

# UFZ-Bericht

UFZ-UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH

Nr. 12/2003

Dissertation

---

**Behandlung von Bohrspülschlämmen im  
Bioreaktorverfahren**

---

Anja Noke

ISSN 0948-9452

# **Behandlung von Bohrspülschlämmen im Bioreaktorverfahren**

Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg-Harburg  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor Ingenieurin  
genehmigte Dissertation

von  
Anja Noke

aus Potsdam

2003

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Rainer Stegmann

Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Müller

Tag der mündlichen Prüfung:

20. Mai 2003

Abgelagerte feinkörnige mineralölkontaminierte Bohrspülschlämme aus der Erdölförderung konnten in einem Airliftbioreaktorverfahren weitgehend gereinigt werden.

Dabei wurde das Prozessregime der Bioreaktorbehandlung optimiert, Elemente der Prozessperipherie wie die Reinigung der Reaktorabluft mittels Biofilter und die Schlammentwässerung untersucht sowie eine Gefährdungsabschätzung für das behandelte Material vorgenommen.

Versuche zum Mineralölabbau wurden in 4 l und 65 l Airliftreaktoren mit aufgeschlammten Bohrschlammproben von einem Altlastenstandort durchgeführt. Durch Einstellung optimaler Bedingungen bezüglich Nährstoff- und Sauerstoffversorgung, Durchmischung und Temperatur konnte die autochthone mikrobielle Mischkultur der Bohrschlämme reproduzierbar aktiviert werden.

Ein Vergleich der diskontinuierlichen und der kontinuierlichen Prozessführung wurde hinsichtlich Abbauleistung und Prozessstabilität vorgenommen. Unabhängig von der Anfangskontamination wurden im „sequencing batch“-Betrieb innerhalb von drei Tagen Behandlungszeit Abbaugrade zwischen 80 und 90% erreicht. Die zugehörigen Abbauraten stiegen in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration linear an. Beim kontinuierlichen Betrieb einer aus zwei 4 l Airliftreaktoren bestehenden Reaktorkaskade wurden die Abbauleistungen im Vergleich zum diskontinuierlichen Betrieb auf das Dreifache gesteigert.

Das „scale up“ des Airliftprozesses vom Labormaßstab (4 l) in den halbtechnischen Maßstab (65 l Reaktor) wurde unter Beibehaltung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten für Sauerstoff ( $kLa$ -Wert) erfolgreich realisiert.

Nach der biologischen Behandlung mineralölkontaminierter Bohrschlämme verblieben je nach Ausgangskontamination Restbelastungen von 2 400 bis 14 000 mg/kgTS, die mit biologischen Methoden nicht weiter reduzierbar waren.

Von dem Bohrschlamm geht nach der intensiven biologischen Behandlung im Airliftreaktor hinsichtlich der Ausgasung flüchtiger und Auswaschung organischer Kontaminanten keine Gefährdung für die Umwelt mehr aus. Die biologische Sanierung führt zu einer deutlichen Reduzierung der Mineralölkontamination des Materials, so dass einfache nachfolgende Konditionierungsschritte wie die Auswaschung hoher Salzgehalte und die Untermischung von Kompost ausreichen, um eine gefahrlose Endlagerung oder eine Verwendung des Gutes für bauliche Maßnahmen zu ermöglichen.

## DANKSAGUNG

---

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Untersuchungen wurden am Umweltbiotechnologischen Zentrum des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle GmbH durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Ulrich Stottmeister, Leiter der Sektion Sanierungsforschung am Umweltforschungszentrum Leipzig Halle GmbH und Herrn Dr. Roland Müller, Leiter des Umweltbiotechnologischen Zentrums für die organisatorische Förderung meiner Arbeit, sowie für viele hilfreiche Diskussionen.

Prof. Stegmann und Prof. Müller der Technischen Universität Hamburg Harburg, möchte ich herzlich für das Interesse an der Thematik und die Übernahme der Begutachtung der Arbeit danken.

Für die produktive Zusammenarbeit möchte ich Frau Dipl.-Ing. Robina von Kolczynski, Dipl. Biochem. Jorge Ignacio Bauzá, Dipl.-Ing. Xavier De Witasse, Frau Dipl.-Ing. Karina Schönbein, Frau Dipl.-Ing. Ines Paschkewitz und Frau Dipl. Biochem. Maria Cecilia Medaura danken, die einzelne Aspekte vorliegender Arbeit in Diplom- und Praktikumsarbeiten untersuchten.

Allen Mitarbeitern des UbZ und der Sektion Sanierungsforschung des UFZ, die mich während meiner dreijährigen Tätigkeit mit technischer und wissenschaftlicher Unterstützung begleiteten, möchte ich danken. Dabei gilt mein besonderer Dank Frau Dipl.-Ing. Katy Bernhard für die technische Unterstützung bei der Inbetriebnahme der Bioreaktoren und Durchführung der Reaktorexperimente sowie Frau Grit Weichert und Frau Katja Münker für die Hilfestellung bei der Etablierung von Methoden und Durchführung von Laboruntersuchungen.

Frau Dr. Möder der Sektion Analytik des UFZ und ihrer Arbeitsgruppe danke ich für die Durchführung von GC-MS Untersuchungen von Mineralölextrakten. Herrn Dr. Kästner der Sektion Sanierungsforschung danke ich für Hinweise und Diskussionen zum Thema: Untersuchung der Abbaubefähigung der mikrobiellen Biozönose.

Herrn Dr. Schenk, Dr. Horsfield und den weiteren beteiligten Mitarbeitern vom Institut für Erdöl und Organische Geochemie des Forschungszentrums Jülich danke ich für detaillierte organochemische Untersuchungen ausgewählter Bohrschlammproben.

Für zahlreiche konstruktive und motivierende Gespräche und seinen freundschaftlichen Beistand gilt mein ganz besonderer Dank Dr. Ing. Frank Eismann. Weiterhin danke ich Prof. Dr. Gerd Klöck für die Unterstützung bei der Redaktion der Arbeit.

Beiträge der vorliegenden Arbeit wurden veröffentlicht in:

Noke A., Ercoli E., Müller R.A., Stottmeister U.; 1997, The HAL-Reactor: An Intensive Physical-Biological Treatment of Contaminated Sludges and Soils, Vortrag und Poster: ISEB '97 Meeting Bioremediation, 24.-27. September 1997, Leipzig, Germany, 2.

Noke A., v. Kolczynski R.A., Müller R.A., Stottmeister U.; 1998, Biologische Behandlung mineralölkontaminierter Schlämme, Vortrag, Workshopbericht Bioremediation of Polluted Areas, 6.-7. November 1997, La Plata Argentinien, UFZ-Bericht Nr. 18/1998, 20-32.

Noke A., Müller R.A., Stottmeister U., 1998, Biological treatment of mineral oil contaminated sludge, Vortrag, International Conference Oil Spills in the Mediterranean and Black Sea Regions, 15.-18. September 1998, Istanbul, Turkey, pp. N03-1 -N03-8.

Noke A., v. Kolszynski R., Ercoli E., Müller R.A., Stottmeister U.; 1999, Biologische Behandlung von Bohrspülschlämmen, in: Biotechnologie im Umweltschutz, Bioremediation: Entwicklungsstand- Anwendung- Perspektiven, Posterpresentation, Tagung Munster, 9.-12. Mai 1999, Ed. Heiden S., Erb R., Warrelmann J., Dierstein R.; Erich Schmidt Verlag, 304.

Noke A., Müller R.A., Stottmeister U.; 2000, Intensive Treatment of Mineral Oil-Contaminated Drilling Cuttings, in: Remediation Engineering of contaminated soils, Ed. Wise D.L., Trantolo D.J., Cichon, E.J., Inyang, H.I., Stottmeister U.; Marcel Dekker, New York, Basel, 16, 321-327.

Noke A., Schönbein K., Müller R.A., Stottmeister U.; 2000, Bioreactor treatment of mineral oil contaminated drilling mud, Seventh International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, 18-22 September 2000, Leipzig, Germany, Vol. 2, 1150-1151,

## INHALTSVERZEICHNIS

---

### INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Umweltrelevante Aspekte bei der Förderung und Verarbeitung von Mineralölen</b>	<b>14</b>
2.1.1	Bohrspülschlämme aus der Erdölförderung	14
<b>2.2</b>	<b>Biologische Behandlung mineralölkontaminierter Feinkornmaterialien</b>	<b>17</b>
2.2.1	Zusammensetzung von Mineralölen	17
2.2.2	Mikrobieller Mineralölabbau	18
2.2.3	Bioverfügbarkeit und Toxizität der Mineralölkohlenwasserstoffe	19
2.2.4	Maßnahmen zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit	21
<b>2.3</b>	<b>Verfahren zur biologischen Behandlung mineralölkontaminierter Schlämme</b>	<b>22</b>
2.3.1	Bioreaktorverfahren	23
2.3.1.1	Suspensionsverfahren	24
<b>3</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Material</b>	<b>32</b>
3.1.1	Bohrspülschlamm	32
3.1.2	Kompost	34
3.1.3	Referenzerde	35
<b>3.2</b>	<b>Methoden</b>	<b>35</b>
3.2.1	Lagerung und Vorbereitung der Bohrschlammproben	35
3.2.2	Versuchsanlagen zur Untersuchung des biologischen Mineralölabbaus	35
3.2.2.1	Respirometer	35
3.2.2.2	Reaktoren im Labormaßstab	36
3.2.2.3	Airliftreaktor im halbtechnischen Maßstab	37
3.2.3	Bestimmung des $kLa$ -Wertes	39
3.2.4	On-line Messung der Prozessparameter	39
3.2.5	Airliftreaktorversuche im „sequencing batch“ Betrieb	41
3.2.6	Airliftreaktorversuche im kontinuierlichen Betrieb	42
3.2.7	Abluftreinigung mit einem Biofilter bei der Behandlung von mineralölkontaminiertem Bohrschlamm im Airliftreaktor	45
3.2.8	Schlammmentwässerung mit einer Kammerfilterpresse	45
3.2.9	Versuch zur Steigerung der MKW-Elimination durch Kompostbeimischung	46
3.2.10	Waschversuche zur Verringerung des Salzgehaltes	47
3.2.11	Mikrobiologische Methoden	47
3.2.11.1	Extraktion der Mikroorganismen aus den Bohrschlammproben	48
3.2.11.2	Keimzahlbestimmung auf R2A-Agar	48
3.2.11.3	Kultivierung in Mikrotiterplatten	49
3.2.11.4	Direkte mikroskopische Zählmethoden	50

	3.2.11.5 SIR-Methode zur Biomasseabschätzung	51
3.2.12	Charakterisierung der Restkontamination mittels SAR-Trennung	51
3.2.13	Versuche zur biologischen Abbaubarkeit der SAR- Fraktionen	52
<b>3.3</b>	<b>Analytik</b>	<b>54</b>
3.3.1	Bestimmung der Korngrößenverteilung	54
3.3.2	Quantitative Bestimmung der MKW in den Schlammproben	55
3.3.3	Trockensubstanzbestimmung	55
3.3.4	TOC-Bestimmung	55
3.3.5	Ionenbestimmung in den Zentrifugaten der Schlämme	55
3.3.6	Untersuchung des Schwefelstatus in Bohrschlammproben	55
3.3.7	Messung der Oberflächenspannung	56
3.3.8	GC-MS Analytik der nach SAR-Trennung erhaltenen Mineralölfractionen	56
3.3.9	GC-MS Analytik der volatilen organischen Verbindungen in der Reaktorabluft	57
3.3.10	Organisch- geochemische Untersuchungen der Mineralölkontamination von Bohrschlammproben	57
3.3.11	Toxizitätstests	58
	3.3.11.1 Leuchtbakterientest	58
	3.3.11.2 Pflanzenkeimungs- und Wachstumstest	59
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>60</b>
<b>4.1</b>	<b>Charakterisierung der Bohrspülschlämme</b>	<b>60</b>
4.1.1	Korngrößenverteilung und Mineralölkonzentration in den Korngrößenfraktionen	60
4.1.2	Sorption von Nährstoffen an die Feinkornfraktion	62
<b>4.2</b>	<b>Festlegung verfahrenstechnischer Kenngrößen bei der Behandlung der Bohrschlämme in Airliftreaktoren</b>	<b>63</b>
<b>4.3</b>	<b>Biologische Behandlung der Bohrschlammsuspensionen</b>	<b>66</b>
4.3.1	Versuche zur Nährstoffoptimierung im Respirometer	66
4.3.2	„Sequencing batch“ Versuche	69
	4.3.2.1 Kinetik des Mineralölabbau und des Zellwachstums	69
	4.3.2.2 Untersuchungen zur Steigerung der Bioverfügbarkeit durch Desagglomeration mit Natriumpyrophosphat	72
	4.3.2.3 Gelöstsauerstoffgehalt und Redoxpotential bei der Bohrschlammbehandlung im „sequencing batch“-Betrieb	76
	4.3.2.4 CO <sub>2</sub> -Bildung und VOC Emission bei der Bohrschlammbehandlung im Airliftreaktor	79
	4.3.2.5 „Scale up“ in den 65 l Maßstab	83
4.3.3	Mineralölabbau in einer Reaktorkaskade im kontinuierlichen Betrieb	85
	4.3.3.1 Quantifizierung und Untersuchungen zur Substratverwertung der mineralölabbauenden Mikroorganismenpopulation	89

## INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>4.4</b>	<b>Entwicklung der Prozessperipherie des Bioreaktorverfahrens zur Bohrschlammbehandlung</b>	<b>94</b>
4.4.1	Biofilter zur Abluftreinigung ausgasender Verbindungen	94
4.4.2	Schlammwässerung mit Kammerfilterpresse	97
<b>4.5</b>	<b>Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung, Bioverfügbarkeit und biologischen Abbaubarkeit der Restkontamination</b>	<b>98</b>
4.5.1	Fraktionierung der Mineralölkontamination (SAR-Trennung)	99
4.5.2	Biologische Abbaubarkeit der Restkontamination	103
4.5.3	Chemische Analyse der Restkontamination	105
4.5.4	Versuch in Bodensäulen zur weiteren Abreinigung der Restkontamination durch Kompostbeimischung	110
<b>4.6</b>	<b>Toxizität und Lebensraumfunktion des unbehandelten und behandelten Materials</b>	<b>112</b>
<b>4.7</b>	<b>Erreichen der Wiederverwertungskriterien nach LAGA durch Waschverfahren zur Reduzierung der Salzfracht</b>	<b>116</b>
<b>4.8</b>	<b>Veränderung des Schwefelstatus bei der biologischen Bohrschlammbehandlung</b>	<b>117</b>
<b>5</b>	<b>DISKUSSION</b>	<b>119</b>
5.1	Technische Voraussetzung für die Behandlung von Bohrspülschlämmen in Bioreaktoren	120
5.2	Kinetik des Mineralölabbaus bei der Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülungen in Airliftreaktoren	124
5.3	Betrachtungen zur Bilanzierung des Mineralölabbaus	129
5.4	Auftretende Restkontamination und Umweltverträglichkeit des behandelten Materials	131
5.5	Aspekte bei der großtechnischen Realisierung	135
5.6	Ökonomische Bewertung des Verfahrens	140
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>144</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>147</b>

## VERZEICHNIS DER GRÖßEN UND ABKÜRZUNGEN

---

### GRÖßEN

d	Durchmesser
$k_f$	Durchlässigkeitsbeiwert
$k_{La}$	volumetrischer Stoffübergangskoeffizient
$pO_2$	Gelöstsauerstoffgehalt
$Q_3$	Massenverteilungssumme
$\sigma$	Oberflächenspannung
$\tau$	Verweilzeit
$V$	Volumen
$\dot{V}$	Begasungsrate

### ABKÜRZUNGEN

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
cfu	colony forming units
CPR	Kohlendioxidproduktionsrate
C-Quelle	Kohlenstoffquelle
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMSO	Dimethylsulfoxid
$EC_{50}$	Effektive Konzentration bei der eine 50%-ige Hemmung eintritt
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier transformierte Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor
GL	Kleinster Wert des Verdünnungsfaktors bei dem 20% Hemmung auftritt
GV	Glühverlust
H18	Teil der DIN 38409
IC	Ionenchromatographie
KBE	Koloniebildende Einheiten
KW	Kohlenwasserstoff
MKW	Mineralölkohlenwasserstoff
mpn	most probable number
NS	Nährsalze
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
R	Reaktor
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SAR	saturates aromatics resins
TOC	total organic carbon
TS	Trockensubstanz
U/min	Umdrehungen pro Minute
Vol-%	Volumenprozent
VOC	Volatile organische Verbindungen
WHK	Wasserhaltekapazität

### 1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Bei der Erkundung von Erdölvorkommen mit Tiefenbohrungen werden zumeist bentonithaltige Bohrspülungen eingesetzt, die nach Abschluss des Bohrvorhabens mehr oder minder stark mit Rohöl und Schmierölen kontaminiert sind. Je nach Bohrtiefe und Bohrtechnologie fallen im Bohrprozess pro Bohrloch 1 000 bis 8 000 m<sup>3</sup> erbohrtes Gestein und gebrauchte Spülung an, die nach Bohrabschluß einer Entsorgung zugeführt werden müssen (W.E.G., 1996). Bei on-shore Bohrungen (auf dem Festland) wurden die gebrauchten Bohrspülungen und erbohrtes Material bislang in der Regel in Erdmulden neben dem Bohrloch verbracht oder in speziell dafür angelegten zentralen Schlammdeponien gelagert (W.E.G., 1996). Aufgrund des hohen Mineralölgehaltes von zumeist mehr als 20000 mg/kg<sub>TS</sub> und der hohen Salzgehalte stellen diese Ablagerungen eine Umweltgefährdung dar und es wird nach geeigneten Entsorgungsstrategien gesucht. Zudem steht eine derartige Kontamination des Untergrundes der Umwidmung von Flächen, die von der Mineralölindustrie nicht mehr genutzt werden, im Wege (BENDER, 1996).

Es existiert kein Standardverfahren für die Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme und vergleichbarer Altlasten. In Abhängigkeit von Materialtextur, Schadstoffkonzentration, Grundwasserverhältnissen, Sanierungszielen und –kosten sowie geplanter Folgenutzung ist eine geeignete Sanierungsstrategie zu wählen.

Zu den aus der Altlastensanierung bekannten Verfahren werden sowohl Sicherungs- als auch Dekontaminationsverfahren gezählt (NEUMAIER & WEBER, 1996). Sicherungsmaßnahmen wie die Einkapselungstechnik dienen der Abschirmung der Schadensquelle, insbesondere der Unterbrechung der Kontaminationspfade Wasser und Luft. Sicherungsverfahren werden vor allem bei großräumigen Kontaminationen im Untergrund angewandt, in Fällen, wo eine Behandlung des Materials aus bautechnischen Gründen (bei verdichtetem, überbautem Gelände) oder wegen des erheblichen finanziellen Aufwandes ausscheidet. Bei Sicherungsmaßnahmen sind fortlaufende Kontrollen durchzuführen, um eventuell neu auftretende Emissionen anzuzeigen (NEUMAIER & WEBER, 1996).

Dagegen wird bei Behandlungsverfahren die Reinigung oder zumindest die starke Reduzierung der Konzentration umweltgefährdender Stoffe angestrebt (LFU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1991). Zur Dekontamination kommen hydraulische, pneumatische, thermische, chemische, physikalische und biologische Maßnahmen in Betracht. Thermische und biologische Verfahren haben die Umwandlung von Schadstoffen in

unbedenkliche Substanzen wie CO<sub>2</sub> oder Biomasse (Elimination) zum Ziel, die anderen Verfahren dienen vor allem der Abtrennung der Schadstoffe (ALEF, 1994).

Im Falle der mineralölkontaminierten Bohrspülungen scheiden aufgrund des hohen Feinkornanteils und der daraus resultierenden geringen Durchlässigkeit und des geringen Porenraumes (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998) viele der Standard-sanierungsverfahren, wie Mietenverfahren oder hydraulische und pneumatische „in situ“-Behandlungsverfahren aus.

Auskoffnung und Deponierung derartigen Materials sowie thermische Verfahren sind die nach dem „Stand der Technik“ bevorzugt angewandten Sanierungsmaßnahmen (NEUMAIER & WEBER, 1996). Bei beiden Verfahren gibt es Kapazitätsprobleme. Neben der vorrangig umzusetzenden Verwertung geht die Konzeption der zukünftigen Deponietechnik davon aus, dass nur noch weitgehend vorbehandelte Abfälle mit definiertem Schadstoffpotential abgelagert werden können. Die Deponierung ohne Vorbehandlung von organikhaltigen Abfällen wird spätestens nach dem Jahr 2005 nicht mehr möglich sein. Gemäß der Technischen Anleitung (TA) Abfall dürfen dann nur noch Materialien deponiert werden, deren Glühverlust bei Deponieklasse II kleiner als 5% ist. Darüber hinaus sind die Vorgaben des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes einzuhalten. Die hierfür maßgebenden Untersuchungsgrenzwerte sind u.a. durch die Richtlinien der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA, 1995) geregelt.

Die Verbrennung hat nur geringe Akzeptanz auf Seiten der Bevölkerung und ist zudem eine der teuersten Sanierungsvarianten (NEUMAIER & WEBER, 1996; GILLAM et al. 1989). Zur thermischen Behandlung gelangende Abfälle sollten einen Heizwert aufweisen, der die Selbstgängigkeit des Behandlungsprozesses ermöglicht. Eine energetische Verwertung ist nach § 6 des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes nur zulässig, wenn der Abfall einen Heizwert von mindestens 11 000 kJ/kg hat. Dies ist bei den abgelagerten Bohrschlämmen aufgrund des hohen Wassergehaltes von ca. 40% und des hohen Anteiles an Inertstoffen nicht der Fall.

Biologische Verfahren bieten die Möglichkeit, die Gehalte organischer Kontaminanten zu verringern oder zu beseitigen. Eine Verlagerung des Gefährdungspotentials in die Pfade Luft, Wasser oder neu erzeugte Reststoffe wie Aschen oder Schlacken (bei Verbrennungsprozessen) wird vermieden.

Ziel der biologischen Sanierung mineralölkontaminierter Altlasten und Schlämme ist die Wiederverwertung des gereinigten Materials, bzw. die Kosteneinsparung durch das Erreichen einer niedrigeren Deponieklasse. Für die Wiederverwertung dienen die Technischen Regeln der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (Anforderungen an

die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen, Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) Nr. 20, Stand 6. November 1997) als Orientierung. Je nach Einbau- oder Verbringungsort sowie Einbauart sind die entsprechenden Kriterien der »uneingeschränkten« oder »eingeschränkten« Verwertbarkeit zu beachten, wodurch sichergestellt wird, dass es am Wiedereinbauort nicht zu erheblichen Grundwasserunreinigungen kommen kann.

