang des Systems (Wasserdampfsättigung berücksichtigt, gültig für 30 °C):

$$x_{O_2,G} = 0,2012 \cdot \frac{p_{O_2,G}}{100 \%} \quad (2.13)$$

- Sauerstoffeintrag in das Festbett (als Massenstrom):

$$\dot{m}_{O_2,G,0} = \frac{F_G \cdot x_{O_2,G,0} \cdot M_{O_2}}{V_N} \quad (2.14)$$

- Sauerstoffeintrag in das Festbett (akkumulativ):

$$m_{O_2,G,0} = \int \dot{m}_{O_2,G,0} \cdot dt \quad (2.15)$$

- Sauerstoffaustrag aus dem Festbett:
(als Massenstrom)

$$\dot{m}_{O_2,G} = \frac{F_G \cdot x_{O_2,G} \cdot M_{O_2}}{V_N} \quad (2.16)$$

- Sauerstoffaustrag aus dem Festbett (akkumulativ):

$$m_{O_2,G} = \int \dot{m}_{O_2,G} \cdot dt \quad (2.17)$$

- Sauerstoffverbrauch im Festbett (Vernachlässigung der zeitlichen Änderung, Angabe als absoluter Wert):

$$OUR_{FB} = \dot{m}_{O_2,G,0} - \dot{m}_{O_2,G} \quad (2.18)$$

- Anteil des verbrauchten Sauerstoffs (bezogen auf die Zufuhr, Mittelwert):

$$\text{Umsatz} = \frac{\dot{m}_{O_2,G,0} - \dot{m}_{O_2,G}}{\dot{m}_{O_2,G,0}} \quad (2.19)$$

Gleichungen zur Schwefelbilanz

- Masse des Restschwefels im Sediment zum Zeitpunkt t:

$$m_{S^0, \text{Sed}}(t) = c_{S^0, \text{Sed}}(t) \cdot m_{\text{Sed}} \quad (2.20)$$

- Menge des oxidierten Schwefels zum Zeitpunkt t:

$$m_{S,ox.}(t) = (c_{S^0,Sed}(t=0) - c_{S^0,Sed}(t)) \cdot m_{Sed,TS} \quad (2.21)$$

- Menge des Sulfatschwefels in Lösung:

Sämtlicher oxidiertes Schwefel in Lösung liegt als Sulfat vor, da keine anderen wasserlöslichen Schwefelspezies im System vorkommen.

$$m_{S,ox.,L} = m_{SO_4-S,L} \quad (2.22)$$

- Schwefeloxidationsgrad:

$$SOG = \frac{m_{S,ox.,Sed}}{m_{Gesamt-S,Sed}} \cdot 100\% \quad (2.23)$$

- Schwefelumsatz:

$$\text{Schwefelumsatz} = \frac{m_{S^0,ox.}(t)}{m_{S^0}(t=0)} \cdot 100\% \quad (2.24)$$

Gleichungen zur Schwermetallsolubilisierung

- Masse eines bestimmten, zu Beginn der Laugung im Sediment enthaltenen Metalls:

$$m_{SMe,Sed}(t=0) = m_{Sed,TS} \cdot c_{SMe,Sed}(t=0) \quad (2.25)$$

- Masse eines bestimmten, zur Zeit t in Lösung gebrachten Metalls:

$$m_{SMe,L}(t) = V_L(t) \cdot c_{SMe,L}(t) \quad (2.26)$$

- Anteil eines bestimmten, zur Zeit t in Lösung gebrachten Metalls:

$$x_{SMe,L}(t) = \frac{m_{SMe,L}(t)}{m_{SMe,Sed}(t=0)} \cdot 100\% \quad (2.27)$$

- Gesamtanteil der sechs relevanten, zur Zeit t in Lösung gebrachten Metalle:
Die Schwermetalle Zn, Ni, Cu, Cd, Cr, Pb wurden als relevant ausgewählt, da sie in [LAGA 2003] genannt sind.

$$\text{SMe-Gesamtsolubilisierung} = \frac{V_L(t) \cdot \sum_{6 \text{ SMe}} c_{\text{SMe,L}}(t)}{m_{\text{Sed,TS}}(t=0) \cdot \sum_{6 \text{ SMe}} c_{\text{SMe,Sed}}(t=0)} \cdot 100\% \quad (2.28)$$

Weitere Gleichungen

- Berechnung der benötigten feuchten Sedimentmasse anhand des Feuchteanteils mit Bezug auf eine definierte Sedimenttrockenmasse:

$$m_{\text{Sed,FM}} = \frac{m_{\text{Sed,TS}}}{1 - x_{\text{FM,Sed}}} \quad (2.29)$$

- Stöchiometrikoeffizient für die Schwefeloxidation (siehe auch S. 14):

$$Y_{\text{O}_2/\text{S}^0} = \frac{m_{\text{O}_2, \text{verbraucht}}}{m_{\text{S}^0, \text{oxidiert}}} \quad (2.30)$$

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, am Beispiel eines schwermetallkontaminierten, vererdeten und mit Schwefel versetzten Sedimentes die mikrobiell induzierten Laugungsprozesse und die daraus resultierende Schwermetallmobilisierung in einer Umgebung mit reduziertem Sauerstoffangebot zu untersuchen. Dabei soll u. a. der Sauerstoffumsatz während der mikrobiellen Schwefeloxidation quantifiziert und zum umgewandelten Schwefel in Relation gesetzt werden. Der elementare Schwefel wird direkt durch Extraktion des Restschwefels aus dem Sediment und nicht durch die indirekte Analyse des gelösten Sulfates bestimmt.

Untersuchungen zur Reaktionskinetik werden in Suspension durchgeführt, Experimente im Festbett dienen der Untersuchung der Laugungsprozesse unter praxisrelevanten Bedingungen.

Das in allen Suspensionsversuchen eingesetzte Sediment entstammt einer Sedimentcharge, war nach sechsjähriger Lagerung an der Luft oxisch geworden, enthält autochthone Mikroorganismen und ist reich an Organik. Für die Untersuchungen im Festbett wird Sediment desselben Ursprungs verwendet, das allerdings für neun Jahre an der Luft gelagert worden war. Das Sediment wird für alle Untersuchungen mit elementarem Schwefel versetzt, wodurch die Systeme auf natürliche Weise versauern - dabei spielen der eingetragene und der verbrauchte Sauerstoff eine entscheidende Rolle. Die sauerstoffreduzierten Bedingungen werden geschaffen, indem mit Hilfe einer Sauerstoffregelung ein jeweils definiertes Gemisch aus Luft und Stickstoff in das entsprechende System geleitet wird.

Die Regelung des Sauerstoffgehaltes beruht auf dessen verläSSLicher Messung. Besonders in der Suspension liegen schwierige Bedingungen für die Sauerstoffmesstechnik vor, da die Sensoren direkt im pH-sauren Milieu eingesetzt werden und den ständig bewegten Partikeln der Suspension, die die Sensoroberfläche beanspruchen, ausgesetzt sind. Weiterhin sollte die Ansprechzeit des Sensors recht kurz sein. Die Sauerstoffelektroden wurden vor dem Einsatz in den Versuchen ausführlich getestet und für zuverlässig befunden - obwohl während der Versuche teilweise im Grenzbereich der Empfindlichkeit der Sensoren gearbeitet wurde, konnten gute Ergebnisse erzielt werden.

3.1 Wirkung des Sauerstoffangebotes auf die mikrobielle Laugung in Suspension

In diesem Teil der Arbeit wird der Einfluss von geringen Gelöstsauerstoffkonzentrationen auf die Kinetik der mikrobiell induzierten Laugungsprozesse in Suspension untersucht. Die Experimente in diesem makroskopisch homogen durchmischten System haben den Vorteil, dass sich räumliche Konzentrationsgradienten kaum aufbauen können und Transportphänomene keine wesentliche Rolle spielen. Damit wird die Kinetik des Gesamtprozesses in der Suspension primär von der Reaktionskinetik bestimmt. Obwohl die Suspensionslaugung für die Sanierung im großtechnischen Maßstab aus Kostengründen ohne Bedeutung ist, ist sie für die Untersuchung des Laugungsverlaufs in Abhängigkeit vorgegebener Umgebungsbedingungen sehr gut geeignet.

Es wurden verschiedene Experimente durchgeführt: Zum einen ein Experiment, bei dem die Suspension wechselnden Sauerstoffgehalten ausgesetzt war (Kap. 3.1.1), zum anderen ein Versuch ohne Sauerstofflimitation (Kap. 3.1.2) und danach zwei Versuche mit dauerhaft reduziertem Sauerstoffangebot (Kap. 3.1.3 und 3.1.4). Ein Teil der Experimente wurde schon in der Diplomphase durchgeführt [VOIGT 2001*], aber in dieser Arbeit neu bewertet (Kap. 3.1.1 und 3.1.3).

Bei allen Suspensionsversuchen wurde naturfeuchtes Sediment mit 2 % Schwefel (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse) vermischt, in Wasser suspendiert und nach Temperierung und Rührerstart für 24 Stunden mit Luft begast. Danach wurde entweder weiter Luft dosiert oder eine Sauerstoffregelung in Betrieb genommen (Details zum Anlagenaufbau und zur Versuchsdurchführung: Kap. 2.2).

3.1.1 Sauerstoffverbrauch bei wechselndem Sauerstoffangebot in der Suspension

Als erstes wurde ein Kurzversuch durchgeführt, bei dem der Sauerstoffverbrauch in der Suspension bei wechselndem Sauerstoffangebot quantifiziert wurde - damit wurde getestet, wie sensibel das verwendete System aus Sediment, Schwefel, Prozesswasser und autochthonen Mikroorganismen auf unterschiedliche Sauerstoffgehalte in der Suspension reagiert. Die üblicherweise eingesetzte Suspension wurde für 24 Stunden mit Luft begast, um die Schwefeloxidation durch die autochthonen Mikroorganismen in Gang zu setzen. Nach kurzer Stickstoffbegasung wurde der Sauerstoffgehalt der Suspension in Intervallen von je einer Stunde stufenweise erhöht (siehe auch Kap. 2.2).

Da die Rate der Schwefeloxidation in der Anfangsphase der Versuche am größten ist und der Sauerstoffverbrauch durch Schwefeloxidation in dieser Phase dominiert (siehe Theorie zur Schwefeloxidationskinetik auf S. 19), wurden die Untersuchungen mit wechselnden Sauerstoff-

gehalten in diesen Zeitabschnitt gelegt. Es wurde darauf geachtet, das Experiment in kurzer Zeit durchzuführen, weil der beigemischte Schwefel recht zügig oxidiert wird und sich dadurch das Milieu in der Suspension (verfügbarer Schwefel, pH-Wert, gebildetes Sulfat, gelöste Metalle) schnell verändert. Während des Versuches wurden die Sauerstoffkonzentrationen in Gasphase und Suspension kontinuierlich aufgezeichnet. Die Differenz aus beiden Konzentrationen entspricht dem Gradienten für den Sauerstoffeintrag und diente der Berechnung des Sauerstoffverbrauchs durch die Schwefel oxidierenden Mikroorganismen in der Suspension (Gl. 1.7 bzw. 1.8). Der für diese Berechnung erforderliche $k_L a$ -Wert wurde durch Messung mit Hilfe der dynamischen Methode bestimmt ($k_L a = 7,3 \text{ h}^{-1}$ [VOIGT 2001*; LÖSER ET AL. 2006B*]).

Es ist klar, dass die Sauerstoffmesstechnik gerade im Bereich $< 1 \%$ LS ($= 0,076 \text{ mg L}^{-1}$) an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit arbeitet - darum müssen die Ergebnisse kritisch hinterfragt werden. An dieser Stelle ist weiterhin anzumerken, dass die Resultate nur für das untersuchte System mit den in diesem Sediment enthaltenen autochthonen Mikroorganismen gelten.

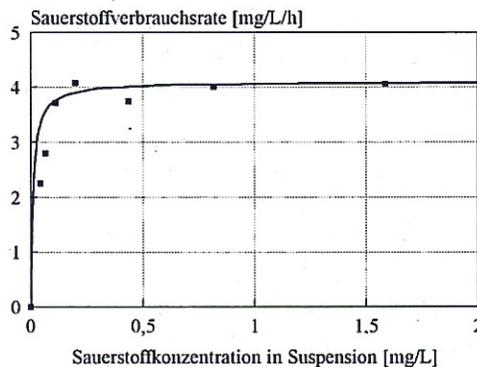


Abbildung 3.1: Abhängigkeit des Sauerstoffverbrauchs vom Sauerstoffangebot im Mikrokosmos und Anpassung des MONOD-Modells an die Messergebnisse (MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S^0 und insges. 2 L Wasser, gerührt mit 800 min^{-1} , temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bei diesem Versuch wurde eine sehr hohe Toleranz der Mikroorganismen gegenüber einem stark reduzierten Sauerstoffangebot festgestellt. Bei einem Sauerstoffangebot von $\geq 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ in der Suspension blieb die dazugehörige Sauerstoffverbrauchsrate stets im Bereich um $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Bei Absenkung des Sauerstoffangebotes auf $\leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ nahm der Verbrauch von Sauerstoff rapide ab (Abb. 3.1). Das bedeutet, dass Sauerstoffgehalte von $\geq 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ zu einem Stoffwechsel der Mikroorganismen mit maximaler Rate führten. Diese Ergebnisse wurde in LÖSER ET AL. [2006B*] publiziert.

Da Sauerstoff ein wasserlösliches Substrat für die Schwefel oxidierenden Mikroorganismen ist, kann deren spezifische Wachstumsrate in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration mit Hilfe

der MONOD-Beziehung beschrieben werden (Gl. 1.4). Diese Kinetik wurde an die gemessenen Daten angepasst, wonach sich ein K_{O_2} -Wert von ca. $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ergab. Vergleichbare Untersuchungen zur Kinetik der Schwefeloxidation unter sauerstofflimitierten Bedingungen konnten nicht gefunden werden. Für die Oxidation von Fe(II) durch *A. ferrooxidans* nennen z. B. LIU ET AL. [1988] einen Wert von $0,056 \text{ mg L}^{-1}$.

Der aus den Messdaten resultierende K_{O_2} -Wert kann eigentlich nur als Schätzwert angesehen werden, da für den interessanten Bereich von $c_{O_2,L} < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ zu wenige und zu ungenaue Messdaten vorliegen. Eine präzisere Bestimmung war mit der vorhandenen Messtechnik nicht möglich.

3.1.2 Suspensionslaugung ohne Sauerstoffmangel

Um eine Beziehung zwischen Schwefeloxidation und Sauerstoffverbrauch unter Bedingungen mit ausreichend vorhandenem Sauerstoff herstellen zu können, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem die Suspension aus Sediment, Schwefel und Wasser permanent mit Luft begast und über den Zeitraum von vier Wochen kultiviert wurde. Durch die uneingeschränkte Versorgung mit Sauerstoff wird sichergestellt, dass die Reaktionsraten hoch sind und ein entsprechend hoher Umsatz des Schwefels in einem relativ kurzen Versuchszeitraum erfolgt. Dieser Versuch dient weiterhin als Referenzversuch für Experimente, bei denen das Sauerstoffangebot reduziert wurde.

Bei der permanenten Begasung mit Luft wurden die aeroben Bedingungen in der Sedimentsuspension über die gesamte Versuchsdauer aufrechterhalten, was anhand der hohen Konzentrationen für Gelöstsauerstoff erkennbar ist (Abb. 3.2A). Durchschnittlich lag die Gelöstsauerstoffkonzentration in der Suspension bei 91 % LS bzw. $6,8 \text{ mg L}^{-1}$, wodurch belegt ist, dass durch die mikrobielle Oxidation Sauerstoff in der Suspension verbraucht wurde. Die Sauerstoffkonzentration in der Suspension nahm bis $t = 9 \text{ d}$ ab und stieg dann bis $t = 15 \text{ d}$, wie zu erwarten war, wieder leicht an. Die Gleichförmigkeit der Messwerte im Zeitraum $t = 15 - 20 \text{ d}$ und die erneute Abnahme ab Tag 20 sind nicht mit mikrobiellen Reaktionen in der Suspension zu erklären und sehr wahrscheinlich auf eine Drift der Sauerstoffsensoren zurückzuführen. Bei nachfolgenden Versuchen wurde dieser Drift durch regelmäßige Kontrolle und gegebenenfalls Kalibration der Elektroden entgegengewirkt.

Der Sauerstoffeintrag ist nur bis Tag 15 zu bewerten (s. o.): Er nahm im Zeitraum $t = 0$ bis 9 d diskontinuierlich bis auf $8 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ zu und pegelte sich dann bei $4 - 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ein (Abb. 3.2B). Anhand der Ausführungen in Kap. 1.2 war aber eine verstärkte Sauerstoffzehrung zu Beginn des Versuches zu erwarten gewesen.

Aus Abbildung 3.2C ist ersichtlich, dass fast der gesamte Schwefel oxidiert wurde, die Menge an Restschwefel in der Suspension betrug nach 28 Tagen nur $1,12 \text{ g kg}^{-1}$. Das entspricht einem Anteil an umgesetztem Schwefel von 94,5 %.

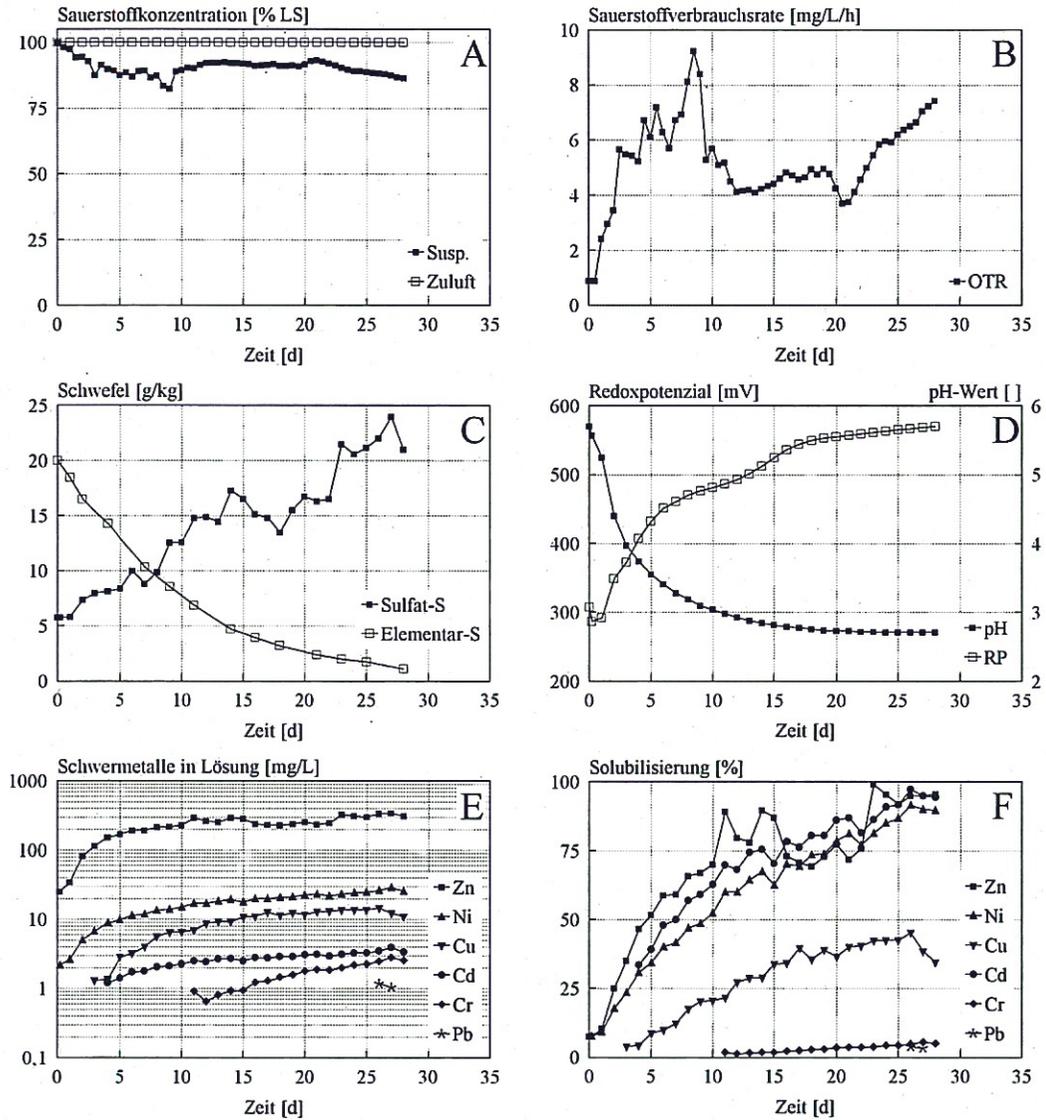


Abbildung 3.2: Prozessverlauf beim Suspensionsversuch mit Sauerstoffüberschuss (MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insges. 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C)

Die Konzentration des Sulfatschwefels in Lösung (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse) stieg von 5,8 auf 21,0 g kg⁻¹ an (Abb. 3.2C). Allerdings lassen sich aus der Menge an gelöstem Sulfat keine Rückschlüsse auf die Menge an oxidiertem Elementarschwefel ziehen, da sich während des Versuches schlecht- und schwerlösliche Sulfate, wie CaSO₄ und PbSO₄, bilden, die ungelöst im Sediment verbleiben [LÖSER ET AL. 2005*].

Die Oxidation des Schwefels und die daraus resultierende Schwefelsäurebildung bewirkten ein Absinken des pH-Wertes von 5,7 auf 2,7; im Gegenzug stieg das Redoxpotenzial um ca. 260 mV an (Abb. 3.2D). Diese beiden Parameter sind durch die NERNST-Gleichung miteinander verbunden, wonach ein Absinken des pH-Wertes um eine pH-Einheit einen Anstieg des Redoxpotentials um ca. 60 mV bewirkt. Die dafür notwendigen Bedingungen lauten: Molekularer Sauerstoff ist der wichtigste Elektronenakzeptor in der Suspension und seine Aktivität wird aufgrund der starken Verdünnung auf 1 gesetzt, außerdem unterliegt die Konzentration von Wasser wegen des mengenmäßig großen Anteils keiner Änderung. Dass der pH-Wert weniger stark absank, als durch die NERNST-Gleichung zu erwarten war, könnte an Puffersubstanzen in der Sedimentsuspension liegen, die den pH-Wert auf einem höheren Niveau hielten.

Die Bildung von Metallsulfaten und die Versauerung verursachten, wie erwartet, eine erhöhte Löslichkeit der im Sediment enthaltenen Metalle. In Abbildung 3.2E sind die wichtigsten Schwermetalle in Lösung dargestellt: Zink, Nickel, Kupfer, Cadmium, Chrom und Blei. Diese Schwermetalle wurden als relevant ausgewählt, da sie in der LAGA [2003] genannt sind und zur Beurteilung der Umweltbelastung von Böden u. a. herangezogen werden.

Die betrachteten Schwermetalle lassen sich bezüglich ihrer Solubilisierung in drei Gruppen einteilen (Abb. 3.2F): Zink, Nickel und Cadmium sind leicht löslich (bis zu 90 %), Kupfer geht mittelmäßig gut in Lösung (35 - 45 %), Chrom und Blei werden nur zu geringen Anteilen mobilisiert (bis zu 8 %) und gelten als schlecht löslich. Die Schwermetallsolubilisierung berechnet sich mit Hilfe der Gleichung 2.27.

Die Schwermetall-Gesamtsolubilisierung lässt sich ermitteln, indem die einzelnen Gelöstkonzentrationen der sechs relevanten Schwermetalle (Zn, Ni, Cd, Cu, Cr, Pb) zu Versuchsende auf die Sedimenttrockenmasse bezogen werden und zur Gesamtkonzentration dieser Schwermetalle im Sediment zu Versuchsbeginn ins Verhältnis gesetzt werden (siehe Gl. 2.28). Dabei ergibt sich für den Versuch mit Sauerstoffüberschuss eine Gesamtsolubilisierung von 75,3 %.

Eine Bewertung dieses Versuches im Vergleich mit den beiden Versuchen bei reduziertem Sauerstoffangebot wird in Kapitel 3.1.5 vorgenommen.

3.1.3 Suspensionslaugung mit 5 % Luftsättigung

Bei diesem Versuch wurde die Suspension aus Sediment, Schwefel und Wasser zunächst für 24 Stunden mit Luft begast, um die Oxidationsprozesse in Gang zu bringen. Danach wurde das Sauerstoffangebot für 27 Tage reduziert, indem der Sauerstoffgehalt in der Suspension auf den Soll-Wert von 5 % LS (entspricht $0,38 \text{ mg L}^{-1}$) geregelt wurde. Es sollte überprüft werden, wie sich eine längerfristige Verringerung des Sauerstoffangebotes in der Suspension auf die Schwefeloxidation und damit auf die Laugungsergebnisse auswirkt.

Die Regelung der Gelöstsauerstoffkonzentration wurde durch die Variation der Gaszusammensetzung im Kopfraum des Reaktors realisiert, wobei wechselseitig mit Luft und Stickstoff

begast wurde; der Volumenstrom des zugeführten Gases betrug 30 L h^{-1} . Details zum Anlagen-
aufbau und zur Versuchsdurchführung sind in Kap. 2.2 beschrieben.

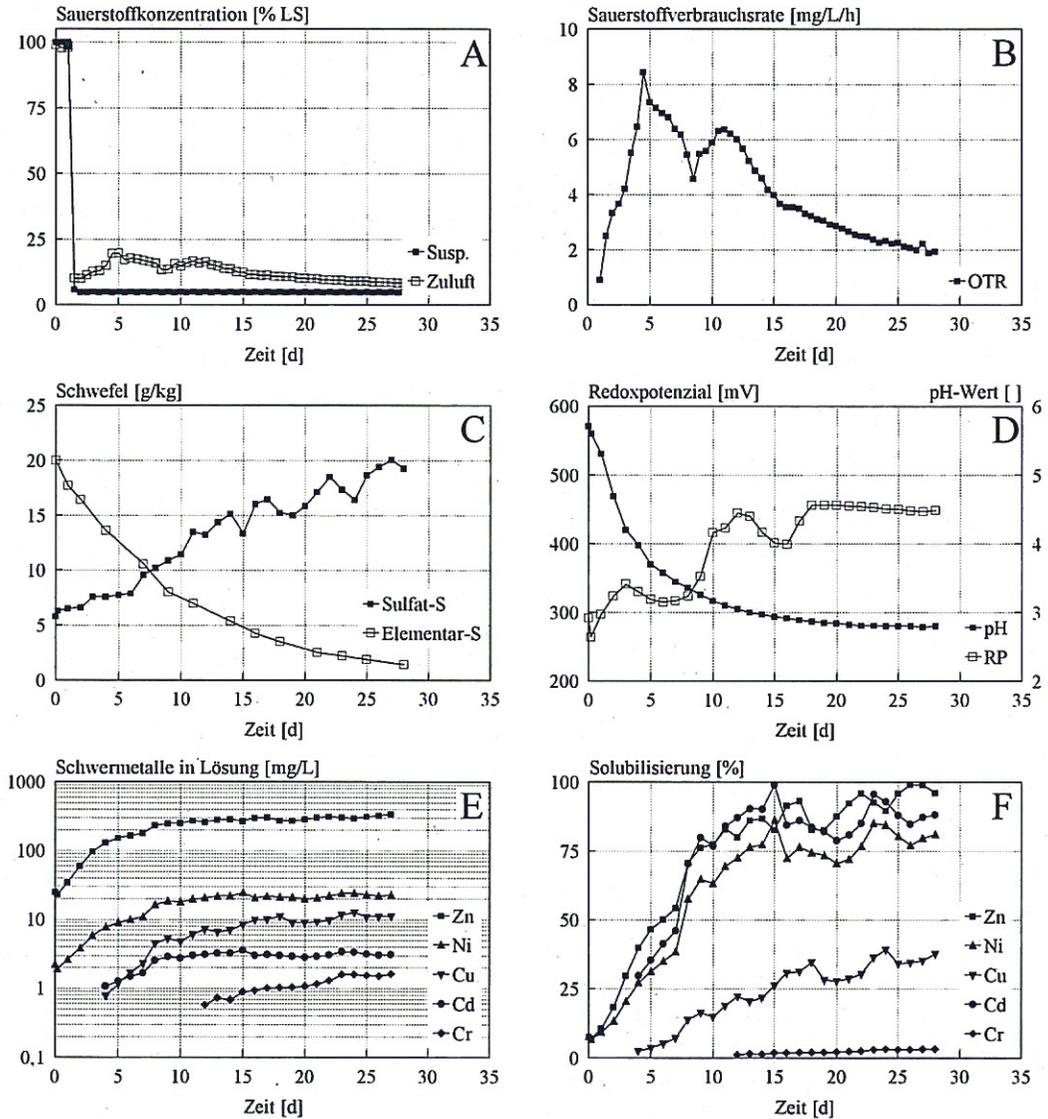


Abbildung 3.3: Prozessverlauf beim Suspensionsversuch mit einem reduzierten Sauerstoffangebot von 5 % LS (MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S^0 und insges. 2 L Wasser, gerührt mit 800 min^{-1} , temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$)

Wie die Abbildung 3.3A zeigt, entsprach der Sauerstoffgehalt in der Suspension im Zeitraum $t = 1$ bis 28 d dem vorgegebenen Soll-Wert, die maximale Abweichung betrug $\pm 0,1 \%$ LS. Die Regelung funktionierte über den gesamten Zeitraum sehr gut und durch den Sauerstoffgehalt

im zugeführten Gas (8,8 bis 21,5 % LS) wurde die Sauerstoffzehrung in der Suspension stets ausgeglichen.

Der Sauerstoffeintrag in die Suspension stieg zunächst an, erreichte nach fünf Tagen ein Maximum und sank dann bis zum Versuchsende hin immer weiter ab (Abb. 3.3B).

Bei dem reduzierten Sauerstoffangebot von 5 % LS wurde Schwefel nahezu vollständig oxidiert: Nach Versuchsende betrug der Restgehalt an elementarem Schwefel in der Suspension $1,45 \text{ g kg}^{-1}$, der Schwefelumsatz lag bei 92,8 % und die Konzentration von Sulfatschwefel in Lösung (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse) stieg bis auf $19,3 \text{ g kg}^{-1}$ an (Abb. 3.3C).