Ein Lösungsansatz zur Sanierung mineralöhlhaltiger Schlämme stellt deren Behandlung in Bioreaktoren dar. Seit Beginn der 90er Jahre wurden verschiedene Bioreaktorverfahren zur mikrobiellen Behandlung feinkörniger kontaminierter Böden oder Bodenfraktionen entwickelt, wobei vor allem Suspensionsreaktorverfahren vielversprechende Sanierungsergebnisse liefern (BROX & HANIFY, 1991; KLEIJNTJENS, 1991; NITSCHKE et al. 1992; BEYER et al. 1993; SCHUSTER & BLANK-HUBER, 1994; siehe Kap. 2.3.3.1).

In vorliegender Arbeit sollen die Grundlagen eines biologischen Verfahrens im Suspensionsbioreaktor für die Behandlung öhlhaltiger Schlämme aus der Erdöl-erkundung und -förderung entwickelt werden. Erzielt wird eine weitgehende Reduktion der Mineralölkontamination der Schlämme und eine Minimierung des Gefährdungspotentials des gereinigten Materials sowie der Prozessabluft. Durch Wahl einer geeigneten Prozessstrategie und Optimierung der Prozessparameter sollen Behandlungszeiten minimiert und Abbaugrade der Mineralölkontamination maximiert werden. Dabei soll vor allem die Eliminierung des ökotoxikologischen Potentials der Kontamination angestrebt werden.

Das Erreichen der Grenzwerte zur Wiederverwertung ist nur bei gering kontaminierten Materialien möglich, dafür liegen die Mineralölkontaminationen der untersuchten Bohrschlämme mit 20 000 bis 60 000 mg MKW/kg<sub>TS</sub> zu hoch. So liegen z.B. die Zielwerte nach LAGA, LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL (1995) für den eingeschränkten Wiedereinbau (Zuordnungsbeiwert Z2) bei 1 000 mgMKW/kg<sub>TS</sub> und nach der „Hollandliste“ (Stoffliste des holländischen Umweltministeriums für Werte im Boden und Grundwasser, ANONYMUS, 1988) beträgt der Prüfwert für Sanierungsuntersuchungen (C-Wert) 5000 mg/kg<sub>TS</sub> und der Prüfwert für nähere Untersuchungen (B-Wert) 1 000 mg/kg<sub>TS</sub>. Im deutschen Bodenschutzrecht ist ein Prüfwert zum Schutz des Bodens, (P-P-Wert) von 400 mg/kg festgelegt (Gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Ministeriums für Umwelt und Verkehr und des Sozialministeriums über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, Stand 1.3.1998).

Ökotoxikologische Testreihen sowie detaillierte Analysen der Restkontamination sollen in vorliegender Arbeit das Gefährdungspotential der biologisch behandelten Bohrschlämme klären und Grundlagen für Empfehlungen zur Wiederverwertung oder Entsorgung des behandelten Bohrschlammes liefern. Weiterhin sollen Strategien für die Behandlung ausgetragener flüchtiger Schadstoffkomponenten in der Abluft entwickelt werden.

Eine derart komplexe Betrachtung von mikrobieller Behandlung im Bioreaktorverfahren, Untersuchung verschiedener Emissionswege sowie der potentiellen Gefährdung sowie der möglichen Wiederverwertung von mineralölkontaminierten Bohrspülschlämmen ist aus der Literatur bislang nicht bekannt.

Als Modellstandort diente ein Gebiet im Landkreis Grimmen (Mecklenburg-Vorpommern) in dem seit den 60er Jahren bis zu Beginn der 90er Jahre Erdöl gefördert wurde. Dort existieren ca. 100 Bohrschlammgruben, in denen je 1 000 bis 2 000 m<sup>3</sup> gebrauchte Bohrspülung und erbohrtes Material (cuttings) lagern.

### 2 Theoretische Grundlagen

#### 2.1 Umweltrelevante Aspekte bei der Förderung und Verarbeitung von Mineralölen

Mineralöle sind ein Sammelbegriff für die aus den fossilen Rohstoffen Erdöl, Braun- und Steinkohle gewonnenen flüssigen und halbfesten Produkte, die aus Kohlenwasserstoffen bestehen (HELLMANN, 1995). Bei Förderung von Rohöl sowie Transport, Lagerung und Verarbeitung von Rohöl und Mineralölprodukten sind Havarien und Unfälle sowie der betriebsbedingte Anfall mineralölkontaminierter Schlämme ein weltweit anzutreffendes Umweltproblem. Beträchtliche Mengen gelangen in den Boden und es besteht die Gefahr, dass Teile davon ins Grundwasser eindringen und dieses Schutzgut gefährden (AISLABIE et al., 1998; BLECKMANN et al., 1997; NEUSTADT et al., 1995; DAUS et al., 1995).

Beim Rückbau von Betriebsanlagen zur Förderung, Verarbeitung und Lagerung von Erdgas, Erdöl und Erdölprodukten wie Erdölraffinerien, Tanklager und Tankstellen, tritt oft das Problem großflächiger Bodenkontaminationen zutage. Die Sanierung derartiger Altlasten ermöglicht die erneute gewerbliche Nutzung der Grundstücke (BENDER, 1996).

##### 2.1.1 Bohrspülschlämme aus der Erdölförderung

In Deutschland werden jährlich ca. 3 Mio. t Erdöl gefördert, eine Menge, mit welcher die inländische Mineralölnachfrage zu rund 2% gedeckt werden kann. Die Lagerstätten befinden sich zum überwiegenden Teil in Norddeutschland und werden auf ca. 60 Mio. t geschätzt (W.E.G., 1995). Das geförderte Rohöl ist Rohstoff für die Produktion der Mineralölraffinate (Benzine, Dieselkraftstoffe, Heizöl etc.).

Bei Bohrungen nach Erdöl wird das Bohrgestänge in bis zu fünftausend Meter Tiefe in das anstehende Gebirge getrieben. Dabei wird im Innern des Bohrgestänges eine Spülung zum Bohrkopf gepumpt, wo sie durch Düsen austritt und im Ringraum, zwischen Bohrgestänge und umgebendem Gebirge, wieder zur Erdoberfläche steigt. Dort wird über Rüttelsiebe, Hydrozyklone und gegebenenfalls Separatoren das erbohrte Material (Bohrklein) von der Spülung getrennt. Das Bohrklein wird in der Regel in einer Erdmulde neben dem Bohrloch verbracht und die Spülung kann im weiteren Bohrprozeß wiederverwendet werden (INSTITUT FÜR TIEFBOHRTECHNIK, ERDÖL- UND ERDGASGEWINNUNG, 1985).

Die Spülung fungiert als Kühl- und Schmiermittel für den Bohrkopf, fördert das erbohrte Gestein vom Bohrkopf zutage und dient der Abdichtung und Stabilisierung des Bohrlochs. Um diese Aufgaben zu erfüllen, muß die Bohrspülung folgende Eigenschaften aufweisen: hohe Quellfähigkeit, Stabilität gegenüber Elektrolyteinflüssen sowie die Ausbildung eines festen, stabilen, dünnen niedrigpermeablen Filterkuchens zur Unterbindung von Zuflüssen vom Bohrloch ins Gebirge und umgekehrt. Die Aufrechterhaltung dieser Eigenschaften muß auch unter hohen Drücken und Temperaturen, wie sie im Bohrloch anzutreffen sind, gewährleistet sein. Des weiteren muß die Bohrspülung eine hohe Dichte, ähnlich der des umgebenden Gesteins aufweisen, um dem Druck des Gebirges (Formationsdruck) den erforderlichen Gegendruck entgegenzubringen, so dass eine Eruption von Erdöl bei Erreichen der Erdölträgerphase unterbunden wird. All diese Eigenschaften werden durch die variable Zusammensetzung der Bohrspülung realisiert (INSTITUT FÜR TIEFBOHRTECHNIK, ERDÖL- UND ERDGASGEWINNUNG, 1985).

Die Feststoffphase der Bohrspülung besteht in den meisten Fällen aus quellfähigen Tonmineralen (Natrium- und Kalziumbentonite). Diese plättchenförmigen Minerale hoher Quellfähigkeit werden den Spülungen in Massenanteilen von 4 bis 8% zugesetzt. Weitere Zuschlagstoffe sind Stabilisatoren (native, halbsynthetische oder synthetische Polymere), Verflüssiger, Beschwerungsmittel (Bariumsulfat) sowie Schmier- und Korrosionsschutzmittel. Bei der Perforation von salzhaltigen Mineralschichten muß die Spülung zusätzlich aufgesalzen werden (INSTITUT FÜR TIEFBOHRTECHNIK, ERDÖL- UND ERDGASGEWINNUNG, 1985).

Je Tiefenbohrung fallen 1000 bis 8000 m<sup>3</sup> erbohrtes Gestein und gebrauchte Spülung an, die nach Abschluß des Bohrprozesses in der Regel gemeinsam in Erdmulden neben dem Bohrloch verbracht oder in speziell dafür angelegten zentralen Schlammdeponien gelagert werden (W.E.G., 1996). Vor allem die hohen Mineralöl- und Salzgehalte des abgelagerten Materials stellen Umweltgefährdung dar und die Mineralölindustrie sucht derzeit nach geeigneten Entsorgungsstrategien.

Ein praktiziertes Verfahren ist die Stabilisierung des Materials durch Dispergierung mit Kalk. Bei dem sogenannten DCR-Verfahren (Dispergierung durch Chemische Reaktion) wird der Schlamm durch Reaktion mit hydrophobiertem Kalk (CaO) in ein rieselfähiges trockenes Produkt überführt, bei dem die Schadstoffe in eine Carbonatmatrix eingeschlossen werden (NEUMAIER & WEBER, 1996; BÖLSING, 2001). Das verdichtbare Material wird in Tongruben, Salzkavernen oder Deponien endgelagert.

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

---

Das von der GKSS-Forschungszentrum Geesthacht entwickelte Dampfstripping Verfahren nutzt überhitzten Wasserdampf als Stripp- und Schleppmedium für die Schadstoffkomponenten in einem Rohrreaktor (HÖHNE, 1999). Das Verfahren wurde im Technikumsmaßstab bereits erfolgreich mit kontaminiertem Bohrschlamm getestet, benötigt jedoch einen enorm hohen Energieeintrag, ähnlich dem bei der Verbrennung (ESCHENBACH et al. 2000).

Eine weitere gängige Methode ist die thermische Verwertung in geeigneten Müllverbrennungsanlagen. Das sich über dem Bohrklein in den Schlammgruben ansammelnde Wasser wird entsprechend dem Salzgehalt in Vorfluter eingeleitet, an Kläranlagen abgegeben oder in Versenkbohrungen weit unterhalb des nutzbaren Grundwassers entsorgt (W.E.G., 1996).

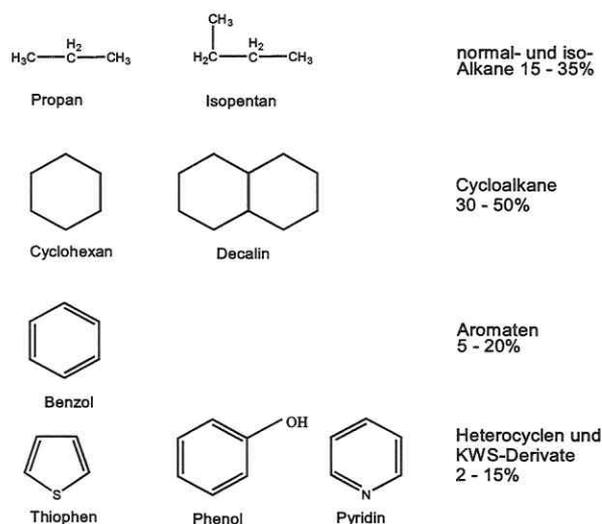
Aus Frankreich (CHAÎNEAU et al. 1996) und Kanada (ASHWORTH et al. 1989; LESKY et al. 1989; MACYK et al. 1989) sind erste Versuche zum „land treatment“ mineralölkontaminierter Bohrspülungen bekannt. Dabei wurden im Pilotversuch die Schlämme auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ausgebracht, in den Boden eingearbeitet, und es erfolgt die Aussaat von Kulturpflanzen. Die Autoren beobachteten erst nach Regenfällen, die zu einer Auswaschung von Salzen und wasserlöslichen toxischen Mineralölfractionen führten, die Keimung und Entwicklung der Pflanzen. Bei hohen Flächenbelastungen (60 t Bohrschlamm/ha) war eine deutliche Schädigung der Pflanzen zu beobachten (CHAÎNEAU et al. 1996). In Deutschland ist das Aufbringen und Einbringen von Materialien auf oder in den Boden durch die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV vom 12. Juli 1999) geregelt. Danach darf nur Material auf den Boden aufgebracht werden, sofern schädliche Bodenveränderungen auszuschließen sind bzw. dadurch Bodenfunktionen nachhaltig gesichert oder wiederhergestellt werden (BodSchV Siebter Teil, § 12).

Aufgrund der besonderen Eigenschaften der abgelagerten Bohrschlämme, die im Vergleich zu mineralölkontaminierten Böden einen wesentlich höheren Feinkornanteil (vergleichbar mit Tonböden) aufweisen, sind gängige Bodensanierungsverfahren wie das Mietenverfahren nicht anwendbar. Der anoxische Zustand des Materials aufgrund des hohen Gehaltes reduzierend wirkender Verbindungen wie Sulfide, der z.T. hohe Salzgehalt, der Gehalt an Zuschlagstoffen sowie das Fehlen einer „natürlichen“ organischen Bodenmatrix (Huminstoffe) bedingen ein anderes Verhalten dieser Materialien im Sanierungsprozess, als dies für kontaminierte Böden zu erwarten ist. Diese Besonderheiten sind bei der Entwicklung eines biologischen Sanierungsverfahrens für mineralölkontaminierte Bohrschlämme zu berücksichtigen.

## 2.2 Biologische Behandlung mineralölkontaminierter Feinkornmaterialien

### 2.2.1 Zusammensetzung von Mineralölen

Mineralöle sind ein hochkomplexes Gemisch einer großen Anzahl von Verbindungen, die hauptsächlich wenigen homologen Reihen von Kohlenwasserstoffen (KW) zuzuordnen sind. Daneben sind Nichtkohlenwasserstoffe (Heterozyklen und KW-Derivate) vorhanden. Diese Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthaltenden Verbindungen machen in der Regel nur wenige Prozent des Rohöls aus. Prinzipiell lässt sich eine Einteilung der Mineralölkomponenten in drei Gruppen von Substanzen vornehmen: die Alkane (Normal- Iso und Cycloparaffine, bei Rohöl bis zu 80 %), Aromaten (vor allem Benzol, Toluol, Etylbenzol und Xylole) sowie polare hochmolekulare Verbindungen, die wachs- oder harzartige Eigenschaften besitzen und auch als Resine bezeichnet werden. Die enorme stoffliche Vielfalt der Mineralölkomponenten ist durch die Vielzahl unterschiedlicher verzweigter Strukturen zu erklären. Die Zusammensetzung der Rohöle variiert von Ölfeld zu Ölfeld und es ist festzustellen, dass bislang kein einziges Rohöl restlos analysiert worden ist (SCHWEIßFURTH, 1988). Eine grobe Übersicht über die Mengenanteile der im Rohöl auftretenden Substanzklassen ist in der folgenden Abbildung gegeben:



**Abb. 2.1:** Zusammensetzung von Rohölen nach SCHWEIßFURTH (1988)

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind in Rohölen kaum vertreten. Sie entstehen vor allem bei Prozessen der unvollständigen Verbrennung sowie bei Vergasung und Verkokung von Kohle.

### 2.2.2 Mikrobieller Mineralölabbau

Da Mineralöle auf fossile Rohstoffe biogenen Ursprungs zurückgehen, enthalten sie Strukturen, die den heute gebildeten Naturstoffen ähneln und daher grundsätzlich auch dem biologischen Abbau zugänglich sind. Ein breites Spektrum von Mikroorganismen ist in der Lage, Mineralölkohlenwasserstoffe als Kohlenstoff- und Energiequelle zu nutzen. Kohlenwasserstoffabbauende Mikroorganismen kommen wahrscheinlich in jedem biologisch aktivem Boden vor (ALEF, 1994).

Die Fähigkeit zum mikrobiellen Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen ist weit verbreitet und für viele Gattungen von Bakterien (z.B.: *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Mycobacterium*, *Flavobacterium*) sowie Hefen und Schimmelpilzen (z.B.: *Candida*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichosporon*) nachgewiesen worden (SHEN et al. 1998; BREDHOLT, 1998; HOLLIGER & ZEHNDER, 1996; WATKINSON & MORGAN, 1990; DAVIES & WESTLAKE, 1979; SHENNAN & LEVI, 1974).

Generell nimmt die Abbaubarkeit der Mineralölkohlenwasserstoffe in folgender Reihenfolge ab:

n-Alkane ► Alkene ► Isoalkane ► Aromaten ► Cycloalkane ► kondensierte Cycloalkane (Sterane, Hopane) (FRITSCHKE, 1998; LFU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1991)

Aliphaten werden vor allem aerob abgebaut. Unter anaeroben Bedingungen wurde der Abbau durch Nitrat- und Sulfat-reduzierende Bakterien nachgewiesen (RUETER et al. 1994, WATKINSON & MORGAN (1990)). Der anaerobe Abbau dieser Verbindungen ist jedoch sehr langsam, so dass er in der Sanierungspraxis nur selten Anwendung findet.

Der oxidative Abbau der Aliphaten erfolgt über die Zwischenstufen Alkohol, Aldehyd, Fettsäure. Die gebildeten Fettsäuren werden weiterhin durch  $\beta$ -Oxidation schrittweise unter Abspaltung von Essigsäuremolekülen, welche dann in den intrazellulären Tricarbonsäuremetabolismus eingeschleust werden, abgebaut oder aber direkt in mikrobielle Lipide eingebaut (SCHWEIßFURTH, 1988).

Alkene (ungesättigte KW) sind schlechter abbaubar als unverzweigte bzw. verzweigte Alkane. Beim aeroben Abbau der Alkene wird eine Doppelbindung unter Bildung von Epoxiden gespalten. Die reaktionsfähigen Epoxide können bei Akkumulation toxisch auf Bakterien wirken, sie können jedoch auch weiter transformiert oder mineralisiert werden. Die Abbaubarkeit der Isoalkane verschlechtert sich mit zunehmender Zahl von Verzweigungen und bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit steigender Zahl der Doppelbindungen. Im Erdöl kommen

vor allem die mehrfach methylierten Alkane Pristan ( $C_{19}H_{40}$ ) und Phytan ( $C_{20}H_{42}$ ) vor. Diese Isoprenoide leiten sich aus dem Phytol, einem Bestandteil des Chlorophylls höherer Pflanzen ab. Aufgrund ihrer schlechten Abbaubarkeit kommt es beim mikrobiellen Mineralölabbau häufig zu einer relativen Anreicherung dieser Verbindungen. Im weiteren Verlauf des Abbauprozesses, wenn die leichter abbaubaren C-Quellen (unverzweigte Alkane) bereits verwertet sind, findet jedoch auch ein Abbau dieser verzweigten Alkane statt (WATKINSON & MORGAN, 1990).

Der wahrscheinliche Abbauweg für Cycloalkane ist bei FRITSCHÉ (1998) ausführlich beschrieben. Für die zum Abbau zyklischer Kohlenwasserstoffe (auch Naphtene, Cycloparaffine oder Alicyclen genannt) erforderliche Ringspaltung wird Energie benötigt, die aus der Verwertung weiterer Substrate bereitgestellt werden muß (Cometabolismus). Es wurden bislang nur wenige Isolate gefunden, die auf einem Cycloalkan als alleiniger C-Quelle wachsen können. Der Abbau von Alicyclen erfolgt vorrangig durch synergistische Mikroorganismengemeinschaften.

Die Fähigkeit zum Aromatenabbau ist weit verbreitet, da substituierte aromatische Verbindungen vielfach in der Natur, besonders als Pflanzeninhaltsstoffe vorkommen (z.B.: Flavonoide, Cumarine, Tannine) und somit im Stoffkreislauf dem mikrobiellen Abbau unterliegen. Monoaromatische Verbindungen (z.B. BTX-Aromaten) werden ebenso bevorzugt aerob abgebaut. Erste Abbauschritte sind zumeist Oxidationsreaktionen bei denen zentrale Metabolite wie Brenzkatechin entstehen. Dann erfolgt durch weitere Oxidation die Ringspaltung durch Oxidase- und Dehydrogenase-Reaktionen. Dabei werden zunächst benachbarte OH-Gruppen am Aromatenring gebildet, dann erfolgt die Ringspaltung in ortho- oder meta-Stellung. Die entstandenen Bruchstücke gehen in den Intermediärstoffwechsel ein. Mögliche Reaktionswege sind ausführlich bei FRITSCHÉ (1998) beschrieben.

### **2.2.3 Bioverfügbarkeit und Toxizität der Mineralölkohlenwasserstoffe**

Neben der physiologischen Abbaubefähigung der Mikroorganismen ist als grundsätzliche Voraussetzung für den biologischen Schadstoffabbau die Bioverfügbarkeit von Bedeutung (BOSSERT & COMPEAU, 1995). Unter Bioverfügbarkeit (engl. bioavailability) versteht man die Zugängigkeit und Aufnehmbarkeit von Substanzen durch Mikroorganismen. Einfluss auf die Bioverfügbarkeit haben physikalische Eigenschaften wie Flüchtigkeit und Löslichkeit sowie Strukturmerkmale und Toxizität der einzelnen Mineralölbestandteile. Entscheidend für die Bioverfügbarkeit von Kontaminanten in Böden sind ebenso die

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

---

den Stofftransport behindernden Prozesse der Sorption an organische und mineralische Bodenbestandteile.

Prinzipiell sind gut wasserlösliche Verbindungen bioverfügbar und daher besser abbaubar als Verbindungen mit geringer Wasserlöslichkeit. Alkane bis zu einer Kettenlänge von C<sub>30</sub> sind biologisch abbaubar. Niedere Alkane (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) sind gasförmig und relativ gut wasserlöslich. Mit zunehmender Kettenlänge der Alkane nimmt die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit stark ab. Hexan hat beispielsweise eine Löslichkeit von 60 mg/l. Die geringe Wasserlöslichkeit längerer Verbindungen (C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>) um 0,1 µg/l führt zu langsamen Stoffübergängen und damit zu geringerer Bioverfügbarkeit. Ab einer Kettenlänge von C<sub>17</sub> liegen die Paraffine unter Normalbedingungen in festem Zustand vor.

Im Verlauf des mikrobiellen Mineralölabbaus kommt es vermutlich zu einer Verschiebung der Zusammensetzung der mikrobiellen Biozönose. Zunächst werden die wasserlöslichen leicht abbaubaren Bestandteile des Mineralöls z.B. durch *Pseudomonas* abgebaut.

Gering wasserlösliche Kohlenwasserstoffe sind von den Mikroorganismen durch die Bildung von Biotensiden oder Lösevermittlern verwertbar (OBERBREMER & MÜLLER-HURTIG, 1989; HERMAN et al. (1997). So wurden beispielsweise von DÉZIEL et al. (1996) aus mineralölkontaminiertem Boden Isolate von *Pseudomonas aeruginosa* gewonnen, die Rhamnolipide (Glycolipide) bilden. Ein weiterer spezieller Aufnahmemechanismus ist die direkte Anlagerung der Bakterien an Öltröpfchen durch Veränderung der Membranlipidzusammensetzung oder die Ausbildung dünner hydrophober Fimbrien und die Resorption des Substrates durch Einkapselung in Membranmikrovesikel (beschrieben für *Acinetobacter* in WATKINSON & MORGAN, 1990; ROSENBERG, 1992). Membranvesikel schließen ähnlich wie Liposome Öltröpfchen ein und machen sie somit transportierbar und bioverfügbar.

Es sind auch toxische Effekte von Mineralölkohlenwasserstoffen auf Mikroorganismen bekannt, die zu einer Beeinträchtigung des mikrobiellen Abbaus führen. So rufen beispielsweise die kurzkettigen gut wasserlöslichen Aliphaten (C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) und BTX-Aromaten aufgrund ihrer fettlösenden Eigenschaft Schädigungen der Lipidmembran der Mikroorganismen hervor (FRITSCH, 1998). Mikrobieller Abbau oder Alterung können die Schadstoffe in wasserlöslichere, besser aufnehmbare Stoffe umwandeln und daher zumindest vorübergehend die Toxizität erhöhen. Diese Toxizität ist entweder direkt durch die Bildung toxischer Metabolite oder aber indirekt durch Bildung von Dispersionsförderern und damit einer erhöhten Löslichkeit der KW-Kontamination (WANG & BARTHA, 1994) begründet.

### 2.2.4 Maßnahmen zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit

Für die Bioverfügbarkeit organischer Kontaminationen in Böden sind die Mechanismen der den Stofftransport hemmenden Sorption von Schadstoffen an die organische und anorganische Bodenmatrix entscheidend (MAHRO, 2000).

Mikroorganismen nehmen Substrate bevorzugt über die wässrige Phase auf. Mineralölkohlenwasserstoffe sind jedoch zumeist hydrophobe schwer wasserlösliche Verbindungen, die an die Bodenmatrix und andere hydrophobe Oberflächen sorbieren bzw. durch Diffusion in das Porensystem des Bodens eindringen. Die Sorption beruht sowohl auf chemischen Bindungen (Wasserstoffbrücken und kovalente Bindungen) als auch auf physikalischen Wechselwirkungen (hydrophobe Wechselwirkungen und van der Waalssche Kräfte). Sie wird durch Eigenschaften des Schadstoffes, der Bodenmatrix (Textur, Tonminerale, Metallhydroxide, org. Substanz) sowie weitere Faktoren wie pH, Temperatur und Redoxpotential beeinflusst.

Tonminerale speziell Kalzium- und Natriumbentonite sind ein wesentlicher Bestandteil von Bohrspülungen. Diese quellfähigen Dreischichttonminerale zeichnen sich neben der für Tonminerale charakteristischen hohen spezifischen äußeren Oberfläche auch durch hohe „innere“ Oberflächen in den Zwischenschichtgittern aus. Organische Verbindungen können an den Kanten, äußeren Oberflächen und in den Schichtzwischenräumen aufgenommen werden (ZIECHMANN & MÜLLER-WEGENER, 1990). Dabei entstehen die sog. Ton-organischen Komplexe die beim „Humifizierungsprozess“ eine entscheidende Rolle spielen (KÄSTNER, 2000).

Diese Sorptionsmechanismen sind nur teilweise reversibel und führen zu einer Herabsetzung der Bioverfügbarkeit und somit zu einem verlangsamten, durch die Desorptionsgeschwindigkeit limitierten Abbau der organischen Kontamination. So beobachteten APITZ & MEYERS-SCHULTE (1996) einen wesentlich schnelleren Abbau einer gealterten Dieselölkontamination in Quarzsand im Vergleich zu kontaminiertem Ton.

Der Konzentrationsgradient zwischen fester und flüssiger Phase bestimmt die Geschwindigkeit der Desorption und Diffusion und somit die Bioverfügbarkeit der organischen Kontaminanten. Wenn der biologische Umsatz schneller als die Desorption ist, stellt die Geschwindigkeit der Desorption den limitierenden Parameter für die Bioverfügbarkeit dar. Das an den Bodenpartikeln sorbierte Substrat geht auf Grund der ständigen Gleichgewichtseinstellung in dem Maß in Lösung, wie es in Lösung aufgezehrt wird (LÖSER et al. 1998).

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

---

Bei der Behandlung mineralölkontaminierter Feststoffe werden folgende Methoden zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit durch Desorption und molekulare Diffusion der lipophilen Substrate angewandt:

- Zufuhr kinetischer Energie durch Rühr- und Belüftungssysteme in Bioreaktoren

(SPRENGER et al. 1994; HARMS, 1996)

Die intensive Durchmischung in Bioreaktoren führt zur Desagglomeration von Partikeln. Die Desorption der Schadstoffe von Partikeln sowie die Diffusion der Schadstoffe werden beschleunigt und Stofftransportwege werden verkürzt. Dies trägt entscheidend zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit und zur Beschleunigung des Schadstoffabbaus bei. Dies sind die zentralen Vorteile des Einsatzes von Bioreaktoren in der Altlastensanierung.

- Zusatz von Lösungsmitteln (z.B. Pflanzenölen) oder Mikroemulsionen (Tensid-Öl-System) (BONKHOF et al. 1995; MANSELL et al. 1996)
- Zusatz von Tensiden oder anorganischen Substanzen (z.B. Pyrophosphat).

(SCHMID & HAHN, 1995; REINERT et al. 1999; VOLKERING et al. 1998)

Der Zusatz von Tensiden führt bei mineralölkontaminierten Böden oft nicht zu einem beschleunigten Abbau (LEWIS, 1993; MANN, 1997; REINERT et al. 1996), hat sich jedoch bei Extraktionsverfahren und Bodenwäsche bewährt (SOBISCH et al., 1994; LFU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1993).

### 2.3 Verfahren zur biologischen Behandlung mineralölkontaminierter Schlämme

Für die mikrobiologische Sanierung von Feinkornschlamm, sowie schluffigen und tonigen Böden sind in-situ Sanierungsverfahren aufgrund der geringen Durchlässigkeit nicht anwendbar.

Biologische ex-situ-Verfahren wie „Landfarming“ oder Mietenverfahren werden zur biologischen Behandlung von mineralölkontaminierten Böden eingesetzt (BLECKMANN et al. 1997; BIEHLER & HÄGELE, 1991). Beide Verfahren sind für feinkörnige und bindige Böden sowie Schlämme aufgrund der geringen Durchlässigkeit für Luft und der Transportlimitation für Nährstoffe nicht oder nur nach Einbringen großer Mengen strukturverbessernder Materialien oder Untermischen gröberer Bodenfraktionen anwendbar (LFU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1991).

### 2.3.1 Bioreaktorverfahren

Bioreaktoren sind in der Regel geschlossene Behandlungssysteme. Die Bioreaktortechnik lässt eine vollständige Erfassung und Behandlung der gasförmigen und flüssigen Emissionen zu. Hauptvorteile gegenüber den zuvor genannten Bodensanierungsverfahren liegen in der wesentlich besseren Kontrolle der Prozessparameter durch Ausstattung mit entsprechender Mess- und Regeltechnik, sowie in der Beschleunigung der Diffusions- und Stofftransportvorgänge durch Einbringen kinetischer Energie.

Durch Einstellen optimaler Bedingungen für die am Schadstoffabbau beteiligten Mikroorganismen (Sauerstoffgehalt, Wassergehalt, Nährstoffe, pH, Temperatur) und die Beschleunigung des Stofftransportes lässt sich gegenüber den herkömmlichen Verfahren der biologischen Bodensanierung eine drastische Verkürzung der Behandlungsdauer erreichen. Beim Landfarming und Mietenverfahren liegen die mittleren Behandlungszeiten bei 1-2 Jahren bzw. 3 bis 6 Monaten, wohingegen bei Bioreaktorverfahren nach 1 bis 4 Wochen vergleichbare Sanierungserfolge erzielt werden (BIEHLER & HÄGELE, 1994 a). Diesen Vorteilen stehen die Nachteile wesentlich höherer Investitions- und Energiekosten der Bioreaktortechnik gegenüber.

Bioreaktorverfahren werden in der Umwelttechnik sowohl zur Behandlung erdfuchter Bodenmaterialien (Schüttgutreaktor, SCHOLZ et al. 1996) als auch zur Reinigung von Boden-Wasser-Suspensionen oder Feinkornschlamm (Suspensions- oder slurry-Reaktor) eingesetzt (KLEIJNTJENS et al. 2000; STORHAS, 1994; MANN et al. 1995).

Für die Behandlung feuchter Böden wurden verschiedene Varianten von Drehrohr- und Containerreaktoren entwickelt (KIEHNE & BUCHHOLZ, 1996; SANER et al. 1996 a, b). Ein kontinuierlich nach dem Prinzip des Schneckenförderers arbeitender Drehrohrreaktor mit zwei parallelen 18 m langen Rohren wurde von KIEHNE & BUCHHOLZ (Fa. Biodecon, 1996) zur mikrobiellen Bodensanierung eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird der Boden in Abhängigkeit von der Drehgeschwindigkeit in axialer Richtung transportiert, umgeworfen, durchmischt und belüftet. Die geschlossene Bauweise wird ergänzt durch Zwangsbelüftung und Abluftfilter. SANER et al. (1996 a, b) entwickelten einen Rohrreaktor mit mischenden Einbauten, in dem vor allem bilanzierende Untersuchungen zum Mineralölabbau durchgeführt wurden. Bodenreaktoren mit Durchmischungseinbauten in modularer flexibler Container-

bauweise zur on-site Behandlung kleinerer Bodenmengen wurden von KNACKSTEDT & RAPHAEL (1994) sowie KOPP-HOLTWIESCHE (1994) eingesetzt.

Schüttgutreaktoren können auch als erste Stufe einer biologischen Bodensanierung, zum Untermischen von Nährstoffen und Strukturverbesserern, zur Desagglomeration und Belüftung des Bodens dienen. Der eigentliche Abbau findet dann in der nachgeschalteten Bodenmiete statt (Terraferm-Verfahren der Fa. Umweltschutz Nord, Ganderkesee).

Schüttgutreaktoren eignen sich allerdings vorwiegend für die Behandlung grobkörniger gut durchlässiger Böden. Die Sanierung sehr feinkörniger und bindiger Böden ist auch hier nur nach Zugabe erheblicher Mengen strukturverbessernder Materialien wie Rindenmulch oder Kompost möglich. Für die Behandlung feinkörniger Böden und Schlämme bieten sich die Suspensionsverfahren an.

### 2.3.1.1 Suspensionsverfahren

Die Behandlung feinkörniger mineralölkontaminierter Materialien in slurry-Reaktoren ermöglicht einen hydraulischen Aufschluß von Bodenagglomeraten und eine optimale Durchmischung des gesamten Reaktorinhaltes. Stofftransportvorgänge für Nährstoffe, Sauerstoff und Schadstoffe werden beschleunigt. Die Strömung der Wasserphase um die desagglomerierten schadstoffbeladenen Feststoffpartikel führt zu einer Verkürzung der Stofftransportwege und bewirkt eine beschleunigte Desorption und Diffusion und der Schadstoffe wodurch die Bioverfügbarkeit der Kontaminanten erhöht wird (KLEIJNTJENS et al. 2000; MANN et al., 1995).

Eine gezielte Steuerung der Prozeßparameter ermöglicht die Optimierung des biologischen Schadstoffabbaus und eine Minimierung der Behandlungsdauer. Bei der Behandlung feinkörniger Materialien mit konventionellen Verfahren der biologischen Bodenbehandlung ist der Zuschlag erheblicher Mengen strukturverbessernder Materialien nötig. Die dadurch verursachten Probleme (Verdünnungseffekt, „Verschwindanalytik“ durch Sorption von Schadstoffen an organische Zuschlagstoffe, räumliche Heterogenität) treten nicht auf und es wird eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Probenahme erreicht.

Vergleichende Untersuchungen zwischen konventionellen Bodenbehandlungsmethoden wie Landfarming und Mietentechnologie und Suspensionsbioreaktorverfahren zeigten, dass in Bioreaktoren deutlich höhere Umsatzraten und entsprechend kürzere Behandlungszeiten erreicht werden können (BIEHLER & HÄGELE, 1994 b; KONING et al. 1998; GALLENKEMPER et al. 1999).

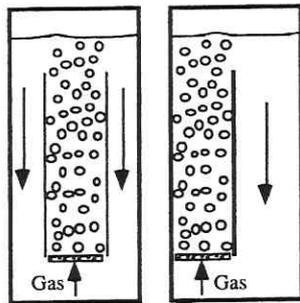
Für die Behandlung im Suspensionsbioreaktor ist eine mechanische Aufbereitung des kontaminierten Materials aus technischen und ökonomischen Gründen sinnvoll. Das ausgekofferte Material wird zunächst einer mechanischen Aufbereitung, bzw. Bodenwäsche zugeführt. Dabei werden Partikelagglomerate aufgebrochen und es erfolgt die Abtrennung einer gering kontaminierten Grobfraction. Schadstoffe liegen im Boden vor allem an der Partikeloberfläche sorbiert vor. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche und Mineralzusammensetzung (Tonminerale) liegen die Schadstoffgehalte in der Feinkornfraktion wesentlich höher als in größeren Bodenfraktionen. Der Trennschnitt kann in Abhängigkeit der Schadstoffverteilung gewählt werden. Nach erfolgter mikrobieller Behandlung der Feinkornsuspension muß eine Schlammentwässerung vorgenommen werden. Dazu haben sich vor allem Kammerfilterpressen bewährt. Die gereinigte Grobfraction kann direkt einer Wiederverwendung zugeführt werden.

In Bioreaktoren werden in der Regel Feinkornschlämme mit der Korngröße von maximal  $d_p < 2\text{mm}$  behandelt, da größere Partikel nur unter hohem Energieeintrag suspendiert werden können.

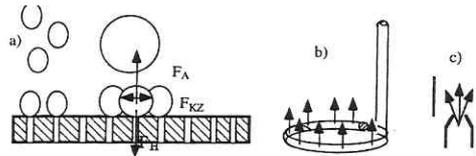
Insbesondere die Durchmischung, bei der Strömungsgeschwindigkeiten erreicht werden müssen, die eine Sedimentation der Partikel unterbinden, sowie die Begasung zur Realisierung des Stoffübergangs Gasphase/Wasser, sind die Hauptaufgaben von slurry-Reaktoren und bieten Entwicklungspotential. Grundsätzlich unterscheidet man drei Typen des Leistungseintrags in Bioreaktoren (STORHAS, 1994):

- **pneumatisch**

Die Blasensäule, die einfachste Form pneumatisch betriebener Bioreaktoren ist zur Behandlung von Bodensuspensionen aufgrund der Teilsedimentation des Feststoffes und der Viskosität des Mediums ungeeignet. In Airliftreaktoren erfolgt eine definierte Flüssigkeitszirkulation, die eine bessere Durchmischung und Suspendierung der Partikel ermöglicht. Funktionsprinzip und Begasungsvarianten von Airliftreaktoren sind in den folgenden Abbildungen dargestellt:



**Abb.2.2:** Funktionsprinzip von Airliftreaktoren, links mit zentralem Innenleitrohr, rechts mit Trennwand, (STORHAS, 1994)



**Abb. 2.3:** Mögliche Begasungsorgane für Airliftreaktoren, a) Sinterplatte, Lochplatte oder Fritte; b) Begasungsring; c) Begasungsdüse oder Injektionsdüse;  $F_A$  - Auftriebskraft;  $F_H$  - Haftkraft;  $F_{KZ}$  - Koaleszenzkraft (STORHAS, 1994)

Der Hauptvorteil pneumatisch betriebener Reaktoren beim Einsatz zur Behandlung kontaminierter Feinkornschlämme ist das Fehlen bewegter Einbauten und der daraus resultierende geringere Verschleiß durch Abrasion.

- **hydraulisch**

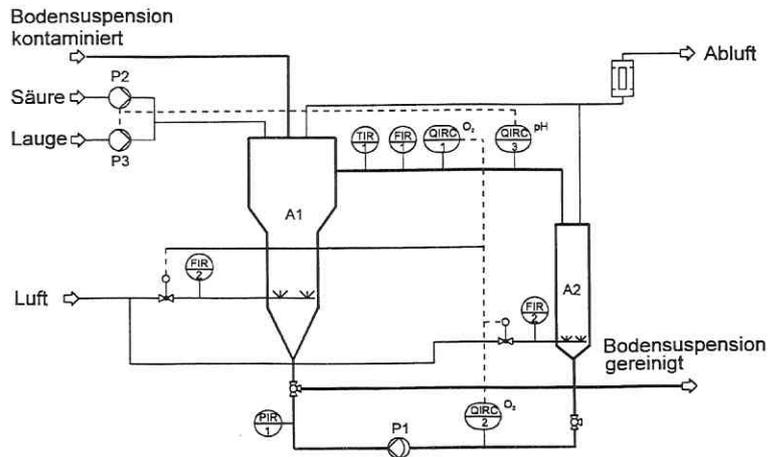
Der Leistungseintrag erfolgt über eine Pumpe. Zu den hydraulisch angetriebenen Reaktoren gehören nach STORHAS (1994) Strahldüsenreaktoren, Wirbelschicht- und Festbettreaktoren sowie Membranreaktoren, wobei zur Schlammbehandlung nur die beiden erstgenannten in Frage kommen. Bei Strahldüsen- und Wirbelschichtreaktoren existiert neben dem Eintrag des flüssigen Reaktormediums durch eine Einstoffdüse auch die Variante, Medium und Gas durch eine Zweistoffdüse in den Reaktor zu injizieren. Dadurch wird ein besonders intensiver Stoffübergang erzeugt.

- **Leistungseintrag durch Rührwerke**

Rührwerks-Bioreaktoren finden bei der Bodensanierung im technischen Maßstab wenig Anwendung, da die hohe mechanische Beanspruchung schnell zu Abrasion an den bewegten Einbauten und zur Zerstörung von Rührwerk und Dichtungen führen kann.

Im folgenden werden anhand einiger Verfahrensentwicklungen zur Behandlung von Feinkornschlammern verschiedene Funktionstypen von Suspensionsbioreaktoren vorgestellt.

Das von der Firma DMT entwickelte **Biodyn-Verfahren** (BEYER et al. 1993) basiert auf einem hydraulisch angeströmten Sprudelbettreaktor (A1, siehe Abb. 2.4). Die Begasung des Prozeßmediums erfolgt in einer externen Blasensäule (A2).



**Abb. 2.4:** Biodyn-Verfahren (Fa. DMT), hydraulisch angeströmter Wirbelschichtreaktor (A1) mit externer Begasung der umlaufenden Feinkornsuspension in einer Blasensäule (A2)

Temperatur, pH,  $O_2$ -Gehalt sowie Druck und Geschwindigkeit der Strömungsmedien Gas und Flüssigkeit werden geregelt. Abbauprobungen in einer Laboranlage (11 l) und einer Technikumsanlage (1100 l) im batch Betrieb wurden mit PAK-kontaminierten Feinkornsuspensionen erfolgreich durchgeführt (NITSCHKE, 1994; MANN et al. 1995; MANN, 1997). Bei gering kontaminierten Böden (250 mg/kg TS) wurde das Sanierungsziel von 20 mg/kg TS nach 6 Tagen erreicht. Bei höher kontaminierten Böden (1100 mg/kg TS) konnte der angestrebte Zielwert auch nach 30 Tagen Bioreaktorbehandlung nicht erreicht werden (MANN, 1997). Das scale up erfolgte anhand der für die Suspendierung erforderlichen Anströmgeschwindigkeit und des  $k_L a$ . In Schweden werden nach diesem Verfahren PAK-kontaminierte Böden im 50 m<sup>3</sup> Maßstab behandelt (PFEIFER, 1998).

Das „**System Gebr. Huber**“ kombiniert die mechanische Bodenwäsche mit der biologischen Behandlung der abgetrennten Feinkornfraktion. Nach Separation und biologischer Behandlung des hochkontaminierten Feinkorns sind durch Rückvermischen mit der nahezu unkontaminierten, mechanisch gereinigten Grobfraction, auch bei höheren Endkonzentrationen im Feinkorn von ca. 2000 ppm, Konzentrationen im Gesamtboden von ca. 300 ppm erreichbar. Zur biologischen

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Feinkornbehandlung wurde ein begaster, selbstansaugender 25 m<sup>3</sup> Rührreaktor bei einem TS-Gehalt von ca. 30% mit pH- und Temperaturregelung im batch-Verfahren betrieben. Unter Zugabe von Nährsalzen wurde bei einer Dieselölkontamination innerhalb von 30 Tagen ein Abbau von ca. 95% erreicht. (SCHUSTER, 1994; SCHUSTER & BLANK-HUBER, 1994). Neben Gebr. Huber wird die Verfahrenskombination Bodenwäsche- Biologische Feinkornbehandlung auch von den Unternehmen Arcadis, AKW und RST GmbH angewandt.

Mit dem **EIMCO Biolift®- Verfahren** (BROX & HANIFY, 1991) können Schlämme mit einem Feststoffgehalt von bis zu 50% im großtechnischen Maßstab gereinigt werden. Das Verfahren beinhaltet die Kreislaufführung des Prozeßwassers und bei Bedarf die Rezirkulation der Abluft im System, mit integrierter Gaswäsche (Abb. 2.5). Die zu behandelnde Suspension wird im Biolift® Reaktor, einem Airliftreaktor mit Krählerwerk, behandelt. Das Krählerwerk, auf dessen Armen zusätzlich Diffusoren zur Begasung angebracht sind, führt sedimentierte Partikel dem Innenleitrohr des Reaktors zu, so dass sie resuspendiert werden. Mehrere Reaktoren können parallel oder im Kaskadenbetrieb mit kontinuierlicher Beschickung betrieben werden. Biolift® Reaktoren sind in transportablen Standardgrößen (64 l, 450 l, 10 000 l) sowie als vor Ort zu errichtende Großreaktoren (25 m<sup>3</sup> bis 1100 m<sup>3</sup>) erhältlich.