Der pH-Wert sank während des Versuchszeitraumes von 5,6 auf 2,8, während das Redoxpotenzial tendenziell über die Versuchsdauer von 18 Tagen auf 450 mV anstieg und zwischenzeitlich kurz absank (Abb. 3.3D). Diese temporären Verringerungen des Redoxpotenzials korrelieren mit dem vorübergehenden leichten Anstieg der Eisenkonzentration in der wässrigen Phase (ohne Abbildung, Daten siehe Anhang, Tab. 5.6). Eisen kann unter diesen pH-Bedingungen ($\text{pH} \geq 3$) nur in reduzierter Form in Lösung gehen, aufgrund des vermehrt in Lösung vorliegenden reduzierten Eisens sank das Redoxpotenzial. Aus welchen Gründen Eisen zeitweilig reduziert wurde, konnte nicht geklärt werden.

Die Schwermetalle gingen aufgrund der ungestörten Versauerung ungehindert in Lösung (Abb. 3.3E und 3.3F), die Gesamtsolubilisierung beträgt 75,0 %.

Eine Bewertung dieses Versuches im Vergleich mit den Versuchen bei Sauerstoffüberschuss und mit einem reduzierten Sauerstoffangebot von 0,5 % LS wird in Kapitel 3.1.5 vorgenommen.

3.1.4 Suspensionslaugung mit 0,5 % Luftsättigung

Beim dritten Langzeitversuch wurde der Soll-Wert für die Gelöstsauerstoffkonzentration auf 0,5 % LS reduziert. Dafür wurde die Suspension aus Sediment, Schwefel und Wasser zunächst ebenso für 24 Stunden mit Luft begast, ehe die Sauerstoffregelung in Betrieb genommen wurde. Der Volumenstrom des zugeführten Gases wurde von 30 auf 15 L h^{-1} abgesenkt, weil die Regelung mit einem geringeren Volumenstrom stabiler lief und dessen Höhe für den Sauerstoffeintrag in die Suspension keine Rolle spielte, da in dem verwendeten System nur über den Kopfraum begast wurde. Details zum Anlagenaufbau und zur Versuchsdurchführung sind in Kap. 2.2 beschrieben.

Auch bei diesem Versuch funktionierte die Regelung problemlos, wie aus Abbildung 3.4A (Grafikausschnitt) ersichtlich ist: Die Sauerstoffgehalte in der Sedimentsuspension wichen maximal um $\pm 0,1 \text{ % LS}$ vom angestrebten Soll-Wert ab.

Sauerstoff wurde relativ gleichmäßig über die gesamte Versuchsdauer in die Suspension eingetragen, es gab keine Phasen mit stark erhöhter Sauerstoffzehrung (Abb. 3.4B).

Wegen des extrem verringerten Sauerstoffangebotes wurden von den anfänglich eingesetzten 20 g kg^{-1} Elementarschwefel nur $8,9 \text{ g kg}^{-1}$ oxidiert - knapp 45 %, und die Konzentration

von Sulfatschwefel in Lösung (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse) erreichte einen Wert von $9,6 \text{ g kg}^{-1}$ (Abb. 3.4C). Auffällig ist, dass der Schwefel relativ gleichmäßig umgesetzt wurde und die Schwefeloxidationsrate somit annähernd konstant war.

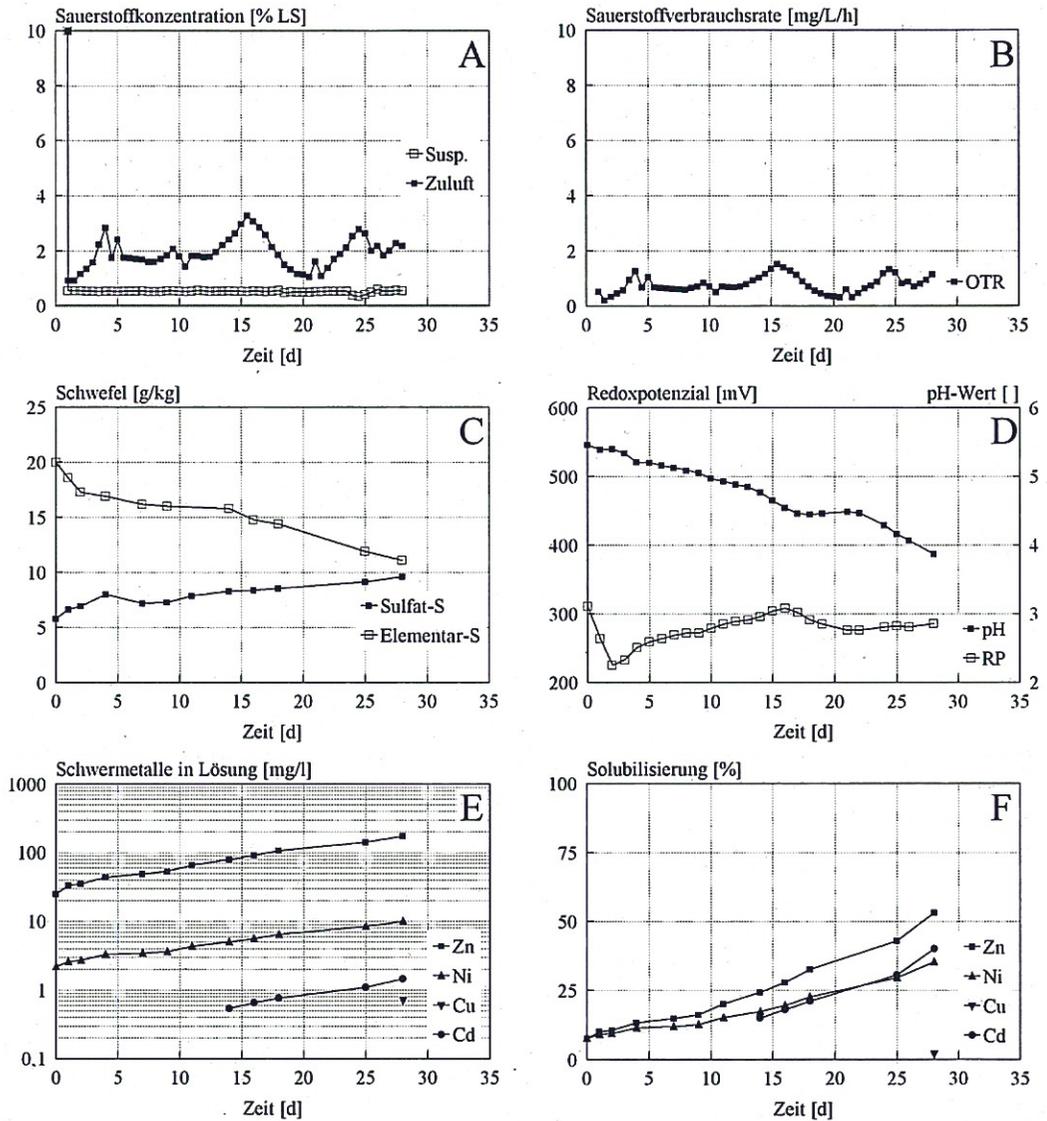


Abbildung 3.4: Prozessverlauf beim Suspensionsversuch mit einem reduzierten Sauerstoffangebot von 0,5 % LS (MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S^0 und insges. 2 L Wasser, gerührt mit 800 min^{-1} , temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$)

Der pH-Wert der Sedimentsuspension nahm im Laufe des Versuches von 5,5 auf 3,9 ab, was aufgrund der geringeren Menge an oxidiertem Schwefel plausibel erscheint (Abb. 3.4D). Das

Redoxpotenzial sank in der Anfangsphase um ca. 90 mV ab, pendelte sich dann wieder auf den anfänglichen Wert von knapp 300 mV ein und blieb bis zum Versuchsende bei 290 mV (Abb. 3.4D). Das Absinken innerhalb der ersten zwei Tage nach Verringerung des Sauerstoffangebotes kann so gedeutet werden, dass kurzzeitig Reduktionsprozesse einsetzten, die dann durch das kontinuierliche Angebot von wenig Sauerstoff wieder ausgeglichen wurden.

Wie aufgrund der geringen Schwefeloxidation und der pH-Entwicklung zu erwarten, gingen von den Schwermetallen nur die leichtlöslichen Metalle Zink, Nickel und Cadmium in Lösung (Abb. 3.4E und 3.4F) - die Solubilisierungsrate betrug z. B. bei Zink maximal 50 %. Die Schwermetall-Gesamtsolubilisierung erreichte nach 28 Versuchstagen einen Wert von 39,5 %.

3.1.5 Bewertung der Wirkung des Sauerstoffangebotes auf die mikrobielle Laugung in Suspension

Bei den Versuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot wurden Sedimentsuspensionen mit Schwefel versetzt, zuerst für 24 Stunden mit Luft und danach über den Zeitraum von jeweils 27 Tagen abwechselnd mit Luft und Stickstoff begast. Dabei wurden Gelöstsauerstoffkonzentrationen von 5 und 0,5 % LS in den Suspensionen gewählt, um den Einfluss dieser reduzierten Sauerstoffgehalte auf die Oxidation des Schwefels, den pH-Wert und die Schwermetallmobilisierung zu untersuchen. Als Referenz wurde ein Experiment mit reiner Luftbegasung durchgeführt. Die wichtigsten Parameter, die sich aus den Experimenten ergeben, sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Parameter zur Bewertung der Suspensionslaugung bei Variation des Sauerstoffangebots

O ₂ -Konzentration in Suspension	[% LS]	91 ¹	5	0,5
	[mg L ⁻¹]	6,87	0,38	0,038
Oxidierter S ⁰ -Menge ² (in 28 d)	[g kg ⁻¹]	18,9	18,5	8,9
S ⁰ -Umsatz ³ (in 28 d)	[%]	94,5	92,8	44,5
pH (t = 28 d)	[]	2,7	2,8	3,9
SMe-Solubilisierung ⁴ (t = 28 d)	[%]	75,3	75,0	39,5
Oxidierter S ⁰ -Menge (in 27 d)	[g]	3,48	3,25	1,5
O ₂ -Verbrauch (in 27 d)	[g]	7,0 (≥ 5,4) ⁵	5,4	1,0
Y _{O₂/S⁰} ⁶ (für 27 d)	[g g ⁻¹]	2,01 (≤ 1,55) ⁷	1,66	0,66

¹ Reine Luftbegasung (= O₂-Überschuss) führte zu 91 % LS (Mittelwert über 28 Tage) in der Suspension.

² bezogen auf die Sedimenttrockenmasse (0,2 kg)

³ siehe Gl. 2.24

⁴ Gesamtsolubilisierung für Zn, Ni, Cu, Cd, Cr, Pb (siehe Gl. 2.28)

⁵ in Klammern: erwarteter Wert (s. Seite 61)

⁶ Y_{O₂/S⁰} (für t = 1 - 28 d) (siehe Gl. 2.30)

⁷ in Klammern: Mit einem erwarteten Wert von ≥ 5,4 g ergibt sich Y_{O₂/S⁰} ≤ 1,55 g g⁻¹ (s. Seite 61).

Zur Verdeutlichung sind deren Abhängigkeiten vom Sauerstoffgehalt in der Suspension in Abbildung 3.5 grafisch dargestellt. Dabei werden die Werte für den Sauerstoffverbrauch nur auf den Zeitraum $t = 1 - 28$ d bezogen, da bei den Versuchen mit reduziertem Sauerstoffgehalt in der Suspension die Verringerung des Sauerstoffangebotes nur während dieser Zeit stattfand.

Schwefeloxidation und Sauerstoffverbrauch werden direkt in Relation zueinander gestellt, da die Menge des gelösten Sauerstoffs (als Elektronenakzeptor für die Schwefel oxidierenden Mikroorganismen) die Schwefeloxidation massiv beeinflusst. Obwohl klar ist, dass Sauerstoff nicht nur für Schwefeloxidationsprozesse, sondern auch für alle anderen Oxidationsprozesse im Sediment benötigt wird, sei diese Betrachtungsweise einzig und allein deshalb erlaubt, weil bei Versuchen ohne Zugabe von Schwefel zum Sediment nur wenig Sauerstoff verbraucht wurde - erst durch die Beimischung von Schwefel wurden auch alle anderen Oxidationsprozesse aktiviert [SEIDEL ET AL. 2006A].

Auswirkung der Reduzierung des Sauerstoffangebotes auf die Laugungsparameter

Da es während der Suspensionsversuche möglich war, Sedimentproben zu entnehmen und die Oxidation des Schwefels direkt zu verfolgen, kann der Zusammenhang zwischen Sauerstoffangebot und oxidiertem Schwefelmenge für den Zeitraum $t = 1 - 28$ d bewertet werden.

Die Menge an oxidiertem Schwefel ist bei den Versuchen mit 91 und 5 % LS fast gleich: 94,4 bzw. 92,8 % des beigemischten Schwefels wurden umgesetzt (Abb. 3.5A). Damit wird gezeigt, dass bei einem Sauerstoffgehalt von 5 % LS in der Suspension noch genügend Sauerstoff für eine fast ungehinderte Schwefeloxidation zur Verfügung steht. Aufgrund der unbeeinflussten Schwefeloxidation versauerte die Sedimentsuspension bei 5 % LS mit derselben Geschwindigkeit und die Schwermetalle gingen mit denselben Mengen und derselben Rate in Lösung wie beim Versuch mit Sauerstoffüberschuss (Abb. 3.5B und 3.5C).

Bei dem Versuch mit 0,5 % LS sind klare Unterschiede im Vergleich mit dem Versuch mit 91 % LS erkennbar: Weniger als die Hälfte des zugesetzten Schwefels wurde oxidiert (Abb. 3.5A). Demzufolge wurde weniger Schwefelsäure gebildet, wodurch der pH-Wert nur etwa halb so stark absank (Abb. 3.5B) und auch nur die Hälfte der Schwermetalle in Lösung ging (Abb. 3.5C). Allerdings ist in den Abbildungen 3.4C bis 3.4F eindeutig erkennbar, dass die Schwefeloxidation und die Versauerungs- und Solubilisierungsprozesse beim Versuch mit 0,5 % LS nach der Versuchsdauer von vier Wochen noch nicht abgeschlossen waren.

FILALI-MEKNASSI ET AL. [2000] beobachteten bei der Kombination von Klärschlammfau- lung und Metalllaugung (SSDML), dass bei höheren Gelöstsauerstoffkonzentrationen die Sulfat- produktion (aus oxidiertem Schwefel) nicht mehr durch die Menge des angebotenen Sauerstoffs beeinflusst wurde - sie verglichen dabei Gelöstsauerstoffkonzentrationen von 7 und 5 mg L⁻¹ (entspricht etwa 93 und 66 % LS). Die Mobilisierung der Schwermetalle während des SSDML-

Prozesses wird auch mit einer Gelöstsauerstoffkonzentration von 2 mg L^{-1} ($\cong 26 \% \text{ LS}$) als zufriedenstellend bewertet [FILALI-MEKNASSI ET AL. 2000]. Diese Werte sind für einen Vergleich mit den eigenen Daten zu hoch.

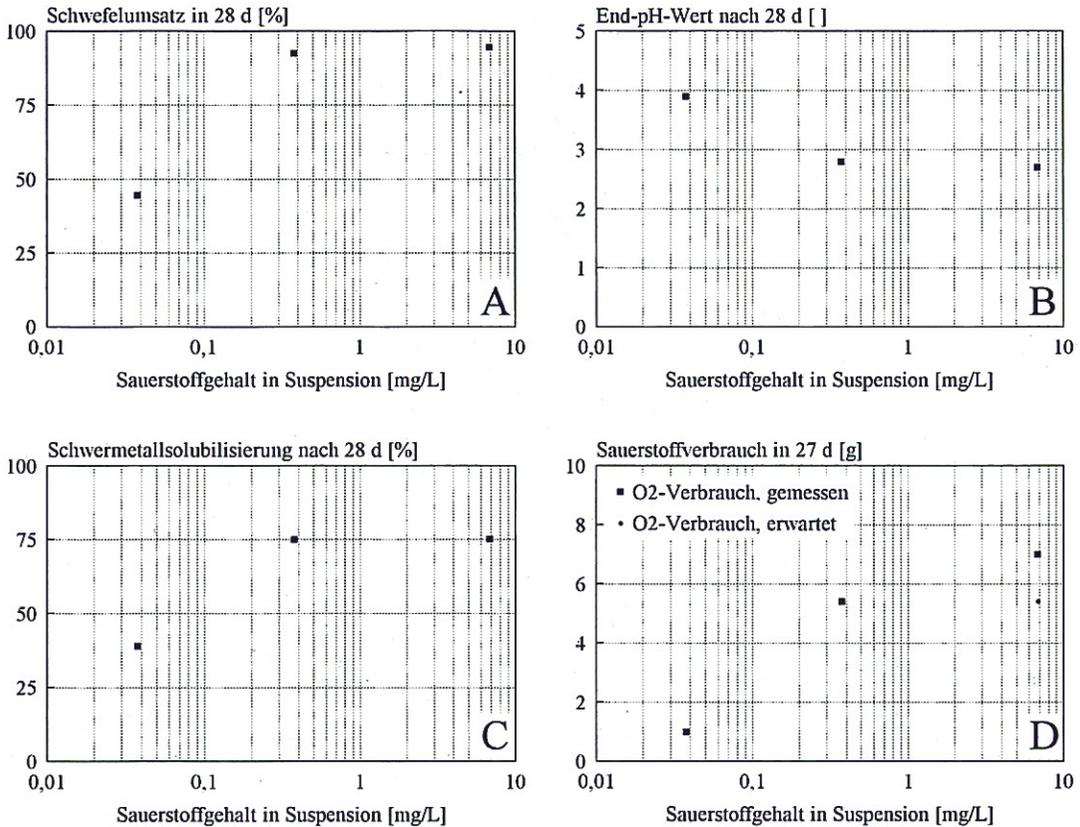


Abbildung 3.5: Abhängigkeit des Schwefelumsatzes, des pH-Wertes, der Schwermetall-Gesamtsolubilisierung (bei $t = 28 \text{ d}$) und des Sauerstoffverbrauchs (für $t = 1 - 28 \text{ d}$) vom Sauerstoffgehalt in der Suspension (MKs befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S^0 und insges. 2 L Wasser , gerührt mit 800 min^{-1} , temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die eigenen Ergebnisse zeigen, dass in dem gewählten System die Toleranz der Mikroorganismen sogar gegenüber dem stark reduzierten Sauerstoffangebot von $0,5 \% \text{ LS}$ ($= 0,038 \text{ mg L}^{-1}$) sehr hoch ist. Dies wird durch die verlangsamte, trotz des geringen Sauerstoffangebotes stattfindende Versauerung und die Solubilisierung der Schwermetalle bestätigt.

Sauerstoffverbrauch während der Suspensionsversuche

Bei den beiden Versuchen mit verringertem Sauerstoffangebot wurde die Menge an eingetragenen Sauerstoff über die jeweilige Versuchsdauer von 27 Tagen zufriedenstellend reduziert. Die Abweichungen vom jeweils eingestellten Soll-Wert in der Suspension sind als akzeptabel zu bewerten. Allerdings ist eine funktionstüchtige Regelung keine Garantie dafür, dass der angestrebte Sauerstoffgehalt in der Suspension tatsächlich immer eingehalten wird. Probleme ergeben sich z. B., wenn der Sauerstoffsensor einen falschen Messwert liefert.

Bei dem Versuch mit 91 % LS in der Suspension wurden 7,0 g Sauerstoff verbraucht - dieser Wert ist jedoch aufgrund einer Drift des Sauerstoffsensors ab $t = 15$ d stark anzuzweifeln (siehe S. 52). Es ist viel wahrscheinlicher, dass die Menge des eingetragenen Sauerstoffs einen ähnlichen Wert erreicht, wie aus den Messergebnissen für den Versuch mit einem Sauerstoffangebot von 5 % LS berechnet wurde: 5,4 g Sauerstoff (für $t = 1 - 28$ d; Tab. 3.1 und Abb. 3.5D). Während des Versuches mit einem Sauerstoffangebot von 0,5 % LS wurde 1,0 g Sauerstoff in die Suspension eingetragen (für $t = 1 - 28$ d; Tab. 3.1 und Abb. 3.5D) - anhand dieses Wertes ist erkennbar, dass erst bei einer extremen Reduzierung des Sauerstoffangebotes deutlich weniger Sauerstoff verbraucht wurde. Dies ist ein Zeichen für die verringerte Aktivität der Mikroorganismen in der Suspension.

Die aus den experimentellen Daten für die Versuche bei 91 (erwarteter Wert) und 5 % LS bestimmten Stöchiometriekoeffizienten Y_{O_2/S^0} (Tab. 3.1) liegen in einer vergleichbaren Größenordnung zu den theoretisch berechneten Werten von $1,5 \text{ g g}^{-1}$ für Gl. A und $1,21 \text{ g g}^{-1}$ für Gl. B (siehe S. 14) und zeigen damit, dass die mikrobiellen Oxidationsprozesse während dieser Versuche nahezu ungestört ablaufen. Der Stöchiometriekoeffizient für den Versuch mit 0,5 % LS zeigt in Relation zum umgesetzten Schwefel mit $0,66 \text{ g g}^{-1}$ eine viel zu geringe Menge an verbrauchtem Sauerstoff an. Dies spricht für sauerstofflimitierte Bedingungen während der Schwefeloxidation.

Auch Experimente von GUAY ET AL. [1977]; LIU ET AL. [1988]; FILALI-MEKNASSI ET AL. [2000]; LIZAMA [2001] und GLEISNER ET AL. [2006] zeigen, dass Wachstum und Aktivität der Mikroorganismen sehr stark vom Sauerstoffangebot abhängen. Elementarer Schwefel war leider bei keiner dieser Publikationen Gegenstand der Untersuchungen - es können nur Ergebnisse für Eisen(II)-sulfat, eine pyrihaltige Suspension und eine Bodensuspension angeführt werden: Für Eisen(II)-sulfat wird die Gelöstsauerstoffkonzentration, ab der der verfügbare Sauerstoff limitierend wirkt, mit $0,29 - 0,7 \text{ mg L}^{-1}$ angegeben, unterhalb $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ findet kein Wachstum der Mikroorganismen mehr statt [LIU ET AL. 1988]. Laut MYERSON [1981] liegt die kritische Sauerstoffkonzentration für das Wachstum von *Thiobacillus ferrooxidans* in einer pyrihaltigen Suspension bei 5 % LS. ZAGURY ET AL. [2001] beschreiben für eine Bodensuspension eine Gelöstsauerstoffkonzentration von $0,8 \text{ mg L}^{-1}$, ab der das Mikroorganismenwachstum limitiert wird, und eine kritische Gelöstsauerstoffkonzentration von $0,2 - 0,3 \text{ mg L}^{-1}$, ab der die Mikroorganismen nicht mehr wachsen. Wie schon in Kapitel 1.3 dargelegt, müssen diese Ergeb-

nisse kritisch bewertet werden, da beispielsweise von LIU ET AL. [1988] und MYERSON [1981] Reinkulturen eingesetzt wurden - daher sind sie für einen Vergleich mit dem eigenen System nicht wirklich geeignet. Für die bei den eigenen Versuchen verwendeten autochthonen Schwefel oxidierenden Mikroorganismen, die in einer organikreichen Suspension in Mischpopulation mit Heterotrophen leben, ist ein vollständiges Unterbinden der mikrobiellen Prozesse eher unwahrscheinlich.

Die eigenen Analysendaten zeigen für die gewählten Versuchsbedingungen, dass die autochthonen Mikroorganismen bei einer Gelöstsauerstoffkonzentration von 5 % LS (= 0,38 mg L⁻¹) noch sehr aktiv sind. Bei einer weiteren Verringerung des Sauerstoffgehaltes in der Suspension auf 0,5 % LS (= 0,038 mg L⁻¹) werden nur noch ca. 18,5 % des Sauerstoffs (berechnet sich aus dem Verhältnis des Messwertes für 0,5 % LS zum Erwartungswert für 91 % LS = 1 g / 5,4 g; Tab. 3.1) umgesetzt. Die mikrobiellen Aktivitäten laufen allerdings auch bei der Gelöstsauerstoffkonzentration von 0,5 % LS zwar verlangsamt, aber stetig weiter ab.

Betrachtungen zur Kinetik der Schwefeloxidation

Neben den Ergebnissen nach 28 Tagen lässt sich auch die Kinetik der Schwefeloxidation während der Versuche vergleichen.

Dafür werden die Resultate für die Restschwefelanalysen im Sediment herangezogen. Die Kurven für die Versuche mit 91 und 5 % LS stimmen fast überein (Abb. 3.6A) - damit wird erneut belegt, dass die mikrobielle Oxidation des Schwefels bei dem Versuch mit 5 % LS nahezu unbeeinflusst ablief. Ein Sauerstoffgehalt von 5 % LS ist folglich für die gewünschten Oxidationsprozesse vollkommen ausreichend.

Die Analysenwerte für den Versuch mit 0,5 % LS gleichen nur anfangs den Werten des Versuches mit 91 % LS (Abb. 3.6A). Nach den ersten 24 Stunden mit Luftbegasung wurde die Regelung des Sauerstoffgehaltes in Betrieb genommen - scheinbar ist noch für einen weiteren Tag genügend Sauerstoff in der Suspension gelöst, damit der Schwefel mikrobiell oxidiert werden kann, oder das Ergebnis der Elementarschwefelanalyse ist für den zweiten Tag falsch. Ab dem dritten Versuchstag weicht die Kurve für 0,5 % LS stark von den Werten für 91 % LS ab und verläuft deutlich flacher. Die Oxidation erfolgt sichtlich langsamer, das heißt, die Oxidationsrate war geringer - die Ergebnisse entsprechen somit den Erwartungen.

Den Analysendaten wurden Modellkurven gegenübergestellt, denen die Modellgleichung 3.2 zugrundeliegt. Diese Gleichung berücksichtigt den Einfluss des Gelöstsauerstoffgehaltes in der Suspension auf die Oxidationsrate des Schwefels und stellt eine Erweiterung von Gleichung 1.3 dar. Die Anfangsgeschwindigkeit der Schwefeloxidation wird bei der mikrobiellen Laugung mit Sauerstoffüberschuss als maximal-mögliche Geschwindigkeit angenommen ($k_{\max} = 0,48 \mu\text{m d}^{-1}$; siehe S. 21).

Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes in der Suspension auf die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich in Anlehnung an das MONOD-Modell folgendermaßen beschreiben:

$$k = k_{\max} \cdot \frac{c_{\text{O}_2, \text{L}}}{K_{\text{O}_2} + c_{\text{O}_2, \text{L}}} \quad (3.1)$$

k	...	Geschwindigkeit der Schwefeloxidation [$\mu\text{m d}^{-1}$]
k_{\max}	...	maximale Geschwindigkeit der Schwefeloxidation [$\mu\text{m d}^{-1}$]
$c_{\text{O}_2, \text{L}}$...	Sauerstoffkonzentration in der wässr. Phase [mg L^{-1}]
K_{O_2}	...	Halbsättigungskonstante für Sauerstoff in Wasser [mg L^{-1}]

Nach Ersetzen von k in der Gleichung 1.3 ergibt sich für die mikrobielle Oxidation von Schwefel unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes in der Suspension:

$$m_{\text{S}^0}(t) = m_{\text{S}^0}(t=0) \cdot \left(1 - \frac{k_{\max}}{r_{\text{S}^0}(t=0)} \cdot \frac{c_{\text{O}_2, \text{L}}}{K_{\text{O}_2} + c_{\text{O}_2, \text{L}}} \cdot t \right)^3 \quad (3.2)$$

$m_{\text{S}^0}(t)$...	Masse des Schwefels zum Zeitpunkt t [g]
$m_{\text{S}^0}(t=0)$...	Masse des Schwefels zum Zeitpunkt $t=0$ [g]
$r_{\text{S}^0}(t=0)$...	Radius der Schwefelkörner zum Zeitpunkt $t=0$ [μm]
t	...	Zeit [d]

Mit Hilfe bekannter Gelöstsauerstoffkonzentrationen und $K_{\text{O}_2} = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (siehe Kap. 3.1.1) lässt sich der Quotient $c_{\text{O}_2, \text{L}} / (K_{\text{O}_2} + c_{\text{O}_2, \text{L}})$ in Gleichung 3.2 berechnen. Für 91 % LS (entspricht $6,87 \text{ mg L}^{-1}$) ergibt sich der Quotient zu 0,999, für 5 % LS (entspricht $0,38 \text{ mg L}^{-1}$) lautet der Faktor 0,974 und für 0,5 % LS (entspricht $0,038 \text{ mg L}^{-1}$) beläuft sich der Wert auf 0,792. Schon aufgrund dieser Faktoren kann man erwarten, dass die Kinetiken der Schwefeloxidation bei 91 und 5 % LS kaum voneinander abweichen, die Oxidationsgeschwindigkeit beim Versuch mit 0,5 % LS jedoch signifikant geringer ausfällt als bei den beiden anderen Versuchen.

In Abbildung 3.6B sind die Modellkurven für unterschiedliche Sauerstoffgehalte dargestellt - die Versuchsansätze für 5 und 0,5 % LS wurden innerhalb der ersten 24 Stunden permanent mit Luft begast, dies wurde bei der Simulation berücksichtigt. Wie erwartet, verläuft die Oxidation des Schwefels langsamer, je geringer der Sauerstoffgehalt in der Suspension ist.

Der Vergleich der experimentellen Daten für die Versuche bei 91 und 5 % LS (Abb. 3.6A) mit den entsprechenden Modellkurven in Abbildung 3.6B ergibt eine gute Übereinstimmung. Erst nachdem der größte Teil des Schwefels umgesetzt ist ($\approx 75\%$), tritt eine Diskrepanz auf: In Abweichung zur Simulation verringert sich die Geschwindigkeit der weiteren Schwefeloxidation bei den experimentellen Daten stärker. LÖSER ET AL. [2005*] entwickelten daher Modelle, die den Schwund von Schwefelkörnchen durch den oxidativen Umsatz und ein Korngrößenspektrum

der Schwefelkörner einbeziehen (ebenda, Modelle II und III). Da diese Modelle allerdings viel komplizierter und schlechter handhabbar sind und das für diese Betrachtungen gewählte Modell I für den größten Bereich eine hinreichend gute Übereinstimmung liefert, wird weiterhin das einfachere Modell genutzt.

Die Modellrechnung für 0,5 % LS stimmt überhaupt nicht mit den experimentellen Daten überein (vergleiche Abb. 3.6A und 3.6B). Dafür gibt es zwei mögliche Ursachen, die sich aus den Variablen in der Modellgleichung 3.2 ergeben: Zum einen kann der mittlere Radius der Schwefelkörnchen anders als angenommen gewesen sein, zum anderen kann der experimentell bestimmte Wert für K_{O_2} (Kap. 3.1.1) fehlerbehaftet sein.