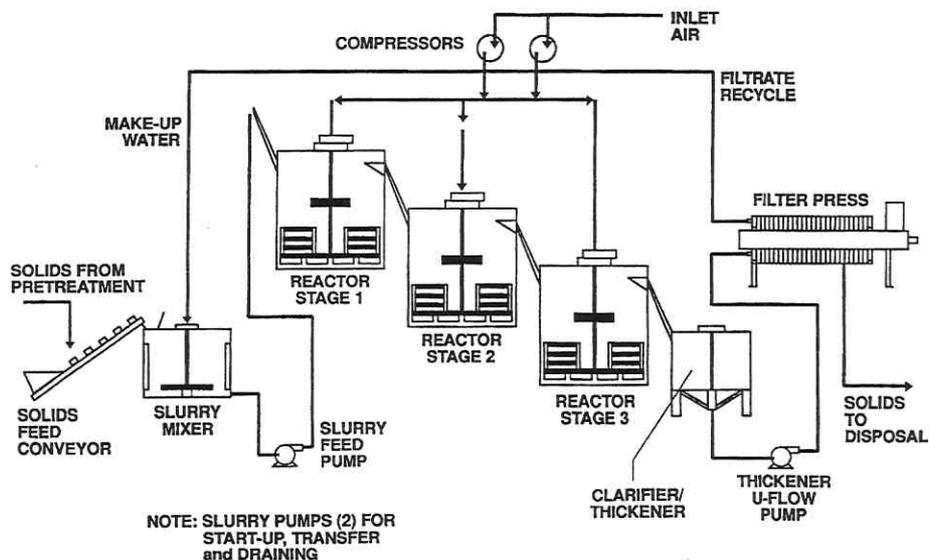
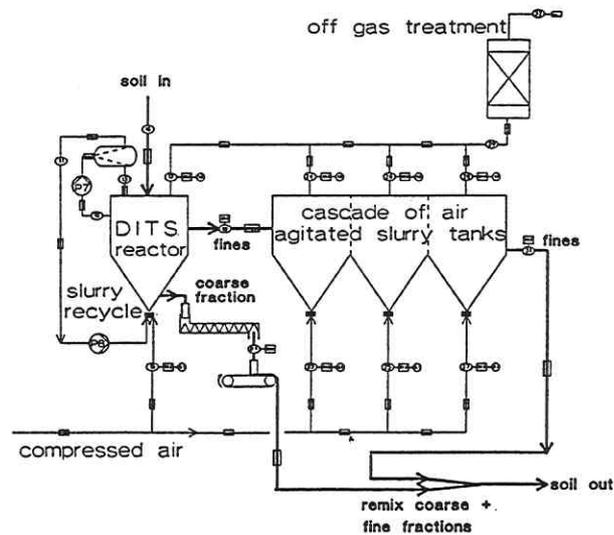


Abb. 2.5: Fließbild des EIMCO Biolift® Verfahrens zur Behandlung von Bodensuspensionen (BROX & HANIFY, 1991)

In einer US-EPA Studie wurden 5 parallel betriebene Eimco Biolift® Reaktoren (64 l) zum PAK-Abbau in Creosot (PAK-Mischung) kontaminiertem Boden eingesetzt (LEWIS 1993; LAUCH et al. 1992). Eine Abnahme der PAK-Konzentration von anfänglich ca. 11 000 ppm auf 1 000 ppm wurde nach zweiwöchiger Behandlung (TS-Gehalt 30%, 25°C, Nährsalzzugabe) erreicht. In einer weiteren Studie wurde die Kombination Bodenwäsche - biologische Behandlung des Prozesswassers und des Feinkorns ebenfalls bei einer Holzschutzmittelkontamination (Pentachlorphenol und Creosot) untersucht (STINSON et al. 1992). Das kontaminierte Feinkorn wurde in einer Kaskade aus drei 64 l Eimco-Biolift® Reaktoren bei einer Verweilzeit von ca. 5,2 Tagen (7% TS) behandelt. Die Abbaugrade schwankten für die PAK zwischen 70 und 90%, da keine solid state Bedingungen erreicht wurden.

Von der Universität Delft in den Niederlanden wurde ebenfalls zu Beginn der 90er Jahre ein Bioreaktorsystem zur Behandlung organisch kontaminierter, insbesondere mineralölkontaminierter Böden entwickelt (LUYBEN & KLEIJNTJENS, 1992; KLEIJNTJENS, 1991). Zuerst erfolgt die Abtrennung der Grobfraktion über mehrere Klassierschritte, dann ein Wasch- und Separierschritt in einem hydraulisch- pneumatisch angeströmtem Reaktor, dem sog. **DITS „dual injected turbulent separation“ Reaktor**, unter Zugabe von Kreislaufwasser und Nährsalzlösung. Nach Austrag der gewaschenen Grobfraktion (> 100 µm) wird das Feinkorn in einer Kaskade von drei pneumatisch angeströmten Schlammtanks behandelt. (siehe Abb. 2.6). Dieses Verfahren beinhaltet die Kreislaufführung des Prozeßwassers, die Erwärmung des Kreislaufwassers mit Kompressorabwärme auf 30°C sowie die Abluftreinigung über Biofilter (GEERDINK, 1995). Bei Versuchen in zwei in Reihe geschalteten kontinuierlich durchströmten 20 l Reaktoren wurden bei dieselölkontaminierten Böden bei einer Verweilzeit von 100 h bis 200 h Abbaugrade zwischen 60 und 80% erreicht (GEERDINK, 1995). Bislang sind Reaktormaßstäbe bis 4 m<sup>3</sup> realisiert worden. Der Bau von vier 40 m<sup>3</sup> Reaktoren war als nächster „scale up“ Schritt geplant.

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN



**Abb. 2.6:** Fließbild des Bioreaktorprozesses zur Bodenbehandlung nach KLEIJNTJENS (1991)

Eine Übersicht über weitere slurry-Reaktor Entwicklungen ist in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

**Tab. 2.1:** Slurry-Reaktor Verfahren zur mikrobiellen Behandlung KWkontaminierter Böden

Verfahren/Besonderheiten	Quelle
Airliftreaktor mit Diffusoren zur Behandlung von Bodensuspensionen, Serienbetrieb mehrerer Reaktoren, mechanische Schaumzerstörung	DUNCAN et al. 1992
Rührreaktorkaskade zur Behandlung von Reststoffen der Bodenwäsche	ELIAS & WIESMANN, 1995
Kombination Ozonierung mit biologischer Behandlung in Rührreaktoren zur Behandlung von Feinstkorn aus der Bodenwäsche	HINTZE et al. 1998
Kaskade kontinuierlich durchströmter Rühr- oder Airliftreaktoren zur Behandlung von Feinkornschlämmen, Patent der Fa. Radian	CASTALDI, 1993
Kombination chemische Oxidation (Fentons Reaktion) mit biologischer Behandlung in Rührreaktoren zur Behandlung von PAK kontaminiertem Feinkorn aus Gaswerksaltlast	PRADHAN et al. 1997
Terdecon-Verfahren zur Reinigung von Bodensuspensionen im 50 m <sup>3</sup> Behandlungscontainer, Durchmischung mit Dickschlammumpfen, Belebtschlamm als Inokulum	BIEHLER & HÄGELE, 1994 a, BIEHLER & HÄGELE, 1994 b
Biorührreaktor zur Behandlung von Feinkorn aus der Bodenwäsche	SCHMID & HAHN, 1991

Die Erprobung von slurry-Reaktoren zur Behandlung von Feinkornschlammern im Industriemaßstab ist ein dringliches Ziel der Sanierungsforschung, vor allem um eine verlässliche Kostenabschätzung vornehmen zu können (DECHEMA, 1996).

Es ist keine Arbeit bekannt, die die verschiedenen Aspekte der biologischen Bohrschlammbehandlung umfassend betrachtet. Bislang wurden in verschiedenen Arbeiten jeweils nur einzelne Aspekte wie die Toxizität (NEUSTADT et al. 1995; RAY et al. 1998; MACYK et al. 1989), der Mineralölabbau im „Landtreatment“-Verfahren (CHÂINEAU et al. 1996; LESKY et al. 1989; ASHWORTH et al. 1989), die mechanische Behandlung (VELTKAMP & JURG 1989; GILLAM et al. 1989; NAGRA & MACDONALD 1989) oder die Umweltverträglichkeit der Verbringung von Bohrschlammern in Erdmulden (DEELEY 1989) untersucht. In vorliegender Arbeit wird erstmalig der biologische Schadstoffabbau bei der Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme in slurry-Reaktoren, die Zusammensetzung, Toxizität und weitere Reduzierung der Restkontamination sowie die verfahrenstechnische Prozessführung zusammenhängend untersucht.

Die biologische Behandlung der bentonithaltigen Bohrspülschlämme stellt aufgrund der starken Sorption von Nährsalzen eine besondere Herausforderung dar. Für die Behandlung der kontaminierten Bohrspülschlämme wurde ein Biolift®-Reaktor (Eimco biolift TM) verwendet, da sich dieser Reaktortyp bereits großtechnisch in der Bodensanierung bewährt hat (BROX et al. 1991) und Reaktoren dieses Verfahrensprinzips in verschiedenen Maßstäben erhältlich sind, wodurch eine Maßstabsübertragung vereinfacht wird.

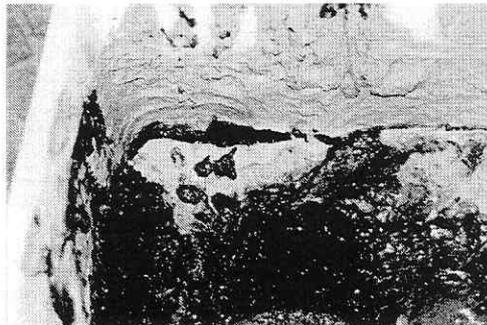
### 3 MATERIAL UND METHODEN

#### 3.1 Material

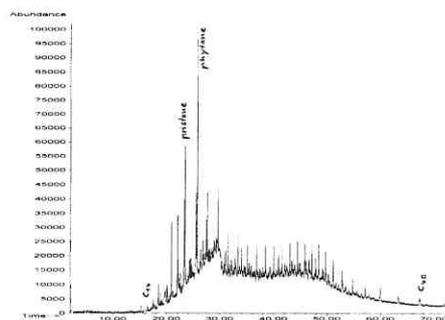
##### 3.1.1 Bohrspülschlamm

Das für die verschiedenen Untersuchungen verwendete Material stammte von einem ehemaligen Erdölfördergelände im Landkreis Grimmen (Mecklenburg-Vorpommern). Die für den Bohrprozess verwendeten Bohrspülungen wurden nach Abschluss des Bohrvorhabens zusammen mit dem erbohrten Gestein in Erdmulden verbracht. Das entnommene Material ist somit ein Gemisch aus Bohrklein (cuttings) und der im Bohrprozess verwendeten Bohrspülung in verschiedenen Masseanteilen. Die Spülung setzt sich aus folgenden Zuschlagstoffen in verschiedenen Masseanteilen zusammen: Bentonit (aus Ungarn), Ton (Friedländer Ton), Baryt ( $\text{BaSO}_4$  als Beschwerungsmittel), Salze, Schmiermittel, Mineralöl (Information der Fa. Erdöl Erdgas Gommern). Hinsichtlich der Korngrößenverteilung ist das Material der Bodenart „lehmig sandiger Schluff“ bis „toniger Schluff“ zuzuordnen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998). Der Feinkornanteil ( $<63 \mu\text{m}$ ) lag bei den untersuchten Proben zwischen ca. 60 und 80 Masseprozent. Der Mineralölgehalt der untersuchten Proben lag nach DIN 38409 H18 zwischen ca. 20 000 und 85 000  $\text{mg/kg}_{\text{TS}}$ .

Die aus dem hohen Feinkornanteil resultierende geringe Durchlässigkeit des Materials (Durchlässigkeitsbeiwerte für mittel- bis hochplastischen Schluff  $k_f [\text{m/s}] = 10^{-6}$  bis  $10^{-9}$ , SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998), verbunden mit dem Gehalt an reduzierend wirkenden Substanzen (Sulfide), sorgten für anoxische Verhältnisse in den Bohrschlammgruben, erkennbar an der schwarzen Färbung des Materials (Abb. 3.1) und dem hohen Sauerstoffbedarf bei der abiotischen Aufoxidierung, so dass ein aerober Abbau der Mineralölkohlenwasserstoffe vor Ort nicht stattfinden konnte.



**Abb. 3.1:** Anoxischer Bohrspülschlamm  
Randbereiche der Probe, die mit Luftsauerstoff in Kontakt kommen (obere Bildhälfte), werden oxidiert und verfärben sich hellbraun.



**Abb. 3.2:** GC-MS Chromatogramm einer Bohrschlammprobe  
n-Alkane sowie die verzweigten Alkane Pristan und Phytan als typische Rohölbestandteile sind als Einzelpeaks identifizierbar.

Alterungsprozesse sind durch einen teilweisen Abbau der Kontamination unter sulfatreduzierenden Bedingungen denkbar (HOLLIGER & ZEHNDER, 1996; COATES et al. 1997). Die Mineralölkontamination ist trotz mehrjähriger Ablagerung als wenig gealtert anzusehen. Dies ist auch am Vorhandensein der deutlich ausgeprägten Alkanpeaks im GC-MS-Chromatogramm der unbehandelten Schlammproben erkennbar (Abb.3.2).

Zur Abschätzung des über die Mineralölkontamination hinaus bestehenden Gefährdungspotentials wurden die Bohrschlammproben verschiedenen Analysen unterzogen. Die Mittelwerte aus je vier Analysen sind in den folgenden Tabellen (Tab. 3.1-3.3) den jeweiligen Zuordnungswerten für Böden nach LAGA (1995) gegenübergestellt. Der Glühverlust des Materials lag bei 7-19% (DIN 38414 S3), der pH im leicht basischen Bereich (pH 7-8) und die elektrische Leitfähigkeit bei 11 000 bis 12 000  $\mu\text{S/cm}$  (LAGA Zuordnungswert Z2 für Bodeneluate: 1500  $\mu\text{S/cm}$ ).

**Tab. 3.1:** Elementaranalyse, Atomemissionsspektroskopie (DIN 38406, Teil 22) und RFA-Analyse (für Quecksilber und Barium) nach Königswasseraufschluss (DIN 38414, S7) der gefriergetrockneten Bohrschlammproben

Element	Al	B	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn
mg/kg <sub>TS</sub>	20643	95	39492	0,59	11	46	33	31722	8019	1411
Z0 Wert				0,6		50	40			

Element	Ni	Pb	Sr	Zn	Ti	As	P	S	Ba	Hg
mg/kg <sub>TS</sub>	29,6	71,2	441	108	331	11,1	343	5308	53900	n.n.
Z0 Wert	40	100		120		20				0,3

**Tab. 3.2:** Kationen- und Anionenkonzentration im unbehandelten Bohrschlamm

Ion	Eluat (mg/l)	Feststoff (mg/kg)	Zuordnungswert für Eluate nach LAGA
Chlorid	<b>2263</b>	9051	<b>Z 2: 30 mg/l</b>
Nitrit	n.n.	n.n.	
Nitrat	0,22	0,87	
Ammonium	n.n.	n.n.	
Sulfat	<b>113</b>	452	<b>Z 2: 150 mg/l</b>
Bromid	0,5	2,03	
Phosphat		34,42	

Ionenchromatographie (DIN 38405, Teil 20) im Wasseraufschluss (DIN 38414 S4), sowie Phosphat durch Messung im CAL-Auszug (nach SCHÜLLER, 1969) durch EPOS-Analyse im Spektrallinienspektrometer (Fa. Eppendorf), Konzentrationen im Eluat und bezogen auf den Feststoff

### 3 MATERIAL UND METHODEN

**Tab. 3.3:** PAK, nach US EPA Vorschrift (Norm 610) in ASE Extrakten der gefriergetrockneten Bohrschlammproben

PAK	c <sub>PAK</sub> (mg/kg)	Zuordnungswert nach LAGA
Naphthalin	0,17	Z 1.1: 0,5 mg/kg
Acenaphthen	0,12	
Fluoren	0,46	
Phenanthren	1,98	
Anthracen	0,03	
Fluoranthren	0,10	
Pyren	1,06	
Benzo(a)anthracen	n.n.	
Chrysen	n.n.	
Benzo(b)fluoranthren	n.n.	
Benzo(k)fluoranthren	n.n.	
Benzo(a)pyren	n.n.	Z 1.1: 0,5 mg/kg
Dibenz(a,h)anthracen	n.n.	
Benzo(g,h,i)perylen	n.n.	
Indeno(1,2,3)pyren	n.n.	
<b>Summe</b>	<b>3,92</b>	<b>Z 1.1: 5 mg/kg</b>

Somit geht von dem unbehandelten Material die Hauptgefährdung aus dem hohen Mineralölgehalt und der hohen Salzfracht (nachweisbar anhand der hohen Cl<sup>-</sup> Konzentrationen und der damit verbundenen hohen elektrischen Leitfähigkeit des Eluates) hervor. Schwermetalle und PAK liegen nicht in bedenklichen Konzentrationen vor.

Die Bohrschlammproben enthielten kultivierbare Mikroorganismen (Methode siehe Kap. 3.2.11.2) in Konzentrationen von 10<sup>5</sup> bis 10<sup>6</sup> KBE/g TS.

#### 3.1.2 Kompost

Bei Untersuchungen zur Nachbehandlung des bereits im Bioreaktor behandelten Materials wurde dem entwässerten Schlamm Biokompost mit einem Rottegrad von V in den Masseanteilen 20 % und 30 % bezogen auf die Trockensubstanz beigemischt. Das Kompostmaterial wurde von einem Kompostwerk (Jesewitz Sachsen, offene Mietenkompostieranlage) bezogen und setzte sich aus Bioabfällen aus Haushalten und der Landschaftspflege zusammen und war rein optisch durch einen hohen Holzanteil charakterisiert. Das Material wurde vor dem Vermengen mit dem entwässerten behandelten Bohrschlamm mittels eines Prüfsiebes auf < 2 mm gesiebt.

#### 3.1.3 Referenzerde

Als Referenzsubstrat für Toxizitätstests mit Leuchtbakterien und höheren Pflanzen diente Bodenmaterial vom Versuchsfeld der Landwirtschaftlichen Fakultät der Martin-Luther Universität Halle. Der Boden ist eine degradierte Schwarzerde (Parabraunerde-Tschernosem). Die maximale Wasserhaltekapazität ( $WHK_{max}$ ) betrug 33 g  $H_2O/100 g_{TS}$  (Methode nach DECHEMA (1995)). Der pH-Wert des Bodens betrug 6,4 (nach DIN 38414 S5).

#### 3.2 Methoden

##### 3.2.1 Lagerung und Vorbereitung der Bohrschlammproben

An einer repräsentativen Bohrschlammgrube erfolgten mehrere Probenahmen aus einer Tiefe von ca. 30 bis 100 cm, nachdem die obere Schicht (ca. 30 cm) mit dem Spaten abgetragen wurde. Die vom Altlastenstandort entnommenen stichfesten Proben wurden zu je ca. 70 kg in 100 l Kunststoffkisten mit Deckel gegeben, zusätzlich mit einer Kunststoffolie gasdicht verklebt und bei ca. 4°C in einem Kühlraum bis zum Versuchsbeginn eingelagert.

Zur Herstellung einer Schlammsuspension wurden die Proben mit Leitungswasser aufgerührt und auf die gewünschte Korngröße gesiebt. Die Vorklassierung erfolgte mittels einer Hochleistungsnasssiebmaschine (RIUS 400x800/CX 200-6, Fa. RHEWUM GmbH, Remscheid) mit einem Siebbelag der Maschenweite 630  $\mu m$ . Die Feinklassierung wurde mit einer Laborsiebmaschine (Analysette 3, Fa. Fritsch) mit den jeweiligen Analysensieben (400  $\mu m$ , 63  $\mu m$ ) durchgeführt. Abschließend erfolgte die Einstellung des gewünschten Trockensubstanzgehaltes mit Leitungswasser.

##### 3.2.2 Versuchsanlagen zur Untersuchung des biologischen Mineralölabbau

###### 3.2.2.1 Respirometer

Für Untersuchungen zur Optimierung der Nährsalzdosierung, für Abbauuntersuchungen einzelner Schadstofffraktionen sowie zur Abschätzung der mikrobiellen Biomasse wurde das Respirometer Sapromat E (Fa. VOITH) eingesetzt. Das Gerät besteht aus einem temperierbaren Wasserbad, in dem 12 Testeinheiten parallel betrieben werden können. Eine Testeinheit besteht aus dem Probengefäß, dem Sauerstoffzeuger und dem Schaltmanometer. Diese Elemente sind über Schläuche miteinander verbunden, so dass ein Druckausgleich der Gasphasen

### 3 MATERIAL UND METHODEN

---

stattfindet. Mikrobielle Stoffwechselforgänge im Probengefäß gehen mit der Zehrung von Sauerstoff und der Bildung von Kohlendioxid einher. Das  $\text{CO}_2$  wird an Natronkalkplätzchen gebunden, die sich in einem Reservoir im Kopfraum des Probengefäßes befinden. Dadurch entsteht in der Testeinheit ein Unterdruck, der vom Schaltmanometer erfasst wird. Bei Erreichen eines bestimmten Unterdrucks wird ein Stromkreis geschlossen und über einen Schaltverstärker die elektrolytische Freisetzung von Sauerstoff aus der Kupfersulfatlösung im Sauerstoffherzeuger bewirkt, bis es zum Druckausgleich kommt. Pro Schaltzeit wird eine definierte Menge Sauerstoff von 0,25 mg erzeugt. Durch die Kopplung der Messeinheit mit dem PC wird aus Probevolumen und Anzahl der Kontakte der Sauerstoffverbrauch (in  $\text{mg O}_2/\text{l}$ ) errechnet und kontinuierlich erfasst.

Bei allen Versuchen wurde mit 250 ml Probevolumen in 500 ml Sapromatgefäßen und bei einer Inkubationstemperatur von  $30^\circ\text{C}$  gearbeitet. Bei der Untersuchung von Schlammproben wurde der Trockensubstanzgehalt der Proben durch Zugabe von Wasser auf 10% eingestellt und die Durchmischung und der Sauerstoffeintrag durch hängende Rührstäbe realisiert. Dadurch konnte das Durchreiben der Gefäßböden bei mehrwöchiger Versuchsdauer vermieden werden.

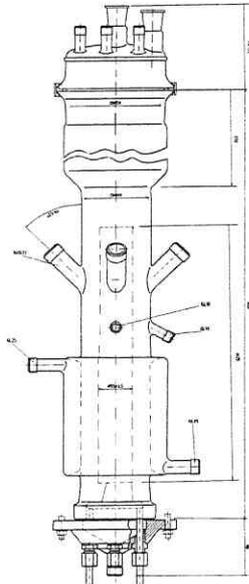
Für die Versuche im Respirometer wurde der Bohrschlamm zuvor mittels einer Fritte belüftet, um eine durch den hohen Sulfidgehalt hervorgerufene starke abiotische Sauerstoffzehrung im Sapromatversuch zu unterbinden. Die Belüftung erfolgte bis zum Erreichen eines positiven Redoxpotentials (ca. 8 Stunden) der zu untersuchenden Schlammprobe.

#### 3.2.2.2 Reaktoren im Labormaßstab

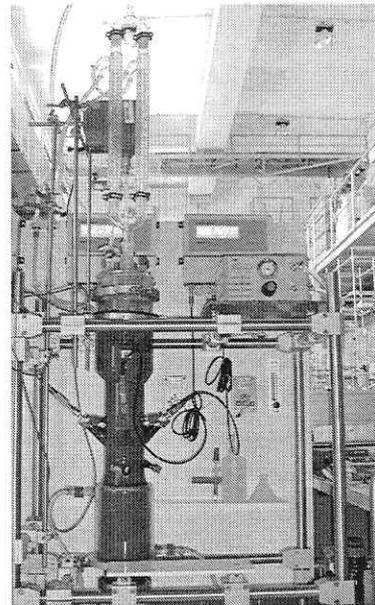
Als Testsystem im Labormaßstab wurde ein Säulenstand mit 3 Airliftreaktoren aus Glas (Jenaer Glas) mit dem jeweiligen Arbeitsvolumen von 4 l aufgebaut (Abb. 3.3 und 3.4 zeigen einen der 3 Airliftreaktoren). Diese Reaktoren sind variabel einsetzbar, lassen sich mit verschiedenen Begasungssystemen ausstatten oder können auch als Blasensäulen oder Festbettreaktoren betrieben werden.

Für die Verwendung als Airliftreaktoren wurden die Reaktoren mit einem zentralen Innenleitrohr und einer im Reaktorboden eingelassenen Begasungsfritte ausgestattet. Durch die im Innenleitrohr aufsteigenden Gasblasen wird das Reaktormedium mitgerissen und sinkt nach Passage des Kopfraums im Ringraum zwischen Reaktorwand und Leitrohr wieder zum Reaktorboden. Die technischen Daten der 4 l Airliftreaktoren sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Über Schwebekörperdurchflussmesser bzw. „mass flow controller“ wurden definierte Volumenströme der Begasungsluft realisiert. Die Temperierung des Reaktorinhaltes erfolgte über den Doppelmantel in der unteren Hälfte der Glasreaktoren. Bei Bedarf wurden zusätzlich isolierende Mäntel aus Kunststoffschaum angelegt. Zur Reduzierung des Flüssigkeitsverlustes in den Reaktoren wurde die Reaktorabluft mittels Schlangenkühler auf 5°C gekühlt und das Kondensat dem Reaktormedium wieder zugeführt.



**Abb. 3.3:** Technische Zeichnung des 4 l Airliftreaktors



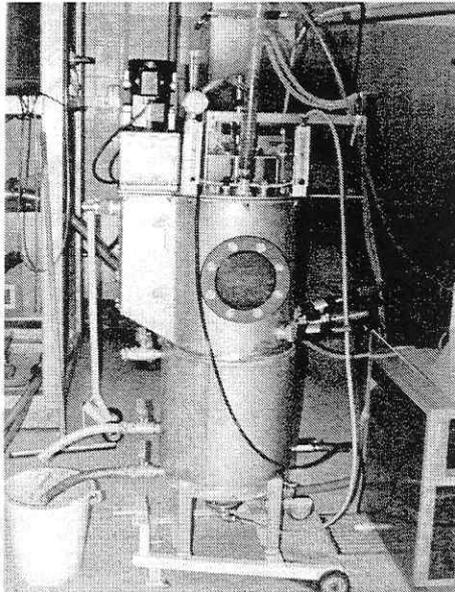
**Abb. 3.4:** Photo des 4 l Airliftreaktors im Betrieb mit Prozessmesssystem, mechanischem Schaumzerstörer und Abluftkondensator

Für den Betrieb als Festbettreaktor wurde das Innenleitrohr entfernt und anstelle der Begasungsfritte im konischen Reaktorboden eine kreisförmige gelochte Blechplatte eingelegt, durch welche die Zuluft vom im Boden befindlichen Stutzen in das Festbett eindringen kann.

#### 3.2.2.3 Airliftreaktor im halbtechnischen Maßstab

Für die biologische Bohrschlammbehandlung im halbtechnischen Maßstab kam ein 65 l Airliftreaktor aus Edelstahl (Biolift® Reaktor, Fa. Eimco, siehe Abb. 3.5) zum Einsatz. Die Begasung erfolgt bei diesem Modell durch eine Düse am Boden des

### 3 MATERIAL UND METHODEN



**Abb. 3.5:** Photo des 65 l Airliftreaktors im Betrieb mit mechanischem Schaumzerstörer und Abluftkondensator

Reaktors in das zentrale Innenleitrohr. Der Schlamm wird mitgerissen und tritt im oberen Reaktorraum durch eine Öffnung aus dem Leitrohr aus. Dadurch kommt es zu einem äußeren Umwurf des Reaktormediums. Zum intensiven Sauerstoffeintrag stehen bei diesem Reaktortyp zusätzlich vier Diffusoren am Boden des Reaktors zur Verfügung. Der hier zugeführte Luftvolumenstrom kann unabhängig vom Airlift über Schwebekörperdurchflussmesser geregelt werden. Unter den Diffusoren befindet sich ein Krählwerk, das unabhängig von der Begasung zugeschaltet werden kann und zur Verhinderung des Absetzens von Partikeln aus der Suspension dient. Größere Schlammbestandteile werden so dem zentralen Leitrohr zugeführt und mit

dem Aufstrom mitgerissen und resuspendiert. Im oberen Teil des Reaktors befindet sich ein mechanischer Schaumzerstörer. Die Temperierung des Reaktorinhalts erfolgte über einen Doppelmantel in der unteren Reaktorhälfte. Um einen Flüssigkeitsverlust im Reaktor mit der durchströmenden Luft zu verhindern, wurde bei diesem Reaktor ebenfalls die Luft mittels eines auf 5°C temperierten Schlangenkühlers am Ausgang gekühlt und das Kondensat dem Reaktor wieder zugeführt.

**Tab. 3.4:** Verfahrenstechnische Kenngrößen der verwendeten Airliftreaktoren

Kenngröße	Symbol	Einheit	4 l Airliftreaktor	65 l Airliftreaktor
Arbeitsvolumen	V	l	4	65
Ringraumdurchmesser	$d_R$	mm	100	368
Leitrohrdurchmesser	$d_L$	mm	50	40
Reaktorhöhe	H	mm	1025	920
Flüssigkeitshöhe	$H_L$	Mm	550	660
Schlankheitsgrad	$H_L/d_R$	-	5,5	1,8
Begasungsrate Airlift	$\dot{V}$	l/h	400 - 600	1200
Begasungsrate Diffusoren	$\dot{V}$	l/h		1200
Arbeitstemperatur	T	°C	30 ± 2	30 ± 2
Werkstoff			Glas	Edelstahl
kLa-Wert	kLa	1/h	45 ( $v=100$ l/(l*h))	31 ( $v=37$ l/(l*h))

Die technischen Kenngrößen des Reaktors sind in obiger Tabelle (Tab. 3.4) denen der 4 I Airliftreaktoren gegenübergestellt.

### 3.2.3 Bestimmung des $k_L a$ -Wertes

Der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient  $k_L a$  diene als „scale up“ Kriterium und wurde in den beiden Airliftreakortypen nach der dynamischen Methode ermittelt (REUSS, 1993). Dazu wurde zunächst durch Begasung mit Stickstoff der Gelöstsauerstoffgehalt im Medium auf unter 2% Luftsättigung reduziert. Anschließend wurde die Begasung auf Druckluft umgestellt und die Zunahme des Gelöstsauerstoffgehaltes kontinuierlich gemessen und registriert. Als Sättigung wurde die maximal durch Begasung mit Druckluft erreichbare Gelöstsauerstoffkonzentration betrachtet. Der Gelöstsauerstoffgehalt wurde mit dem  $O_2$ -Sensor (12/120T-Type, Fa. Mettler Toledo) gemessen und die Daten vom  $O_2$  Transmitter ( $O_2$  Transmitter 4500, Fa. Mettler Toledo) an ein Datenaufzeichnungssystem weitergeleitet. Diese Elektrode weist ein sehr schnelles Ansprechverhalten von ca. 3 Sekunden auf, und ist daher für diesen Einsatz geeignet. Die Messung wurde für jeden Reaktortyp ca. 10 mal wiederholt und mit Leitungswasser sowie behandeltem Bohrschlamm (TS: 20 %) als Reaktormedium durchgeführt. Aus der zeitlichen Änderung der Gelöstsauerstoffkonzentration  $dc_L/dt$  wurde der  $k_L a$ -Wert nach folgender Abhängigkeit berechnet:

$$\frac{dc_L}{dt} = k_L a (c_L^* - c_L)$$

$c_L$  Sauerstoffkonzentration in der wässrigen Phase  
 $c_L^*$  Sättigungskonzentration des Sauerstoffs

Nach Integration ergibt sich unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung  $c_L(t=0) = c_0$  und der Annahme einer vollständigen idealen Durchmischung:

$$\ln \left( \frac{c_L^* - c_L}{c_L^* - c_0} \right) = -k_L a \cdot t$$

$c_0$  Sauerstoffkonzentration zum Zeitpunkt  $t=0$

### 3.2.4 On-line Messung der Prozessparameter

Zur Prozesskontrolle wurden während der Abbauversuche in Airliftreaktoren folgende Messgrößen on-line gemessen:

### 3 MATERIAL UND METHODEN

---

- pH-Wert mittels einer pH-Elektrode (405-DPAS-SC-K8S/200 Kombinations-pH-Elektrode, Fa. Mettler Toledo)
- Redoxpotential mit einer Redoxelektrode (Pt 80b-S8/120 Metallelektrode, Fa. Mettler Toledo)
- Gelöst-Sauerstoff mittels O<sub>2</sub>-Sensor mit Temperaturmessung und –kompensation (12/120T-Type, Fa. Mettler Toledo)

Die Messgrößen pH-Wert und Redoxpotential wurden von einem Transmitter (pH-Transmitter 2500, Fa. Mettler Toledo) angezeigt und zum PC-gesteuerten Datenerfassungssystem (mwx, IFAS 2.0, Fa. SBU Umwelttechnik GmbH) übertragen. Der Prozess wurde ohne pH-Regulierung betrieben, da bei Werten ausschließlich im Bereich von 6,5 bis 8,6 kein Regelbedarf bestand.

Die Messdaten Gelöstsauerstoffgehalt und Temperatur wurden von einem O<sub>2</sub> Transmitter (O<sub>2</sub> Transmitter 4500, Fa. Mettler Toledo) angezeigt und zum Datenerfassungssystem übertragen.

Weiterhin wurde der Gehalt von Kohlendioxid, Sauerstoff und organischen Verbindungen in der Reaktorabluft bei einigen Abbauversuchen on-line erfasst. Da für diese Parameter jeweils nur ein Analysengerät eingesetzt wurde, erfolgte die Umschaltung zwischen den Abgasströmen der gleichzeitig betriebenen Reaktoren und der Referenzluft über Magnetventile, die vom Datenerfassungssystem angesteuert wurden.

- CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> –Messung in der Abluft

Zunächst wurde von einem Gasprobenehmer (gas sampler GS 312, Fa. Desaga) ein definierter Teilstrom von 1 l/h aus dem Abgasstrom angesaugt, getrocknet sowie durch einen geräteinternen Partikelfilter gereinigt. In dem sich anschließenden CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Analysator (1400B4 SPX, Fa. Servomex) erfolgte die Analyse des CO<sub>2</sub>-Gehaltes in einer Infrarotkammer, die des O<sub>2</sub>-Gehaltes paramagnetisch. Für die O<sub>2</sub> – Analyse lag der Messbereich bei 0-25 Vol%, für CO<sub>2</sub> wurde ein Messbereich von 0-1 Vol% gewählt. Die Messwerte wurden vom Datenerfassungssystem registriert und visualisiert.

- VOC (volatile organische Verbindungen) in der Abluft

Bei der Behandlung von mineralölkontaminierten Bohrspülschlämmen in Airliftreaktoren ist durch den intensiven Lufteintrag mit einem erheblichen Austrag leichtflüchtiger Verbindungen mit der Reaktorabluft zu rechnen. Daher wurden sowohl quantitative als auch qualitative Analysen der Reaktorabluft durchgeführt.

Die quantitative on-line Erfassung der organischen Abluftkomponenten erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (Fa. J.U.M. Engineering). Das Meßsystem war für Propan kalibriert und zeigte für andere Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzen und Toluol Response-Faktoren nahe 1. Bei Alkoholen und höher oxidierten Stoffen wie z.B. niederen Alkansäuren ist der Response-Faktor deutlich kleiner 1, daher ist die Messung von Mehrkomponentengemischen, deren genaue quantitative Zusammensetzung nicht bekannt ist, mit einem gewissen Fehler behaftet.

### 3.2.5 Airliftreaktorversuche im „sequencing batch“ Betrieb

Zur Optimierung des Mineralölabbau in Airliftreaktoren wurden mehrere Versuchsreihen im „sequencing batch“ Betrieb in 4 l und 65 l Airliftreaktoren durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Behandlungszeiten und Nachdosierverhältnisse realisiert (Prozessführung siehe Tabelle 3.5), da dies die entscheidenden Variablen für die Optimierung der Leistungsfähigkeit des Systems sind.

**Tab. 3.5:** Prozessführung bei „sequencing batch“-Versuchen zum Mineralölabbau in Airliftreaktoren

	<b>Korngröße</b>	<b>Nachdosierregime</b>
<b>Versuch I</b> Untersuchungen zur Kinetik des Mineralölabbau und des Zellwachstums im 4 l Airliftreaktor	< 2mm	7 Tage batch Betrieb (1. Zyklus) Austausch des Mediums (1:2)* 6 Tage batch Betrieb (2. Zyklus) Austausch des Mediums (1:3)* 7 Tage batch Betrieb (3. Zyklus)
<b>Versuch II</b> Erhöhung der Bioverfügbarkeit durch Desagglomeration mit Pyrophosphat, Parallelbetrieb von zwei 4 l Airliftreaktoren	< 63 µm	6 Tage batch Betrieb (1. Zyklus) Austausch des Mediums (1:3)* 3 Tage batch Betrieb (2. Zyklus) Austausch des Mediums (1:3)* 3 Tage batch Betrieb (3. Zyklus) Austausch des Mediums (1:3)* 3 Tage batch Betrieb (4. Zyklus)
<b>Versuch III</b> Scale up in den 65 l Maßstab	< 630 µm	6,5 Tage batch Betrieb (1. Zyklus) Austausch des Mediums (1:3)* 3 Tage batch Betrieb (2. Zyklus) Austausch des Mediums (1:3)* 6 Tage batch Betrieb (3. Zyklus)

\*Nachdosierverhältnis z.B. (1:3) bedeutet: ein Teil des Reaktormediums verblieb im Reaktor und zwei Teile unbehandelter Schlamm wurden nachdosiert

### 3 MATERIAL UND METHODEN

---

Alle Versuche wurden bei einem Trockensubstanzgehalt von 20% und einer Temperatur von 30°C durchgeführt. Die Nährsalzzudosierung erfolgte beim Einstellen der Trockensubstanz mit Leitungswasser im unbehandelten Schlamm, vor dem Befüllen der Reaktoren. Bei allen Abbauprobungen in Bioreaktoren wurden 20 g/kg<sub>TS</sub> NH<sub>4</sub>Cl und 8 g/kg<sub>TS</sub> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> zudosiert.

Die Versuche erfolgten ohne Zugabe eines mikrobiellen Inokulums. Der erste Zyklus eines „sequencing batch“-Prozesses diente der Schaffung idealer Wachstumsbedingungen für die vorhandene autochthone mineralölverwertende Mikroflora, mit dem Ziel, hohe Zellzahlen und somit in den folgenden batch-Zyklen hohe Abbauraten zu erreichen.

Zur möglichen Steigerung der Abbaugrade wurde bei Versuch II der Einsatz von Tetranatriumpyrophosphat zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit der Mineralölkontamination getestet. Zur Untersuchung dieses Effektes bei der biologischen Behandlung von Bohrschlämmen wurden zwei 4 l Airliftreaktoren parallel betrieben. Für die Befüllung des Reaktors 1 wurde die verwendete Bohrschlammprobe mit Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung versetzt, so dass die Endkonzentration des Pyrophosphats im Bohrschlamm 0,2% betrug. Der Schlamm wurde dann 30 Minuten mit einem Propellerrührer gerührt und auf d<sub>p</sub><63 µm gesiebt. Mit der Schlammprobe zum Befüllen von Reaktor 2 wurde analog verfahren, hier wurde jedoch die Phosphorquelle K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> eingesetzt.

Das „scaling up“ vom 4 l in den 65 l Maßstab (Versuch III) erfolgte unter Konstanzhaltung des Sauerstoffeintrags in die Bohrschlamm suspension durch Vorgabe eines gleichbleibenden k<sub>L</sub>a-Wertes (siehe Kap. 4.1.2).

#### 3.2.6 Airliftreaktorversuche im kontinuierlichen Betrieb

In einer Kaskade aus drei in Reihe geschalteten 4 l Reaktoren wurde der Mineralölabbau bei kontinuierlicher Prozessführung untersucht. Versuchsstand und Fließschema sind in den Abb. 3.6 und 3.7 zu sehen. Die Parameter der Prozessführung sind in Tab. 3.6 zusammengefasst.

Für den Versuch wurden Bohrschlämme der Korngröße <63 µm mit einem Trockensubstanzgehalt von 20% verwendet. Die Reaktoren wurden mit einer Medientemperatur von 30°C betrieben. Die Nährsalzzudosierung (20 g/kg<sub>TS</sub> NH<sub>4</sub>Cl und 8 g/kg<sub>TS</sub> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) erfolgte beim Einstellen der Trockensubstanz mit Leitungswasser im unbehandelten Schlamm, vor dem Befüllen der Reaktoren.

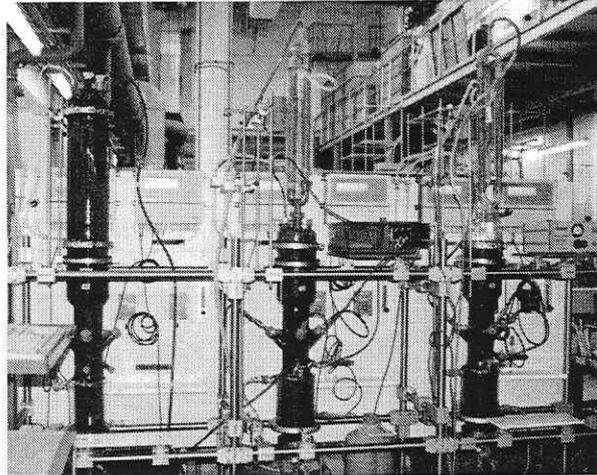


Abb. 3.6: Photo der Reaktorkaskade

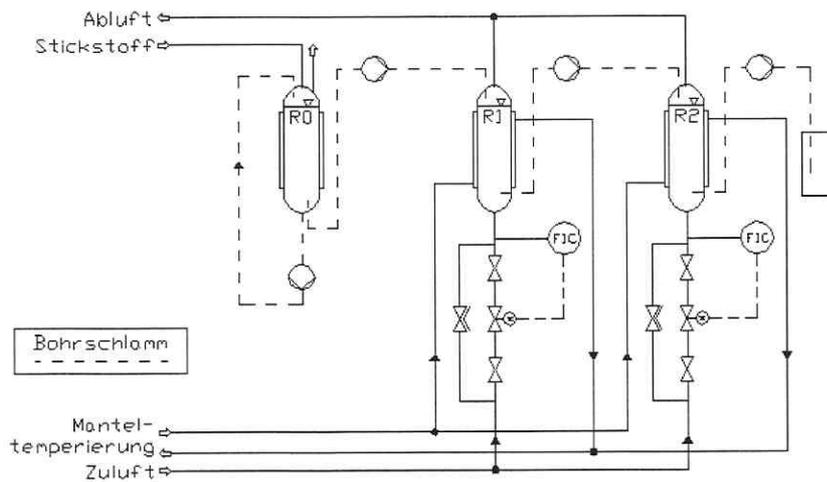


Abb. 3.7: Fließschema der Reaktorkaskade

Der erste Reaktor R0 diente als Vorlagebehälter. Zur Gewährleistung einer homogenen Durchmischung, wurde der Reaktorinhalt mittels einer Schlauchpumpe mit einem Volumenstrom von 4 l/min am Reaktorboden abgesaugt und im Kopfraum wieder eingespeist. Bei der Realisierung von geringen Verweilzeiten war das Volumen des Vorlagebehälters mit 4l unzureichend. Durch Aufsetzen eines Glasrohrs wurde das Arbeitsvolumen auf 12l erweitert. Zur Unterdrückung von aeroben mikrobiellen Abbauprozessen wurde der Vorlagebehälter im Kopfraum mit Stickstoff begast.

### 3 MATERIAL UND METHODEN

**Tab. 3.6:** Prozessführung beim kontinuierlichen Betrieb einer Reaktorkaskade zur Behandlung mineralölkontaminierter Bohrschlämme in Airliftreaktoren

Zyklus	Prozessregime	Verweilzeit	Erläuterungen
I	7 Tage batch Betrieb		Ausgangskontamination 79500 mg MKW/kg <sub>TS</sub> (Probe B1)
II	Nachdosierung (1:3)*, 2 Tage batch Betrieb		Ausgangskontamination 79500 mg MKW/kg <sub>TS</sub> (Probe B1)
III	18 Tage kontinuierlicher Betrieb	40 h	Wechsel der Vorlage am 12. Versuchstag (Probe B2, MKW-Gehalt 22000 mg/kg <sub>TS</sub> )
IV	9 Tage kontinuierlicher Betrieb	30 h	
V	13 Tage kontinuierlicher Betrieb	20 h	
VI	5 Tage kontinuierlicher Betrieb	10 h	
VII	4 Tage batch Betrieb		
VIII	3 Tage batch Betrieb		keine Nachdosierung, zur Schaffung anaerober Bedingungen Belüftung abgestellt
IX	3 Tage batch Betrieb		keine Nachdosierung

\*Nachdosierverhältnis (1:3) bedeutet: ein Teil des Reaktormediums verblieb im Reaktor und zwei Teile unbehandelter Schlamm wurden nachdosiert

Die Reaktoren 1 und 2 wurden als Airliftreaktoren mit einem Arbeitsvolumen von je 4 l betrieben. Nach zwei batch-Zyklen in Reaktor 1 und 2 zur Anzucht einer leistungsfähigen mineralölverwertenden Mikroflora wurde das System auf kontinuierlichen Durchfluss in Kaskadenschaltung umgestellt. Eine Schlauchpumpe (505 DI, Fa. Watson Marlow) mit 3 Kanälen förderte die Schlammsuspension vom Vorlagebehälter in Reaktor 1, von dort in Reaktor 2 und von Reaktor 2 in den Auffangbehälter. Im Versuchsverlauf wurden vier Verweilzeiten realisiert (80 h, 60 h, 40 h und 20 h), bezogen auf 8 l Arbeitsvolumen der Kaskade. Bei der Verweilzeit 20 h lief die Schlauchpumpe im Dauerbetrieb. Für die längeren Verweilzeiten wurde eine intervallweise Beschickung mittels einer SPS (systemprogrammierbare Steuerung) realisiert. Dabei wurden bei konstanter Förderleistung pro Pumpenslot von 33 ml/min halbstündlich ein bis zwei Pumpzyklen definierter Länge mit entsprechenden Stillstandszeiten realisiert, so dass die gewünschte Verweilzeit erreicht wurde.