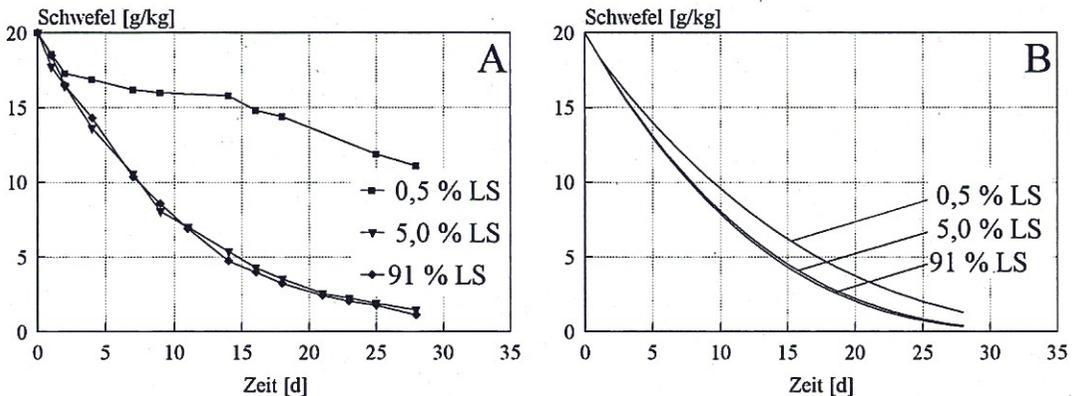


Abbildung 3.6: Analysen- und Simulationskurven zur Kinetik der Schwefeloxidation:

A: in den Suspensionsversuchen gemessene Schwefelgehalte des Sediments;

B: Modellierung der Schwefeloxidation nach Gl. 3.2 bei Variation von $c_{O_2,L}$ im Bereich von 0,5 bis 91 % LS ($K_{O_2} = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $r_{S^0} = 17,5 \text{ }\mu\text{m}$)

Um diese Möglichkeiten zu überprüfen, wurden die beiden genannten Parameter jeweils für Kurvenscharen ohne und mit Sauerstofflimitation variiert (Abb. 3.7 und 3.8 sowie Anhang, Tab. 5.14 bis 5.17), es wurde immer nur ein Parameter verändert.

Die Variation des Radius der Schwefelkörnchen zeigt unter Sauerstofflimitation (Abb. 3.7B), dass größere Schwefelkörnchen eine verlangsamte Schwefeloxidation verursachen können. Wenn dies der Grund für die Abweichung der Modellkurve von den Analysendaten wäre, dann dürfte bei der Modellkurve für 91 % LS keine solche Abweichung auftreten, da bei diesem Versuch Modell- und Analysenwerte gut übereinstimmen. Abbildung 3.7A zeigt allerdings deutlich, dass im Gegenteil eine veränderte Korngröße auch bei 91 % LS einen großen Einfluss auf die Schwefeloxidation hätte. Daher wird die Bestimmung des mittleren Radius der Schwefelkörnchen durch LÖSER ET AL. [2005*] als korrekt angesehen. Nichtsdestotrotz können Inhomogenitäten bei der Körnung des Schwefels als Ursache für unterschiedlich schnell ablaufende Oxidationsprozesse nicht ausgeschlossen werden.

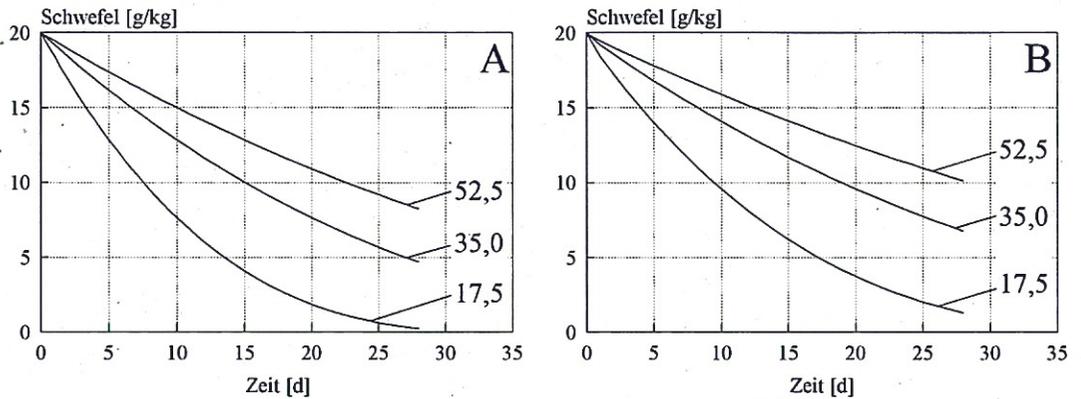


Abbildung 3.7: Simulation der Schwefeloxidation nach Gl. 3.2 während der Suspensionslaugung bei Variation von r_{SO} im Bereich von 17,5 bis 52,5 μm ($K_{O_2} = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$);
 A: $c_{O_2,L} = 91\% \text{ LS}$;
 B: $c_{O_2,L} = 0,5\% \text{ LS}$

Die Variation der Halbsättigungskonstante für Sauerstoff führt zu den Grafiken in Abbildung 3.8. Für Modellkurven ohne Sauerstofflimitation (A) zeigt sich kein Einfluss von K_{O_2} , aber unter sauerstofflimitierten Bedingungen (B) weisen die Modellkurven eine deutliche Abhängigkeit auf: Je größer die Halbsättigungskonstante, desto langsamer verläuft die Schwefeloxidation.

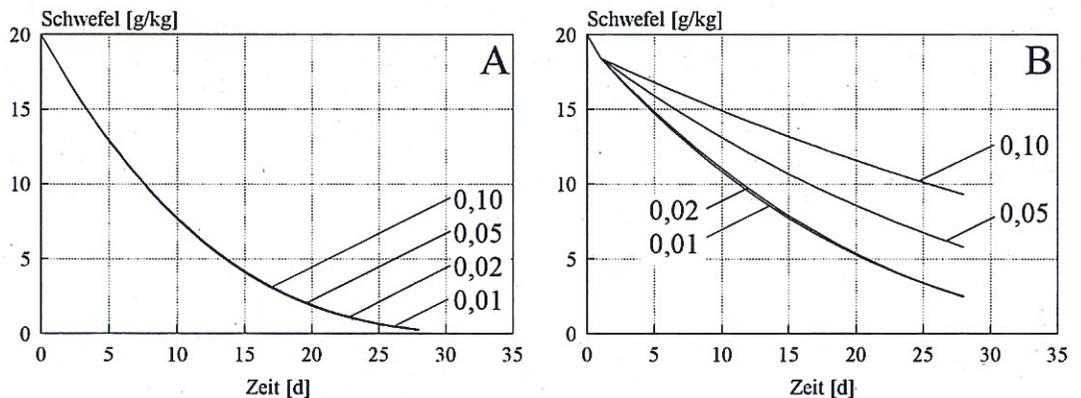


Abbildung 3.8: Simulation der Schwefeloxidation nach Gl. 3.2 während der Suspensionslaugung bei Variation von K_{O_2} im Bereich von 0,01 bis 0,1 mg L^{-1} ($r_{SO} = 17,5 \mu\text{m}$);
 A: $c_{O_2,L} = 91\% \text{ LS}$;
 B: $c_{O_2,L} = 0,5\% \text{ LS}$

Ein fehlerhaft bestimmter Wert für K_{O_2} könnte folglich die Ursache für die Abweichung der Modellkurve von den Messwerten (für $c_{O_2,L} = 0,5\% \text{ LS}$) sein. Dabei muss wiederholt werden,

dass der Einfluss des Sauerstoffangebotes auf den Sauerstoffverbrauch (Kap. 3.1.1) teilweise im Grenzbereich der Leistungsfähigkeit der Messtechnik untersucht wurde und gerade für den interessierenden Bereich von $K_{O_2} < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ zu wenig Messpunkte vorliegen.

3.2 Einfluss des Sauerstoffangebotes auf die mikrobielle Laugung im Festbett

In diesem Teil der Arbeit werden mikrobiell induzierte Laugungsprozesse unter sauerstoffreduzierten Bedingungen im Festbett untersucht. Obwohl die Suspensionslaugung wertvolle Informationen zum Einfluss verschiedener Versuchsbedingungen auf die Laugungskinetik liefert, lässt sich die Wirkung der Variation verfahrenstechnischer Parameter auf die Laugung nur in dem für die Praxis relevanten Perkolatorsystem studieren. Die Bedeutung des Sauerstoffs für den Bioleachingprozess ist unbestreitbar groß, aber Studien über die Verknüpfung von definierten Belüftungsbedingungen mit prozessrelevanten Parametern findet man kaum.

Die chemolithoautotrophen Mikroorganismen gewinnen ihre Energie aus der Oxidation von anorganischen Verbindungen - sie sind auf das Vorhandensein von genügend Nährstoffen in ihrer direkten Umgebung bzw. auf die Verteilung dieser Nährstoffe z. B. durch perkolierendes Prozesswasser angewiesen. Die biologischen und physikalisch-chemischen Stoffwandlungen sind zudem in Schüttung aufgrund der Heterogenität des Materials oftmals lokal unterschiedlich und werden von Transportprozessen überlagert.

Für die Versuche zur mikrobiellen Laugung im Festbett wurde ein Perkolationsystem verwendet. Das mit Schwefel versetzte Sediment lagerte im Feststoffreaktor und wurde kontinuierlich mit dem im Kreislauf geführten Prozesswasser beregnet, das Versorgungsgas strömte permanent durch den Feststoff- und den Flüssigkeitsreaktor. Als Versuchsbeginn galt der Zeitpunkt, an dem das Prozesswasser die gesamte Sedimentsäule durchdrungen hatte. Während der ersten 24 Stunden der Versuche wurde das Sediment mit Luft begast, um die mikrobiell induzierten Oxidationsprozesse in Gang zu bringen. Danach wurde das Sauerstoffangebot reduziert. Zur Realisierung der sauerstoffreduzierten Bedingungen im System wurden einerseits der Sauerstoffanteil im Versorgungsgas und andererseits der Volumenstrom des Gases variiert. Die Volumenströme des Versorgungsgases wurden auf 15 und 5 L h^{-1} eingestellt, die Soll-Werte lagen jeweils bei 5 und 1 % LS. Ein Referenzversuch mit 100 % LS wurde ebenfalls durchgeführt (Details zum Anlagenaufbau und zur Versuchsdurchführung in Kap. 2.3).

Der Unterschied zu den Versuchen in Suspension bestand bei der Realisierung der sauerstoffreduzierten Bedingungen darin, dass der Sauerstoffgehalt des zugeführten Gases geregelt wurde und nicht der Sauerstoffgehalt der wässrigen Phase. Somit berechnete sich der Sauerstoffverbrauch bei den Perkolationsversuchen direkt aus der Differenz von zu- und abgeführtem Sauerstoff (siehe Gl. 2.18).

Die Schwefeloxidation lässt sich nicht direkt verfolgen, da während der Versuche keine Feststoffbeprobung möglich ist. Die einzigen Hinweise für ablaufende Oxidationsprozesse sind Sulfat in Lösung und der pH-Wert des Prozesswassers. Obwohl klar ist, dass unbestimmte Mengen an Sulfat während der Laugung im Sediment verbleiben, ist die Konzentration des Sulfates im Prozesswasser ein Anhaltspunkt für den Fortgang der Schwefeloxidation.

Die Ergebnisse zu den Perkolationsversuchen wurden durch SEIDEL ET AL. [2006B*] veröffentlicht; allerdings gibt es zwischen den Daten in der Veröffentlichung und denen, die in der vorliegenden Arbeit präsentiert werden, einige Unterschiede bei der Auswertung. So wurde in dieser Arbeit berücksichtigt, dass die durch die Perkolatoren geführte Luft wasserdampfgesättigt war - daher beträgt der Anteil von Sauerstoff in Luft nur 20,1 und nicht 20,94 %. Des Weiteren beziehen sich im Gegensatz zur Veröffentlichung in dieser Arbeit die Mengen an oxidiertem Schwefel nach 28 Tagen nicht auf die Mengen an gebildetem Sulfat in Prozesswasser und Sediment, sondern auf die Differenzen zwischen beigemischttem Elementarschwefel zu Versuchsbeginn und den Mengen an Restschwefel, die jeweils nach Versuchsende noch im Sediment gefunden wurden. Unter Praxisbedingungen wäre die Prozesskontrolle über die Analyse des Sulfatschwefels in Lösung natürlich einfacher und hinreichend genau.

3.2.1 Festbettlaugung mit Sauerstoffüberschuss

Genau wie bei den Suspensionsversuchen wurde das Sediment im Perkolator beim Referenzexperiment permanent mit Luft begast. Im Verlaufe des Versuches (28 Tage) wurden 2607 g Sauerstoff durch das zugeführte Gas bereitgestellt. Über die gesamte Versuchsdauer stand genügend Sauerstoff zur Verfügung, da kaum ein Unterschied zwischen den Sauerstoffkonzentrationen im zu- und im abgeführten Gas erkennbar ist (Abb. 3.9A).

Sulfat in Lösung, bezogen auf die Sedimenttrockenmasse, stieg während des Versuches von 3,3 auf ca. 40 g kg⁻¹ an, der pH-Wert sank von 5,6 auf 2,6 ab (Abb. 3.9B). Bei einem pH-Wert um 4 ist ein Plateau erkennbar, das bei vielen Versuchen mit diesem Sediment auftrat. LÖSER ET AL. [2005*] erklären dieses Phänomen damit, dass bei einem pH ≤ 4 acidophile Mikroorganismen aktiv werden und wenig säuretolerante Mikroorganismen absterben, was sich in einer vorübergehenden Stagnation der Versauerungsprozesse äußert. Nach Versuchsende wurden von den ursprünglich zugegebenen 20 g kg⁻¹ Elementarschwefel noch 0,4 g kg⁻¹ im Sediment analysiert, was einem Schwefelumsatz von etwa 98 % entspricht.

Durch den pH-Abfall stieg das Redoxpotenzial von ca. 280 auf 480 mV an. Bei diesen oxidischen Bedingungen liegt Eisen vornehmlich als Eisen(III) vor, das erst bei pH-Werten ≤ 3 (ab Tag 15) langsam in Lösung ging und nach 28 Tagen einen Wert von 133 mg L⁻¹ erreichte (Abb. 3.9C). Dabei darf man allerdings nicht vergessen, dass Eisen mit über 50 g kg⁻¹ im Sediment enthalten ist und die in Lösung gebrachte Menge einem Anteil von nur etwa 2,5 % entspricht.

Die Solubilisierung der Schwermetalle Zink, Nickel, Kupfer, Cadmium, Chrom und Blei ver-

lief im Grunde genau wie beim Suspensionsversuch mit Sauerstoffüberschuss, da diese hauptsächlich vom pH-Wert abhängt (Abb. 3.9D). Die Gesamtsolubilisierung der sechs relevanten Schwermetalle zu Versuchsende, bezogen auf die Summe der Konzentrationen im Sediment zu Beginn des Versuches (siehe Gl. 2.28), beläuft sich auf etwa 66 %.

Eine Bewertung dieses Versuches im Vergleich mit den vier Versuchen bei reduziertem Sauerstoffangebot wird in Kapitel 3.2.3 vorgenommen.

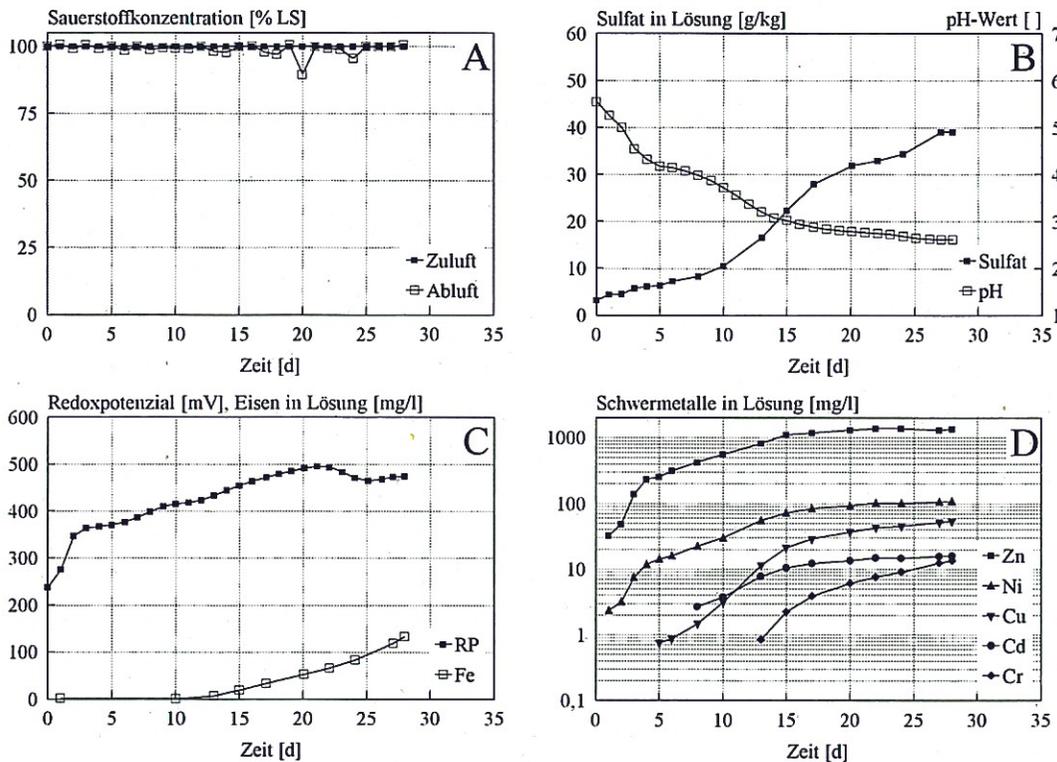


Abbildung 3.9: Prozessverlauf während des Festbettversuches mit Sauerstoffüberschuss und einem Gasstrom von 15 L h^{-1} (Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S^0 und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$, Prozesswasserperkolationsrate mit $20 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

3.2.2 Festbettlaugung mit reduziertem Sauerstoffangebot

Gasstrom: 15 L h^{-1}

Bei zwei Versuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot wurde ein Gasstrom von 15 L h^{-1} eingestellt – die Regelung des Sauerstoffgehaltes im zugeführten Gas erfolgte hierbei mittels PID-Regler. Bei beiden Versuchen dauerte es etwa einen Tag, bis die Luft, die innerhalb der ersten

24 Stunden durch die Perkolationsssäule geführt worden war, vom zugeführten Gas aus dem System verdrängt war (Abb. 3.10A/B; Grafikausschnitt). Es gab bei beiden Versuchen keine Phasen, in denen übermäßig viel Sauerstoff gezehrt wurde - die Konzentrationen in der Abluft sanken maximal auf 4 % LS (Soll-Wert: 5 % LS) bzw. 0,5 % LS (Soll-Wert: 1 % LS).

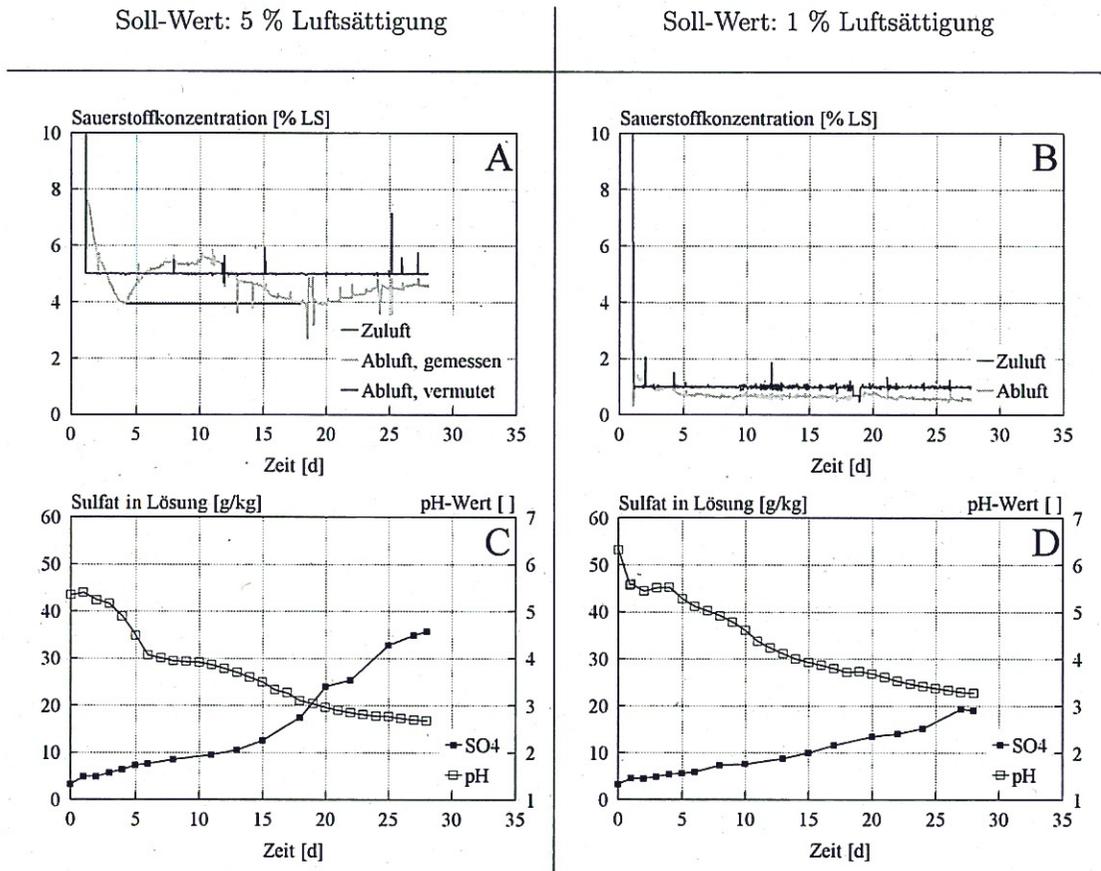


Abbildung 3.10: Prozessverläufe bei den Festbettversuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot und einem Gasstrom von 15 L h^{-1} ; Teil 1 (Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S^0 und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$, Prozesswasserperkolations mit $20 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

Beim Versuch mit 5 % LS ist es wahrscheinlicher, dass die Sauerstoffkonzentration im abgeführten Gasstrom über die gesamte Versuchsdauer auf dem Niveau von 4 % LS geblieben war (Abb. 3.10A, „Abluft, vermutet“), im Zeitraum von 4 - 14 Tagen sind die Messwerte für das ausströmende Gas als unsinnig zu bewerten. Dafür kommen zwei mögliche Ursachen in Frage: Zum einen könnte tatsächlich die Messung der Sauerstoffkonzentration im ausströmenden Gas fehlerbehaftet sein und zum anderen könnte aber ebenso die Messung der Sauerstoffkonzentration im zugeführten Gas falsch gewesen sein. Im letzten Fall würde zwar die Zusammensetzung

des einströmenden Gases auf den Sollwert geregelt werden, dieser entspräche jedoch nicht genau 5 % LS. Leider lässt sich dies im Nachhinein nicht zuordnen, sodass die Messwerte für Sauerstoff beim Versuch mit einem Sollwert von 5 % LS und einem Gasvolumenstrom von 15 L h^{-1} mit Vorsicht zu bewerten sind. Nichtsdestotrotz wurde die Menge des eingebrachten Sauerstoffs reduziert und die mikrobielle Schwefeloxidation verlief eingeschränkt, wie anhand der Laugungsparameter zu erkennen ist.

Je weniger Sauerstoff zur Verfügung stand, desto weniger Sulfat konnte aus dem beigemischten Schwefel gebildet werden und desto geringer sank der pH-Wert. Bei den Versuchen enthielt das Prozesswasser von Beginn an $3,3 \text{ g kg}^{-1}$ gelöstes Sulfat (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse). Bei 5 % LS stieg der Sulfatgehalt in Lösung auf ca. $36,4 \text{ g kg}^{-1}$ und bei 1 % LS auf ca. $19,5 \text{ g kg}^{-1}$ an (Abb. 3.10C/D). Die Restschwefelanalysen der Sedimente nach Versuchsende ergaben für den Versuch mit 5 % LS $2,3 \text{ g kg}^{-1}$ und einen Schwefeloxidationsgrad von $\approx 89 \%$. Für den Versuch mit 1 % LS wurde nach 28 Tagen eine Restschwefelmenge von $5,6 \text{ g kg}^{-1}$ analysiert, das entspricht einem Schwefelumsatz von $\approx 72 \%$.

Die pH-Werte der Prozesswässer sanken bis auf 2,7 und 3,3 ab (Abb. 3.10C/D). Das bekannte Plateau bei dem pH-Wert von 4 trat allerdings nur bei dem Versuch mit dem Soll-Wert von 5 % LS auf. Bei dem Versuch mit 1 % LS verlief die pH-Absenkung ab Tag 5 ziemlich gleichförmig, was für nicht-optimale Schwefeloxidationsprozesse spricht.

Das Redoxpotenzial stieg beim Versuch mit 5 % LS von 240 auf 430 mV; Eisen in Lösung erreichte nach 28 Tagen einen Wert von $68,9 \text{ mg l}^{-1}$ (Abb. 3.11A). Beim Versuch mit 1 % LS erhöhte sich der Wert für das Redoxpotenzial von 190 mV über zwei Täler bei ca. 140 mV auf 320 mV; Eisen in Lösung erreichte nach 20 Tagen ein Maximum von 375 mg L^{-1} , fiel danach auf ca. 15 mg L^{-1} ab und stieg bis zum 28. Tag wieder auf 55 mg L^{-1} an (Abb. 3.11B).

Die Werte für Redoxpotenzial und gelöstes Eisen sprechen auch für Sauerstoffmangel während der Versuche: Je weniger Sauerstoff zugeführt wurde, desto weniger stieg das Redoxpotenzial an. Und je niedriger das Redoxpotenzial im Prozesswasser, umso mehr Eisen liegt in seiner reduzierten Form Eisen(II) vor, die löslicher ist als die oxidierte Form Eisen(III), vor allem wenn der pH-Wert im Prozesswasser größer als 3 ist. Sobald das Redoxpotenzial weiter ansteigt, geht löslicheres Eisen(II) wieder in das unlöslichere Eisen(III) über und die Menge an Eisen in Lösung verringert sich.

Bei den Schwermetallen gab es keine Auffälligkeiten: Je tiefer der pH-Wert sank, desto mehr Metalle gingen in Lösung (Abb. 3.11C/D). Die Gesamtsolubilisierung (siehe Gl. 2.28) erreichte nach 28 Tagen Werte von 63,5 % (bei 5 % LS) und $\approx 49 \%$ (bei 1 % LS).

Soll-Wert: 5 % Luftsättigung

Soll-Wert: 1 % Luftsättigung

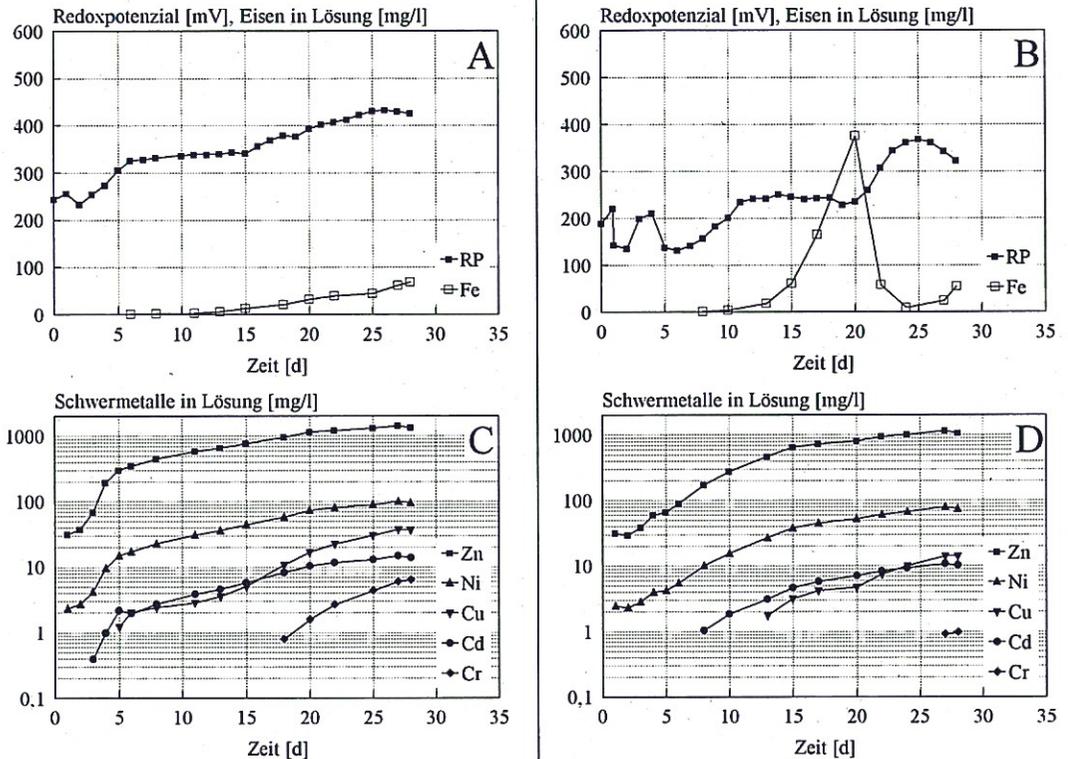


Abbildung 3.11: Prozessverläufe bei den Festbettversuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot und einem Gasstrom von 15 L h⁻¹; Teil 2 (Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S⁰ und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf 30 °C, Prozesswasserperkolatation mit 20 L h⁻¹ m⁻²)

Gasstrom: 5 L h⁻¹

Während der Perkolatorversuche mit reduziertem Sauerstoffangebot bei einem Gasstrom von 5 L h⁻¹ erfolgte die Einstellung der Sauerstoffgehalte im Gasstrom mit Hilfe zweier Massenflussregler. Beim Versuch mit einem Soll-Wert von 5 % LS lag in den ersten vier Tagen nach Reduzierung des Sauerstoffangebotes die Konzentration von Sauerstoff im zugeführten Gas etwas unter dem angestrebten Wert - eher bei 4,6 % LS, die Konzentrationen von Sauerstoff im abgeführten Gas schwankte zwischen 2 und 3 % LS (Abb. 3.12A; Grafikausschnitt). Beim Versuch mit dem Soll-Wert von 1 % LS ist die Einstellung des Soll-Wertes mittels Massenflussregler als gut zu bewerten. Das abgeführte Gas enthielt schon ab dem zweiten Versuchstag bis auf ein paar Spitzen keinen Sauerstoff mehr (Abb. 3.12B) - folglich ist davon auszugehen, dass in

diesem Zeitraum im Prinzip der gesamte zur Verfügung stehende Sauerstoff verbraucht wurde.

Sulfat in Lösung, bezogen auf die Sedimenttrockenmasse, stieg von anfangs $3,3 \text{ g kg}^{-1}$ beim Versuch mit 5 % LS auf $26,5 \text{ g kg}^{-1}$ und beim Versuch mit 1 % LS nur auf $9,5 \text{ g kg}^{-1}$ an (Abb. 3.12C/D). Nach Versuchsende waren in Sedimentmischproben noch $3,4 \text{ g kg}^{-1}$ Schwefel (bei 5 % LS; Schwefelumsatz: etwa 83 %) und $11,8 \text{ g kg}^{-1}$ Schwefel (bei 1 % LS; Schwefelumsatz: etwa 41 %) zu finden.

Je weniger Sauerstoff zur Verfügung stand, desto geringer sank der pH-Wert ab: Die Werte sanken auf 2,9 bzw. 4,7 (Abb. 3.12C/D), wobei beim Versuch mit 1 % LS der pH-Wert erst ab dem 25. Versuchstag merklich abzusinken begann.

Soll-Wert: 5 % Luftsättigung

Soll-Wert: 1 % Luftsättigung

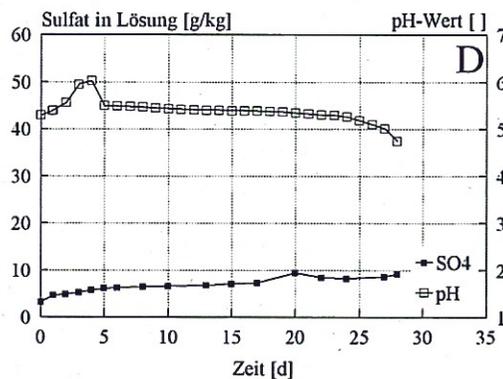
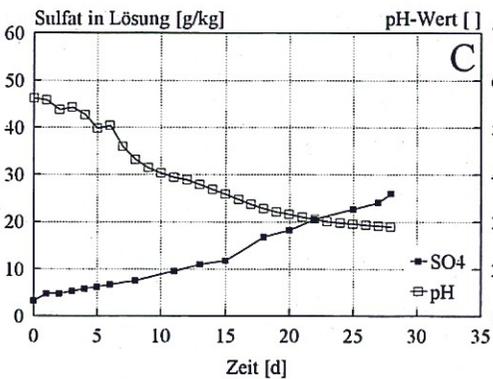
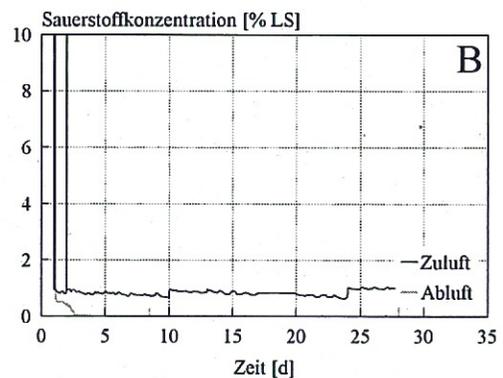
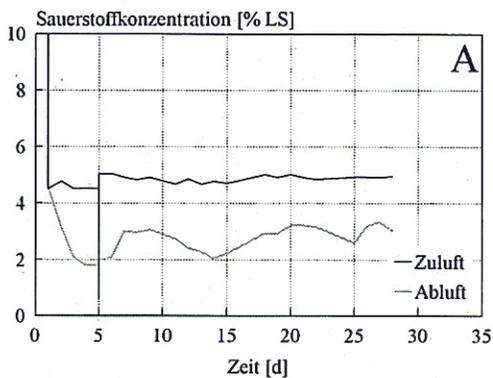


Abbildung 3.12: Prozessverläufe bei den Festbettversuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot und einem Gasstrom von 5 L h^{-1} ; Teil 1 (Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S^0 und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$, Prozesswasserperkolationsrate mit $20 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

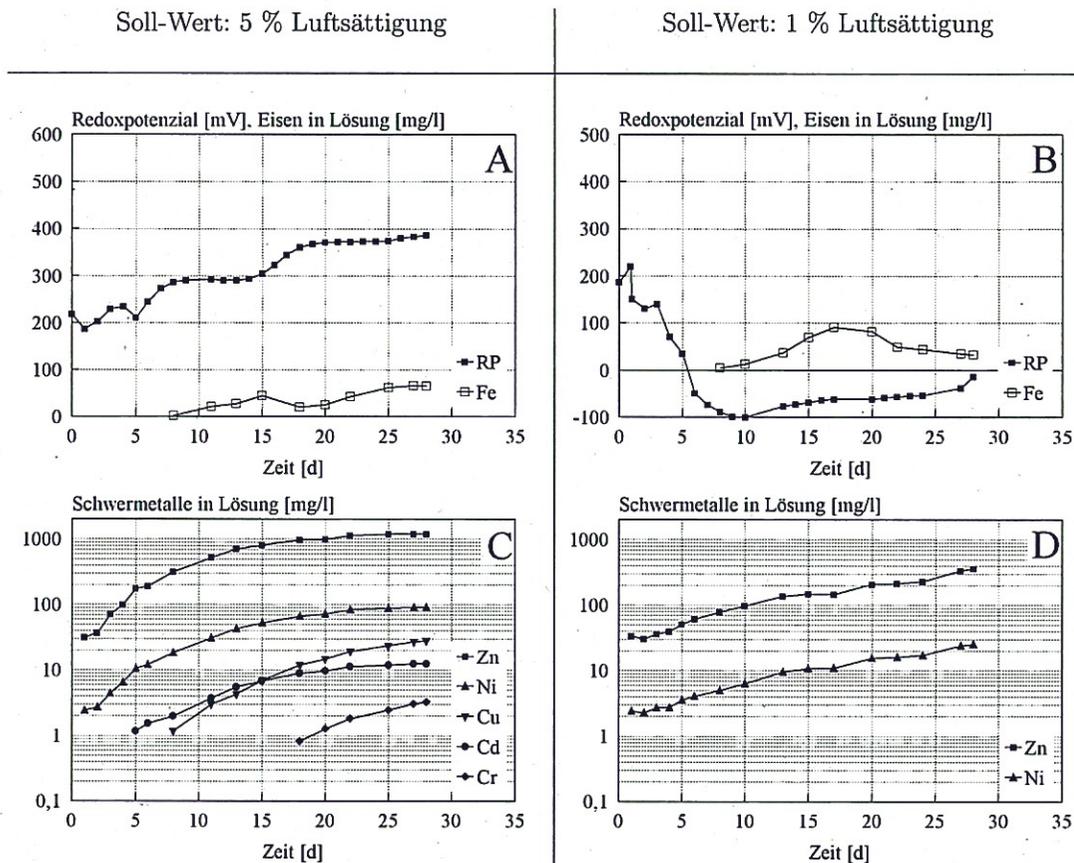


Abbildung 3.13: Prozessverläufe bei den Festbettversuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot und einem Gasstrom von 5 L h^{-1} ; Teil 2 (Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S^0 und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$, Prozesswasserperkolatation mit $20 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

Die Redoxpotenziale starteten bei beiden Versuchen bei ca. 200 mV . Beim Versuch mit dem Soll-Wert von $5 \text{ } \%$ LS stieg es kontinuierlich bis auf 390 mV an (Abb. 3.13A). Das Redoxpotential sank beim Versuch mit $1 \text{ } \%$ LS auf bis zu -100 mV (Tag 9 und 10) ab und stieg dann allmählich wieder bis auf -13 mV zu Versuchsende (Abb. 3.13B).

Eisen ging beim Versuch mit $5 \text{ } \%$ LS nach 28 Tagen bis zu 66 mg L^{-1} in Lösung (Abb. 3.13A), wohingegen beim Versuch mit $1 \text{ } \%$ LS zum Versuchsende ein Wert von 33 mg L^{-1} Eisen in Lösung erreicht wurde (Abb. 3.13B). Obwohl bei diesem Versuch das Redoxpotential extrem niedrig ist und bei dem vorliegenden pH-Wert von $5,4$ die reduzierte Form von Eisen vorliegen sollte, ging Eisen(II) kaum in Lösung.

Wie auch bei den vorhergehenden Versuchen bargen die Ergebnisse für die Schwermetalle keine Überraschung: Je weniger der pH-Wert absank, desto weniger Metalle gingen in Lösung

(Abb. 3.13C/D). Beim Versuch mit 1 % LS fällt auf, dass trotz des über 25 Versuchstage gleichbleibenden pH-Wertes von über 5 (Abb. 3.13B) Zink und Nickel zunehmend aus dem Sediment herausgelöst wurden (Abb. 3.13D) - diese beiden Metalle lagen anscheinend in gut löslichen Verbindungen im Sediment vor. Die Gesamtsolubilisierungsrate der relevanten Schwermetalle (siehe Gl. 2.28) belief sich nach 28 Versuchstagen auf $\approx 56,3$ % beim Versuch mit 5 % LS und auf 16,5 % beim Versuch mit 1 % LS.

3.2.3 Bewertung der Auswirkung des Sauerstoffangebotes auf die mikrobielle Laugung im Festbett

Bei den Festbettversuchen wurde mit Schwefel versetztes Sediment einem verringerten Sauerstoffangebot ausgesetzt, um dessen Wirkung auf die Sulfatbildung, Versauerung und Schwermetallsolubilisierung zu untersuchen. Das schwermetallbelastete Sediment wurde im Feststoffreaktor des Perkolators mit Prozesswasser beregnet und jeweils in den ersten 24 Stunden der Versuche mit 15 L h^{-1} Luft begast. Danach wurde die Menge des angebotenen Sauerstoffs für die folgenden 27 Tage reduziert: Der Sauerstoffgehalt des einströmenden Gases wurde von 100 auf 5 bzw. 1 % LS verringert. In zwei weiteren Experimenten mit 5 bzw. 1 % LS wurde jeweils der Volumenstrom des zugeführten Gases von 15 auf 5 L h^{-1} herabgesetzt. Das Experiment mit reiner Luftbegasung (15 L h^{-1}) diente als Referenz.

Tabelle 3.2: Parameter zur Bewertung der Festbettlaugung bei unterschiedlichem Sauerstoffangebot

O ₂ -Konzentration ¹	[% LS]	100	5	5	1	1
Volumenstrom	[L h ⁻¹]	15	15	5	15	5
O ₂ -Zufuhr (in 27 d)	[g]	2514	128	39,4	25,1	8,42
umgesetzte S ⁰ -Menge (in 28 d)	[g kg ⁻¹]	19,6	17,8	16,6	14,4	8,2
S ⁰ -Umsatz ² (in 28 d)	[%]	98,1	88,8	82,8	71,9	41,1
pH (t = 28 d)	[]	2,6	2,7	2,9	3,3	4,7
SMe-Solubilisierung ³ (t = 28 d)	[%]	66,1	63,5	56,3	49,1	16,5
O ₂ -Verbrauch (in 28 d)	[g]	30,3	-	16,7	8,68	7,28
O ₂ -Verbrauch (in 27 d)	[g]	30,1	-	16,6	7,48	7,12
relativer O ₂ -Umsatz ⁴ (in 27 d)	[%]	1,20	-	42,2	29,7	84,6

¹ im zugeführten Gas (Soll-Wert nach 24 Stunden Luftbegasung)

² siehe Gl. 2.24

³ Gesamtsolubilisierung für Zn, Ni, Cu, Cd, Cr, Pb (siehe Gl. 2.28)

⁴ Anteil des verbrauchten Sauerstoffs, siehe Gl. 2.19

Die aussagekräftigsten Parameter für die Bewertung der mikrobiellen Laugung sind der Umsatz von Schwefel, der pH-Wert und der Solubilisierungsgrad der wichtigsten Schwermetalle. Diese Werte sind für alle Versuche in Tabelle 3.2 zusammengefasst und deren Abhängigkeit von der

Menge des angebotenen Sauerstoffs in Abbildung 3.14 dargestellt.

Den Berechnungen von Sauerstoffverbrauch und -umsatz liegen die Messungen von zwei Sauerstoffkonzentrationen zugrunde - im zu- und im abgeführten Gas. Diese Messungen können bei Langzeiteinsatz der Sensoren trotz regelmäßiger Kontrolle fehlerbehaftet sein. Daher werden diese Werte nicht als Maß für die abgelaufenen Oxidationsprozesse genutzt - dafür sind der Schwefeloxidationsgrad, der pH-Abfall und die Solubilisierungsrate der Schwermetalle besser geeignet. Auf die Berechnung des Sauerstoffverbrauches für den Versuch mit 5 % LS und 15 L h^{-1} wird verzichtet, da die Messergebnisse als unsinnig bewertet wurden (siehe S. 69); der angegebene Wert für die Sauerstoffzufuhr kann höchstens als Schätzwert angesehen werden.

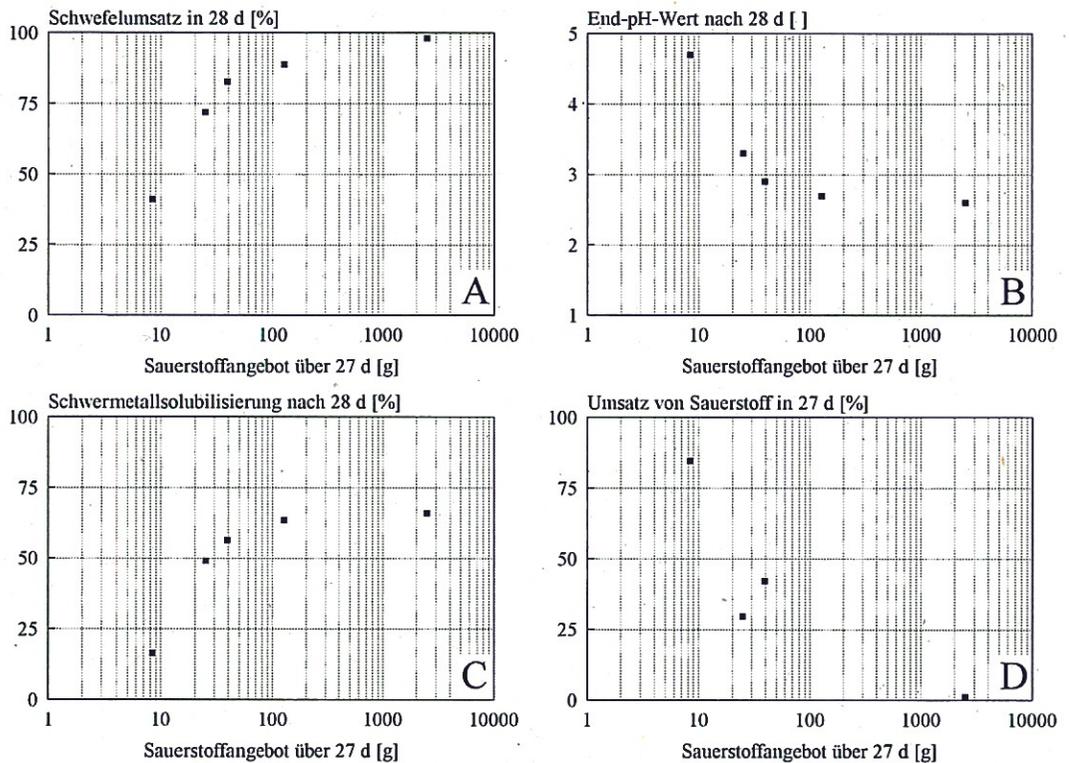


Abbildung 3.14: Abhängigkeit des Schwefelumsatzes im Sediment, des pH-Wertes im Prozesswasser und der Schwermetall-Gesamtsolubilisierungsrate (jeweils nach 28 Tagen Laugung) und des Sauerstoffverbrauches (für $t = 1 - 28 \text{ d}$) vom Sauerstoffangebot für den Zeitraum $t = 1 - 28 \text{ d}$ (Perkolatoren befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S^0 und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$, Prozesswasserperkolationsrate mit $20 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

Auswirkung der Reduzierung des Sauerstoffangebotes auf Schwefelumsatz, Versauerung und Schwermetallmobilisierung

Eine Verringerung der Sauerstoffzufuhr beeinflusst deutlich die mikrobielle Oxidation des elementaren Schwefels. Die Kinetik der Schwefeloxidation kann allerdings für die Perkolationsversuche nicht betrachtet werden, da keine Sedimentproben während der Versuche entnommen werden konnten, ohne die Prozesse zu stören - nur die Zunahme von Gelöstsulfat im Prozesswasser konnte verfolgt werden. Ein Umrechnen von gebildetem Sulfatschwefel auf die dafür benötigte Menge an oxidiertem Elementarschwefel wäre möglich - dies würde aber nicht die wahren Werte für umgesetzten Schwefel wiedergeben, da bekannt ist, dass ein Teil des gebildeten Sulfates als schwer- bzw. unlösliche Verbindungen im Sediment festgelegt wird und nicht im Prozesswasser detektiert werden kann (z. B. CaSO_4 und PbSO_4).

Selbst wenn man davon ausgeht, dass in gleichen Sedimentchargen dieselben Mengen an z. B. Calcium und Blei als Sulfate immobil bleiben und die Umrechnung von Sulfat auf Schwefel erfolgt, würde weiterhin ein Parameter in der Modellgleichung zur Kinetik der Schwefeloxidation (siehe Gl. 3.2) fehlen: Die Gelöstsauerstoffkonzentration im Prozesswasser $c_{\text{O}_2, \text{L}}$ lässt sich bei den Perkolationsversuchen nicht bestimmen und wird nicht an jeder Stelle des Festbettes den gleichen Wert haben.

Aus den Restschwefelanalysen der Sedimente nach 28 Tagen Laugung lassen sich die Schwefeloxidationsgrade berechnen. Beim Vergleich der Festbettversuche wurde eindeutig eine Abhängigkeit des Schwefelumsatzes vom Sauerstoffangebot beobachtet: Wurde viel Sauerstoff zugeführt, erfolgte eine fast vollständige Umsetzung des Schwefels; bei einer Reduzierung des Sauerstoffangebotes verringerte sich auch der Schwefelumsatz.

Bei einer Begasung mit Luft kann man von optimalen Bedingungen für die Schwefel oxidierenden Mikroorganismen ausgehen, was auch an der Umsetzung des Schwefels zu etwa 98 % zu erkennen ist (Tab. 3.2 und Abb. 3.14A). Bei allen anderen Versuchen wurde viel weniger Schwefel oxidiert.

Es gibt verschiedene Ursachen für eine unvollständige Umsetzung des Schwefels: Nach Gleichung A (siehe S. 13) werden für die Oxidation von 20 g Schwefel laut Stöchiometrie 30 g Sauerstoff benötigt, laut Gleichung B sind es sogar nur 24,2 g, die theoretisch nötig sind, wenn man das Wachstum der Mikroorganismen berücksichtigt (siehe S. 14). Bei Verringerung des Sauerstoffangebotes unter die stöchiometrisch benötigte Menge wird Schwefel auf alle Fälle nur teilweise oxidiert (Tab. 3.2, Versuche mit 1 % LS).

Da während der mikrobiellen Schwefeloxidation im gewählten System auch organische Bestandteile im Sediment oxidiert werden, erhöht sich die Menge an insgesamt benötigtem Sauerstoff. Demnach würde schon bei einer Reduzierung des angebotenen Sauerstoffs auf die stöchiometrisch exakt benötigte Menge eine unvollständige Schwefeloxidation erfolgen. Weitere

Gründe für eine nur teilweise erfolgte Umsetzung von Schwefel sind der nicht durch Rühren unterstützte Übergang von Sauerstoff aus der Gasphase in das Prozesswasser (wie bei der Suspensionslaugung) und der Transport mit der Flüssigphase bzw. die Diffusion des Sauerstoffs innerhalb der Flüssigphase zu den Schwefelkörnchen. Dadurch kann auch bei stöchiometrisch ausreichend vorhandenem Sauerstoff, selbst mit Berücksichtigung der Oxidation der organischen Bestandteile, der angebotene Sauerstoff trotzdem zum limitierenden Faktor werden. Bei den Versuchen mit 5 % LS im zugeführten Gas (Tab. 3.2) wurde zwar eine rein rechnerisch ausreichende Menge an Sauerstoff angeboten, die Schwefeloxidation verlief allerdings trotzdem mit Umsätzen von 89 bzw. 83 % nur unvollständig, wobei die Ursachen nicht ermittelt werden können.

Da die Versauerung von der Menge des oxidierten Schwefels abhängt, gilt wie bei den Suspensionsversuchen: Je mehr Schwefel oxidiert wurde, desto stärker sank der pH-Wert während der Versuche (Tab. 3.2 und Abb. 3.14B).

Bei den drei Versuchen mit 100 bzw. 5 % LS (Tab. 3.2) wurden zwischen 98 und 83 % des Schwefels oxidiert. Trotz dieser großen Spanne versauerten bei diesen Versuchen die Prozesswässer in ähnlicher Weise (pH von 2,6 bis 2,9). Dies kann mit Puffersystemen im Sediment erklärt werden, die bei pH-Werten von ≤ 3 die gebildete Schwefelsäure in großer Menge abfangen können. Bei Suspensionsexperimenten von LÖSER ET AL. [2005*] mit Sediment desselben Ursprungs führte eine Erhöhung der Menge an zugemischtem Elementarschwefel von 20 auf 50 g kg⁻¹ nach 28 Versuchstagen zu einer Absenkung des pH-Wertes auf minimal pH 2 - dies spricht für eine hohe Pufferkapazität des verwendeten Sedimentes.

Die Versauerung des Prozesswassers führte zu einer abgestuften Solubilisierung der Schwermetalle - die Ergebnisse in Tabelle 3.2 und Abbildung 3.14 spiegeln die Erwartungen vollkommen wider: Je stärker der pH absank, desto mehr Schwermetalle gingen in Lösung.

Ein Vergleich des Perkolationsversuches mit 100 % LS (Tab. 3.2) mit den Suspensionsversuchen mit 91 und 5 % LS (Tab. 3.1) zeigt ähnliche Ergebnisse: Schwefel wurde bei den Versuchen zu 98,1 bzw. 94,5 und 92,8 % umgesetzt und die pH-Werte sanken auf 2,6 bzw. 2,7 und 2,8 ab. Die Schwermetallsolubilisierungsgrade lassen sich nicht einfach so miteinander vergleichen, da sich die gelösten Anteile der Schwermetalle auf zwei unterschiedliche Verhältnisse von Prozesswasservolumen zu Sedimentmenge beziehen - wenn man diesen Fakt in die Berechnung einbezieht, ergibt sich für die sechs relevanten Schwermetalle (Zn, Ni, Cu, Cd, Cr und Pb) eine gelöste Menge von insgesamt 3,1 g kg⁻¹ beim Perkolationsversuch bzw. 3,8 und 3,6 g kg⁻¹ bei den Suspensionsversuchen (Dabei bedeutet [mg kg⁻¹]: Die Gelöstmasse der Schwermetalle wird auf die eingesetzte Menge an Sediment, als Sedimenttrockenmasse, bezogen). Somit werden bei ausreichender Sauerstoffversorgung nach 28 Tagen Laugung vergleichbare Mengen an Schwefel oxidiert, was wiederum etwa gleiche pH-Werte und Mengen an solubilisierten Schwermetallen bewirkt.

Sauerstoffverbrauch während der Festbettversuche

Bei der Betrachtung des Sauerstoffverbrauchs gibt es theoretisch unterschiedliche Herangehensweisen: Zum einen kann man sich auf die absoluten Gesamtsummen an Sauerstoff beziehen, die während des Versuches eingetragen wurden. Zum anderen kann man Versuche mit gleichem Volumenstrom und des Weiteren Versuche mit gleichem Sauerstoffgehalt im zugeführten Gas einander gegenüberstellen.

Die Sauerstoffregelung leistete während der Perkolationsversuches mit 1 % LS und einem Volumenstrom von 15 L h^{-1} gute Arbeit und die Regelparameter waren offensichtlich richtig gewählt. Auch die Verwendung der Massenflussregler für die Versuche mit einem Volumenstrom von 5 L h^{-1} lieferte über die gesamten Versuchszeiträume konstant die gewünschten reduzierten Sauerstoffgehalte im dem Perkolator zugeführten Gas.

Der Sauerstoffverbrauch in 28 Tagen entspricht nur beim Versuch mit 100 % LS und einem Schwefelumsatz von 98 % dem erwarteten Wert: Die aus den Messwerten berechnete Menge von 30,3 g Sauerstoff, die während des Versuches verbraucht wurden, passen gut zu der theoretisch für eine vollständige Umsetzung von 20 g Schwefel benötigte Menge von 30 g bzw. 24,2 g Sauerstoff (nach Gl. A bzw. B, siehe S. 14). Für alle anderen Versuche sind die verbrauchten Sauerstoffmengen zu gering, wenn man sie auf die umgesetzten Schwefelmengen bezieht (Tab. 3.2). Ein Grund hierfür kann eine intensive Schwefeloxidation innerhalb der jeweils ersten 24 Stunden der Versuche mit einem ausreichenden Sauerstoffangebot durch die Luftbegasung sein, nach Einstellung der sauerstoffreduzierten Bedingungen verringert sich die Schwefeloxidation entsprechend des jeweiligen Sauerstoffangebotes, wobei zu diesem Zeitpunkt eben schon ein Teil des Schwefels oxidiert vorliegt. Eine direkte Verfolgung der Schwefelkinetik in der Säule war aus schon beschriebenen Gründen leider nicht möglich.

Anhand Tabelle 3.2 lässt sich weiterhin ablesen, dass der Sauerstoffverbrauch sinkt, je weniger Sauerstoff angeboten wird (selbst wenn die angeführten Werte nicht exakt die realen Werte widerspiegeln). Beim Versuch mit 5 % LS und 5 L h^{-1} sollte zwar mit 39,4 g ausreichend Sauerstoff in der zugeführten Luft vorhanden sein, um in entsprechender Menge umgesetzt zu werden - allerdings spielen gerade im Festbett Sauerstoffübergang, -transport und -diffusion eine wichtige Rolle, wodurch es zu Limitationserscheinungen, sichtbar an den Laugungsparametern, kommt.

Nach [LIZAMA 2001] erreicht man durch eine stärkere Belüftung einen höheren Sauerstoffgehalt in einer Halde. Ob dieses erhöhte Sauerstoffangebot auch entsprechend von den Mikroorganismen umgesetzt wird, darauf geht [LIZAMA 2001] nicht ein. Die Auswirkung eines veränderten Volumenstroms im zugeführten Gas auf die mikrobielle Laugung kann anhand der eigenen Ergebnisse nicht bewertet werden. Es muss an dieser Stelle wiederum darauf hingewiesen werden, dass der Sauerstoffverbrauch aus den Messwerten für die Sauerstoffgehalte im zu-

und abgeführten Gasstrom resultiert und als Parameter für den Grad der Laugung als weniger belastbar zu bewerten ist als die Parameter Schwefelumsatz, pH-Abfall und Schwermetallsolubilisierung. Mit der vorhandenen Technik wurde zwar eine gute Abstufung des Sauerstoffangebotes erreicht, wie die anderen Laugungsparameter zeigen, für tiefergehende Berechnungen und eine ausführliche Deutung sind die Messwerte jedoch nicht verlässlich genug.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Die mikrobielle Laugung ist ein natürlich ablaufender Prozess, bei dem reduzierte Schwefelverbindungen mit Hilfe von Mikroorganismen, z. B. *Acidithiobacillus thiooxidans*, oxidiert werden und Schwefelsäure gebildet wird. Durch diese Vorgänge werden unlösliche Metallverbindungen wie Sulfide zu Metallsulfaten umgewandelt, die zum Teil gut wasserlöslich sind. Dieser Prozess wird für die Gewinnung von Schwermetallen aus Erzen oder für die Reinigung von schwermetallbelasteten Materialien kommerziell genutzt. Er läuft aber auch bei der unkontrollierten Laugung von Schwermetallen aus Erzhalde und Deponien ab, wobei die Kontaminanten mit Sickerwässern ausgetragen werden und zu Umweltproblemen führen können.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der mikrobiell induzierten Laugung in einer Umgebung mit reduziertem Sauerstoffangebot. Es soll geklärt werden, wie sich eine in Abstufungen realisierte Verringerung des angebotenen Sauerstoffs auf den Verlauf und den Grad der Schwefeloxidation in einem Sediment auswirkt. Eng mit der Schwefeloxidation verbunden sind die Laugungsparameter Versauerung und Schwermetallsolubilisierung.

Für die Experimente wurde ein oxisches, schwermetallbelastetes Sediment verwendet, das autochthone Mikroorganismen enthält, reich an Organik ist und für die Versuche mit Elementarschwefel versetzt wurde. Um den Einfluss eines reduzierten Sauerstoffangebotes auf die mikrobiell induzierten Laugungsprozesse zu untersuchen, wurde das Sediment zum einen in Suspension reduzierten Gelöstsauerstoffgehalten ausgesetzt und zum anderen wurden bei Festbettversuchen Sauerstoffgehalt und Volumenstrom des zugeführten Gases verringert. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Oxidation des Schwefels, der Versauerung und der Schwermetallsolubilisierung.

Während der Suspensionsexperimente konnten die ablaufenden Prozesse gut durch wiederholte Beprobung der Suspension verfolgt und die Kinetik der mikrobiellen Schwefeloxidation in diesem makroskopisch homogenen System untersucht werden. Die Untersuchungen im Perkolator wurden durchgeführt, da die Festbetllaugung aufgrund von ökonomischen Überlegungen relevanter für die Praxis ist.

Als Besonderheiten sind die technisch anspruchsvolle Messung und Regelung des Sauerstoffgehaltes in der Sedimentsuspension und die Verfolgung der Schwefeloxidation durch wiederholte Restschwefelanalysen im Sediment während der Suspensionslaugung hervorzuheben. Dadurch konnte die Kinetik der Schwefeloxidation verfolgt werden, und Sauerstoffverbrauch und Schwefelumsatz während der Suspensionsversuche können direkt miteinander verknüpft werden.