#### **3.2.7 Abluftreinigung mit einem Biofilter bei der Behandlung von mineralölkontaminiertem Bohrschlamm im Airliftreaktor**

Für die Abluftreinigung in einem „sequencing batch“-Versuch zur Behandlung von mineralölkontaminiertem Bohrschlamm im 65 l Airliftbioreaktor wurde ein Biofilter eingesetzt, der durch spezielle Pufferkomponenten eine Glättung von Konzentrationsspitzen ermöglichte.

Die dafür eingesetzte Technikums-Biofilteranlage bestand aus einer Glassäule (Durchmesser 40 cm) mit Gerüst und 120 Litern Biofiltermaterial SPK-Pho (Fa. Eismann Stöbe GbR). Dieses Material, bestehend aus Schaumgummiwürfeln, Frischkompost (gesiebt < 1 cm) und 10 kg Pellets eines speziell funktionalisierten Silikons wurde in der Säule zu einem Biofilterbett aufgebaut (EISMANN & STÖBE 1999). Das feuchte Filtermaterial wurde ein Tag vor Inbetriebnahme mit ca. 1 kg suspendiertem Bohrspülschlamm (TS: 10%) unter Zusatz von mineralischem Stickstoff (20 mg/l Filtermaterial) und mineralischem Phosphor (10 mg/l Filtermaterial) beimpft. Die Abluft des Bioreaktors wurde mit einem Volumenstrom von 1,2 m<sup>3</sup>/h über eine 6 Meter lange wärmeisolierte Polypropylen-Leitung in den Kopf der Biofiltersäule eingeleitet.

Die Effizienz der Abluftreinigung durch den Biofilter wurde on-line mittels eines FID-Analysators gemessen (Hochtemperatur-FID-Analysator Typ 3-100, Fa. J.U.M. Engineering; Detektortemperatur: 190 °C; Kalibriergas: Propan in Stickstoff, 859 ppm). Die Probenahmeleitungen (Polyamid-Schläuche, Innendurchmesser 4 mm) wurden an das Zuluft- bzw. Abluftrohr des Biofilters angeschlossen und über ein Magnetventil im 2-Minutentakt wechselseitig mit dem FID-Analysator verbunden. Die Messsignale wurden mit einem Datenlogger (Typ Combilog IDL/MDL 1020, Fa. Friedrichs) aufgezeichnet und mittels „Comgraph“ Software ausgelesen.

#### **3.2.8 Schlammwässerung mit einer Kammerfilterpresse**

Zur weiteren Verwertung oder Entsorgung des biologisch gereinigten Bohrschlammes ist eine Entwässerung der Schlammsuspension notwendig. Zu diesem Zweck wurde die Entwässerung von 120 l im Airliftreaktor behandelten Materials in einer Kammerfilterpresse (Typ HFPM 250-4/8, Fa. Putsch GmbH Co. Hagen) getestet. Die Anlage wurde mit zwei Kammern (Dicke 1 cm, Filterfläche 534 cm<sup>2</sup>) bei einem Filtrationsdruck von 4 bar betrieben. Der Anpressdruck der Kammern betrug 250 bar.

### 3 MATERIAL UND METHODEN

---

Das Schlammmaterial ließ sich aufgrund des hohen Feinkornanteils schlecht filtrieren. Für die Entwässerung der Bohrschlämme in einer Kammerfilterpresse war die Anwendung von Flockungshilfsmitteln nötig. In Laborversuchen wurden folgende Flockungshilfsmittel getestet: ZETAG 55, 57 und 92 (Fa. Allied Colloids GmbH, Hamburg). Zetag 57, ein kationisches Polyacrylamid mit mittlerem Molekulargewicht und weitem pH-Arbeitsbereich, erwies sich als am effektivsten.

Zum Erreichen einer optimalen Flockenausbildung wurde der behandelte Bohrschlamm (TS: 20%) in einem 30 l Rührbehälter zunächst 1:4 mit Leitungswasser verdünnt. Dann erfolgte die Zugabe des Flockungshilfsmittels (3,5 g/kg<sub>TS</sub>). Das Flockungshilfsmittel wurde zuvor in einer Konzentration von 6,25 g/l mit Leitungswasser angerührt und 6 h quellen lassen. Nach einer Mischzeit von 2 min wurde der Rührer abgestellt, um die Flockenausbildung einzuleiten. Nach 10 min Absetzzeit konnte ein klarer Überstand mittels einer Schlauchpumpe abgesaugt werden. Die abgezogene Wassermenge entsprach in etwa dem zuvor eingesetzten Volumen an Verdünnungswasser und konnte zu diesem Zweck bei einer neuen Charge Schlamm wiederverwendet werden.

Der im Rührbehälter verbliebene Schlamm wurde in der Kammerfilterpresse entwässert. Nach ca. 30 min Filtration waren die Kammern in der Regel gut und gleichmäßig gefüllt und der Filtrationsvorgang wurde unterbrochen. Ein Nachpressen der Kammern erfolgte mit Druckluft bei 5 bar für ca. 15 min. Der Filtratanfall wurde alle 5 min gravimetrisch bestimmt. Anhand der gewonnenen Daten konnte die Filterkurve erstellt werden (siehe Kap. 4.4.2).

#### **3.2.9 Versuch zur Steigerung der MKW-Elimination durch Kompostbeimischung**

Da bei den Versuchen zur Behandlung der mineralölkontaminierten Bohrschlämme hohe Restkontaminationen auftraten, sollte untersucht werden, ob in statischen Bioreaktoren unter Kompostbeimischung eine Steigerung der Abbaubarkeit der Mineralölkohlenwasserstoffe erreicht werden kann.

Dazu wurde eine Mischprobe von bereits im Airliftreaktor behandeltem Schlamm (120 l mit einer MKW-Restkontamination von ca. 10 000 mg/kg<sub>TS</sub>) in einer Kammerfilterpresse entwässert (siehe 3.2.8). Zur Strukturverbesserung wurde Kompost in den Masseanteilen von 20% und 30% untergemischt. Eine Säule wurde bei 20°C (Säule 1, 20% Kompost) und zwei Säulen bei 30°C betrieben (Säule 2, 30% Kompost; Säule 3, 20% Kompost). Die Feuchte des Materials wurde auf 70 %

der max. WHK eingestellt und in die als Festbettreaktoren betriebenen 4 l Blasensäulen mit je 3 kg des feuchten Materials (TS ca. 66%) gefüllt. Die Belüftung der Festbettreaktoren erfolgte vom Reaktorboden aus, mit einem Volumenstrom von 10 l/h. Da die Temperierung über den Doppelmantel nur in der unteren Hälfte der Reaktoren erfolgte, wurden sie vollständig mit einer Isolationsschicht aus Schaumstoff umgeben.

Als on-line Prozessparameter zur Kontrolle der mikrobiellen Aktivität diente die Messung des CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Gehaltes in der Abluft. Täglich wurde die Temperatur im Reaktorinnern mittels eines eingeführten PT100 Messfühlers kontrolliert. Wöchentlich erfolgte eine Probenahme des Feststoffes, wofür der gesamte Reaktorinhalt entleert und gründlich durchmischt wurde. Untersuchungsparameter waren:

MKW: DIN 38409 H18  
TOC: TOC-Analysator, Fa. Shimadzu  
TS: Infrarottrockenwaage, Fa. Sartorius  
pH: im Eluat DIN 38414-S4  
Toxizität: DIN 38412-L34

#### **3.2.10 Waschversuche zur Verringerung des Salzgehaltes**

Die Versuche wurden mit behandeltem Schlamm aus Airliftreaktorversuch III (65 l Reaktor) in zwei Parallelansätzen durchgeführt. Der Schlamm (300 ml, 10% TS) wurde in Zentrifugenbecher eingewogen und in Anlehnung an DIN 38414 S4 wurden durch 24 h Überkopfschütteln wässrige Eluate hergestellt und durch Zentrifugation (20 min, 8000 U/min) vom Feststoff abgetrennt. Das Eluat wurde durch einen Papierfilter und anschließend einen 0,45 µm Nalgene® Nylonfilter filtriert und anschließend mittels Ionenchromatographie (IC; DIN 38405, Teil 20) und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS; DIN 38406, Teil 22) untersucht.

Die Zentrifugenbecher wurden wieder mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt, das Pellet aufgelöst und anschließend wurde analog der oben beschriebenen Methode zur Eluatherstellung verfahren. Auf diese Weise wurden vier aufeinander folgende Waschverfahren durchgeführt.

#### **3.2.11 Mikrobiologische Methoden**

Zur Beschreibung und Quantifizierung der am mikrobiellen Abbau der Mineralölkontamination beteiligten Mikroorganismen wurden verschiedene

### 3 MATERIAL UND METHODEN

---

Methoden zur Erfassung der mikrobiellen Aktivität, der Kultivierung und der direkten Zählung etabliert und verglichen.

#### 3.2.11.1 Extraktion der Mikroorganismen aus den Bohrschlammproben

Für die Keimzahlbestimmung durch Kultivierung auf R2A-Medium und die beiden nachfolgend beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Zellzahl erfolgte zunächst die Ablösung der Mikroorganismen von den Feststoffpartikeln der untersuchten Schlammproben nach folgendem Protokoll:

1 ml Schlammprobe wurde in einem 2 ml Eppendorfgefäß mit 1 ml einer 0,2%-igen Natriumpyrophosphatlösung und 0,2 ml Aceton versetzt. Die Acetonzugabe diente der Auflösung von Ölagglomeraten in der Probe und hatte keinen negativen Einfluss auf die Überlebensfähigkeit der Mikroorganismen. Der Nachweis wurde durch Kultivierung auf R2A Medium erbracht. Die Mikroorganismen wurden durch Ultraschallbehandlung (Gerät UP 200 S, Fa. Dr. Hielscher; Sonde Sonotrode S2, Bedingungen: 3 x 1 min, Pulsierung (Cycle) 0,5; Amplitude 20% (120 W/cm<sup>2</sup>)) vom Feststoff abgelöst und dann durch Abzentrifugieren des Feststoffs (2000 U/min, 2 min) im Überstand erhalten.

#### 3.2.11.2 Keimzahlbestimmung auf R2A-Agar

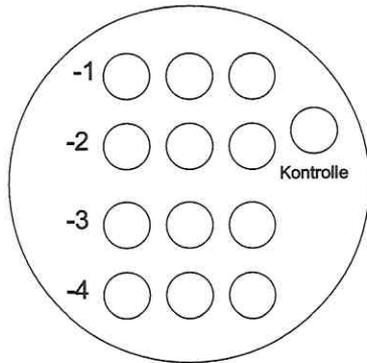
Verdünnungsreihen der erhaltenen Zellsuspension wurden in 0,9%-iger NaCl-Lösung in 1 ml Eppendorfgefäßen angelegt.

Die herkömmliche Methode zur Bestimmung der koloniebildenden Einheiten wurde dahingehend vereinfacht, dass durch Auftragen von je 3 mal 10 µl einer Verdünnungsstufe bis zu 4 Verdünnungsstufen auf einer Petrischale (R2A Agar, DIFCO) inkubiert wurden (Abb. 3.8).

Dadurch verringern sich die Anzahl der verwendeten Nähragarplatten und der Arbeitsaufwand erheblich. Die Platten wurden 7 Tage bei 30°C in einem Inkubationsschrank inkubiert. Die Auswertung erfolgte nach der „most probable number“ Methode (mit drei Parallelen). Die Berechnung der Zellzahl je g Trockensubstanz erfolgte nach folgender Gleichung:

$$N = \text{mpn} \cdot \frac{f}{m_{\text{TS}}}$$

N	Zellzahl/g <sub>TS</sub>
mpn	aus „most probable number“ Tabelle ermittelte Zellzahl/ml
f	pos. Verdünnungsstufe der Probe (10 <sup>1</sup> ... 10 <sup>8</sup> )
m <sub>TS</sub>	Trockenmasse der Schlammprobe in g/ml



**Abb. 3.8:** Anordnung der Verdünnungsstufen auf der Nähragarplatte zur Keimzahlbestimmung

### 3.2.11.3 Kultivierung in Mikrotiterplatten

Die Abbaubefähigung der aus den Bohrschlammproben extrahierten Mikroorganismen hinsichtlich verschiedener Mineralölkomponenten wurde durch Kultivierung in Mikrotiterplatten untersucht. Die Platten wurden in vier abgeschlossenen 2 l Glasgefäßen mit den Kohlenstoffquellen: 1. Rohöl (Roth), 2. einem Aliphatengemisch (Pentan:Hexan:Heptan, 1:1:1 vol.) sowie 3. einem Aromatengemisch (Benzol:Toluol, 1:1 vol.) über die Gasphase versorgt. Als Referenz diente ein 4. Gefäß, in dem die Mikrotiterplatten ohne zusätzliche C-Quelle inkubiert wurden. Die Kohlenwasserstoffgemische befanden sich jeweils in einem offenen Glasgefäß in dem Inkubationsgefäß und bei jedem Öffnen des Inkubationsgefäßes wurden 1-2 ml der verdampften Substanz nachdosiert.

Von der erhaltenen Zellsuspension (siehe Kap. 3.2.11.1) wurde eine Verdünnungsreihe ( $10^{-1}$  -  $10^{-8}$ ) mit M9 Mineralsalzmedium (nach SAMBROOK et al., 1989; ohne C-Quelle, Zusammensetzung siehe unten) in 2 ml Eppendorfgefäßen hergestellt. Von jeder Verdünnungsstufe wurde in je zwei Vertiefungen von vier 92 well Mikrotiterplatten 200 µl pipettiert. Die Mikrotiterplatten wurden in den vier gasdicht abgeschlossenen Glasgefäßen 14 Tage bei 30°C inkubiert. Die Messung der Trübung erfolgte mit einem „Microplate reader“ (Thermomax., Fa. Molecular devices) mit Schütteloption bei 650 nm. Die Messdatenauswertung wurde nach der „most probable number“ Methode (mit zwei Parallelen) durchgeführt. Die Berechnung erfolgte analog der Keimzahlbestimmung auf R2A-Agar.

### 3 MATERIAL UND METHODEN

---

#### M9-Medium (nach SAMBROOK et al., 1989)

##### *Makroelemente*

Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3 g
NaCl	0,5 g
NH <sub>4</sub> Cl	1 g
aqua dest.	ad 1l

##### *Spurensalze* 400-fach konzentrierte Stammlösung

MgO	1,075 g
CaCO <sub>3</sub>	0,2 g
HCl (conc.)	5,13 ml
FeSO <sub>4</sub> × 7H <sub>2</sub> O	0,45 g
ZnSO <sub>4</sub> × 7H <sub>2</sub> O	0,144 g
MnSO <sub>4</sub> × 4H <sub>2</sub> O	0,112 g
CuSO <sub>4</sub> × 5H <sub>2</sub> O	0,025 g
CoSO <sub>4</sub> × 7H <sub>2</sub> O	0,028 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,006 g
aqua dest.	ad 100 ml

Zur Herstellung des Mineralsalzmediums M9 wurden 50 ml einer 20-fach konzentrierten Makroelementlösung und 2,5 ml der Spurensalzlösung mit aqua dest. auf 1 l aufgefüllt.

#### **3.2.11.4 Direkte mikroskopische Zählmethoden**

Als weitere Methode der Zellzahlbestimmung wurde die direkte mikroskopische Auszählung DAPI (4,6-diamino-2-phenolindol, Serva) markierter Mikroorganismen angewendet. DAPI färbt die Nukleinsäuren toter und lebender Zellen an und wird somit zur Erfassung der Gesamtzellzahl verwendet.

Von der nach (3.2.11.1) hergestellten Zellsuspension wurde eine Verdünnungsreihe in 0,9%-iger NaCl-Lösung hergestellt. Die für die Zählung geeignete Verdünnungsstufe wurde mit 10 µl einer DAPI-Lösung (1mg/ml) versetzt, 15 min im Dunkeln bei 30°C inkubiert und dann durch einen schwarzen Polykarbonatfilter (Nucleopore, 0,2µm; d 25 mm) filtriert. Der Filter wurde mittels Immersionsöl und Deckgläschen auf einem Objektträger fixiert und dann bei UV-G-Anregung im Epifluoreszenzmikroskop (bei 365 nm) mikroskopiert. Die auszählende Verdünnungsreihe wurde so gewählt, dass pro Sichtfeld 5 bis 50 Zellen vorlagen. Je Präparat wurden mindestens 300 Zellen gezählt. Die Berechnung der Gesamtzellzahl erfolgte für die Schlammproben nach folgender Gleichung:

$$N = n \cdot \frac{S}{s} \cdot \frac{f}{m_{TS}}$$

N	Zellzahl/g <sub>TS</sub>
n	mittlere Zellzahl je ausgezähltem Sichtfeld
S	Filterfläche in mm <sup>2</sup>
s	Fläche des Sichtfeldes in mm <sup>2</sup>
f	pos. Verdünnungsstufe der Probe (10 <sup>3</sup> ... 10 <sup>5</sup> )
m <sub>TS</sub>	Trockenmasse der Schlammprobe in g/ml

### 3.2.11.5 SIR-Methode zur Biomasseabschätzung

Der in der mikrobiellen Biomasse enthaltene Kohlenstoff wurde nach der von ANDERSON UND DOMSCH (1978) für Bodenproben beschriebenen Methode der Glukose-induzierten Atmung ermittelt.

Dazu wurden 125 ml Bohrschlammprobe aus einem Bioreaktorversuch (20% TS) mit 125 mg Glukose (5 g/kg<sub>TS</sub>) und 125 ml Wasser vermischt. Die Sauerstoffzehrung wurde durch Inkubation der Ansätze bei 22°C im Respirometer (Sapromat E, Fa. Voith Sulzer) gemessen. Zur Auswertung wurde der lineare Bereich der Sauerstoffzehrung (kein Biomassewachstum) von ca. 4 Stunden in Kohlendioxidbildung umgerechnet und nach nachfolgender von ANDERSON & DOMSCH (1978) experimentell ermittelter Gleichung der Biomasse-C berechnet.

$$x = 40,04 \text{ mg } y + 0,37 \text{ mg}/100 \text{ g}_{TS} \quad (\text{ANDERSON \& DOMSCH, 1978})$$

x	mikrobieller Biomasse-Kohlenstoff (mg C/100 g <sub>TS</sub> )
y	Maximum der initialen Atmungsrates (ml CO <sub>2</sub> /100 g <sub>TS</sub> )

### 3.2.12 Charakterisierung der Restkontamination mittels SAR-Trennung

Zur Untersuchung der Restkontamination wurde der Restölgehalt aus den Bohrschlammproben extrahiert und dann mittels Säulenchromatographie in die drei Fraktionen saturates, aromatics und resins getrennt (Methode modifiziert nach RIIS et. al 1996). Dazu wurden 60 g der lyophilisierten Bohrschlammprobe in eine 1 l Schottflasche mit Teflonmembranverschlusskappe eingewogen, mit ca. 2 g Natriumsulfat versetzt und mit 300 ml Freon 30 min bei 20°C und 130 U/min im Schüttelschrank (Multitron, Fa. Infors) extrahiert.

Nach Sedimentation der Feststoffe wurde der überstehende Extrakt in einen zuvor ausgewogenen 500 ml Rundkolben filtriert (Weißband, Fa. Schleicher & Schuell). Die Schlammprobe wurde anschließend noch zweimal mit jeweils 100 ml Freon in

### 3 MATERIAL UND METHODEN

---

gleicher Weise extrahiert und die Extrakte in dem Rundkolben gesammelt. Das Abdampfen des Lösungsmittels erfolgte am Rotationsverdampfer und unter dem Abzug bis zur Gewichtskonstanz. Die so erhaltene Ölprobe wurde in 10 ml n-Hexan rückgelöst und auf eine wie folgt vorbereitete Chromatographiesäule (400 x 11 mm) gegeben: Die Säule war über dem unteren Auslaufhahn mit Glaswolle gestopft. Darauf wurden 20 g in 50 ml Hexan suspendiertes Silikagel (63- 200µm, Merck, aktiviert bei 200°C, 6 h) gegeben. Um ein Austrocknen zu vermeiden, wurde die Säule bis zur Probenaufgabe gasdicht verschlossen.

Nach Aufgabe der Probe wurde zum Abschluss noch ca. 1 cm suspendiertes Silikagel aufgefüllt. Die Elution der Mineralölfractionen erfolgte mit folgenden Lösungsmitteln steigender Polarität: 50 ml n-Hexan für die saturates, 50 ml Benzen/n-Hexan (1:1 vol.) für die aromatischen Verbindungen und 50 ml Ethanol für die polarste Fraktion der resins. Die Fraktionen wurden in zuvor ausgewogenen 250 ml Rundkolben aufgefangen und die jeweiligen Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, bzw. unter dem Abzug bis zur Gewichtskonstanz abgedampft. Die Ermittlung der Anteile der einzelnen Mineralölfractionen an der Restölkontamination der Schlammprobe erfolgte gravimetrisch.

#### **3.2.13 Versuche zur biologischen Abbaubarkeit der SAR- Fraktionen**

Die mit der unter 3.2.12 beschriebenen Methode erhaltenen Mineralölfractionen einer bereits im Airlifreaktor biologisch behandelten Bohrschlammprobe wurden in einem Respirometerversuch hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit untersucht. Dazu wurden die Fraktionen in 500 ml Sapromatkolben überführt und die jeweiligen Lösungsmittel bis zur Gewichtskonstanz am Rotationsverdampfer bzw. unter dem Abzug abgedampft. Die vorausgegangene SAR-Trennung wurde im Doppelansatz mit je 55 g gefriergetrockneter Schlammprobe durchgeführt, so dass je Fraktion zwei Sapromatansätze parallel untersucht werden konnten.

Als biologisch gut abbaubare Referenzsubstanz wurde n-Hexadekan eingesetzt. Als Blindprobe zur Ermittlung des analytischen Fehlers bei der gravimetrischen Endanalytik des Mineralölgehaltes wurden zwei durch Zugabe von 0,1 g/l Thiomersal (organisches Quecksilbersalz) vergiftete Parallelansätze mit n-Hexadekan als Kohlenstoffquelle mitgeführt. Zum Nachweis des Sauerstoffbedarfs des Inokulums dienten zwei Parallelansätze ohne C-Quelle.