Bei den Suspensionsversuchen wurde zuerst ein Experiment durchgeführt, bei dem der Sauerstoffverbrauch in Abhängigkeit des Sauerstoffangebotes quantifiziert wurde. Bei einem Sauerstoffangebot von $\geq 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (entspricht etwa 1,3 % LS bei 30 °C) in der Suspension blieb der dazugehörige Sauerstoffverbrauch stets im Bereich um $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Erst nach einer Absenkung des Sauerstoffangebotes auf $\leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (entspricht etwa 0,66 % LS bei 30 °C) nahm der Verbrauch von Sauerstoff rapide ab. Das Ergebnis zeigt sehr deutlich, dass die Mikroorganismen sehr tolerant gegenüber einem stark reduzierten Sauerstoffangebot sind.

Nach Anpassung der Messergebnisse an die für Sauerstoff als wasserlösliches Substrat geltende MONOD-Kinetik ergab sich eine Halbsättigungskonstante K_{O_2} von ca. $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Der aus den Messdaten resultierende K_{O_2} -Wert kann aber eigentlich nur als Schätzwert angesehen werden, da für den interessanten Bereich von $c_{O_2,L} < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ zu wenige Messdaten vorlagen. Eine präzisere Bestimmung war mit der vorhandenen Messtechnik nicht möglich.

Die Versuche, bei denen die Suspensionen für eine Zeitdauer von jeweils vier Wochen sauerstoffreduzierten Bedingungen ausgesetzt waren, bestätigen dieses Ergebnis. Bei dem Versuch mit 5 % LS (= $0,38 \text{ mg L}^{-1}$) in der Suspension verlaufen die mikrobiellen Oxidationsprozesse im Prinzip genauso ungestört wie bei dem Referenzversuch mit reiner Luftbegasung und einem daraus resultierenden Sauerstoffgehalt von 91 % LS in der Suspension. Dies konnte anhand der umgesetzten Schwefelmenge (zu 94,5 bzw. 92,8 %), dem Grad der Versauerung (End-pH = 2,7 bzw. 2,8) und der Schwermetallsolubilisierung (zu 75,3 bzw. 75,0 %) belegt werden.

Bei dem Experiment mit 0,5 % LS (= $0,038 \text{ mg L}^{-1}$) in der Suspension wird der Einfluss des verringerten Sauerstoffangebotes sichtbar: Schwefel wurde nur zu etwa 45 % oxidiert, dadurch sank der pH nur auf 3,9 und die Schwermetalle wurden nur zu etwa 39,5 % solubilisiert.

Der Verbrauch von Sauerstoff wurde für die Versuche mit 5 und 0,5 % LS quantifiziert, für den Versuch mit 91 % LS war dies aufgrund einer Messwertdrift ab Tag 15 nicht möglich. Die Menge des eingetragenen Sauerstoffs, die aus den Messwerten für den Versuch mit einem Sauerstoffangebot von 5 % LS berechnet wurde, beläuft sich auf 5,4 g Sauerstoff (für $t = 1 - 28 \text{ d}$). Während des Versuches mit einem Sauerstoffangebot von 0,5 % LS wurde 1,0 g Sauerstoff in die Suspension eingetragen (für $t = 1 - 28 \text{ d}$) - anhand dieser Werte ist klar erkennbar, dass erst bei einer extremen Reduzierung des Sauerstoffangebotes auch deutlich weniger Sauerstoff verbraucht wurde, was die verringerte Aktivität der Mikroorganismen in der Suspension beweist.

Die Kinetik der Schwefeloxidation ist bei den Versuchen mit 91 und 5 % LS nahezu gleich,

beim Versuch mit 0,5 % LS verläuft die Umsetzung des Schwefels langsamer. In dieser Arbeit wurde die Modellgleichung für die Schwefeloxidation nach LÖSER ET AL. [2005*] um den Einfluss der Gelöstsauerstoffkonzentration erweitert. Beim Vergleich der Modellkurven für die mikrobielle Schwefeloxidation unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes in der Suspension (siehe Gl. 3.2) mit den Analysenergebnissen für den restlichen Elementarschwefel während der Versuche wird deutlich, dass die Kurven für die Versuche mit 91 und 5 % LS gut mit den Modellkurven übereinstimmen, für den Versuch mit 0,5 % LS gilt das nicht. Dafür gibt es zwei mögliche Ursachen, die sich aus den Variablen in der Modellgleichung 3.2 ergeben: Zum einen kann der mittlere Radius der Schwefelkörnchen anders als angenommen gewesen sein, zum anderen könnte der experimentell bestimmte Wert für die Halbsättigungskonstante K_{O_2} (Kap. 3.1.1) fehlerbehaftet sein. Um diese Möglichkeiten zu überprüfen, wurden die beiden genannten Parameter jeweils für Kurvenscharen ohne und mit Sauerstofflimitation variiert. Dabei ergab sich, dass die Modellkurven eine deutliche Abhängigkeit von der Halbsättigungskonstante aufwiesen. Ein fehlerhaft bestimmter Wert für K_{O_2} könnte folglich die Ursache für die Abweichung der Modellkurve von den Messwerten (für $c_{O_2,L} = 0,5$ % LS) sein.

Während der Laugung im Festbett unter Luftbegasung wurde Schwefel innerhalb von 28 Tagen fast vollständig oxidiert, der pH-Wert sank auf 2,6 ab und die Schwermetalle gingen zu etwa 66 % in Lösung. Bei einer Absenkung des Sauerstoffgehaltes im zugeführten Gas auf 5 bzw. 1 % LS zeigten die Laugungsparameter eine abgestufte Verringerung der mikrobiellen Oxidationsprozesse. Eine weitere Verringerung des Sauerstoffangebotes durch Reduktion des Volumenstromes von 15 auf 5 L h⁻¹ reduzierte den Grad der Schwefeloxidation und damit den Grad der Versauerung bzw. der Schwermetallsolubilisierung weiter.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen ganz klar immer wieder, dass die autochthonen Mikroorganismen im verwendeten Sediment sehr tolerant gegenüber einer starken Reduzierung des Sauerstoffangebotes sind, und können in der Praxis von zwei Seiten betrachtet werden:

Bei der Gewinnung von Schwermetallen aus Erzen oder bei Sanierungsmaßnahmen zur Entfernung von Schwermetallen aus kontaminierten Materialien ist die mikrobiell induzierte Laugung erwünscht und jede Beeinflussung des Prozesses, die den Grad der Laugung erhöht bzw. die Effizienz des Prozesses steigert, willkommen. Man kann aus den Ergebnissen schließen, dass keine permanente Luftsättigung in einer Halde aus Material mit vergleichbarer Charakteristik vorliegen muss, um einen hohen Grad der Schwermetallsolubilisierung zu gewährleisten. Schon bei Gehalten von 5 % LS entspricht das Ergebnis der Festbettdlaugung quasi dem Versuch mit Luftbegasung. Auch wenn es einfacher ist, mit Luft zu begasen, anstatt den Sauerstoffgehalt im zugeführten Gas auf komplizierte Art und Weise zu reduzieren, kann zumindest eine Reduzierung des Volumenstromes ohne Nachteil für das Laugungsergebnis vorgenommen werden.

Für die unkontrollierte Laugung in Halden und Deponien sind die Ergebnisse anders zu

bewerten: Schon bei einem geringen Sauerstoffangebot läuft die mikrobielle Laugung ab und Schwermetalle gehen, wenn auch verzögert, in Lösung. Selbst bei 1 % LS (Volumenstrom: 5 L h^{-1}) kam es zu einer merklichen Versauerung. Bei Schwefel oder Sulfide enthaltenden Deponien, die über einen Zeitraum von Jahrzehnten stabil bleiben müssen, sollte am besten ein Zutritt von Sauerstoff komplett verhindert werden, wobei eine bloße Abdeckung des Materials zur Verhinderung des Gas- und Sickerwassereintrages unzureichend ist. Auf eine Methodenkombination mit z. B. neutralisierenden/alkalisierenden oder sauerstoffzehrenden Inhaltsstoffen kann keinesfalls verzichtet werden.

Literaturverzeichnis

- ANDERSON, B.C., BROWN, A.T.F., WATT, W.E., MARSALEK, J. (1998): Biological leaching of trace metals from stormwater sediments: influential variables and continuous reactor operation. *Wat Sci Technol* 38(10), 73–81.
- ATTIA, Y.A. (1990): Feasibility of selective biomodification of pyrite floatability in coal desulfurization by froth flotation. *Resources, Conservation and Recycling* 3, 169–175.
- BATARSEH, K.I., STILLER, A.H. (1996): Biological extraction of metals: The rate-controlling step. *Chem Eng Comm* 155, 229–241.
- BECK, D., HEINRITZ, H.J., WORBS, M. (1988): Mikrobiologische Kohleentschwefelung. *Acta Biotechnol* 8(1), 87–92.
- BENMOUSSA, H., TYAGI, R.D., CAMPBELL, P.G.C., BLAIS, J.F. (1994): Biolixiviation des métaux lourds et stabilisation des boues municipales: effet de la forme du soufre élémentaire utilisé comme substrat. *Revue des Sciences de L'eau* 7, 235–250.
- BEVILAQUA, D., LEITE, A.L.L.C., GARCIA, JR., O., H., T.O. (2002): Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. *Process Biochemistry* 38, 587–592.
- BOSECKER, K. (1994): Mikrobielle Laugung (Leaching). In: P. PRÄVE, U. FAUST, W. SITTING, D.A. SUKATSCH (Eds.) *Handbuch der Biotechnologie*. Kapitel 19, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 835–858 (4. neu bearb. Aufl.).
- BOSECKER, K. (1997): Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiol Rev* 20, 591–604.
- BOWELL, R.J., DEY, M., POOLEY, F., WILLIAMS, K.P. (2000): ARD in waste rock - preventive methods. *Mining Environmental Management*, May, 18–19.
- BRANDL, H. (1998): Biohydrometallurgie - wie man mit Hilfe von Mikroorganismen Metalle aus Erzen gewinnt. *BioWorld* 2, 4–8.
-
- BRANDL, H., BOSSHARD, R., WEGMANN, M. (1999): Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Process Metallurgy* 9B, 569–576.

- BRIERLEY, C.L. (1997): Mining biotechnology: research to commercial development and beyond. In: D.E. RAWLINGS (Ed.) *Biomining: theory, microbes, and industrial processes*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3–17.
- BROMBACHER, C., BACHOFEN, R., BRANDL, H. (1997): Biohydrometallurgical processing of solids: a patent review. *Appl Microbiol Biotechnol* 48, 577–587.
- BROMBACHER, C., BACHOFEN, R., BRANDL, H. (1998): Development of a laboratory-scale leaching plant for metal extraction from fly ash by thiobacillus strains. *Appl Environ Microbiol* 64, 1237–1241.
- CALMANO, W. (1989): Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen: chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlamm. Verlag TÜV Rheinland, Köln.
- CALMANO, W., AHLF, W. (1988): Bakterielle Laugung von Schwermetallen aus Baggerschlamm - Optimierung des Verfahrens im Labormaßstab. *Wasser Boden* 40(1), 30–32.
- CALMANO, W., HONG, J., FÖRSTNER, U. (1992): Einfluß von pH-Wert und Redoxpotential auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Sedimenten. *Vom Wasser* 78, 245–257.
- CEŠKOVÁ, P., MANDL, M., HELANOVA, S., KASPAROVSKA, J. (2002): Kinetic studies on elemental sulfur oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*: sulfur limitation and activity of free and adsorbed bacteria. *Biotechnol Bioeng* 78, 24–30.
- CEŠKOVÁ, P., MANDL, M., HUBÁČKOVÁ, J. (2000): Kinetic quantitation of sulfur-oxidizing bacteria adsorbed on sulfur. *Biotechnol Lett* 22, 699–701.
- CHEN, S.Y., LIN, J.G. (2000): Factors affecting bioleaching of metal contaminated sediment with sulfur-oxidizing bacteria. *Wat Sci Technol* 41(12), 263–270.
- CHEN, S.Y., LIN, J.G. (2001A): Effect of substrate concentration on bioleaching of metal-contaminated sediment. *J Hazard Mat* B82, 77–89.
- CHEN, S.Y., LIN, J.G. (2001B): Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere* 44, 1093–1102.
- CHENG, Y.C., PENG, R.Y., SU, J.C.C., LO, D.Y. (1999): Mechanism and kinetics of elemental sulfur oxidation by *Thiobacillus thiooxidans* in batch fermenter. *Environ Technol* 20, 933–942.
- COUILLARD, D., CHARTIER, M., MERCIER, G. (1991): Bacterial leaching of heavy metals from aerobic sludge. *Biores Technol* 36, 293–302.

- COUILLARD, D., CHARTIER, M., MERCIER, G. (1994): Major factors influencing bacterial leaching of heavy metals (Cu and Zn) from anaerobic sludge. *Environ Poll* 85, 175–184.
- COUILLARD, D., MERCIER, G. (1992): Metallurgical residue for solubilization of metals from sewage sludge. *J Env Eng* 118, 808–813.
- CRUNDWELL, F.K. (1997): Physical chemistry of bacterial leaching. In: D.E. RAWLINGS (Ed.) *Biomining: theory, microbes, and industrial processes*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 177–200.
- CUI, J., ZHANG, L. (2008): Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *J Hazard Mat* 158(2-3), 228–256.
- DAS, T., AYYAPPAN, S., CHAUDRY, G.R. (1999): Factors affecting bioleaching kinetics of sulfide ores using acidophilic microorganisms. *BioMetals* 12, 1–10.
- DAVIS, G.B., RITCHIE, A.I.M. (1986): A Model of oxidation in pyritic mine wastes: part 1 - equations and approximate solution. *Appl Math Modelling* 10, 314–322.
- DEVECI, H., AKCIL, A., ALP, I. (2004): Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. *Hydrometallurgy* 73, 203–303.
- D'HUGUES, P., CEZAC, P., BATTAGLIA, F., TRUONG-MEYER, X.M., MORIN, D. (1997): Bioleaching of a cobaltiferous pyrite: A continuous laboratory-scale study at high solids concentration. *Minerals Eng* 10(5), 507–527.
- DUTRIZAC, J.E., MAC DONALD, R.J.C. (1974): Ferric iron as a leaching medium. *Minerals Sci Eng* 6(2), 59–100.
- DYBEK, K., GIROD, K. (1999): Sedimentberäumung am Beispiel sächsischer Gewässer. *Wasser Abfall* 1(10), 34–40.
- FILALI-MEKNASSI, Y., TYAGI, R.D., NARASIAH, K.S. (2000): Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of aeration. *Process Biochemistry* 36, 263–273.
- FOWLER, T.A., HOLMES, P.R., CRUNDWELL, F.K. (1999): Mechanism of pyrite dissolution in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl Environ Microbiol* 65(7), 2987–2993.
- FRAENCKEL, F. (1907): Über die Existenzgebiete der Ferrosulfat-Hydrate. *Z anorg Chem* 55, 223–232.
- FRANCIS, A., DODGE, C. (1998): Remediation of soils and wastes contaminated with uranium and toxic metals. *Environ Sci Technol* 32, 3993–3998.

- FRITSCH, W. (1998): Umweltmikrobiologie - Grundlagen und Anwendungen. Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart, Lübeck, Ulm.
- FÖRSTNER, U. (1995): Redox effects on metal release from contaminated sediments - concepts, processes, experiments, prognosis and remediation. In: W.J. VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENDT (Eds.) Proceedings of the Contaminated soil '95, Kluwer Academic Press, Dordrecht, Boston, London, 435-444.
- FÖRSTNER, U., GRATHWOHL, P. (2007): Ingenieur-Geochemie - Technische Geochemie - Konzepte und Praxis. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (2. neu überarb. Aufl.).
- FUNK, W., SCHÄR, P. (1998): Praktikerwissen Analysenmesstechnik pH-Redox-Lf-O₂-BSB: Messprinzip - Anwendung - Geräte - Problemlösung. Wissenschaftsverlag, Mainz, Aachen.
- GEHRKE, T., HALLMANN, R., KINZLER, K., SAND, W. (2001): The EPS of *Acidithiobacillus ferrooxidans* - a model for structure-function relationships of attached bacteria and their physiology. *Wat Sci Technol* 43(6), 159-167.
- GEHRKE, T., TELEGGI, J., THIERRY, D., SAND, W. (1998): Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching. *Appl Environ Microbiol* 64(7), 2743-2747.
- GHOSH, M., MISHRA, A.K. (1985): Effect of cultural conditions on the lipid profile of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Arch Microbiol* 143, 297-301.
- GLEISNER, M., HERBERT JR., R.B., FROGNER KOCKUM, P.C. (2006): Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. *Chem Geol* 225, 16-29.
- GOURDON, R., FUNTOWICZ, N. (1995): Bioleaching of metals from industrial contaminated soil using sulfuric acid produced by bacterial activity: a feasibility study. In: W.J. VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENDT (Eds.) Proceedings of the Contaminated soil '95, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1049-1056.
- GOURDON, R., FUNTOWICZ, N. (1998): Kinetic model of elemental sulfur oxidation by *Thiobacillus thiooxidans* in batch slurry reactors. *Bioprocess Engin* 18, 241-249.
- GUAY, R., SILVER, M., TORMA, A.E. (1977): Ferrous iron oxidation and uranium extraction by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol Bioeng* XIX, 727-740.
- GVV-BERICHT (2001): Erweiterte Ergänzungsarbeiten zur Bewertung des Altlastenstandortes 'Alter Klärteich Gottesberg' - Monitoringprogramm. Interne Mitteilung der GVV-mbH Lengenfeld.

- HIRNER, A.V., REHAGE, H., SULKOWSKI, M. (2000): Umweltgeochemie - Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre. Steinkopff-Verlag, Darmstadt.
- HOOVER, S.R., PORGES, N. (1952): Assimilation of dairy wastes by activated sludge, II. The equation of synthesis and rate of oxygen utilization. *Sewage Ind Wastes* 24(3), 306–312.
- JENSEN, A.B., WEBB, C. (1995): Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans*: a review. *Process Biochem* 30(3), 225–236.
- KELLY, D.P., JONES, C.A. (1978): Factors affecting metabolism and ferrous iron oxidation in suspensions and batch cultures of *Thiobacillus ferrooxidans*: relevance to ferric iron leach solution regeneration. In: L.E. MURR, A.E. TORMA, J.A. BRIERLEY (Eds.) Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. Kapitel 2, Academic Press, New York, San Francisco, London, 19–44.
- KELLY, D.P., WOOD, A.P. (2000): Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *Intern J System Evolut Microbiol* 50, 511–516.
- KIM, I.S., LEE, J.U., JANG, A. (2005): Bioleaching of heavy metals from dewatered sludge by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *J Chem Technol Biotechnol* 80, 1339–1348.
- KOHL, J.G., NICKLISCH, A. (1988): Ökophysiologie der Algen. Wachstum und Ressourcennutzung. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York (ursprgl. erschienen im Akademie-Verlag, Berlin).
- KONISHI, Y., ASAI, S., YOSHIDA, N. (1995): Growth kinetics of *Thiobacillus thiooxidans* on the surface of elemental sulfur. *Appl Environ Microbiol* 61(10), 3617–3622.
- KONISHI, Y., TAKASAKA, Y., ASAI, S. (1994): Kinetics of growth and elemental sulfur oxidation in batch cultures of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol Bioeng* 44, 667–673.
- KREBS, W., BROMBACHER, C., BOSSHARD, P.P., BACHOFEN, R., BRANDL, H. (1997): Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiol Rev* 20, 605–617.
- LAGA (2003): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen - Technische Regeln. Mitteilung 20. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- LAISHLEY, E.J., BRYANT, R.D., KOBRYN, B.W., HYNE, J.B. (1986): Microcrystalline structure and surface area of elemental sulphur as factors influencing its oxidation by *Thiobacillus albertis*. *Can J Microbiol* 32, 237–242.

- LAU, C.M., SHUMATE, K.S., SMITH, E.E. (1970): The role of bacteria in pyrite oxidation. In: C.T. HOLLAND (Ed.) Proceedings of the Third Symposium on Coal Mine Drainage Research, Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, 114–122.
- LENGELER, J.W., DREWS, G., SCHLEGEL, H.G. (1909): Biology of the prokaryotes. Thieme, Stuttgart, New York.
- LIU, M.S., BRANION, R.M.R., DUNCAN, D.W. (1988): The Effects of Ferrous Iron, Dissolved Oxygen, and Inert Solids Concentrations on the Growth of *Thiobacillus Ferrooxidans*. *Can J Chem Eng* 66, 445–451.
- LIVESEY-GOLDBLATT, E., NORMAN, P., LIVESEY-GOLDBLATT, D.R. (1983): Gold recovery from arsenopyrite/pyrite ore by bacterial leaching and cyanidation. In: G. ROSSI, A.E. TORMA (Eds.) Recent progress in biohydrometallurgy, Azzociazione Mineraria Sarda, Iglesias, Italy, 627–641.
- LIZAMA, H.M. (2001): Copper bioleaching behavior in an aerated heap. *Int J Miner Process* 62, 257–269.
- LÖSER, C. (2006): Perkolationsverfahren zur mikrobiellen Behandlung kontaminierter Feststoffe unter besonderer Berücksichtigung schwermetall-belasteter Gewässersedimente. Habilitation, Technische Universität Dresden.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (1999): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Ergebnisse aus Laboruntersuchungen. Zwischenbericht vom 09.04.1999. UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (2000): Remediation of heavy-metal-polluted river sediments - comparison of purely chemical leaching and bioleaching in suspension and the solid bed. In: Contaminated soil 2000, Thomas Telford Publishing, London, 523–527.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., GÖRSCH, K., SEIDEL, H. (2005*): Bioleaching of heavy metal polluted sediment: kinetics of leaching and microbial sulfur oxidation. *Eng Life Sci* 5(6), 535–549.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., GÖRSCH, K., SEIDEL, H. (2006A*): Remediation of heavy metal polluted sediment in the solid bed: comparison of abiotic and microbial leaching. *Chemosphere* 65, 9–16.
- ~~LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., GÖRSCH, K., SEIDEL, H. (2006B*): Bioleaching of heavy metal polluted sediment: influence of temperature and oxygen. *Eng Life Sci* 6(4), 355–363.~~

- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2002): Reinigung schwermetall-belasteter Sedimente durch Bioleaching. UFZ-Bericht 13-2002. UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2007): Remediation of heavy metal polluted sediment by suspension and solid-bed leaching: Estimate of metal removal efficiency. *Chemosphere* 66, 1699–1705.
- MAINI, G., SHARMAN, A.K., SUNDERLAND, G., KNOWLES, C.J., JACKMAN, S.A. (2000): An integrated method incorporating sulfur-oxidizing bacteria and electrokinetics to enhance removal of copper from contaminated soil. *Environ Sci Technol* 34, 1081–1087.
- MCCARTY, P.L. (1971): Energetics and bacterial growth. In: S.D. FAUST, J.V. HUNTER (Eds.) *Organic compounds in aquatic environments*, Marcel Dekker, New York, 495 ff.
- MCCARTY, P.L. (1975): Stoichiometry of biological reactions. *Prog Wat Technol* 7(1), 157–172.
- MÜLLER, G. (1986): Schwermetalle in Sedimenten - Sedimente als Archive der Umweltverschmutzung. *Heidelberger Universitätshefte* 38, 61–71.
- MÜLLER, G., RIETHMAYER, S. (1982): Chemische Entgiftung: das alternative Konzept zur problemlosen und entgeltigen Entsorgung Schwermetall-belasteter Baggerschlämme. *Chemikerzeitung* 106, 289–292.
- MORGENSTERN, P., SEIDEL, H. (1995): Quantitative determination of sulphur in contaminated sediments by means of wavelength dispersive X-ray spectroscopy involving sulphur speciation. In: W.J. VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENDT (Eds.) *Proceedings of the Contaminated soil '95*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, Boston, London, 529–530.
- MORIN, D.H.R. (2007): Bioleaching of Sulfide Minerals in Continuous Stirred Tanks. In: E.R. DONATI, W. SAND (Eds.) *Microbial Processing of Metal Sulfides. Section II*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 133–150.
- MYERSON, A.S. (1981): Oxygen Mass Transfer Requirements during the Growth of *Thiobacillus ferrooxidans* on Iron Pyrite. *Biotechnol Bioeng* 23, 1413–1416.
- NARESHKUMAR, R., NAGENDRAN, R., PARVATHI, K. (2008): Bioleaching of heavy metals from contaminated soil using *Acidithiobacillus thiooxidans*: effect of sulfur/soil ratio. *World J Microbiol Biotechnol* 24, 1539–1546.
- NICHOLSON, R.V., GILLHAM, R.W., CHERRY, J.A., REARDON, E.J. (1989): Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retarding cover layers as oxygen barriers. *Can Geotech J* 26, 1–8.

- NORDSTROM, D.K., ALPERS, C.N. (1999): Geochemistry of acid mine waters. In: G.S. PLUMLEE, M.J. LOGSDON (Eds.) Reviews in economic geology - The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues, Society of economic geologists, Inc., vol. 6A, 133-160.
- NYAVOR, K., EGIEBOR, N.O., FEDORAK, P.M. (1996): The effect of ferric ion on the rate of ferrous oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl Microbiol Biotechnol* 45, 688-691.
- OBST, U., SEIBEL, F. (1996): Biologische und ökologische Grundlagen. In: Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh: Chemie und Biologie der Altlasten, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 78.
- OHMURA, N., TSUGITA, K., KOIZUMI, J.I., SAIKI, H. (1996): Sulfur-binding protein of flagella of *Thiobacillus ferrooxidans*. *J Bacteriol* 178(19), 5776-5780.
- OLSON, G. (1991): Rate of pyrite bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans*: Results of an interlaboratory comparison. *Appl Environ Microbiol* 57(3), 642-644.
- OLSON, G.J., BRIERLEY, J.A., BRIERLEY, C.L. (2003): Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. *Appl Microbiol Biotechnol* 63, 249-257.
- RAWLINGS, D.E. (1997): Mesophilic, autotrophic bioleaching bacteria: description, physiology and role. In: D.E. RAWLINGS (Ed.) Biomining: theory, microbes, and industrial processes, Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York, 229-245.
- RAWLINGS, D.E. (2004): Microbially assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry. *Pure Appl Chem* 76(4), 847-859.
- RAWLINGS, D.E. (2005): Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. *Microbial Cell Factories* 4, 13 (doi:10.1186/1475-2859-4-13).
- RAWLINGS, D.E., SILVER, S. (1995): Mining with microbes. *Biotechnol* 13, 773-778.
- SAND, W., GEHRKE, T. (2006): Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron(III) ions and acidophilic bacteria. *Res Microbiol* 157, 49-56.
- SAND, W., GEHRKE, T., HALLMANN, R., SCHIPPERS, A. (1995): Sulfur chemistry, biofilm, and the (in)direct attack mechanism - a critical evaluation of bacterial leaching. *Appl Microbiol Biotechnol* 43, 961-966.

- SAVIC, D.S., VELJKOVIC, V.B., LAZIC, M.L., VRVIC, M.M., VUCETIC, J.I. (1998): Effects of the oxygen transfer rate on ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Enzyme Microb Technol* 23, 427–431.
- SCHIPPERS, A. (1998): Untersuchungen zur Schwefelchemie der biologischen Laugung von Metallsulfiden. Dissertation, Universität Hamburg.
- SCHIPPERS, A., SAND, W. (1999): Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or polysulfides and sulfur. *Appl Environ Microbiol* 65(1), 319–321.
- SEIDEL, H., GÖRSCH, K., SCHÜMICHEN, A. (2006B*): Effect of oxygen limitation on solid-bed bioleaching of heavy metals from contaminated sediments. *Chemosphere* 65, 102–109.
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P., SCHMEROLD, R. (2004): Bioremediation process for sediments contaminated by heavy metals: feasibility study on a pilot scale. *Environ Sci Technol* 38, 1582–1588.
- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., STOTTMEISTER, U. (1995): Heavy metal removal from contaminated sediments by bacterial leaching: a case study on the field scale. In: W.J. VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENDT (Eds.) *Proceedings of the Contaminated soil '95*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, Boston, London, 1039–1048.
- SEIDEL, H., WENNRICH, R., HOFFMANN, P., LÖSER, C. (2006A): Effect of different types of elemental sulfur on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments. *Chemosphere* 62, 1444–1453.
- SEIDEL, H., ZEHNSDORF, A., LÖSER, C., SCHMEROLD, R. (2005): Verfahren zur kontrollierten mikrobiellen Laugung von Feststoffen, die mit Schwermetallen kontaminiert sind. Patentschrift DE10154904.
- SHANABLEH, A., GINIGE, P. (2000): Acidic bioleaching of heavy metals from sewage sludge. *J Mater Cycles Waste Manag* 2, 43–50.
- SHOONER, F., TYAGI, R.D. (1996): Thermophilic microbial leaching of heavy metals from municipal sludge using indigenous sulphur-oxidizing microbiota. *Appl Microbiol Biotechnol* 45, 440–446.
- SILVERMAN, M.P. (1967): Mechanism of bacterial pyrite oxidation. *J Bacteriol* 94(4), 1046–1051.
- SMITH, J.R., LUTHY, R.G., MIDDLETON, A.C. (1988): Microbial ferrous iron oxidation in acidic solution. *J Wat Pollut Control Fed* 60(4), 518–530.

- SREEKRISHNAN, T.R., TYAGI, R.D., BLAIS, J.F., MEUNIER, N., CAMPBELL, P.G.C. (1996): Effect of sulfur concentration on sludge acidification during the SSDML process. *Wat Res* 30(11), 2728–2738.
- STEUDEL, R., MÄUSLE, H.J., ROSENBAUER, D., MÖCKEL, H., FREYHOLDT, T. (1981): Separation and Determination of Sulfur Homocycles by High Pressure Liquid Chromatography - Detection of Novel Sulfur Rings. *Angew Chem Int Ed Engl* 20(4), 394–395.
- STOTTMEISTER, U. (1985): Fehlermöglichkeiten der Gelöstsauerstoffmessung beim Betrieb von Bioreaktoren. *Acta Biotechnol* 5(1), 51–59.
- STOTTMEISTER, U., SEIDEL, H., KUSCHK, P. (1999): Mikrobielles Leaching und Remediation anorganisch kontaminierter Böden. In: S. HEIDEN (Ed.) Innovative Techniken der Bodensanierung: ein Beitrag zur Nachhaltigkeit, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 58–75.
- TICHÝ, R. (1998): Bioleaching of metals from soils or sediments using the microbial sulfur cycle. Dissertation, Wageningen Agricultural University.
- TICHÝ, R., JANSSEN, A., GROTENHUIS, J.T.C., VAN ABSWOUDE, R., LETTINGA, G. (1998B): Oxidation of biologically-produced sulphur in a continuous mixed-suspension reactor. *Wat Res* 32(3), 701–710.
- TICHÝ, R., RULKENS, W.H., GROTENHUIS, J.T.C., NYDL, V., CUYPERS, C., FAJTL, J. (1998A): Bioleaching of metals from soils or sediments. *Wat Sci Technol* 37(8), 119–127.
- TIFFREAU, C., MARSEILLE, F., ISAURE, M.P., LORS, C., LABOUDIGUE, A., BRANCHU, P., LECOMTE, P. (1999): Impact of contaminated dredged sediment deposits on clean soils: an interdisciplinary study of the mobility and bioavailability of the metallic pollution. In: G. DE SCHUTTER (Ed.) CATS 4 Characterisation and treatment of sediments, Technologisch Instituut vzw, Antwerpen, 243–252.
- TORMA, A.E., OLSEN, T.M. (1988): Kinetics of Biosulfurization of a high-sulfur coal. *Appl Biochem Biotechnol* 18, 341–354.
- TORMA, A.E., WALDEN, C.C., DUNCAN, D.W., BRANION, R.M.R. (1972): The effect of carbon dioxide and particle surface area on the microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate. *Biotechnol Bioeng* XIV, 777–786.
- TSAI, L.J., YU, K.C., CHEN, S.F., KUNG, P.Y. (2003): Effect of temperature on removal of heavy metals from contaminated river sediments via bioleaching. *Wat Res* 37, 2449–2457.
- ~~TUIN, B.J.W., TELS, M. (1990): Extraction kinetics of six heavy metals from contaminated clay soils. *Environ Technol* 11, 541–554.~~

- TUOVINEN, O.H., NIEMELA, S.I., GYLLENBERG, H.G. (1971): Effect of mineral nutrients and organic substances on the development of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol Bioeng* XIII, 517-527.
- TYAGI, R.D., COUILLARD, D., TRAN, F.T. (1990): Studies on microbial leaching of heavy metals from municipal sludge. *Wat Sci Technol* 22(12), 229-238.
- TYAGI, R.D., MEUNIER, N., BLAIS, J.F. (1996): Simultaneous sludge digestion and metal leaching - effect of temperature. *Appl Microbiol Biotechnol* 46, 422-431.
- ULBRICHT, H. (2001): Bedienungsanleitung für OxyRegler. Interne Schrift.
- VISHNIAC, W., SANTER, M. (1957): The Thiobacilli. *Bacteriol Rev* 21, 195-213.
- VOGLER, K.G., UMBREIT, W.W. (1941): The necessity for direct contact in sulfur oxidation by thiobacillus thiooxidans. *Soil Sci* 51, 331-337.
- VOIGT, K. (2001*): Kinetik der Schwefeloxidation beim Bioleaching von schwermetallbelasteten Gewässersedimenten im Mikrokosmos. Diplomarbeit, Universität Leipzig.
- WENNRICH, R., MATTUSCH, J., MORGENSTERN, P., FREYER, K., TREUTLER, H.C., STÄRK, H.J., BRÜGGEMANN, L., PASCHKE, A., DAUS, B., WEISS, H. (2004): Characterization of sediments in an abandoned mining area; a case study of Mansfeld region, Germany. *Environ Geol* 45, 818-833.
- WHITE, C., SHARMAN, A.K., GADD, G.M. (1998): An integrated microbial process for the bioremediation of soil contaminated with toxic metals. *Nature Biotechnol* 16, 572-575.
- ZAGURY, G.J., NARASIAH, K.S., TYAGI, R.D. (1994): Adaptation of indigenous iron-oxidizing bacteria for bioleaching of heavy metals in contaminated soils. *Environ Technol* 15, 517-530.
- ZAGURY, G.J., NARASIAH, K.S., TYAGI, R.D. (2001): Bioleaching of metal-contaminated soil in semicontinuous reactor. *J Environ Eng* 127, 812-817.

Tabellenverzeichnis

2.1	Physikalisch-chemische Charakterisierung von Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig	31
2.2	Gehalte ausgewählter Elemente im Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig (Bestimmung mittels RFA, Angaben in [mg kg ⁻¹])	32
2.3	Gehalte ausgewählter Ionen in Eluaten aus Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig (Elution nach modif. DIN 38414-S4, Bestimmung mittels ICP-AES- und IC-Analysen, Angaben in [mg L ⁻¹])	32
2.4	Übersicht über die Methoden und Analysengeräte zur Festphasenanalytik	39
2.5	Übersicht über die Methoden und Analysengeräte zur Flüssigphasenanalytik	41
2.6	Übersicht über die Analysengeräte zur Gasphasenanalytik	42
3.1	Parameter zur Bewertung der Suspensionslaugung bei Variation des Sauerstoffangebots	58
3.2	Parameter zur Bewertung der Festbettlaugung bei unterschiedlichem Sauerstoffangebot	74
5.1	Bioleaching ohne Sauerstoffmangel in Suspension ¹ (Kap. 3.1.2): Sauerstoffgehalte in Suspension und Gasphase sowie Sauerstoffübergangsraten - 12-h-Werte	106
5.2	Bioleaching ohne Sauerstoffmangel in Suspension ¹ (Kap. 3.1.2): Sulfatschwefel in Lösung, Restschwefel, pH-Wert und Redoxpotenzial in Suspension sowie Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung	107
5.3	Bioleaching ohne Sauerstoffmangel in Suspension ¹ (Kap. 3.1.2): Schwermetalle in Lösung	108
5.4	Bioleaching ohne Sauerstoffmangel in Suspension ¹ (Kap. 3.1.2): Schwermetallso-lubilisierung	109
5.5	Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 5 % LS in Suspension ¹ (Kap. 3.1.3): Sauerstoffgehalte in Suspension und Gasphase sowie Sauerstoffübergangsraten - 12-h-Werte	110
5.6	Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 5 % LS in Suspension ¹ (Kap. 3.1.3): Sulfatschwefel in Lösung, Restschwefel, pH-Wert und Redoxpotenzial in Suspension sowie Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung	111

5.7	Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 5 % LS in Suspension ¹ (Kap. 3.1.3): Schwermetalle in Lösung	112
5.8	Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 5 % LS in Suspension ¹ (Kap. 3.1.3): Schwermetallsolubilisierung	113
5.9	Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 0,5 % LS in Suspension ¹ (Kap. 3.1.4): Sauerstoffgehalte in Suspension und Gasphase sowie Sauerstoffüber- gangsraten - 12-h-Werte	114
5.10	Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 0,5 % LS in Suspension ¹ (Kap. 3.1.4): Sulfatschwefel in Lösung, Restschwefel, pH-Wert und Redoxpoten- zial in Suspension sowie Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung	115
5.11	Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 0,5 % LS in Suspension ¹ (Kap. 3.1.4): Schwermetalle in Lösung	116
5.12	Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 0,5 % LS in Suspension ¹ (Kap. 3.1.4): Schwermetallsolubilisierung	116
5.13	Werte für Abb. 3.6 B (Kap. 3.1.5): Simulierte Konzentrationen von Elementar- schwefel nach Modell-Gl. 3.2 (Konstanten: $K_{O_2} = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $r_{SO} = 17,5 \text{ } \mu\text{m}$; Variable: $c_{O_2,L} = 0,5 \text{ bis } 100 \text{ \% LS}$)	117
5.14	Werte für Abb. 3.7 A (Kap. 3.1.5): Simulierte Konzentrationen von Elementar- schwefel nach Modell-Gl. 3.2 (Konstanten: $K_{O_2} = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $c_{O_2,L} = 91 \text{ \% LS}$; Variable: $r_{SO} = 17,5 \text{ bis } 52,5 \text{ } \mu\text{m}$)	117
5.15	Werte für Abb. 3.7 B (Kap. 3.1.5): Simulierte Konzentrationen von Elementar- schwefel nach Modell-Gl. 3.2 (Konstanten: $K_{O_2} = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $c_{O_2,L} = 0,5 \text{ \% LS}$; Variable: $r_{SO} = 17,5 \text{ bis } 52,5 \text{ } \mu\text{m}$)	118
5.16	Werte für Abb. 3.8 A (Kap. 3.1.5): Simulierte Konzentrationen von Elementar- schwefel nach Modell-Gl. 3.2 (Konstanten: $r_{SO} = 17,5 \text{ } \mu\text{m}$, $c_{O_2,L} = 91 \text{ \% LS}$; Variable: $K_{O_2} = 0,01 \text{ bis } 0,1 \text{ mg L}^{-1}$)	119
5.17	Werte für Abb. 3.8 B (Kap. 3.1.5): Simulierte Konzentrationen von Elementar- schwefel nach Modell-Gl. 3.2 (Konstanten: $r_{SO} = 17,5 \text{ } \mu\text{m}$, $c_{O_2,L} = 0,5 \text{ \% LS}$; Variable: $K_{O_2} = 0,01 \text{ bis } 0,1 \text{ mg L}^{-1}$)	120
5.18	Bioleaching mit Sauerstoffüberschuss im Festbett ¹ (Kap. 3.2.1): Sauerstoffkon- zentrationen in Zuluft und Abluft (24-h-Werte), Sulfat (bezogen auf die Sedi- menttrockenmasse), pH-Wert, Redoxpotenzial, Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung	121
5.19	Bioleaching mit Sauerstoffüberschuss im Festbett ¹ (Kap. 3.2.1): Schwermetalle in Lösung	122
5.20	Bioleaching mit Sauerstoffüberschuss im Festbett ¹ (Kap. 3.2.1): Schwermetallsol- ubilisierung	122

5.21	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 5 % LS und 15 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Sauerstoffkonzentrationen in Zuluft und Abluft (24-h-Werte), Sulfat (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse), pH-Wert, Redox- potenzial, Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung	123
5.22	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 5 % LS und 15 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetalle in Lösung	124
5.23	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 5 % LS und 15 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetallsolubilisierung	124
5.24	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 1 % LS und 15 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap.3.2.2): Sauerstoffkonzentrationen in Zuluft und Abluft (24-h-Werte), Sulfat (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse), pH-Wert, Redox- potenzial, Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung	125
5.25	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 1 % LS und 15 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap.3.2.2): Schwermetalle in Lösung	126
5.26	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 1 % LS und 15 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap.3.2.2): Schwermetallsolubilisierung	126
5.27	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 5 % LS und 5 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Sauerstoffkonzentrationen in Zuluft und Abluft (24-h-Werte), Sulfat (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse), pH-Wert, Redox- potenzial, Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung	127
5.28	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 5 % LS und 5 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetalle in Lösung	128
5.29	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 5 % LS und 5 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetallsolubilisierung	128
5.30	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 1 % LS und 5 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Sauerstoffkonzentrationen in Zuluft und Abluft (24-h-Werte), Sulfat (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse), pH-Wert, Redox- potenzial, Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung	129
5.31	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 1 % LS und 5 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetalle in Lösung	130
5.32	Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett ¹ - 1 % LS und 5 L h ⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetallsolubilisierung	130

Abbildungsverzeichnis

1.1	Gesamtprozess der mikrobiellen Laugung	14
1.2	Schematische Darstellung des Thiosulfat- und des Polysulfid-Mechanismus bei der mikrobiellen Laugung von Metallsulfiden. MS = Metallsulfid; M^{2+} = Metall-Ion; $S_2O_3^{2-}$ = Thiosulfat; S_n^{2-} = Polysulfid mit n-facher Kettenlänge; S_8 = Elementarschwefel; Tf, Lf, Tt = enzymatische Reaktion durch <i>T. ferrooxidans</i> , <i>L. ferrooxidans</i> und/oder <i>T. thiooxidans</i> ; (Tf, Tt) = mögliche enzymatische Reaktion. [SCHIPPERS AND SAND 1999]	15
1.3	Interaktion einer <i>A. ferrooxidans</i> -Zelle mit Pyrit. [SAND AND GEHRKE 2006] . .	16
2.1	Schematische Darstellung der Mikrokosmosanlage für den Suspensionsversuch mit Sauerstoffüberschuss	34
2.2	Schematische Darstellung der Mikrokosmosanlage für die Suspensionsversuche mit reduziertem Sauerstoffangebot	35
2.3	Schematische Darstellung des Perkolators für den Festbettversuch mit Sauerstoffüberschuss bei einem Volumenstrom von 15 L h^{-1}	37
2.4	Schematische Darstellungen der Perkolatoranlagen für die Festbettversuche mit reduziertem Sauerstoffangebot, realisiert mittels selbstgebauter PID-Regelung (links, für Volumenströme von 15 L h^{-1}) bzw. mittels Massenflussregler (rechts, für Volumenströme von 5 L h^{-1})	38
3.1	Abhängigkeit des Sauerstoffverbrauchs vom Sauerstoffangebot im Mikrokosmos und Anpassung des MONOD-Modells an die Messergebnisse (MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S^0 und insges. 2 L Wasser, gerührt mit 800 min^{-1} , temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$)	51
3.2	Prozessverlauf beim Suspensionsversuch mit Sauerstoffüberschuss (MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S^0 und insges. 2 L Wasser, gerührt mit 800 min^{-1} , temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$)	53
3.3	Prozessverlauf beim Suspensionsversuch mit einem reduzierten Sauerstoffangebot von 5 % LS (MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S^0 und insges. 2 L Wasser, gerührt mit 800 min^{-1} , temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$)	55

3.4	Prozessverlauf beim Suspensionsversuch mit einem reduzierten Sauerstoffangebot von 0,5 % LS (MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S ⁰ und insges. 2 L Wasser, gerührt mit 800 min ⁻¹ , temperiert auf 30 °C)	57
3.5	Abhängigkeit des Schwefelumsatzes, des pH-Wertes, der Schwermetall-Gesamtsolubilisierung (bei t = 28 d) und des Sauerstoffverbrauchs (für t = 1 - 28 d) vom Sauerstoffgehalt in der Suspension (MKs befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S ⁰ und insges. 2 L Wasser, gerührt mit 800 min ⁻¹ , temperiert auf 30 °C)	60
3.6	Analysen- und Simulationskurven zur Kinetik der Schwefeloxidation: A: in den Suspensionsversuchen gemessene Schwefelgehalte des Sediments; B: Modellierung der Schwefeloxidation nach Gl. 3.2 bei Variation von c _{O₂,L} im Bereich von 0,5 bis 91 % LS (K _{O₂} = 0,01 mg L ⁻¹ , r _{S⁰} = 17,5 μm)	64
3.7	Simulation der Schwefeloxidation nach Gl. 3.2 während der Suspensionslaugung bei Variation von r _{S⁰} im Bereich von 17,5 bis 52,5 μm (K _{O₂} = 0,01 mg L ⁻¹); A: c _{O₂,L} = 91 % LS; B: c _{O₂,L} = 0,5 % LS	65
3.8	Simulation der Schwefeloxidation nach Gl. 3.2 während der Suspensionslaugung bei Variation von K _{O₂} im Bereich von 0,01 bis 0,1 mg L ⁻¹ (r _{S⁰} = 17,5 μm); A: c _{O₂,L} = 91 % LS; B: c _{O₂,L} = 0,5 % LS	65
3.9	Prozessverlauf während des Festbettversuches mit Sauerstoffüberschuss und einem Gasstrom von 15 L h ⁻¹ (Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S ⁰ und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf 30 °C, Prozesswasserperkolatation mit 20 L h ⁻¹ m ⁻²)	68
3.10	Prozessverläufe bei den Festbettversuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot und einem Gasstrom von 15 L h ⁻¹ ; Teil 1 (Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S ⁰ und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf 30 °C, Prozesswasserperkolatation mit 20 L h ⁻¹ m ⁻²)	69
3.11	Prozessverläufe bei den Festbettversuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot und einem Gasstrom von 15 L h ⁻¹ ; Teil 2 (Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S ⁰ und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf 30 °C, Prozesswasserperkolatation mit 20 L h ⁻¹ m ⁻²)	71
3.12	Prozessverläufe bei den Festbettversuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot und einem Gasstrom von 5 L h ⁻¹ ; Teil 1 (Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S ⁰ und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf 30 °C, Prozesswasserperkolatation mit 20 L h ⁻¹ m ⁻²)	72

-
- 3.13 Prozessverläufe bei den Festbettversuchen mit reduziertem Sauerstoffangebot und einem Gasstrom von 5 L h^{-1} ; Teil 2 (Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S^0 und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$, Prozesswasserperkolationsrate mit $20 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) 73
- 3.14 Abhängigkeit des Schwefelumsatzes im Sediment, des pH-Wertes im Prozesswasser und der Schwermetall-Gesamtsolubilitätsrate (jeweils nach 28 Tagen Laugung) und des Sauerstoffverbrauchs (für $t = 1 - 28 \text{ d}$) vom Sauerstoffangebot für den Zeitraum $t = 1 - 28 \text{ d}$ (Perkolatoren befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1000 g TS), 20 g S^0 und insgesamt 2 L Prozesswasser, temperiert auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$, Prozesswasserperkolationsrate mit $20 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) 75
-
-

Kapitel 5

Anlagen

Anlage A: Datenblätter zu den Abbildungen	106
Anlage B: Erklärung	131
Anlage C: Thesen	132
Anlage D: Liste der Publikationen	134
Anlage E: Lebenslauf	136

Anlage A: Datenblätter zu den Abbildungen

Tabelle 5.1: Bioleaching ohne Sauerstoffmangel in Suspension¹ (Kap. 3.1.2): Sauerstoffgehalte in Suspension und Gasphase sowie Sauerstoffübergangsraten - 12-h-Werte

t [d]	c _{O₂,L} [% LS]	c _{O₂,L} [mg L ⁻¹]	c _{O₂,G} [% LS]	OTR [mg L ⁻¹ h ⁻¹]	t [d]	c _{O₂,L} [% LS]	c _{O₂,L} [mg L ⁻¹]	c _{O₂,G} [% LS]	OTR [mg L ⁻¹ h ⁻¹]
0,0	100	7,55	100	0,887	14,5	92,3	6,97	100	4,34
0,5	98,4	7,43	100	0,900	15,0	92,0	6,95	100	4,42
1,0	97,6	7,37	100	2,42	15,5	92,0	6,94	100	4,60
1,5	94,3	7,12	100	2,96	16,0	91,3	6,89	100	4,83
2,0	94,6	7,14	100	3,46	16,5	91,4	6,90	100	4,73
2,5	93,0	7,02	100	5,67	17,0	91,5	6,91	100	4,57
3,0	87,6	6,61	100	5,50	17,5	91,8	6,93	100	4,66
3,5	91,5	6,91	100	5,44	18,0	91,2	6,88	100	4,95
4,0	89,9	6,79	100	5,24	18,5	91,2	6,88	100	4,77
4,5	89,4	6,75	100	6,73	19,0	91,3	6,89	100	4,96
5,0	87,7	6,62	100	6,12	19,5	91,0	6,87	100	4,78
5,5	88,7	6,70	100	7,19	20,0	91,7	6,92	100	4,25
6,0	87,2	6,58	100	6,30	20,5	92,9	7,01	100	3,72
6,5	89,2	6,74	100	5,72	21,0	93,3	7,05	100	3,77
7,0	89,4	6,75	100	6,74	21,5	92,9	7,01	100	4,14
7,5	86,7	6,54	100	6,94	22,0	92,1	6,95	100	4,57
8,0	87,5	6,61	100	8,12	22,5	91,3	6,90	100	4,99
8,5	83,5	6,30	100	9,24	23,0	90,5	6,83	100	5,46
9,0	82,4	6,22	100	8,40	23,5	89,7	6,77	100	5,85
9,5	89,1	6,73	100	5,30	24,0	89,2	6,73	100	5,98
10,0	89,5	6,76	100	5,71	24,5	89,3	6,74	100	5,93
10,5	90,5	6,83	100	5,11	25,0	89,0	6,72	100	6,21
11,0	90,3	6,82	100	5,19	25,5	88,6	6,69	100	6,38
11,5	91,5	6,91	100	4,50	26,0	88,3	6,67	100	6,51
12,0	92,3	6,96	100	4,13	26,5	88,1	6,65	100	6,65
12,5	92,5	6,98	100	4,18	27,0	87,5	6,61	100	7,07
13,0	92,4	6,97	100	4,21	27,5	87,0	6,57	100	7,24
13,5	92,6	6,99	100	4,10	28,0	86,5	6,53	100	7,44
14,0	92,3	6,97	100	4,24					

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.2: Bioleaching ohne Sauerstoffmangel in Suspension¹ (Kap. 3.1.2): Sulfatschwefel in Lösung, Restschwefel, pH-Wert und Redoxpotenzial in Suspension sowie Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung

t	c _{SO₄-S,L}	c _{S⁰,Sed}	pH	RP	Fe	Al	c _{Me,L} Ca	Mg	K
[d]	[g kg ⁻¹]	[g kg ⁻¹]	[]	[mV]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
0	5,80	20,0	5,70	308	0,800	4,40	647	118	8,80
0,2	5,80	-	5,57	287	0,830	4,40	647	118	8,80
1	5,83	18,5	5,25	292	2,78	4,80	680	119	11,7
2	7,41	16,5	4,40	349	1,62	5,30	723	139	16,5
3	8,00	-	3,97	373	5,11	15,0	558	148	23,8
4	8,16	14,3	3,74	407	4,88	28,6	616	158	27,5
5	8,40	-	3,55	433	5,81	55,4	593	165	38,0
6	10,0	-	3,41	452	8,21	85,0	730	172	44,0
7	8,83	10,4	3,28	461	1,43	120	514	161	41,6
8	9,87	-	3,19	470	6,18	167	525	181	57,3
9	12,6	8,57	3,10	477	2,61	202	603	183	66,0
10	12,6	-	3,04	481	3,32	222	561	170	60,5
11	14,8	6,88	2,98	487	22,9	312	624	165	52,6
12	14,9	-	2,93	493	18,5	317	561	180	72,4
13	14,5	-	2,88	501	5,92	335	541	181	76,0
14	17,3	4,73	2,85	513	7,33	403	616	174	67,6
15	16,5	-	2,82	525	6,89	396	574	187	94,5
16	15,1	3,97	2,79	536	7,86	381	509	184	79,6
17	14,8	-	2,78	545	9,23	417	448	188	91,3
18	13,5	3,22	2,76	550	8,96	423	408	178	81,0
19	15,5	-	2,74	553	11,7	446	454	186	87,3
20	16,7	-	2,73	555	13,5	469	479	179	76,9
21	16,3	2,41	2,73	557	11,9	473	449	190	90,4
22	16,6	-	2,72	559	13,0	482	438	181	95,5
23	21,5	2,02	2,72	561	13,4	556	630	192	99,2
24	20,6	-	2,71	563	14,8	560	586	200	119
25	21,2	1,77	2,71	565	14,4	560	558	195	109
26	22,1	-	2,71	567	16,3	580	581	203	122
27	24,0	-	2,71	569	17,8	608	597	192	89,1
28	21,0	1,12	2,71	570	16,5	590	537	176	90,1

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.3: Bioleaching ohne Sauerstoffmangel in Suspension¹ (Kap. 3.1.2): Schwermetalle in Lösung

t	Zn	Ni	Cu	Cd	Cr	Pb
[d]	[mg L ⁻¹]					
0	25,1	2,20	< 0,4	< 0,9	< 0,5	< 1,0
0,2	25,1	2,20	< 0,4	< 0,9	< 0,5	< 1,0
1	34,2	2,64	< 0,4	< 0,9	< 0,5	< 1,0
2	82,4	5,06	< 0,4	< 0,9	< 0,5	< 1,0
3	115	6,73	1,30	< 0,9	< 0,5	< 1,0
4	153	8,82	1,38	1,21	< 0,5	< 1,0
5	170	9,83	2,83	1,41	< 0,5	< 1,0
6	194	11,5	3,21	1,73	< 0,5	< 1,0
7	195	11,9	3,99	1,80	< 0,5	< 1,0
8	217	13,5	5,63	2,05	< 0,5	< 1,0
9	220	13,9	6,55	2,13	< 0,5	< 1,0
10	230	15,0	6,64	2,26	< 0,5	< 1,0
11	294	17,2	6,95	2,51	0,910	< 1,0
12	262	17,2	8,78	2,45	0,650	< 1,0
13	257	18,5	9,26	2,68	0,810	< 1,0
14	295	19,3	9,29	2,72	0,930	< 1,0
15	287	17,9	10,9	2,53	0,940	< 1,0
16	241	20,1	11,0	2,82	1,23	< 1,0
17	233	19,9	12,7	2,75	1,29	< 1,0
18	228	21,0	11,4	2,90	1,45	< 1,0
19	240	21,2	12,6	2,90	1,58	< 1,0
20	255	22,5	11,8	3,10	1,80	< 1,0
21	237	23,3	12,9	3,13	1,88	< 1,0
22	249	22,0	13,1	2,93	1,85	< 1,0
23	326	23,3	13,7	3,11	1,99	< 1,0
24	314	24,3	13,7	3,27	2,20	< 1,0
25	303	24,9	13,7	3,30	2,25	< 1,0
26	339	26,2	14,6	3,51	2,49	1,18
27	342	29,1	12,4	3,96	2,81	1,04
28	315	25,7	11,1	3,40	2,56	< 1,0

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.4: Bioleaching ohne Sauerstoffmangel in Suspension¹ (Kap. 3.1.2): Schwermetallsolubilisierung

t [d]	$x_{\text{SMe,L}}$					
	Zn [%]	Ni [%]	Cu [%]	Cd [%]	Cr [%]	Pb [%]
0	7,63	7,69	< 1,24	< 25,0	< 0,971	< 3,21
0,2	7,62	7,70	< 1,24	< 25,0	< 0,971	< 3,21
1	10,4	9,23	< 1,24	< 25,0	< 0,971	< 3,21
2	25,0	17,7	< 1,24	< 25,0	< 0,971	< 3,21
3	35,1	23,5	4,04	< 25,0	< 0,971	< 3,21
4	46,6	30,8	4,29	33,6	< 0,971	< 3,21
5	51,7	34,4	8,78	39,1	< 0,971	< 3,21
6	58,8	40,1	9,97	48,0	< 0,971	< 3,21
7	59,2	41,7	12,4	50,0	< 0,971	< 3,21
8	65,8	47,0	17,5	57,0	< 0,971	< 3,21
9	67,0	48,6	20,3	59,1	< 0,971	< 3,21
10	70,0	52,4	20,6	62,8	< 0,971	< 3,21
11	89,2	60,1	21,6	69,8	1,77	< 3,21
12	79,7	60,0	27,3	68,1	1,26	< 3,21
13	78,1	64,5	28,8	74,5	1,57	< 3,21
14	89,7	67,5	28,9	75,5	1,80	< 3,21
15	87,1	62,6	33,9	70,4	1,83	< 3,21
16	73,1	70,2	34,2	78,4	2,38	< 3,21
17	70,7	69,4	39,6	76,4	2,50	< 3,21
18	69,4	73,6	35,5	80,5	2,81	< 3,21
19	72,9	74,0	39,0	80,5	3,07	< 3,21
20	77,4	78,6	36,6	86,2	3,50	< 3,21
21	71,9	81,3	40,2	87,1	3,65	< 3,21
22	75,8	77,1	40,5	81,5	3,59	< 3,21
23	99,1	81,4	42,4	86,4	3,86	< 3,21
24	95,5	85,1	42,6	90,9	4,28	< 3,21
25	91,9	86,9	42,6	91,7	4,36	< 3,21
26	95,0	91,6	45,2	97,4	4,84	3,78
27	95,0	90,0	38,5	95,0	5,46	3,33
28	95,7	89,7	34,5	94,4	4,97	< 3,21

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.5: Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 5 % LS in Suspension¹ (Kap. 3.1.3): Sauerstoffgehalte in Suspension und Gasphase sowie Sauerstoffübergangsraten - 12-h-Werte

t [d]	c _{O₂,L} [% LS]	c _{O₂,L} [mg L ⁻¹]	c _{O₂,G} [% LS]	OTR [mg L ⁻¹ h ⁻¹]	t [d]	c _{O₂,L} [% LS]	c _{O₂,L} [mg L ⁻¹]	c _{O₂,G} [% LS]	OTR [mg L ⁻¹ h ⁻¹]
0,00	100	7,55	99,0		14,0	5,01	0,378	13,7	4,60
0,50	100	7,55	97,7		14,5	4,91	0,371	12,7	4,19
0,99	100	7,55	98,0		15,0	5,01	0,378	12,5	4,00
1,0	98,6	7,44	98,6	0,910	15,5	4,92	0,371	11,7	3,68
1,5	6,04	0,456	10,2	2,50	16,0	5,01	0,378	11,6	3,56
2,0	4,95	0,374	10,0	3,33	16,5	4,92	0,371	11,3	3,55
2,5	4,88	0,368	11,5	3,68	17,0	5,00	0,378	11,4	3,50
3,0	5,01	0,378	12,7	4,21	17,5	4,92	0,371	11,0	3,31
3,5	4,87	0,368	13,1	5,52	18,0	5,01	0,378	10,9	3,23
4,0	4,99	0,377	15,1	6,48	18,5	4,94	0,373	10,7	3,12
4,5	4,86	0,367	19,7	8,45	19,0	5,00	0,378	10,7	3,07
5,0	5,02	0,379	19,8	7,36	19,5	4,95	0,374	10,3	2,93
5,5	4,87	0,368	17,1	7,15	20,0	5,01	0,378	10,3	2,88
6,0	5,00	0,378	17,9	6,97	20,5	4,94	0,373	10,0	2,77
6,5	4,87	0,368	17,5	6,82	21,0	5,00	0,378	9,98	2,68
7,0	5,01	0,378	17,0	6,39	21,5	4,96	0,374	9,61	2,55
7,5	4,89	0,369	16,5	6,19	22,0	5,00	0,378	9,65	2,50
8,0	5,02	0,379	15,9	5,46	22,5	4,96	0,374	9,46	2,48
8,5	4,94	0,373	13,4	4,57	23,0	4,99	0,377	9,45	2,39
9,0	4,98	0,376	13,6	5,49	23,5	4,96	0,374	9,13	2,26
9,5	4,91	0,371	15,8	5,59	24,0	4,99	0,377	9,17	2,33
10,0	4,99	0,377	14,9	5,90	24,5	4,95	0,374	9,08	2,24
10,5	4,89	0,369	16,1	6,32	25,0	5,00	0,378	9,13	2,26
11,0	4,99	0,377	16,8	6,37	25,5	4,97	0,375	8,86	2,13
11,5	4,90	0,370	16,0	6,22	26,0	5,00	0,378	8,83	2,08
12,0	5,00	0,378	16,4	6,02	26,5	4,96	0,374	8,65	2,00
12,5	4,89	0,369	15,3	5,67	27,0	5,01	0,378	8,59	2,24
13,0	5,01	0,378	14,9	5,23	27,5	4,96	0,374	8,46	1,90
13,5	4,90	0,370	14,0	4,88	28,0	4,99	0,377	8,44	1,94