Die Ansätze wurden 30 Tage bei 30°C im Respirometer (siehe 3.2.2.1) in 250 ml Mineralsalzmedium (M9-Medium, siehe 3.2.11.3) unter Zugabe eines Inokulums

inkubiert, wobei die Zusammensetzung des Mediums hinsichtlich des Salzgehaltes modifiziert wurde, um die Zusammensetzung der des Bohrschlammfiltrats anzugleichen. Mit dem Ziel, etwaige hemmende Einflüsse auf das an höhere Salzkonzentrationen adaptierte Inokulum zu unterbinden, wurden anstelle 0,5 g/l NaCl dem Medium 5 g/l NaCl zugegeben. Der pH des Mediums wurde auf den Wert 7 eingestellt. Die Gewinnung des Inokulums erfolgte nach der im Folgenden beschriebenen Methode während eines Airliftreaktorversuches. Je Ansatz wurden 0,5 ml Inokulum zugegeben; dies entsprach ca.  $5 \cdot 10^6$  KBE/ Saproamatkolben bzw.  $2 \cdot 10^4$  KBE/ml.

In Ergänzung zur kontinuierlichen Aufzeichnung des Sauerstoffverbrauchs wurde nach Versuchsende der gesamte Ansatz mit 80 ml Freon extrahiert (durch Schütteln im Schüttelschrank (Multitron, Fa. Infors) für 30 Minuten bei 25°C und 130 U/min). Zur Emulsionsspaltung war die Zugabe von 10 g  $Mg_2SO_4 \cdot 7H_2O$  je Kolben und Ansäuern mit  $H_2SO_4$  auf einen pH-Wert von 1 bis 2 erforderlich. Der Extrakt wurde in einen Scheidetrichter gegeben, der Saproamatansatz nochmals mit 10 ml Freon nachextrahiert und der Extrakt ebenso in den Scheidetrichter überführt. Der Extrakt wurde von der wäßrigen Phase getrennt und zur Trocknung über einen mit 10 g  $Na_2SO_4$  gefüllten Filter gegeben. Der Filter wurde abschließend mit weiteren 10 ml Freon gespült. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erfolgte die Bestimmung des Restölgehaltes gravimetrisch.

#### Herstellung des Inokulums

Zur Gewinnung des Inokulums für Abbauversuche der SAR-Fractionen im Saproamatversuch mit Mineralsalzmedium wurden 600 ml Schlamm aus einem zeitgleich laufenden Airliftreaktorversuch eingesetzt. Die Probenahme erfolgte beim sequenziellen Austausch behandelten Materials gegen unbehandelten Bohrschlamm, so dass in der entnommenen Probe hohe Bakterienzellzahlen sowie die Befähigung zum Abbau eines breiten Spektrums an Mineralölkohlenwasserstoffen vorlagen. Zur Ablösung der Zellen von den Schlammpartikeln wurden je 200 ml Schlamm in einen 1 l Kulturkolben mit Schikanen gegeben, mit 200 ml einer 0,4%igen Tetranatriumpyrophosphatlösung versetzt und 30 min bei 30°C und 130 U/min geschüttelt. Nach Sedimentation der Schlammpartikel wurde der Überstand abpipettiert und zur Abtrennung vorhandener Tonpartikel 15 min bei 1000 U/min zentrifugiert. Zur Abtrennung der Biomasse wurde der erhaltene Überstand danach bei 10500 U/min zentrifugiert. Das erhaltene Pellet wurde mit einer Pasteurpipette in 0,9%-iger NaCl-Lösung resuspendiert und erneut abzentrifugiert. Dieser Waschschrift zielt auf eine möglichst vollständige Entfernung der Biomasse anhaftender Substrate hin, und wurde zweimal wiederholt. Abschließend wurde das

### 3 MATERIAL UND METHODEN

---

erhaltene Inokulum in 30 ml 0,9%-iger NaCl-Lösung resuspendiert und portionsweise zu je 7 ml in Glasröhrchen bei  $-18^{\circ}\text{C}$  schockgefroren und gelagert. Vor der Zugabe des Inokulums zu den Sapromatansätzen wurde ein Röhrchen in lauwarmem Wasser aufgetaut und eine Keimzahlbestimmung durch Kultivierung auf R2A-Agar zur Kontrolle der Lebensfähigkeit der Biomasse durchgeführt (Methode siehe 3.2.11.2).

### 3.3 Analytik

#### 3.3.1 Bestimmung der Korngrößenverteilung

Zur Charakterisierung der Korngrößenverteilung der für die Abbaubersuche verwendeten Bohrschlämme wurden Siebanalysen in Anlehnung an die DIN 19683 Blatt 2 durchgeführt und die MKW-Gehalte in den einzelnen Siebfractionen in Anlehnung an die DIN 38409 H18 bestimmt. Dazu wurde von dem jeweiligen Bohrspülschlamm eine repräsentative Probe entnommen, die einer Trockensubstanz von 100 g entsprach. Die Nasssiegung erfolgte unter Verwendung der Siebmaschine (Analysette 3, Fa. Fritsch) mit einem Siebsatz, bestehend aus Prüfsieben folgender Maschenweite: 2000  $\mu\text{m}$ , 630  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$  und optional 40  $\mu\text{m}$ . Die feuchten Siebfractionen wurden auf den Prüfsieben bei  $50^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen sowie der MKW-Bestimmung unterzogen.

Zusätzlich wurde bei einigen Siebanalysen die Feinkornsuspension (Siebdurchgang 40  $\mu\text{m}$ ) einer Sedimentationsanalyse unterzogen (Lumosed, Fa. Retsch). Das Prinzip dieser Messung basiert auf der optischen Analyse der Sedimentation der Teilchen in Abhängigkeit ihrer Masse. Aus der Dichte des Feststoffes und unter Annahme einer kugelförmigen Gestalt der Partikel wird die Korngröße ermittelt.

Die Feinkornsuspension wurde 2 min im Ultraschallbad dispergiert und dann in der Messküvette soweit mit 0,4 N Natriumpyrophosphatlösung verdünnt, dass die optische Dichte in dem durch das Messgerät vorgegebenen Bereich lag. Die Messung erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Messzeit:	20 min
Messbereich:	1,2 $\mu\text{m}$ - 130 $\mu\text{m}$
Dichte des Feststoffes:	2500 g/l
Fluidichte:	997 $\text{kg}/\text{m}^3$
Temperatur:	$24^{\circ}\text{C}$
Viskosität:	0,00091 Pa s

#### **3.3.2 Quantitative Bestimmung der MKW in den Schlammproben**

Die Bestimmung der MKW erfolgte in Anlehnung an die DIN 38409 H18 und den ITVA Methodenvorschlag (ITVA, 1997).

Für die Untersuchung wurde 0,2 g bis 1 g gefriergetrocknete, pulverisierte Probe in einen 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen. Nach Zugabe von 50 ml Freon (1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan) wurden die Proben durch Schütteln im Schüttelschrank (Multitron, Fa. Infors) für 30 Minuten bei 25°C und 130 U/min extrahiert. Im Anschluss daran erfolgte eine Filtration der Suspension über Faltenfilter (Whatman 113V, No 1213185) in eine geschlossene mit 8 g Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe I) gefüllte Chromatographiesäule. Die Proben wurden anschließend in 1 cm Quarzküvetten bei einer Wellenzahl von 3080 bis 2700  $\text{cm}^{-1}$  im FTIR-Spektrometer (FTIR 8000, Fa. Shimadzu) vermessen. Das Gerät wurde mit Squalan kalibriert. Die Extraktionsmethode wurde in Vorversuchen zur Mehrfachextraktion von Schlammproben und Variation der Extraktionszeit validiert.

#### **3.3.3 Trockensubstanzbestimmung**

Die Trockensubstanz der Schlammproben wurde mit der Trockenwaage (Sartorius MA40) mittels Infrarottrocknung bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

#### **3.3.4 TOC-Bestimmung**

Der „Total Organic Carbon“ (TOC)-Gehalt wurde in gefriergetrockneten Feststoffproben sowie filtrierten Zentrifugaten der Schlammproben bestimmt. Die Messung erfolgte am SSM-5000/TOC 5050 der Fa. Shimadzu. Das Messprinzip ermöglicht eine Unterscheidung zwischen TOC und IC (inorganic carbon).

#### **3.3.5 Ionenbestimmung in den Zentrifugaten der Schlämme**

Die Ionen Chlorid, Nitrit, Nitrat, Ammonium, Phosphat und Sulfat wurden mittels Ionenchromatographie (DIN 38405 Teil 20) im filtrierten Zentrifugat der Schlämme analysiert. Die für den mikrobiellen Mineralölabbau notwendigen Nährstoffionen Phosphat, Ammonium, Nitrat und Nitrit wurden im Prozessverlauf mit Analysestäbchen (Fa. Merck) im Zentrifugat der Schlämme halbquantitativ nachgewiesen.

#### 3.3.6 Untersuchung des Schwefelstatus in Bohrschlammproben

Gefriergetrocknete Bohrschlammproben wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Mit dieser Methode kann zwischen Gesamtschwefel und Sulfatschwefelgehalt unterschieden werden. Beim Glühen der Probe bei 550°C verflüchtigt sich der organisch gebundene und der elementare Schwefel ( $S^0$ ). Nach MÜLLER *et al.* (1998) sind im Glührückstand dann nur noch Sulfat- und Sulfid-Schwefel enthalten. Um den Gehalt an Organik-S +  $S^0$  im Feststoff zu bestimmen, wurde der Glühverlust von ca. 4 g gefriergetrockneter Probe nach DIN 38414-S3 ermittelt. Dann wurde der Gesamtschwefelgehalt und der Sulfatschwefelgehalt der ungeglühten Probe als auch der bei der Glühverlustbestimmung erhaltenen Asche mittels RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) analysiert.

Die Differenz aus dem Gesamt-S in der Originalprobe und der veraschten Probe entspricht somit dem Anteil des elementaren und organisch gebundenen Schwefels. Dies trifft jedoch nur zu, wenn der Masseverlust beim Glühen vernachlässigt werden kann. Da dies bei den untersuchten Proben nicht der Fall war, (Glühverlust von 17 bis 19%) wurde in einer Korrekturrechnung der jeweilige Glühverlust der Probe berücksichtigt.

#### 3.3.7 Messung der Oberflächenspannung

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte in der abzentrifugierten, filtrierten (0,2 µm Nalgene® Nylonfilter) wässrigen Phase der Bohrschlammproben mit einem temperierbaren Tropfenvolumentensiometer (TVT 1, Fa. Lauda) bei 30 °C.

#### 3.3.8 GC-MS Analytik der nach SAR-Trennung erhaltenen Mineralölfractionen

Die nach der in Kapitel 3.2.12 beschriebenen Methode erhaltenen Mineralölfractionen wurden 1:100 mit n-Hexan rückgelöst und dann gaschromatographisch unter folgenden Bedingungen analysiert.

Gerät:	GC HP 6890 mit Autosampler
Detektor:	HP MSD 5973
Säule:	HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane, 30 m, 250 µm i.d., 0,25 µm film
Trärgas:	Helium, 4 ml/min
Injektor:	splitless, 280°C, Injektionsvolumen 1 µl
Temp. Programm:	50°C, 1 min, Rate 1 10 K/min bis 280°C, 15 min, Rate 2 10 K/min bis 300°C
Detektion:	Quad 150°C, source 230°C, ionization energy 70 eV, 50-500 amu, full scan, solvent delay 5 min

### 3.3.9 GC-MS Analytik der volatilen organischen Verbindungen in der Reaktorabluft

Bei der intensiven Belüftung der mineralölkontaminierten Bohrspülschlämme im Airliftreaktor wurden leichtflüchtige Mineralölbestandteile mit der Abluft ausgetragen. Eine Charakterisierung dieser Verbindungen sollte Hinweise für den Aufbau eines Biofilters zur Abluftreinigung liefern. Es wurden Proben zu Beginn von fed-batch Versuchen direkt im Kopfraum des Reaktors mit gasdichten 100 µl Spritzen gezogen und sofort im Anschluss in den GC injiziert. Die Analysenbedingungen waren wie folgt:

Gerät:	GC HP 6890
Detektor:	HP MSD 5973
Säule:	HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane, 30 m, 250 µm i.d., 0,25 µm film
Trärgas:	Helium, 4 ml/min
Injektor:	splitless, 200°C, Injektionsvolumen 100 µl
Temp. Programm:	33°C, 10 min, Rate 1 5 K/min bis 250°C, 5 min
Detektion:	Quad 150°C, source 230°C, ionization energy 70 eV, 50-500 amu, full scan

### 3.3.10 Organisch- geochemische Untersuchungen der Mineralölkontamination von Bohrschlammproben

Zur detaillierteren Aufklärung der Zusammensetzung der Restkontamination und Dokumentation des Sanierungsfortschrittes bei der Bioreaktorbehandlung wurden Bohrschlammproben organisch- geochemischen Untersuchungen unterzogen (Schenk et al., 2000).

In den gefriergetrockneten Proben wurde zunächst nach der LECO-Methode (Fa. LECO Corporations, St. Joseph, Michigan) der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC), der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC), der Gehalt an mineralischem Kohlenstoff (als CaCO<sub>3</sub>), und der Gesamtschwefelgehalt bestimmt. Daneben wurden mittels Rock-Eval Pyrolyse (nicht-isotherme Pyrolyse bei einer Heizrate von 25°C/min, ESPITALIÉ et al. 1977) die Anteile des organischen Materials quantifiziert, die bereits durch Thermovaporisation bei T<300°C, bzw. erst durch thermische Crackprozesse bei höheren Temperaturen (T>300°C) freigesetzt werden. Die Rock-Eval Pyrolyse gestattet auch eine Abschätzung des Sauerstoffgehaltes, gemessen als CO<sub>2</sub>/g Probe. Bei karbonathaltigen Proben wird in dieser Fraktion aber auch mineralisches CO<sub>2</sub> erfasst.

Anschließend wurden die Proben mit dem azeotropen Gemisch aus Chloroform, Methanol und Aceton entsprechend WILLSCH et al. (1997) extrahiert. Der erhaltene Extrakt wurde einer flüssig-chromatographischen Trennung in folgende Substanz-

klassen unterzogen: gesättigte KW, aromatische KW, niedripolare NSO-Verbindungen (NSO: Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoff enthaltende Verbindungen), mittelpolare NSO-Verbindungen, hochpolare NSO-Verbindungen, Basen und Säuren (Methode siehe WILLSCH et al. 1997). Die erhaltenen Fraktionen wurden gaschromatographisch analysiert und Einzelkomponenten identifiziert (WILLSCH et al. 1997).

#### 3.3.11 Toxizitätstests

Zur Untersuchung der Auswirkung verschiedener Verfahrensvarianten auf die Toxizität der Bohrschlammproben wurden unbehandelte und behandelte Schlämme mit dem Leuchtbakterientest untersucht.

Zusätzlich wurde zur Überprüfung der Lebensraumfunktion des behandelten Schlammmaterials als Pflanzenstandort ein Test zur Hemmung der Keimung und des Wachstums einer monokotylen und einer dikotylen Pflanzenart untersucht.

##### 3.3.11.1 Leuchtbakterientest

Als Messgröße dient bei diesem Toxizitätstest die Hemmung der Leuchtintensität des marinen Leuchtbakteriums *Vibrio fischeri* in Gegenwart von Schadstoffen.

Der Leuchtbakterientest wurde in Anlehnung an die für Wasseruntersuchungen entwickelte Methode DIN 38412 L34 durchgeführt. Für die Untersuchung von Feststoffproben wurden in Anlehnung an DIN 38414 S4 Eluate hergestellt. Dazu wurde eine 4 g<sub>TS</sub> entsprechende Probemenge der bei 4°C gelagerten feuchten Proben in einen 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, auf ein Gewicht von 20 g mit 2 %-iger NaCl-Lösung aufgefüllt und 3 h bei 20°C und 120 U/min im Schüttelschrank geschüttelt. Die so entstandenen Feststoffsuspensionen wurden ebenso wie zu untersuchende Bohrschlammproben der TS 20 % im folgenden zentrifugiert und der Überstand durch einen Nylonfilter (0,2 µm, Nalgene) filtriert. Der pH des erhaltenen Filtrats wurde durch Zugabe von 0,1 M NaOH- oder HCl-Lösung auf einen Wert von 7±0,2 eingestellt. Die Proben wurden entweder direkt gemessen (Screening-Test) oder es wurden Verdünnungsreihen der Proben untersucht, um EC<sub>50</sub>- oder G<sub>L</sub>-Werte berechnen zu können. Die Testorganismen *Vibrio fischeri* wurden aus einer tiefgefrorenen (-20°C) Leuchtbakterienkonserve (Fa. Dr. Lange) reaktiviert. Nach 30-minütiger Inkubation der Eluate mit der Bakterienlösung im Thermostaten LUMISTherm erfolgte die Messung mit dem Gerät LUMISTox (alles Fa. Dr. Lange).

#### 3.3.11.2 Pflanzenkeimungs- und Wachstumstest

Zur Charakterisierung der toxischen Wirkung des im Bioreaktorverfahren behandelten Bohrschlammes wurden Pflanzenkeimungs- und -wachstumstests mit Hafer (*Avena sativa*) als Vertreter der monokotylen Nutzpflanzen und Luzerne (*Alfa alfa*) als dikotyle Pflanze durchgeführt. Untersucht wurden Anfangs- und Endproben des Festbettreaktorversuches zum weitreichenderen Mineralölabbau unter 20 Ma% Kompostbeimischung sowie Referenzerde (siehe 3.1.3), die ebenfalls mit 20 % Kompost versetzt wurde. Das Saatgut wurde von der Lehr- und Versuchsstation der Landwirtschaftlichen Fakultät der Martin-Luther Universität Halle bezogen.

Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung an die von der DECHEMA (1995) für die Untersuchung von Böden vorgeschlagene Methode. Je Testkombination (zwei Testmaterialien und Kontrollboden sowie zwei Pflanzenarten) wurden 3 Parallelansätze angelegt, so dass insgesamt 18 Versuchsgefäße untersucht wurden. Die Substratfeuchte wurde auf ca. 80% der maximalen Wasserhaltekapazität ( $WHK_{max}$ ) eingestellt. Nach Einbringen einer 1 cm hohen Drainschicht aus gewaschenem Kies (Korngröße 2-5 mm) wurde 600 g feuchtes Material in Pflanztöpfe (14 cm Durchmesser) gefüllt. Danach wurden je 10 Saatkörner in 1,5 cm (Hafer) und 0,5 cm (Luzerne) Tiefe abgelegt. Die Testansätze wurden im Gewächshaus bei täglich 14-stündiger Beleuchtung und ca. 20°C Raumtemperatur kultiviert. Die gemessene Strahlungsintensität betrug je nach Sonneneinstrahlung 3 000 bis 10 000 lx. Einmal täglich wurde die Feuchte des Materials kontrolliert und falls nötig mit Leitungswasser gegossen. Der Keimerfolg wurde 12 Tage nach der Aussaat ermittelt. Danach wurden die Keimlinge auf je 5 gleichgroße Exemplare ausgedünnt. Die Bestimmung der Biofeucht- und Trockenmasse der oberirdischen Triebe erfolgte 21 Tage nachdem 50 % der Samen des Kontrollansatzes aufgelaufen waren. Die Trockenmasse wurde nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C erhalten.

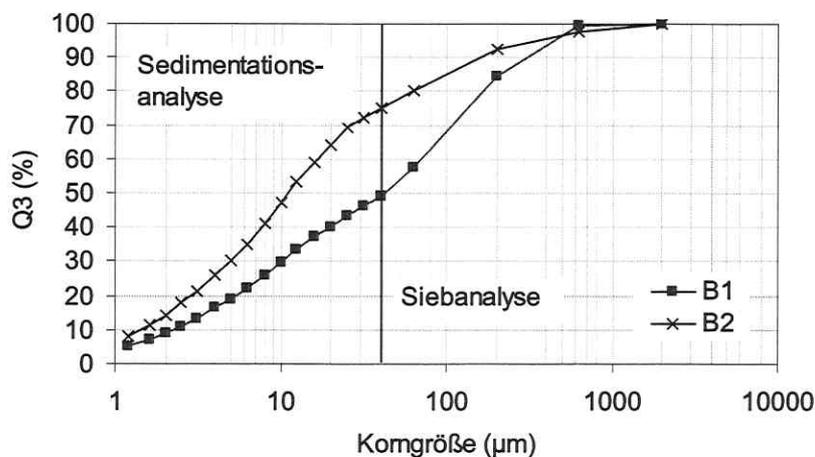
## 4 ERGEBNISSE

### 4.1 Charakterisierung der Bohrspülschlämme

#### 4.1.1 Korngrößenverteilung und Mineralölkonzentration in den Korngrößenfraktionen

Vor der Behandlung kontaminierter Schlämme in Bioreaktorverfahren ist eine mechanische Aufbereitung des Materials und die Abtrennung des Grobkorns nötig, um die Sedimentation großer Partikel im Reaktor zu vermeiden. Gegebenenfalls kann so eine weitgehend gereinigte bzw. gering kontaminierte Grobfraction ohne weitere Behandlung aus dem Prozess ausgekreist werden.

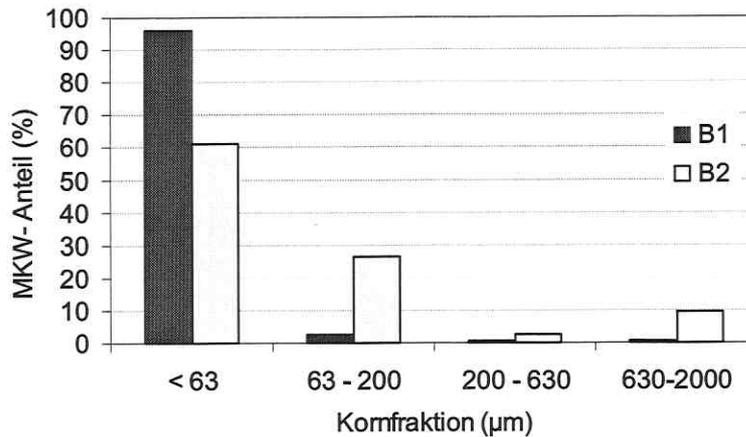
Die untersuchten Bohrspülschlämme entstammen der selben Bohrschlammgrube, weisen aber bezüglich Korngrößenverteilung und Mineralölkontamination typischerweise deutliche Schwankungen auf. In Abb. 4.1 ist die Korngrößenverteilung von zwei repräsentativen Bohrschlammproben B1 und B2 dargestellt. Die Proben unterscheiden sich deutlich in ihrem Feinkornanteil. Die Fraktion  $<63 \mu\text{m}$  (Schluff- und Tonfraktion) beträgt bei B1 ca. 58 Ma %, wohingegen bei B2 80 Ma % auf diese Fraktion entfallen.