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.6: Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 5 % LS in Suspension¹ (Kap. 3.1.3): Sulfatschwefel in Lösung, Restschwefel, pH-Wert und Redoxpotenzial in Suspension sowie Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung

t	$c_{\text{SO}_4\text{-S,L}}$	$c_{\text{S}^0\text{,Sed}}$	pH	RP	$c_{\text{Me,L}}$				
					Fe	Al	Ca	Mg	K
[d]	[g kg ⁻¹]	[g kg ⁻¹]	[]	[mV]	[mg L ⁻¹]				
0	5,80	20,0	5,71	292	< 0,4	-	647	118	-
0,2	6,33	-	5,60	264	< 0,4	1,46	608	133	8,98
1	6,53	17,7	5,31	297	< 0,4	2,23	629	138	9,94
2	6,63	16,4	4,69	324	0,446	1,69	790	133	10,5
3	7,60	-	4,20	341	0,774	5,70	814	140	11,9
4	7,60	13,6	3,98	330	2,17	15,5	804	143	12,6
5	7,77	-	3,70	319	9,50	26,6	719	135	11,1
6	7,90	-	3,58	315	21,1	41,5	700	136	12,6
7	9,60	10,6	3,45	317	34,8	63,0	681	136	13,9
8	10,2	-	3,36	324	60,4	126	671	225	37,7
9	10,9	8,04	3,26	352	40,4	163	657	219	35,2
10	11,5	-	3,17	416	7,34	168	631	175	22,9
11	13,5	7,01	3,10	423	8,20	212	615	196	31,4
12	13,2	-	3,05	445	11,4	277	541	207	38,6
13	14,4	-	3,00	440	13,1	307	599	182	28,0
14	15,2	5,37	2,97	417	13,0	361	552	183	29,5
15	13,4	-	2,94	401	24,8	323	560	204	40,9
16	16,0	4,27	2,92	399	26,4	396	615	214	54,7
17	16,5	-	2,89	433	15,7	406	614	210	52,0
18	15,3	3,52	2,87	456	10,0	398	558	208	58,5
19	15,0	-	2,85	456	10,5	409	526	179	39,8
20	15,9	-	2,84	456	10,7	442	555	169	37,9
21	17,2	2,54	2,82	455	11,3	470	578	172	40,9
22	18,5	-	2,81	454	12,3	522	592	179	44,1
23	17,4	2,24	2,81	453	17,3	506	565	211	63,7
24	16,4	-	2,80	451	17,5	553	493	231	86,4
25	18,7	1,89	2,80	450	16,8	623	508	191	56,0
26	19,4	-	2,80	448	16,3	641	538	186	57,3
27	20,1	-	2,79	447	17,6	640	574	199	66,1
28	19,3	1,45	2,80	449	17,2	673	496	210	77,3

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.7: Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 5 % LS in Suspension¹
(Kap. 3.1.3): Schwermetalle in Lösung

t [d]	^c SM _{e,L}					
	Zn [mg L ⁻¹]	Ni [mg L ⁻¹]	Cu [mg L ⁻¹]	Cd [mg L ⁻¹]	Cr [mg L ⁻¹]	Pb [mg L ⁻¹]
0	25,1	2,20	< 0,4	< 0,9	< 0,5	< 1
0,2	23,2	1,91	< 0,4	< 0,9	< 0,5	< 1
1	34,8	2,63	< 0,4	< 0,9	< 0,5	< 1
2	60,5	3,85	< 0,4	< 0,9	< 0,5	< 1
3	98,2	5,87	< 0,4	< 0,9	< 0,5	< 1
4	132	7,78	0,783	1,07	< 0,5	< 1
5	153	8,99	1,17	1,27	< 0,5	< 1
6	165	10,0	1,69	1,49	< 0,5	< 1
7	179	11,0	2,31	1,66	< 0,5	< 1
8	233	16,5	4,45	2,54	< 0,5	< 1
9	251	18,5	5,28	2,87	< 0,5	< 1
10	255	18,1	4,75	2,77	< 0,5	< 1
11	273	19,9	6,10	3,03	< 0,5	< 1
12	263	20,8	7,21	3,14	0,580	< 1
13	284	21,9	6,56	3,25	0,733	< 1
14	286	22,1	7,03	3,25	0,686	< 1
15	272	24,7	8,45	3,57	0,897	< 1
16	302	20,7	9,95	3,04	0,929	< 1
17	307	21,9	10,1	3,10	1,01	< 1
18	273	21,3	11,2	3,01	1,02	< 1
19	273	21,0	9,07	2,95	1,04	< 1
20	288	20,2	8,98	2,84	1,08	< 1
21	304	20,6	9,26	2,91	1,16	< 1
22	316	22,0	9,82	3,07	1,29	< 1
23	305	24,3	11,8	3,45	1,59	< 1
24	295	24,2	12,7	3,35	1,60	< 1
25	316	23,0	11,0	3,17	1,54	< 1
26	327	22,1	11,1	3,05	1,51	< 1
27	341	22,8	11,3	3,14	1,62	< 1
28	316	23,2	12,2	3,17	1,67	< 1

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.8: Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 5 % LS in Suspension¹ (Kap 3.1.3): Schwermetallsolubilisierung

t	Zn	Ni	Cu	Cd	Cr	Pb
[d]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0	7,63	7,69	< 1,24	< 25,0	< 0,971	< 3,21
0,2	7,03	6,67	< 1,24	< 25,0	< 0,971	< 3,21
1	10,6	9,21	< 1,24	< 25,0	< 0,971	< 3,21
2	18,4	13,4	< 1,24	< 25,0	< 0,971	< 3,21
3	29,8	20,5	< 1,24	< 25,0	< 0,971	< 3,21
4	40,0	27,2	2,43	29,8	< 0,971	< 3,21
5	46,6	31,4	3,65	35,4	< 0,971	< 3,21
6	50,1	35,0	5,26	41,4	< 0,971	< 3,21
7	54,5	38,4	7,17	46,1	< 0,971	< 3,21
8	70,8	57,7	13,8	70,4	< 0,971	< 3,21
9	76,3	64,8	16,4	79,8	< 0,971	< 3,21
10	77,5	63,3	14,8	76,9	< 0,971	< 3,21
11	83,0	69,5	18,9	84,1	< 0,971	< 3,21
12	80,0	72,6	22,4	87,2	1,13	< 3,21
13	86,2	76,4	20,4	90,4	1,42	< 3,21
14	86,8	77,3	21,8	90,3	1,33	< 3,21
15	82,7	86,3	26,2	99,1	1,74	< 3,21
16	91,6	72,4	30,9	84,4	1,80	< 3,21
17	93,2	76,5	31,3	86,2	1,95	< 3,21
18	82,8	74,4	34,8	83,6	1,98	< 3,21
19	82,8	73,5	28,2	82,0	2,03	< 3,21
20	87,6	70,6	27,9	78,9	2,10	< 3,21
21	92,5	72,1	28,8	80,8	2,25	< 3,21
22	96,0	76,9	30,5	85,1	2,51	< 3,21
23	92,8	85,1	36,5	95,7	3,08	< 3,21
24	89,7	84,5	39,3	93,0	3,11	< 3,21
25	96,0	80,3	34,2	88,0	2,99	< 3,21
26	99,2	77,2	34,5	84,8	2,93	< 3,21
27	99,0	79,7	35,2	87,3	3,14	< 3,21
28	96,1	81,0	37,8	88,1	3,25	< 3,21

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.9: Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 0,5 % LS in Suspension¹ (Kap. 3.1.4): Sauerstoffgehalte in Suspension und Gasphase sowie Sauerstoffübergangsraten - 12-h-Werte

t [d]	c _{O₂,L} [% LS]	c _{O₂,L} [mg L ⁻¹]	c _{O₂,G} [% LS]	OTR [mg L ⁻¹ h ⁻¹]	t [d]	c _{O₂,L} [% LS]	c _{O₂,L} [mg L ⁻¹]	c _{O₂,G} [% LS]	OTR [mg L ⁻¹ h ⁻¹]
0,00	100	7,55	99,6		14,0	0,547	0,041	2,42	1,03
0,50	100	7,56	100		14,5	0,534	0,040	2,65	1,17
0,99	100	7,55	99,7		15,0	0,530	0,040	2,98	1,35
1,0	0,554	0,042	0,930	0,516	15,5	0,522	0,039	3,28	1,52
1,5	0,555	0,042	0,930	0,205	16,0	0,546	0,041	3,09	1,40
2,0	0,550	0,041	1,16	0,335	16,5	0,534	0,040	2,86	1,28
2,5	0,536	0,040	1,35	0,449	17,0	0,516	0,039	2,59	1,14
3,0	0,542	0,041	1,59	0,576	17,5	0,528	0,040	2,15	0,895
3,5	0,520	0,039	2,24	0,946	18,0	0,562	0,042	1,86	0,718
4,0	0,542	0,041	2,84	1,27	18,5	0,492	0,037	1,50	0,557
4,5	0,529	0,040	1,75	0,671	19,0	0,510	0,039	1,33	0,454
5,0	0,522	0,039	2,42	1,05	19,5	0,505	0,038	1,17	0,367
5,5	0,537	0,041	1,76	0,676	20,0	0,506	0,038	1,14	0,349
6,0	0,537	0,041	1,74	0,663	20,5	0,494	0,037	1,07	0,319
6,5	0,529	0,040	1,70	0,648	21,0	0,521	0,039	1,62	0,606
7,0	0,545	0,041	1,69	0,631	21,5	0,522	0,039	1,09	0,312
7,5	0,519	0,039	1,61	0,603	22,0	0,536	0,040	1,38	0,465
8,0	0,525	0,040	1,61	0,598	22,5	0,539	0,041	1,71	0,648
8,5	0,519	0,039	1,71	0,657	23,0	0,537	0,041	1,90	0,752
9,0	0,546	0,041	1,84	0,716	23,5	0,537	0,041	2,13	0,880
9,5	0,549	0,041	2,08	0,844	24,0	0,388	0,029	2,54	1,18
10,0	0,532	0,040	1,81	0,703	24,5	0,353	0,027	2,79	1,34
10,5	0,525	0,040	1,43	0,501	25,0	0,424	0,032	2,64	1,22
11,0	0,541	0,041	1,82	0,703	25,5	0,500	0,038	2,01	0,830
11,5	0,564	0,043	1,82	0,691	26,0	0,598	0,045	2,18	0,872
12,0	0,559	0,042	1,78	0,674	26,5	0,543	0,041	1,84	0,715
12,5	0,512	0,039	1,80	0,709	27,0	0,543	0,041	2,02	0,815
13,0	0,528	0,040	1,96	0,789	27,5	0,566	0,043	2,28	0,944
13,5	0,531	0,040	2,22	0,929	28,0	0,556	0,042	2,18	1,15

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.10: Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 0,5 % LS in Suspension¹ (Kap. 3.1.4): Sulfatschwefel in Lösung, Restschwefel, pH-Wert und Redoxpotenzial in Suspension sowie Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung

t [d]	$c_{\text{SO}_4\text{-S,L}}$ [g kg ⁻¹]	$c_{\text{S}^0\text{,Sed}}$ [g kg ⁻¹]	pH []	RP [mV]	$c_{\text{Me,L}}$				
					Fe [mg L ⁻¹]	Al [mg L ⁻¹]	Ca [mg L ⁻¹]	Mg [mg L ⁻¹]	K [mg L ⁻¹]
0	5,80	20,0	5,46	311	-	-	647	118	-
1	6,63	18,6	5,39	264	0,441	1,75	703	150	6,99
2	6,93	17,3	5,40	225	1,69	2,21	726	156	8,12
3	-	-	5,34	233	-	-	-	-	-
4	8,00	16,9	5,21	251	0,777	1,27	743	159	12,7
5	-	-	5,20	259	-	-	-	-	-
6	-	-	5,16	264	-	-	-	-	-
7	7,20	16,2	5,13	269	0,312	1,39	728	156	14,1
8	-	-	5,09	272	-	-	-	-	-
9	7,27	16,0	5,05	272	1,65	2,04	715	154	23,9
10	-	-	4,97	279	-	-	-	-	-
11	7,87	-	4,93	285	0,708	1,94	771	165	21,1
12	-	-	4,88	289	-	-	-	-	-
13	-	-	4,85	291	-	-	-	-	-
14	8,30	15,8	4,77	296	2,00	2,95	804	174	23,7
15	-	-	4,65	304	-	-	-	-	-
16	8,37	14,8	4,54	308	0,934	3,24	771	169	26,3
17	-	-	4,46	302	-	-	-	-	-
18	8,57	14,4	4,45	291	2,28	5,13	767	174	28,5
19	-	-	4,46	285	-	-	-	-	-
21	-	-	4,49	276	-	-	-	-	-
22	-	-	4,47	276	-	-	-	-	-
24	-	-	4,29	281	-	-	-	-	-
25	9,13	11,9	4,16	282	5,96	10,7	744	190	39,9
26	-	-	4,07	281	-	-	-	-	-
28	9,63	11,1	3,87	286	23,5	25,2	700	197	45,0

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.11: Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 0,5 % LS in Suspension¹ (Kap. 3.1.4): Schwermetalle in Lösung

t	$c_{\text{SMe,L}}$					
[d]	Zn [mg L ⁻¹]	Ni [mg L ⁻¹]	Cu [mg L ⁻¹]	Cd [mg L ⁻¹]	Cr [mg L ⁻¹]	Pb [mg L ⁻¹]
0	25,1	2,20	< 0,4	< 0,5	< 0,4	< 0,5
1	33,6	2,59	< 0,4	< 0,5	< 0,4	< 0,5
2	35,3	2,71	< 0,4	< 0,5	< 0,4	< 0,5
4	44,0	3,29	< 0,4	< 0,5	< 0,4	< 0,5
7	49,0	3,44	< 0,4	< 0,5	< 0,4	< 0,5
9	53,5	3,62	< 0,4	< 0,5	< 0,4	< 0,5
11	66,3	4,35	< 0,4	< 0,5	< 0,4	< 0,5
14	80,3	5,00	< 0,4	0,542	< 0,4	< 0,5
16	91,9	5,63	< 0,4	0,653	< 0,4	< 0,5
18	108	6,48	< 0,4	0,760	< 0,4	< 0,5
25	142	8,49	< 0,4	1,10	< 0,4	< 0,5
28	175	10,1	0,715	1,45	< 0,4	< 0,5

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.12: Bioleaching mit einem reduziertem Sauerstoffangebot von 0,5 % LS in Suspension¹ (Kap. 3.1.4): Schwermetallsolubilisierung

t	$x_{\text{SMe,L}}$					
[d]	Zn [%]	Ni [%]	Cu [%]	Cd [%]	Cr [%]	Pb [%]
0	7,63	7,69	< 4	< 5	< 4	< 5
1	10,2	9,06	< 4	< 5	< 4	< 5
2	10,7	9,49	< 4	< 5	< 4	< 5
4	13,4	11,5	< 4	< 5	< 4	< 5
7	14,9	12,0	< 4	< 5	< 4	< 5
9	16,3	12,7	< 4	< 5	< 4	< 5
11	20,1	15,2	< 4	< 5	< 4	< 5
14	24,4	17,5	< 4	15,1	< 4	< 5
16	27,9	19,7	< 4	18,1	< 4	< 5
18	32,7	22,7	< 4	21,1	< 4	< 5
25	43,1	29,7	< 4	30,7	< 4	< 5
28	53,2	35,4	2,22	40,2	< 4	< 5

¹ MK befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 1999 (mit 200 g TS), 4 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, gerührt mit 800 min⁻¹, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.13: Werte für Abb. 3.6 B (Kap. 3.1.5):

Simulierte Konzentrationen von Elementarschwefel nach Modell-Gl. 3.2

(Konstanten: $K_{O_2} = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $r_{S^0} = 17,5 \text{ } \mu\text{m}$; Variable: $c_{O_2,L} = 0,5 \text{ bis } 100 \text{ \% LS}$)

t [d]	$c_{S^0, \text{Modell}}$ [g kg ⁻¹]			t [d]	$c_{S^0, \text{Modell}}$ [g kg ⁻¹]		
	0,5 % LS	5 % LS	91 % LS		0,5 % LS	5 % LS	91 % LS
0	20,0	20,0	20,0	14	6,80	5,12	4,91
0,2	19,7	19,7	19,7	15	6,20	4,51	4,31
1	18,4	18,4	18,4	16	5,64	3,96	3,76
2	17,2	17,0	16,9	17	5,11	3,45	3,26
3	16,1	15,6	15,5	18	4,62	2,99	2,80
4	15,0	14,3	14,2	19	4,16	2,57	2,39
5	14,0	13,1	13,0	20	3,73	2,20	2,03
6	13,0	12,0	11,8	21	3,33	1,86	1,70
7	12,1	10,9	10,7	22	2,96	1,56	1,41
8	11,2	9,89	9,71	23	2,62	1,29	1,15
9	10,4	8,94	8,76	24	2,30	1,05	0,93
10	9,58	8,06	7,87	25	2,02	0,85	0,74
11	8,82	7,24	7,04	26	1,76	0,67	0,57
12	8,11	6,48	6,27	27	1,52	0,52	0,44
13	7,44	5,77	5,56	28	1,30	0,40	0,32

Tabelle 5.14: Werte für Abb. 3.7 A (Kap. 3.1.5):

Simulierte Konzentrationen von Elementarschwefel nach Modell-Gl. 3.2

(Konstanten: $K_{O_2} = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $c_{O_2,L} = 91 \text{ \% LS}$; Variable: $r_{S^0} = 17,5 \text{ bis } 52,5 \text{ } \mu\text{m}$)

t [d]	$c_{S^0, \text{Modell}}$ [g kg ⁻¹]			t [d]	$c_{S^0, \text{Modell}}$ [g kg ⁻¹]		
	52,5 μm	35,0 μm	17,5 μm		52,5 μm	35,0 μm	17,5 μm
0	20,0	20,0	20,0	14	13,3	10,6	4,68
0,2	19,9	19,8	19,7	15	12,9	10,0	4,09
1	19,5	19,2	18,4	16	12,5	9,52	3,54
2	18,9	18,4	16,9	17	12,1	9,03	3,05
3	18,4	17,6	15,5	18	11,7	8,55	2,60
4	17,9	16,9	14,1	19	11,3	8,09	2,20
5	17,4	16,2	12,9	20	10,9	7,65	1,85
6	16,9	15,5	11,7	21	10,6	7,23	1,53
7	16,4	14,8	10,6	22	10,2	6,82	1,25
8	15,9	14,1	9,52	23	9,86	6,43	1,01
9	15,5	13,5	8,55	24	9,52	6,05	0,80
10	15,0	12,9	7,65	25	9,19	5,68	0,62
11	14,6	12,3	6,82	26	8,87	5,34	0,48
12	14,1	11,7	6,05	27	8,55	5,00	0,35
13	13,7	11,1	5,34	28	8,25	4,68	0,25

Tabelle 5.15: Werte für Abb. 3.7 B (Kap. 3.1.5):

Simulierte Konzentrationen von Elementarschwefel nach Modell-Gl. 3.2

(Konstanten: $K_{O_2} = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $c_{O_2,L} = 0,5 \text{ \% LS}$; Variable: $r_{S^0} = 17,5 \text{ bis } 52,5 \text{ }\mu\text{m}$)

t [d]	$C_{S^0, \text{Modell}}$ [g kg ⁻¹]			t [d]	$C_{S^0, \text{Modell}}$ [g kg ⁻¹]		
	52,5 μm	35,0 μm	17,5 μm		52,5 μm	35,0 μm	17,5 μm
0	20,0	20,0	20,0	14	14,5	12,2	6,80
0,2	19,9	19,8	19,7	15	14,1	11,7	6,20
1	19,5	19,2	18,4	16	13,8	11,3	5,64
2	19,0	18,6	17,2	17	13,4	10,8	5,11
3	18,6	18,0	16,1	18	13,1	10,4	4,62
4	18,2	17,4	15,0	19	12,8	9,99	4,16
5	17,8	16,8	14,0	20	12,5	9,59	3,73
6	17,4	16,2	13,0	21	12,2	9,20	3,33
7	17,0	15,7	12,1	22	11,9	8,83	2,96
8	16,6	15,1	11,2	23	11,6	8,46	2,62
9	16,3	14,6	10,4	24	11,3	8,10	2,31
10	15,9	14,1	9,58	25	11,0	7,75	2,02
11	15,5	13,6	8,83	26	10,7	7,42	1,76
12	15,2	13,1	8,11	27	10,4	7,09	1,52
13	14,8	12,6	7,44	28	10,1	6,77	1,30

Tabelle 5.16: Werte für Abb. 3.8 A (Kap. 3.1.5):

Simulierte Konzentrationen von Elementarschwefel nach Modell-Gl. 3.2

(Konstanten: $r_{S^0} = 17,5 \mu\text{m}$, $c_{O_2,L} = 91 \%$ LS; Variable: $K_{O_2} = 0,01$ bis $0,1 \text{ mg L}^{-1}$)

t [d]	$c_{S^0, \text{Modell}}$ [g kg ⁻¹]			
	0,1 mg L ⁻¹	0,05 mg L ⁻¹	0,02 mg L ⁻¹	0,01 mg L ⁻¹
0	20,0	20,0	20,0	20,0
0,2	19,7	19,7	19,7	19,7
1	18,4	18,4	18,4	18,4
2	16,9	16,9	16,9	16,9
3	15,5	15,5	15,5	15,5
4	14,2	14,1	14,1	14,1
5	12,9	12,9	12,9	12,9
6	11,8	11,7	11,7	11,7
7	10,6	10,6	10,6	10,6
8	9,62	9,57	9,54	9,52
9	8,65	8,60	8,57	8,55
10	7,76	7,70	7,67	7,65
11	6,93	6,87	6,84	6,82
12	6,15	6,10	6,07	6,05
13	5,44	5,39	5,35	5,34
14	4,79	4,74	4,70	4,68
15	4,19	4,14	4,10	4,09
16	3,64	3,59	3,56	3,54
17	3,15	3,10	3,06	3,05
18	2,70	2,65	2,62	2,60
19	2,29	2,25	2,22	2,20
20	1,93	1,89	1,86	1,85
21	1,61	1,57	1,54	1,53
22	1,32	1,29	1,26	1,25
23	1,07	1,04	1,02	1,01
24	0,860	0,831	0,812	0,803
25	0,675	0,650	0,633	0,625
26	0,519	0,497	0,483	0,476
27	0,390	0,371	0,358	0,352
28	0,283	0,268	0,257	0,252

Tabelle 5.17: Werte für Abb. 3.8 B (Kap. 3.1.5):

Simulierte Konzentrationen von Elementarschwefel nach Modell-Gl. 3.2

(Konstanten: $r_{SO} = 17,5 \mu\text{m}$, $c_{O_2,L} = 0,5 \text{ \% LS}$; Variable: $K_{O_2} = 0,01 \text{ bis } 0,1 \text{ mg L}^{-1}$)

t [d]	$c_{S^0, \text{Modell}}$ [g kg ⁻¹]			
	0,1 mg L ⁻¹	0,05 mg L ⁻¹	0,02 mg L ⁻¹	0,01 mg L ⁻¹
0	20,0	20,0	20,0	20,0
0,2	19,7	19,7	19,7	19,7
1	18,4	18,4	18,4	18,4
2	18,0	17,8	17,4	17,5
3	17,6	17,1	16,5	16,6
4	17,2	16,5	15,6	15,7
5	16,8	15,9	14,7	14,8
6	16,4	15,3	13,9	14,0
7	16,0	14,8	13,1	13,2
8	15,7	14,2	12,3	12,5
9	15,3	13,7	11,6	11,7
10	14,9	13,1	10,8	11,0
11	14,6	12,6	10,2	10,4
12	14,2	12,1	9,51	9,70
13	13,9	11,6	8,88	9,07
14	13,5	11,1	8,29	8,47
15	13,2	10,7	7,72	7,89
16	12,8	10,2	7,17	7,34
17	12,5	9,80	6,66	6,81
18	12,2	9,38	6,17	6,31
19	11,9	8,96	5,70	5,82
20	11,6	8,57	5,26	5,36
21	11,3	8,18	4,84	4,93
22	11,0	7,80	4,44	4,51
23	10,7	7,44	4,07	4,12
24	10,4	7,09	3,72	3,74
25	10,1	6,75	3,39	3,39
26	9,84	6,42	3,08	3,06
27	9,57	6,10	2,79	2,75
28	9,30	5,79	2,51	2,45

Tabelle 5.18: Bioleaching mit Sauerstoffüberschuss im Festbett¹ (Kap. 3.2.1): Sauerstoffkonzentrationen in Zuluft und Abluft (24-h-Werte), Sulfat (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse), pH-Wert, Redoxpotenzial, Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung

t	$x_{O_2,G,0}$	$x_{O_2,G}$	$c_{SO_4,L}$	pH	RP	$c_{SM_e,L}$				
	[d]	[% LS]	[% LS]			[g kg ⁻¹]	[]	[mV]	Fe [mg L ⁻¹]	Al [mg L ⁻¹]
0	100	99,9	3,26	5,55	238	-	-	-	-	-
1	100	100,6	4,43	5,26	276	1,27	1,97	736	239	19,3
2	100	99,0	4,55	5,00	348	< 0,5	1,66	710	304	52,7
3	100	100,5	5,74	4,55	365	< 0,5	2,80	746	404	16,2
4	100	99,0	6,20	4,32	368	< 0,5	6,85	674	447	18,7
5	100	100	6,42	4,18	371	< 0,5	11,9	628	465	20,4
6	100	98,4	7,34	4,15	377	< 0,5	13,4	613	488	21,8
7	100	100	-	4,08	387	-	-	-	-	-
8	100	98,7	8,38	3,98	400	< 0,5	29,5	623	551	28,4
9	100	99,4	-	3,87	411	-	-	-	-	-
10	100	99,2	10,7	3,72	416	0,786	85,2	602	594	38,1
11	100	99,0	-	3,56	419	-	-	-	-	-
12	100	99,9	-	3,37	424	-	-	-	-	-
13	100	98,2	16,7	3,21	434	6,67	521	574	720	50,6
14	100	97,7	-	3,08	446	-	-	-	-	-
15	100	99,8	22,6	3,02	456	18,8	1033	561	770	55,6
16	100	100,2	-	2,94	465	-	-	-	-	-
17	100	97,8	28,4	2,88	473	33,1	1413	553	792	64,6
18	100	96,9	-	2,84	480	-	-	-	-	-
19	100	100,5	-	2,81	486	-	-	-	-	-
20	100	89,5	32,3	2,79	492	52,6	1909	560	797	72,0
21	100	99,8	-	2,77	496	-	-	-	-	-
22	100	99,2	33,4	2,75	495	66,2	2146	553	846	81,2
23	100	98,9	-	2,73	484	-	-	-	-	-
24	100	95,5	34,9	2,69	472	83,4	2312	545	812	80,5
25	100	100	-	2,65	466	-	-	-	-	-
26	100	99,8	-	2,63	469	-	-	-	-	-
27	100	99,7	39,7	2,62	474	119	2433	545	835	87,3
28	100	100,5	39,7	2,62	475	133	2587	550	847	89,6

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.19: Bioleaching mit Sauerstoffüberschuss im Festbett¹ (Kap. 3.2.1): Schwermetalle in Lösung

t	$c_{\text{SMe,L}}$					
[d]	Zn [mg L ⁻¹]	Ni [mg L ⁻¹]	Cu [mg L ⁻¹]	Cd [mg L ⁻¹]	Cr [mg L ⁻¹]	Pb [mg L ⁻¹]
1	32,5	2,37	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
2	48,3	3,16	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
3	139	7,55	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
4	235	11,9	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
5	256	14,2	0,756	< 0,7	< 0,6	< 0,7
6	319	16,0	0,874	< 0,7	< 0,6	< 0,7
8	424	22,2	1,48	2,68	< 0,6	< 0,7
10	562	29,9	3,11	3,74	< 0,6	< 0,7
13	819	55,3	11,5	7,80	0,843	< 0,7
15	1113	72,8	21,3	10,6	2,24	< 0,7
17	1183	83,9	29,0	12,2	3,90	< 0,7
20	1317	92,7	36,9	13,5	6,09	< 0,7
22	1380	102	42,9	14,9	7,66	< 0,7
24	1381	100	45,3	14,7	9,04	< 0,7
27	1318	106	52,0	15,6	12,5	< 0,7
28	1368	109	53,9	16,0	13,4	< 0,7

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.20: Bioleaching mit Sauerstoffüberschuss im Festbett¹ (Kap. 3.2.1): Schwermetallsolubilisierung

t	$x_{\text{SMe,L}}$					
[d]	Zn [%]	Ni [%]	Cu [%]	Cd [%]	Cr [%]	Pb [%]
1	2,09	1,72	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
2	3,11	2,29	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
3	8,98	5,47	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
4	15,2	8,60	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
5	16,5	10,3	0,480	< 3,1	< 0,26	< 0,39
6	20,5	11,6	0,550	< 3,1	< 0,26	< 0,39
8	27,3	16,1	0,930	13,7	< 0,26	< 0,39
10	36,2	21,7	1,96	19,2	< 0,26	< 0,39
13	52,8	40,1	7,24	40,0	0,320	< 0,39
15	71,7	52,8	13,4	54,2	0,850	< 0,39
17	76,2	60,8	18,3	62,5	1,48	< 0,39
20	84,9	67,2	23,3	69,1	2,32	< 0,39
22	88,9	74,0	27,0	76,3	2,91	< 0,39
24	89,0	72,8	28,6	75,1	3,44	< 0,39
27	84,9	77,0	32,8	79,9	4,73	< 0,39
28	88,1	78,6	34,0	81,8	5,11	< 0,39