**Abb. 4.1:** Korngrößenverteilung bei den Schlammproben B1 und B2

Die Siebfraction  $< 40 \mu\text{m}$  wurde einer Sedimentationsanalyse unterzogen. Der Hauptteil der Mineralölkontamination der Schlämme liegt in der Feinkornfraktion  $< 63 \mu\text{m}$  vor (Abb. 4.2), wobei der Effekt der Aufkonzentrierung der Kontamination im Feinkorn bei B1 wesentlich deutlicher ist. Die Ursache hierfür liegt in den höheren

Konzentrationen an Mineralölkohlenwasserstoffen in der Feinkornfraktion von B1 (siehe Tab. 4.1).



**Abb. 4.2:** Verteilung der Mineralölkontamination in den Siebfraktionen der Bohrschlammproben B1 und B2

Eine freie Ölphase sowie ein hoher Organikanteil auf einigen Prüfsieben führten zu hohen gemessenen Mineralölkonzentrationen in den Sand- und Kiesfraktionen (Tab. 4.1) und somit zu einer Vergleichmäßigung der Mineralölkontamination in den einzelnen Siebfraktionen. Dennoch werden für die Proben B1 und B2 mit einem Trennschnitt bei 63 µm 96% bzw. 61% und bei einem Trennschnitt bei 630 µm 99% bzw. 90% der Mineralölkontamination im Feinkorn erfasst.

**Tab. 4.1:** Siebanalyse und Analyse der Mineralölkontamination in den Siebfraktionen der Schlammproben B1 und B2

	$d_p$ [µm]	W [Ma-%]	MKW [mg/kg <sub>TS</sub> ]	MKW- Anteil [%]	Charakterisierung der Siebfraktion
<b>B1</b>	< 63	57,41	65 030	96,13	grober Schluff mit Ölfilm, kein Organikanteil
	63–200	27,15	3 560	2,49	feiner Sand, stellenweise Ölfilm
	200-630	15,03	1 890	0,73	optisch sauberer feiner Kies, wenig Organik
	630-2000	0,41	61 300	0,65	optisch sauberer mittlerer Kies, viel Organik
	0-2000			39 500	Ausgangsprobe B1
<b>B2</b>	< 63	80,16	16 270	61,17	grober Schluff, optisch relativ sauber
	63-200	12,23	46 340	26,58	feiner Sand mit Öl
	200-630	5,45	10 560	2,70	feiner Kies mit Ölfilm
	630-2000	2,16	94 370	9,55	fast ausschließlich Pflanzenreste und Öl
	0-2000			21 600	Ausgangsprobe B2

## 4 ERGEBNISSE

Bei der technischen Realisierung der Vorklassierung könnte analog zum Verfahren der Bodenwäsche ein Waschschriff mit nachfolgender Flotation eine weitgehende Abtrennung der freien Ölphase und der Organikfraktion erzielen, wodurch eine gereinigte Grobfraktionen erhalten werden kann.

### 4.1.2 Sorption von Nährstoffen an die Feinkornfraktion

Insbesondere bei Feinkornschlämmen ist aufgrund der großen spezifischen Oberfläche sowie der spezifischen Sorptionsmechanismen von Tonmineralen mit einer starken Sorption von Nährstoffionen zu rechnen (ZIECHMANN & MÜLLER-WEGENER, 1990). Mit dem Ziel einen Mangel der Mikroorganismen an den Elementen Stickstoff und Phosphor und somit limitierende Bedingungen für den Mineralölabbau zu vermeiden, wurden Adsorptionsversuche mit Bohrschlammproben in Schüttelkolbenansätzen durchgeführt.

Der zeitliche Verlauf der Sorption der Nährsalzionen an die Feststoffphase wurde durch Nachweis von  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  im Überstand nach der Zentrifugation der Schlammprobe untersucht. Bereits 10 min nach Zugabe der Nährsalze war die Einstellung des Sorptions-/ Desorptionsgleichgewichtes festzustellen. Die sorbierten Nährsalzkomponenten  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  sind für die 4 getesteten Kombinationen als Mittelwerte von je 5 Probenahmen in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tab. 4.2: Sorption der Nährsalzionen an die Feststoffphase der Bohrschlammproben

Adsorption [mg/kg <sub>TS</sub> ]	Variante 1 10 % TS	Variante 2 10 % TS	Variante 3 30 % TS	Variante 4 30 % TS	Mittelwert [mg/kg <sub>TS</sub> ]	Mittelwert [mMol/kg <sub>TS</sub> ]
$\text{PO}_4^{3-}$	15600	16600	12930	11600	14180	220
$\text{NH}_4^+$	2500	4720	3630	5990	4210	230
$\text{NO}_3^-$	12500	-	14530	-	13520	220

Nährsalzzugabe bei Varianten 1, 3 als  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; bzw. bei Varianten 2, 4 als  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Der Trockensubstanzgehalt (10% und 30%) hatte keinen signifikanten Einfluss auf die sorbierte Menge der eingesetzten Nährsalzionen. Die molaren Konzentrationen der sorbierten Ionen liegen bei den drei untersuchten Ionen Phosphat, Ammonium und Nitrat in der gleichen Größenordnung (siehe Tab. 4.2). Aufgrund der hohen Kalziumgehalte in den Bohrschlammproben ist neben der Sorption von Phosphat auch die Bildung des schwer löslichen Kalziumphosphats sehr wahrscheinlich.

Im Verlauf der biologischen Bohrschlammbehandlung führt die mikrobielle Aufnahme von Nährsalzen aus der wässrigen Phase zu einer Verringerung der Konzentration der Nährstoffionen. In Folge des sich einstellenden Fließgleichgewichts kommt es zu

einer Nachlieferung sorbierter oder chemisch gebundener Ionen in die wässrige Phase. Daher ist zu vermuten, dass eine Nährsalzzugabe im Überschuss zur vollständigen Absättigung der Sorption/chemischen Fällung nicht nötig ist. Zur Klärung dieser Problematik wurde aufbauend auf den Ergebnissen zur Nährstoffadsorption ein Abbauersuch im Respirometer durchgeführt (Kap. 4.3.1).

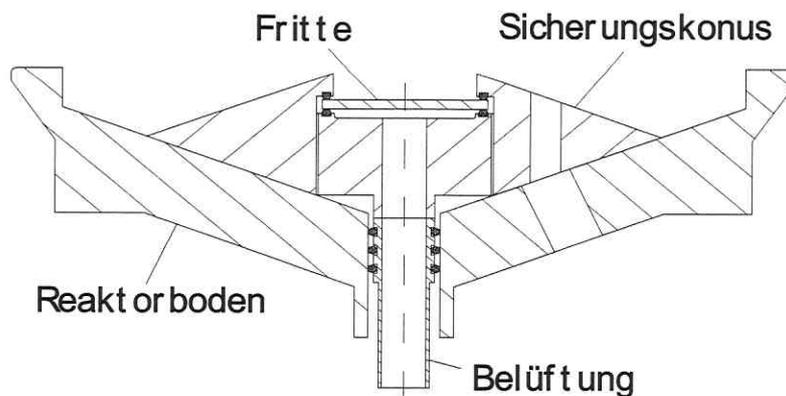
### **4.2 Festlegung verfahrenstechnischer Kenngrößen bei der Behandlung der Bohrschlämme in Airliftreaktoren**

Die entscheidenden Leistungsparameter von Airliftreaktoren bei der Behandlung von Schlämmen sind der Sauerstoffeintrag sowie die Durchmischung bei der Strömungsgeschwindigkeiten erreicht werden müssen, die zu einer vollständigen Dispergierung der Partikel führen.

Zunächst wurden mit der Optimierung der Begasungseinheit und der Festlegung der verfahrenstechnischen Kenngrößen die Voraussetzungen für die Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme in Airliftreaktoren und eine Maßstabsvergrößerung geschaffen.

#### Optimierung der Begasungseinheit

Die 4 l Airliftreaktoren waren vom Hersteller mit Begasungsringen ( $d=88$  mm) aus Edelstahl (Material 1.4435) ausgestattet, die mit je 135, in zwei Reihen gleichmäßig über den Radius verteilten Bohrungen ( $d=1$ mm) im Abstand von 4 mm versehen waren. Dieses Begasungssystem erwies sich als ungeeignet die Schlammpartikel  $<400$   $\mu\text{m}$  zu suspendieren und einen Umwurf in das Innenleitrohr, entsprechend dem Airliftprinzip, zu erzeugen. Die Blasen koaleszierten bereits am Begasungsring zu großen Blasen. Im Betrieb mit dem salzhaltigen Schlamm trat Lochfraß an den Bohrungen und Schweißnähten auf. Eine verbesserte Konstruktion mit einem Begasungsring, der nur 18 in einer Reihe gleichmäßig über den Radius verteilte Bohrungen ( $d=0,7$  mm) aufwies, zeigte nur geringfügig bessere Begasungseigenschaften. Die für den 4 l Airliftreaktor am besten geeignete Konstruktion der Begasungseinheit bestand aus einer Begasungsfritte aus Glas (Porosität 2;  $d$  30 mm), die in einen flachen aus einem PTFE-Stück gedrehten, in den Reaktorboden eingepassten Kegelstumpf eingesetzt ist (siehe Abb. 4.3).



**Abb. 4.3:** Skizze der entwickelten Begasungseinheit für die 4 l Airliftreaktoren

Durch diese neue Begasungseinrichtung wurden wesentlich feinere Blasen mit einem mittleren Blasendurchmesser von ca. 0,5 mm erzeugt, ein besserer Umwurf und eine bessere Durchmischung erreicht.

### Ermittlung der maximalen pneumatisch fluidisierbaren Partikelgröße

Die vollständige Suspendierung der Feststoffe stellt die Voraussetzung für eine größtmögliche Stoffaustauschfläche zwischen Feststoff- und Wasserphase dar. Somit kann bei vollständiger Partikelsuspendierung eine Limitation des Stofftransportes der Mineralölkohlenwasserstoffkontamination vom Feststoff in die flüssige Phase minimiert werden.

Zur Ermittlung der maximalen pneumatisch fluidisierbaren Partikelgröße wurden Suspendierungsversuche mit Kiesfraktionen verschiedener Korngröße bei 20% TS-Gehalt in den 4 l Airliftreaktoren mit verschiedenen Begasungsraten durchgeführt. Die Beurteilung des Suspendierungsgrades erfolgte optisch nach dem 3-sek Kriterium (NITSCHKE, 1994). Als vollständig suspendiert wurde die Suspension dann angesehen, wenn kein Partikel länger als ca. 3 Sekunden im Bodenbereich liegen blieb. Bei einer volumenbezogenen Begasungsrate von 100 l/(l\*h) (bei  $\dot{V} = 400$  l/h) konnten Partikel einer Korngröße von maximal 400  $\mu\text{m}$  vollständig suspendiert werden. Ab Begasungsraten von 300 l/h fand eine deutliche Entmischung im Kopfbereich statt und die Partikel sanken zu Boden. Somit wurde der Trennschnitt für Abbaueversuche mit kontaminierten Bohrschlämmen in den 4 l Airliftreaktoren bei maximal 400  $\mu\text{m}$  gelegt.

Aufgrund der Viskosität des Materials und des schlechten Sauerstoffeintrags sowie der hohen Stabilität des in einzelnen Behandlungsperioden entstehenden Schaums bei hohen Feststoffgehalten (in Vorversuchen im 4 l Airliftreaktor wurden TS-Gehalte von 20, 30 und 40% TS getestet) wurde für die Versuchsführung ein Trockensubstanzgehalt von 20% gewählt.

### Begasungsrate, $k_L a$ und scale-up

Die Festlegung der Begasungsrate in Bioreaktoren stellt bei zu erwartenden hohen Stoffumsatzraten stets einen Kompromiss zwischen dem Sauerstoffbedarf der Mikroorganismen und verschiedenen prozesstechnischen und apparativen Randbedingungen dar. Einerseits vermindert eine ausreichend hohe Belüftungsrate eine Sauerstofflimitation, andererseits ist dann der Energieaufwand größer, bei Vorliegen leicht flüchtiger Verbindungen erhöhen sich Ausstrippverluste und die verstärkte Schaumbildung kann zu erheblichen Betriebsstörungen führen.

Als Richtgröße für den optimalen Betriebsbereich in beiden verwendeten Reaktormaßstäben (4 l und 65 l) wurde eine mindestens zu erreichende Gelöstsauerstoffkonzentration von 5% der maximalen Luftsättigung angestrebt, unterhalb derer eine Sauerstofflimitation auftritt (MICHAELSEN et al. 1992). Für Abbauprobeversuche im 4 l Airliftreaktor wurde vorzugsweise die volumenbezogene Begasungsrate  $100 \text{ l}/(\text{l} \cdot \text{h})$  gewählt ( $\dot{V} = 400 \text{ l/h}$ ), da bei dieser Begasungsrate eine Anströmgeschwindigkeit erzeugt wurde, die ein Absetzen der Schlammpartikel ( $< 400 \mu\text{m}$ ) verhinderte und eine ausreichende Sauerstoffversorgung der mineralölabbauenden Mikroorganismen gewährte.

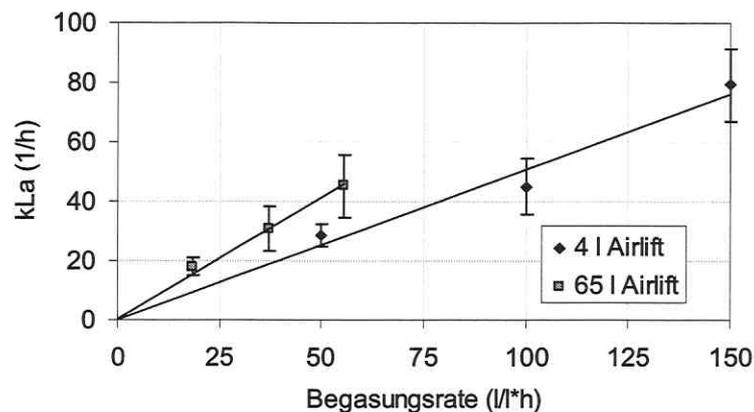
Beim scaling-up vom Labormaßstab (4 l Airlift) in den halbtechnischen Maßstab (65 l Airlift) wurde angestrebt, identische Betriebs- und Milieubedingungen in Form von möglichst vielen konstanten Kenngrößen (Nährsalzzugabe, pH, Temperatur, Stofftransport) zu verwenden. Bei intensiv sauerstoffzehrenden biologischen Prozessen stellt der Sauerstoffeintrag den limitierenden Faktor für den Substratumsatz dar, weshalb der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient für Sauerstoff ( $k_L a$ -Wert) häufig als Kriterium zur Maßstabsübertragung bei biotechnologischen Prozessen herangezogen wird (REUSS 1993; KLEIJNTJENS 1991; MANN 1997; YONSEL 1991). In vorliegender Arbeit wurde als scale up Kriterium die Konstanz des Stoffübergangskoeffizienten  $k_L a$  gewählt, wodurch ein ausreichender Sauerstoffeintrag in die wässrige Phase gesichert wurde. Daneben musste eine gute

## 4 ERGEBNISSE

Durchmischung der Suspension im Reaktor bei der Maßstabsvergrößerung beibehalten werden.

Um im 4 l- und im 65 l-Reaktor eine optimale Begasung und Durchmischung zu gewährleisten, wurden daher Belüftungsrate gewählt, die zu annähernd identischen  $k_L a$ -Werten führten (4 l Reaktor: bei 400 l/h  $k_L a=45$  (1/h), 65 l Reaktor: bei 2,4 m<sup>3</sup>/h  $k_L a=31$ ). Beim 65 l Airliftreaktor entsprach dies einer volumenbezogenen Begasungsrate von 37 l/(l\*h) (1200 l/h über die Diffusoren und 1200 l/h über die Airliftdüse, siehe Beschreibung des 65 l Airliftreaktors Kap. 3.2.2.3).

Abbildung 4.4 zeigt, dass bei beiden Reaktortypen eine lineare Beziehung zwischen dem volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten ( $k_L a$ -Wert) und der Begasungsrate besteht.



**Abb. 4.4:** Volumetrischer Stoffübergangskoeffizient  $k_L a$  im 4 l und 65 l Airliftreaktor in Abhängigkeit von der Belüftungsrate

Mit Leitungswasser als Reaktormedium nach der dynamischen Methode bestimmt (siehe Kap.3.2.3). Die senkrechten Balken geben die Standardabweichung von 10 Parallelbestimmungen an.

### 4.3 Biologische Behandlung der Bohrschlamm suspensionen

#### 4.3.1 Versuche zur Nährstoffoptimierung im Respirometer

Die im Sorptionsversuch (siehe 4.1.2) ermittelten Konzentrationen maximal sorbierbarer Nährstoffionen wurden bei Abbauprobungen im Respirometer (Sapromat<sup>®</sup>E, Fa. Voith Sulzer) als maximale Nährsalzkonzentration verwendet. In weiteren Testansätzen wurde jeweils ein Fünftel dieser Menge der N- und P-Quelle eingesetzt (Tab. 4.3).

Auf 63 µm gesiebte Bohrschlammproben (10% TS) mit einer Ausgangskontamination von 56 980 mg MKW/kg TS wurden 62 Tage bei 30°C im Respirometer inkubiert. Nach Versuchsende wurden aus den Sapromatkolben Proben für die MKW-Analytik (nach 3.3.2) entnommen. Die kontinuierlich aufgezeichneten Sauerstoffverbrauchskinetiken sind in Abb. 4.5 dargestellt. Erwartungsgemäß war bei den Ansätzen mit dem höchsten Sauerstoffverbrauch auch die stärkste Abnahme der Mineralölkontamination zu beobachten. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass auch Nitrifikation und chemische Oxidationsprozesse zur Sauerstoffzehrung beitragen.

Tab. 4.3: Respirometerversuch zur Nährstoffoptimierung

Ansatz	N max P min	N max	N max P max	N min P max	ohne Nährsalze	vergiftet
<b>Nährsalzzugabe [g/l]</b>						
NH <sub>4</sub> Cl	2	2	2	0,4	-	-
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,8	-	4	4	-	-
<b>Mineralölabbau</b>						
C <sub>Ende</sub> MKW [mg/kg]	13 640	23 580	29 160	29 430	42 760	49 280
Abnahme [%]	76	59	49	48	25	14
O <sub>2</sub> -Zehrung [mg/l]	25 420	23 450	19 300	14 560	4 940	1 160

Nährsalzzugabe je Liter Schlamm, TS-Gehalt 10%, Anfangs MKW-Gehalt: 56980 mg/kg<sub>TS</sub>; erreichter Mineralölabbau und Sauerstoffzehrung (jeweils Mittelwerte aus Doppelansätzen), vergifteter Ansatz enthält 0,5 g Thiomersal (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>HgNaO<sub>2</sub>S).

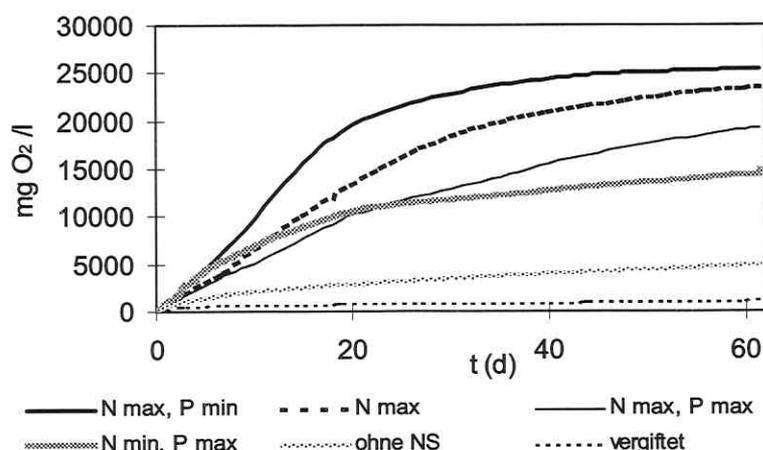


Abb. 4.5: Sauerstoffverbrauch beim Mineralölabbau in Bohrschlammproben (10% TS) im Respirometerversuch zur Nährstoffoptimierung

Jeweils Mittelwerte aus Doppelansätzen, vergifteter Ansatz enthält 0,5 g Thiomersal (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>HgNaO<sub>2</sub>S).

#### 4 ERGEBNISSE

---

Bei den Ansätzen mit maximaler N- und minimaler P-Konzentration war sowohl die höchste Sauerstoffzehrung als auch die stärkste Abnahme des Mineralölgehaltes von 76% nachweisbar (Tab. 4.3). Bei den Ansätzen ohne Phosphat war der ermittelte Sauerstoffverbrauch 8% sowie die Mineralölabnahme 17% geringer als bei den Ansätzen  $N_{max}$ ,  $P_{max}$ . Der Phosphatmangel führt durch ein geringeres Biomassewachstum zu einem geringeren Anstieg der Sauerstoffverbrauchskurve bei Versuchsbeginn. Bei jeweils maximaler Zugabe ( $N_{max}$ ,  $P_{max}$ ) ist eine deutliche Hemmung, vor allem in den 20 ersten Versuchstagen aufgrund einer Überdosierung an Nährsalzen, die vermutlich zu ungünstigen osmotischen Verhältnissen für die MKW-verwertenden Mikroorganismen führten, erkennbar.

Der Blindansatz ohne Nährsalzzugabe weist eine deutlich geringere Sauerstoffzehrung (vermutlich aus chemischen Oxidationsprozessen) und MKW-Abnahme als die Ansätze mit Nährsalzzugabe auf. Die vergiftete Kontrolle wies bei sehr geringer  $O_2$ -Zehrung dennoch eine Abnahme der Mineralölkontamination von 13% auf, die den Teil der Ölkontamination ausmacht, der sich gegen Versuchsende durch Anheften von Öl an die Gefäßwand und die Rührvorrichtung der Analytik entzog. Eine vollständige Aufarbeitung des gesamten Ansatzes macht die Gefriertrocknung der Sapromatkolben und den Einsatz großer Lösungsmittelmengen erforderlich und ist daher nicht praktikabel.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Nährsalzzugabe für die mikrobiologische Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme erforderlich ist, wobei durch Zugabe von ca. 1/5 der maximal sorbierbaren Menge Phosphat und der gesamten maximal sorbierbaren Menge Ammonium die höchsten Abbauraten erzielt wurden. Die Zugabe dieser Nährsalzmenge kann in einer einzigen Dosierung zu Versuchsbeginn erfolgen, da eine Hemmung anhand des beobachteten Anstiegs der Sauerstoffverbrauchskurve ( $N_{max}$ ,  $P_{min}$ ; Abb. 4.5) im Vergleich zu den anderen getesteten Nährsalzkombinationen nicht festgestellt wurde. Negative Effekte wie osmotischer Schock sind somit nicht zu erwarten. Für Abbauversuche mit Bohrschlammproben wurde in nachfolgenden Reaktorversuchen Ammoniumchlorid und