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.21: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 5 % LS und 15 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Sauerstoffkonzentrationen in Zuluft und Abluft (24-h-Werte), Sulfat (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse), pH-Wert, Redoxpotenzial, Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung

t	$x_{O_2,G,0}$	$x_{O_2,G}$	$c_{SO_4,L}$	pH	RP	$c_{SMe,L}$				
	[d]	[% LS]	[g kg ⁻¹]	[]	[mV]	Fe [mg L ⁻¹]	Al [mg L ⁻¹]	Ca [mg L ⁻¹]	Mg [mg L ⁻¹]	K [mg L ⁻¹]
0	100	100	3,26	5,35	244	-	-	-	-	-
1,0	100	100	4,94	5,40	256	< 0,5	0,811	683	243	14,0
1,2	6,26	7,77	-	-	-	-	-	-	-	-
2,0	5,01	5,68	4,92	5,24	233	< 0,5	1,47	663	286	16,1
3,0	5,00	4,69	5,77	5,16	254	< 0,5	0,967	691	325	21,2
4,0	4,99	3,99	6,47	4,89	274	< 0,5	2,10	695	413	19,5
5,0	5,00	4,70	7,38	4,48	306	< 0,5	14,9	650	466	27,7
6,0	5,00	5,12	7,70	4,07	326	1,44	26,5	597	488	29,2
7,0	5,00	5,30	-	4,01	328	-	-	-	-	-
8,0	5,05	5,40	8,58	3,95	332	2,02	33,8	584	529	35,2
9,0	5,00	5,35	-	-	-	-	-	-	-	-
10,0	5,00	5,52	-	3,91	337	-	-	-	-	-
11,0	5,00	5,48	9,67	3,86	339	2,85	62,1	585	596	43,9
12,0	5,06	5,18	-	3,78	339	-	-	-	-	-
13,0	4,99	4,67	10,7	3,70	341	5,65	98,8	554	608	54,0
14,0	5,00	4,61	-	3,60	344	-	-	-	-	-
15,0	5,08	4,52	12,7	3,50	342	13,4	169	558	656	65,9
16,0	5,00	4,19	-	3,34	357	-	-	-	-	-
17,0	5,00	4,16	-	3,27	369	-	-	-	-	-
18,0	5,01	3,99	17,6	3,10	379	21,2	513	549	688	74,3
19,0	5,00	4,20	-	3,04	377	-	-	-	-	-
20,0	5,01	3,99	24,4	2,96	393	32,0	849	553	760	91,3
21,0	5,00	4,11	-	2,90	402	-	-	-	-	-
22,0	5,01	4,24	25,7	2,85	407	39,6	1163	551	772	88,6
23,0	5,00	4,31	-	2,81	413	-	-	-	-	-
24,0	5,00	4,49	-	2,78	423	-	-	-	-	-
25,0	5,18	4,43	33,3	2,77	431	44,5	1739	535	772	94,9
26,0	5,05	4,51	-	2,73	433	-	-	-	-	-
27,0	5,00	4,62	35,5	2,70	430	61,6	2088	536	847	107
28,0	5,01	4,59	36,4	2,68	426	68,9	2050	535	783	103

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.22: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 5 % LS und 15 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetalle in Lösung

t	c _{SMe,L}					
[d]	Zn [mg L ⁻¹]	Ni [mg L ⁻¹]	Cu [mg L ⁻¹]	Cd [mg L ⁻¹]	Cr [mg L ⁻¹]	Pb [mg L ⁻¹]
1	31,5	2,34	< 0,6	< 0,3	< 0,7	< 0,7
2	37,4	2,71	< 0,6	< 0,3	< 0,7	< 0,7
3	68,0	4,18	< 0,6	0,394	< 0,7	< 0,7
4	195	9,60	< 0,6	0,987	< 0,7	< 0,7
5	303	15,1	1,23	2,19	< 0,7	< 0,7
6	347	17,2	2,05	1,98	< 0,7	< 0,7
8	446	22,9	2,41	2,70	< 0,7	< 0,7
11	588	31,2	2,85	3,89	< 0,7	< 0,7
13	665	35,9	3,56	4,57	< 0,7	< 0,7
15	768	44,2	5,10	5,82	< 0,7	< 0,7
18	957	58,2	10,7	8,31	0,803	< 0,7
20	1142	73,0	16,9	10,5	1,59	< 0,7
22	1215	81,6	22,7	11,8	2,69	< 0,7
25	1315	89,7	30,4	13,0	4,38	< 0,7
27	1439	101	37,4	14,8	5,99	< 0,7
28	1345	95,5	36,9	13,9	6,37	< 0,7

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.23: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 5 % LS und 15 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetallsolubilisierung

t	x _{SMe,L}					
[d]	Zn [%]	Ni [%]	Cu [%]	Cd [%]	Cr [%]	Pb [%]
1	2,00	1,61	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
2	2,37	1,86	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
3	4,32	2,87	< 0,38	2,02	< 0,26	< 0,39
4	12,4	6,60	< 0,38	5,06	< 0,26	< 0,39
5	19,2	10,4	0,771	11,2	< 0,26	< 0,39
6	22,1	11,8	1,28	10,1	< 0,26	< 0,39
8	28,3	15,7	1,51	13,9	< 0,26	< 0,39
11	37,3	21,4	1,78	19,9	< 0,26	< 0,39
13	42,2	24,7	2,23	23,5	< 0,26	< 0,39
15	48,8	30,3	3,20	29,8	< 0,26	< 0,39
18	60,8	40,0	6,73	42,6	0,300	< 0,39
20	72,5	50,2	10,6	53,6	0,595	< 0,39
22	77,2	56,1	14,2	60,6	1,01	< 0,39
25	83,5	61,6	19,1	66,4	1,64	< 0,39
27	91,4	69,7	23,4	75,7	2,24	< 0,39
28	85,4	65,6	23,1	71,4	2,38	< 0,39

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.24: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 1 % LS und 15 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap.3.2.2): Sauerstoffkonzentrationen in Zuluft und Abluft (24-h-Werte), Sulfat (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse), pH-Wert, Redoxpotenzial, Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung

t	$x_{O_2,G,0}$	$x_{O_2,G}$	$c_{SO_4,L}$	pH	RP	Fe	Al	$c_{SMe,L}$ Ca	Mg	K
[d]	[% LS]	[% LS]	[g kg ⁻¹]	[]	[mV]	[mg L ⁻¹]				
0	100	100	3,26	6,32	189	-	-	-	-	-
1,0	10,0	10,0	4,62	5,60	143	< 0,5	0,91	704	277	15,4
1,1	1,27	1,54	-	-	-	-	-	-	-	-
2,0	1,10	1,21	4,46	5,44	136	< 0,5	1,01	653	278	28,7
3,0	1,01	0,913	4,87	5,52	199	< 0,5	1,09	665	306	44,8
4,0	1,04	0,913	5,46	5,53	210	< 0,5	0,883	669	382	32,3
5,0	1,02	0,714	5,66	5,28	138	< 0,5	1,31	681	354	25,5
6,0	1,00	0,727	5,98	5,12	132	< 0,5	1,12	697	373	25,9
7,0	1,01	0,692	-	5,03	142	-	-	-	-	-
8,0	1,00	0,654	7,42	4,92	157	1,33	1,98	684	453	28,8
9,0	0,999	0,644	-	4,78	183	-	-	-	-	-
10,0	1,01	0,709	7,66	4,61	201	3,99	7,49	644	486	31,5
11,0	0,996	0,683	-	4,37	235	-	-	-	-	-
12,0	1,08	0,744	-	4,23	242	-	-	-	-	-
13,0	1,01	0,669	8,84	4,11	242	18,4	35,0	611	602	44,2
14,0	1,02	0,673	-	4,00	251	-	-	-	-	-
15,0	1,00	0,653	10,1	3,93	246	60,8	78,7	606	699	58,5
16,0	1,00	0,668	-	3,86	241	-	-	-	-	-
17,0	0,992	0,631	11,8	3,79	243	165	123	581	697	67,2
18,0	0,999	0,618	-	3,71	244	-	-	-	-	-
19,0	0,838	0,681	-	3,73	228	-	-	-	-	-
20,0	1,01	0,749	13,6	3,68	236	375	173	576	707	73,7
21,0	1,03	0,649	-	3,61	260	-	-	-	-	-
22,0	0,997	0,613	14,3	3,53	308	58,0	317	567	758	79,9
23,0	1,01	0,609	-	3,47	345	-	-	-	-	-
24,0	1,00	0,578	15,4	3,42	361	9,18	439	559	776	89,8
25,0	0,998	0,577	-	3,37	368	-	-	-	-	-
26,0	1,01	0,584	-	3,33	361	-	-	-	-	-
27,0	0,999	0,564	19,7	3,29	343	25,0	634	562	833	99,8
28,0	1,00	0,569	19,4	3,27	322	55,4	636	557	761	92,7

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.25: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 1 % LS und 15 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap.3.2.2): Schwermetalle in Lösung

t	c _{SMe,L}					
[d]	Zn [mg L ⁻¹]	Ni [mg L ⁻¹]	Cu [mg L ⁻¹]	Cd [mg L ⁻¹]	Cr [mg L ⁻¹]	Pb [mg L ⁻¹]
1	31,6	2,45	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
2	29,5	2,32	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
3	38,5	2,85	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
4	60,1	4,01	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
5	66,6	4,19	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
6	89,2	5,53	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
8	172	10,1	< 0,6	1,05	< 0,6	< 0,7
10	275	15,7	< 0,6	1,85	< 0,6	< 0,7
13	468	27,1	1,77	3,10	< 0,6	< 0,7
15	649	38,2	3,17	4,68	< 0,6	< 0,7
17	736	44,7	4,23	5,82	< 0,6	< 0,7
20	812	52,6	4,77	7,03	< 0,6	< 0,7
22	941	60,6	7,49	8,40	< 0,6	< 0,7
24	999	67,1	10,1	9,25	< 0,6	< 0,7
27	1146	79,1	14,2	10,8	0,906	< 0,7
28	1057	74,5	14,2	10,2	0,980	< 0,7

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.26: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 1 % LS und 15 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap.3.2.2): Schwermetallsolubilisierung

t	x _{SMe,L}					
[d]	Zn [%]	Ni [%]	Cu [%]	Cd [%]	Cr [%]	Pb [%]
1	2,00	1,68	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
2	1,87	1,59	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
3	2,44	1,96	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
4	3,80	2,76	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
5	4,20	2,90	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
6	5,70	3,80	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
8	10,9	6,90	< 0,38	5,40	< 0,26	< 0,39
10	17,5	10,8	< 0,38	9,50	< 0,26	< 0,39
13	29,7	18,6	1,11	15,9	< 0,26	< 0,39
15	41,2	26,3	1,98	24,0	< 0,26	< 0,39
17	46,7	30,7	2,65	29,8	< 0,26	< 0,39
20	51,6	36,2	3,00	36,1	< 0,26	< 0,39
22	59,8	41,6	4,70	43,1	< 0,26	< 0,39
24	63,4	46,1	6,30	47,4	< 0,26	< 0,39
27	72,8	54,4	8,90	55,3	0,340	< 0,39
28	67,1	51,2	8,90	52,4	0,370	< 0,39

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.27: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 5 % LS und 5 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Sauerstoffkonzentrationen in Zuluft und Abluft (24-h-Werte), Sulfat (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse), pH-Wert, Redoxpotenzial, Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung

t	$x_{O_2,G,0}$	$x_{O_2,G}$	$c_{SO_4,L}$	pH	RP	Fe	Al	$c_{SMe,L}$	Mg	K
[d]	[% LS]	[% LS]	[g kg ⁻¹]	[]	[mV]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	Ca [mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
0	100	100	3,26	5,62	218	-	-	-	-	-
0,99	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-
1	4,51	4,57	4,81	5,58	187	< 0,5	1,27	723	243	17,8
2	4,78	3,13	4,82	5,38	203	< 0,5	0,783	703	300	36,8
3	4,51	2,10	5,31	5,43	229	< 0,5	1,80	718	332	20,9
4	4,54	1,81	5,86	5,27	234	< 0,5	3,12	716	375	18,9
5	4,77	1,90	6,25	4,98	211	< 0,5	5,67	662	415	30,4
6	5,05	2,10	6,82	5,04	245	< 0,5	6,09	689	453	23,1
7	4,91	3,01	-	4,59	273	-	-	-	-	-
8	4,83	2,96	7,57	4,32	286	2,01	19,2	637	518	34,5
9	4,91	3,06	-	4,15	290	-	-	-	-	-
11	4,67	2,74	9,65	3,94	293	21,7	68,2	629	626	42,5
12	4,87	2,42	-	3,89	290	-	-	-	-	-
13	4,67	2,28	11,1	3,79	290	27,5	130	580	713	51,2
14	4,78	2,04	-	3,69	294	-	-	-	-	-
15	4,72	2,23	12,0	3,59	305	45,4	274	579	708	55,3
16	-	-	-	3,47	323	-	-	-	-	-
17	-	-	-	3,37	345	-	-	-	-	-
18	5,02	2,95	17,0	3,28	361	20,7	570	575	754	64,7
19	4,92	2,92	-	3,21	368	-	-	-	-	-
20	5,01	3,22	18,4	3,16	371	25,3	744	571	756	69,3
21	4,92	3,22	-	3,10	372	-	-	-	-	-
22	4,85	3,16	20,8	3,06	372	42,8	981	600	826	80,2
23	-	-	-	3,01	373	-	-	-	-	-
24	-	-	-	2,98	373	-	-	-	-	-
25	4,94	2,61	23,0	2,96	374	62,3	1180	555	803	82,7
26	4,93	3,20	-	2,94	380	-	-	-	-	-
27	4,92	3,36	24,5	2,91	383	65,9	1296	555	802	87,3
28	4,96	3,03	26,5	2,89	386	65,7	1342	548	781	86,2

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.28: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 5 % LS und 5 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetalle in Lösung

t	^c SM _{Me,L}					
[d]	Zn [mg L ⁻¹]	Ni [mg L ⁻¹]	Cu [mg L ⁻¹]	Cd [mg L ⁻¹]	Cr [mg L ⁻¹]	Pb [mg L ⁻¹]
1	31,7	2,41	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
2	36,6	2,70	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
3	71,2	4,44	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
4	98,5	6,56	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
5	176	10,6	< 0,6	1,17	< 0,6	< 0,7
6	192	12,1	< 0,6	1,54	< 0,6	< 0,7
8	315	18,6	1,17	1,97	< 0,6	< 0,7
11	521	31,3	3,02	3,75	< 0,6	< 0,7
13	711	42,8	4,30	5,47	< 0,6	< 0,7
15	807	52,0	6,92	6,82	< 0,6	< 0,7
18	966	65,8	11,9	8,93	0,821	< 0,7
20	991	71,9	14,9	9,74	1,27	< 0,7
22	1123	84,2	19,5	11,4	1,82	< 0,7
25	1184	87,7	23,6	12,0	2,46	< 0,7
27	1199	91,5	27,1	12,5	3,05	< 0,7
28	1194	90,3	27,9	12,5	3,29	< 0,7

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.29: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 5 % LS und 5 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetallsolubilisierung

t	^x SM _{Me,L}					
[d]	Zn [%]	Ni [%]	Cu [%]	Cd [%]	Cr [%]	Pb [%]
1	2,03	1,74	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
2	2,35	1,95	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
3	4,58	3,21	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
4	6,33	4,74	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
5	11,3	7,64	< 0,38	5,80	< 0,26	< 0,39
6	12,3	8,70	< 0,38	7,70	< 0,26	< 0,39
8	20,3	13,4	0,740	9,90	< 0,26	< 0,39
10	33,5	22,6	1,91	18,7	< 0,26	< 0,39
13	45,7	30,9	2,72	27,4	< 0,26	< 0,39
15	51,9	37,5	4,38	34,1	< 0,26	< 0,39
17	62,1	47,5	7,50	44,7	0,310	< 0,39
20	63,7	51,9	9,42	48,7	0,480	< 0,39
22	72,0	60,8	12,3	57,2	0,690	< 0,39
24	76,0	63,3	14,9	59,8	0,930	< 0,39
27	77,0	66,1	17,1	62,7	1,16	< 0,39
28	77,0	65,2	17,7	62,4	1,25	< 0,39

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.30: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 1 % LS und 5 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Sauerstoffkonzentrationen in Zuluft und Abluft (24-h-Werte); Sulfat (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse), pH-Wert, Redoxpotenzial, Eisen und Hauptgruppenmetalle in Lösung

t	$x_{O_2,G,0}$	$x_{O_2,G}$	$c_{SO_4,L}$	pH	RP	Fe	Al	$c_{SMe,L}$ Ca	Mg	K
[d]	[% LS]	[% LS]	[g kg ⁻¹]	[]	[mV]	[mg L ⁻¹]				
0	100	100	3,26	5,29	187	-	-	-	-	-
1	100	100	4,69	5,40	151	< 0,5	0,733	732	234	13,6
1	2,23	2,08	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1,64	0,410	4,87	5,56	131	< 0,5	0,858	633	282	12,9
3	0,853	0,023	5,36	5,95	140	< 0,5	1,18	652	340	17,3
4	0,798	0,003	5,85	6,03	71,0	< 0,5	0,644	682	319	17,0
5	0,837	0,003	6,20	5,50	35,0	< 0,5	0,758	647	337	19,7
6	0,817	0,002	6,40	5,49	-49,0	< 0,5	0,863	654	372	21,0
7	0,773	0,001	-	5,48	-73,0	-	-	-	-	-
8	0,763	0,003	6,53	5,47	-89,0	4,99	0,745	650	398	21,7
9	0,779	0,000	-	5,45	-99,0	-	-	-	-	-
10	0,831	0,002	6,73	5,43	-100	12,6	0,801	646	431	24,1
11	0,890	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-
12	0,878	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-
13	0,908	0,000	6,92	5,40	-76,0	37,6	1,28	644	525	30,3
14	0,883	0,003	-	5,40	-72,0	-	-	-	-	-
15	0,873	0,000	7,24	5,39	-68,0	69,4	1,65	635	504	31,5
16	0,833	0,003	-	5,39	-63,0	-	-	-	-	-
17	0,818	0,002	7,45	5,38	-61,0	90,9	1,47	621	476	31,0
18	0,830	0,002	-	-	-	-	-	-	-	-
19	0,830	0,003	-	-	-	-	-	-	-	-
20	0,808	0,008	9,58	5,34	-61,0	81,9	2,60	629	635	40,5
21	0,774	0,004	-	5,32	-58,0	-	-	-	-	-
22	0,759	0,003	8,54	5,30	-56,0	49,7	2,32	615	571	41,0
23	0,730	0,002	-	5,29	-54,0	-	-	-	-	-
24	0,851	0,003	8,34	5,26	-53,0	44,1	3,33	602	546	46,8
25	1,01	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
26	1,02	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-
27	1,01	0,008	8,81	5,01	-38,0	35,8	7,28	619	619	49,9
28	1,02	0,043	9,48	4,74	-13,0	33,4	11,0	603	591	46,8

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.31: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 1 % LS und 5 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetalle in Lösung

t	Zn	Ni	Cu	Cd	Cr	Pb
[d]	[mg L ⁻¹]					
1	33,7	2,42	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
2	30,7	2,24	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
3	36,2	2,70	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
4	39,2	2,71	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
5	50,7	3,54	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
6	61,3	4,10	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
8	78,7	4,96	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
10	97,8	6,29	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
13	136	9,61	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
15	149	10,7	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
17	147	11,1	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
20	209	15,7	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
22	213	16,2	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
24	229	17,4	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
27	336	24,4	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7
28	362	25,4	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,7

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Tabelle 5.32: Bioleaching mit reduziertem Sauerstoffangebot im Festbett¹ - 1 % LS und 5 L h⁻¹ Gasvolumenstrom (Kap. 3.2.2): Schwermetallsolubilisierung

t	Zn	Ni	Cu	Cd	Cr	Pb
[d]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	2,15	1,74	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
2	1,96	1,61	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
3	2,32	1,94	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
4	2,51	1,94	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
5	3,24	2,54	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
6	3,92	2,90	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
8	5,04	3,60	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
10	6,26	4,50	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
13	8,70	6,90	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
15	9,51	7,70	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
17	9,39	7,90	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
20	13,4	11,3	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
22	13,6	11,6	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
24	14,7	12,5	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
27	21,5	17,5	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39
28	23,2	18,2	< 0,38	< 3,1	< 0,26	< 0,39

¹ Perkolator befüllt mit naturfeuchtem Sediment Charge 2002 (mit 1 kg TS), 20,0 g S⁰ und insgesamt 2 L Wasser, temperiert auf 30 °C

Anlage B: Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskriptes habe ich Unterstützungsleistungen von Herrn Dr. rer. nat. Heinz Seidel und Herrn PD Dr.-Ing. habil. Christian Löser erhalten.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden vom 01. Juli 2001 erkenne ich hiermit an.

Leipzig, 29. September 2011

Kati Görsch

Anlage C: Thesen

1. Bei der mikrobiellen Laugung werden reduzierte Schwefelverbindungen mit Hilfe von Mikroorganismen, z. B. *Acidithiobacillus thiooxidans*, oxidiert und es wird Schwefelsäure gebildet. Dadurch werden unlösliche Metallverbindungen wie Sulfide und Oxide zu Metallsulfaten umgewandelt, die zum Teil wasserlöslich sind.
2. Dieser Prozess wird kommerziell für die Gewinnung von Schwermetallen aus Erzen oder für den langfristigen Umweltschutz bei der Reinigung von schwermetallbelasteten Materialien genutzt. Zu großen Umweltproblemen führt die unkontrollierte Laugung von Schwermetallen aus Erzhalten und Deponien, wenn die Kontaminanten mit Sickerwässern ausgetragen werden und in Grund- und Oberflächenwässer gelangen.
3. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die mikrobiell induzierte Schwefeloxidation, Versauerung und Laugung von Schwermetallen in einer Umgebung mit reduziertem Sauerstoffangebot in Suspension und im Festbett untersucht. Für die Experimente wurde ein oxisches, schwermetallbelastetes Sediment verwendet, das autochthone Mikroorganismen enthält, reich an Organik ist und für die Versuche mit Schwefel versetzt wurde.
4. Die Quantifizierung des Sauerstoffverbrauches in Abhängigkeit des Sauerstoffangebotes ergab, dass bei einem Sauerstoffangebot von $\geq 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ in der Suspension der Sauerstoffverbrauch stets im Bereich um $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ blieb. Erst nach einer Absenkung des Sauerstoffangebotes auf $\leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ nahm der Verbrauch von Sauerstoff drastisch ab.
5. Die aus den Messdaten abgeleitete Halbsättigungskonstante des MONOD-Modells bezüglich Sauerstoff (K_{O_2}) von ca. $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ kann nur als Schätzwert angesehen werden, da für den interessanten Bereich von $c_{O_2,L} < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ zu wenige und zu ungenaue Messdaten vorlagen.
6. Bei einem Sauerstoffgehalt von 5 % LS (= $0,38 \text{ mg L}^{-1}$) in der Suspension verlaufen die mikrobiellen Oxidationsprozesse im Prinzip genauso wie bei dem Referenzversuch mit reiner Luftbegasung und einem daraus resultierenden Sauerstoffgehalt von 91 % LS in der Suspension. Dies wird durch vergleichbare Ergebnisse für den Schwefeloxidationsgrad ($\geq 90 \%$), die Versauerung auf pH 2,7 und den Grad der Schwermetallsolubilisierung ($\geq 75 \%$) bestätigt.
7. Bei Absenkung der Gelöstsauerstoffkonzentration auf 0,5 % LS (= $0,038 \text{ mg L}^{-1}$) wird im Vergleich zum Versuch mit 5 % LS nur etwa die Hälfte des Schwefels oxidiert. Dadurch sinkt der pH nur auf 3,9 und die Schwermetalle werden nur zu etwa 39,5 % solubilisiert.
8. Die Menge des eingetragenen Sauerstoffs, die aus den Messwerten berechnet wurde, beläuft sich für den Versuch mit einem Sauerstoffangebot von 5 % LS auf 5,4 g und

für den Versuch mit 0,5 % LS auf 1,0 g Sauerstoff (für $t = 1 - 28$ d). Anhand dieser Werte ist klar erkennbar, dass sich die Aktivität der Mikroorganismen erst bei einer extremen Reduzierung des Sauerstoffangebotes verringert.

9. Die Modellgleichung für die Schwefeloxidation nach LÖSER ET AL. [2005*] wurde um einen Term zur Berücksichtigung des Einflusses der Gelöstsauerstoffkonzentration erweitert, um die Kinetik der Schwefeloxidation besser beschreiben zu können. Bei 91 und 5 % LS in der Suspension wird Schwefel mit nahezu derselben Rate oxidiert, die Modellgleichung beschreibt dies gut. Die Oxidation des Schwefels verläuft bei 0,5 % LS in der Suspension langsamer, bei Anwendung der Modellgleichung tritt eine Diskrepanz auf.
10. Die beobachteten Abweichungen zwischen Modellrechnung und Messung wurden auf fehlerhafte Modellparameter (Radius der Schwefelkörner oder K_{O_2} -Wert) zurückgeführt. Eine Variation dieser Variablen zeigt beim Vergleich mit den Messkurven aus den Versuchen, dass die Bestimmung der Halbsättigungskonstante für Sauerstoff tatsächlich zu ungenau war.
11. Bei den Festbettversuchen lag das Hauptaugenmerk auf den Laugungsparametern, die sich nach Reduzierung des Sauerstoffangebotes während der Versuche ergaben. Bei einer Absenkung des Sauerstoffgehaltes im zugeführten Gas von 100 auf 5 bzw. 1 % LS zeigen die Laugungsparameter eine abgestufte Verringerung der mikrobiellen Oxidationsprozesse. Eine weitere Verringerung des Sauerstoffangebotes durch Reduktion des Volumenstromes von 15 auf 5 L h⁻¹ reduziert den Grad der Schwefeloxidation und damit den Grad der Versauerung bzw. der Schwermetallsolubilisierung weiter.
12. Die autochthonen Mikroorganismen des verwendeten Sediments sind sehr tolerant gegenüber einer starken Reduzierung des Sauerstoffangebotes.
13. Bei der Gewinnung von Schwermetallen aus Erzen oder bei Sanierungsmaßnahmen zur Entfernung von Schwermetallen aus kontaminierten Materialien mit vergleichbarer Charakteristik muss keine permanente Luftsättigung im Festbett vorliegen, um einen hohen Grad der Schwermetallsolubilisierung zu erreichen. Für die Verhinderung der unkontrollierten Laugung aus schwefel- und sulfidhaltigen Halden und Deponien sollte am besten ein kompletter Ausschluss von Sauerstoff vorliegen, wobei eine bloße Abdeckung des Materials zur Verhinderung des Gas- und Sickerwassereintrages unzureichend ist.

Anlage D: Liste der Publikationen

Wissenschaftliche Artikel zum Thema:

LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., Voigt, K., SEIDEL, H. (2004): Physicochemical conditioning of dredged heavy metal-polluted sediment in suspension. *Eng Life Sci* 4(3), 258-265.

LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., Görsch, K., SEIDEL, H. (2005): Bioleaching of heavy metal polluted sediment: kinetics of leaching and microbial sulfur oxidation. *Eng Life Sci* 5(6), 535-549.

LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., Görsch, K., SEIDEL, H. (2006A): Remediation of heavy metal polluted sediment in the solid bed: comparison of abiotic and microbial leaching. *Chemosphere* 65, 9-16.

LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., Görsch, K., SEIDEL, H. (2006B): Bioleaching of heavy metal polluted sediment: influence of temperature and oxygen (Part 1). *Eng Life Sci* 6(4), 1-10.

SEIDEL, H., Görsch, K., SCHÜMICHEN, A. (2006): Effect of oxygen limitation on solid-bed bioleaching of heavy metals from contaminated sediments. *Chemosphere* 65, 102-109.

Alle Publikationen, an denen mitgewirkt und die in dieser Arbeit zitiert wurden, sind im Text mit * gekennzeichnet.

Poster zum Thema:

ISEB 2006, International Symposium on Environmental Biotechnology, Leipzig, Juli 2006:

SEIDEL, H., Görsch, K., SCHÜMICHEN, A., LÖSER, C.: Influence of oxygen supply on bioleaching of heavy metal polluted sediments.

4th International Conference on Remediation of Contaminated Sediments, Savannah, Georgia, USA, Januar 2007:

SEIDEL, H., Görsch, K., SCHÜMICHEN, A., LÖSER, C.: Effect of oxygen supply on bioleaching of heavy metal contaminated sediments.

Weitere Veröffentlichungen und Poster:

ROLLE-KAMPCZYK, U., Voigt, K., LIEBERGELD, P., KRUMBIEGEL, P. (2000): A Simple ^{15}N Method to Detect Urease (and *Helicobacter pylori*) in Human Saliva. *Isot Environ Health Stud* 36(4), 338.

DAUS, B., KUSCHK, P., MATTUSCH, J., SEIDEL, W., WENNRICH, R., Voigt, K. (2003): Alternative Sanierungsstrategien für Arsen-Altlasten. *Wasser, Luft und Boden, Supplement TerraTech* 3/2003, 17-19.

SEIDEL, H., Görsch, K., AMSTÄTTER, K., MATTUSCH, J. (2005): Immobilization of arsenic in a tailings material by ferrous iron treatment. *Wat Res* 39(17), 4073-4082.

ConSoil 2003 - 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent, Belgien, Mai 2003:

Voigt, K., PECHOVÁ, L., SEIDEL, H. (2003): Effects of different pH and redox conditions on mobility of arsenic in a tailings material.

ConSoil 2005 - 9th International FZK/TNO Conference on Soil-Water Systems, Bordeaux, Frankreich, Oktober 2005:

SEIDEL, H., Voigt, K., AMSTÄTTER, K., PODUBECKÁ, P., MATTUSCH, J. (2005): Immobilization of arsenic in a tailings material by treatment with amorphous iron oxyhydroxides and aluminium hydroxides.

Anlage E: Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Kati Görsch (geb. Voigt)
Geburtsdatum, -ort: 27.09.1977 in Köthen-Anhalt
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

09/1984 - 07/1991: Polytechnische Oberschule „Käthe Kollwitz“ Quellendorf
08/1991 - 07/1996: Ludwigsgymnasium Köthen, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
10/1996 - 07/2001: Universität Leipzig, Studiengang: Chemie, Studienrichtung: Umweltchemie, Abschluss: Diplom

Berufserfahrung

08/2001 - 12/2001: Ingenieurin, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung, Projekt: „Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching“
02/2002 - 01/2008: Doktorandin, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ, Dep. Bioremediation (vorm. Sektion Sanierungsforschung), Stipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (36 Monate, mit zwei Pausen)
11/2009 - 03/2010: Wissenschaftl. Mitarbeiterin, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ, Dep. Umwelt- und Biotechnologisches Zentrum, Projekt: „Entwicklung neuer Aufbereitungstechnologien für tonmineralische Rohstoffe durch gezielte Nutzung und Steuerung mikrobiologischer Reaktionen“
04/2010 - 02/2012: Wissenschaftl. Mitarbeiterin, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ, Dep. Umwelt- und Biotechnologisches Zentrum, Projekt: „Vergleichende Untersuchungen an großtechnischen Biogasreaktoren - Verfahrenstechnische, mikrobiologische, ökologische und ökonomische Bewertung und Optimierung“

Helmholtz-Zentrum
für Umweltforschung GmbH – UFZ
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig
Internet: www.ufz.de

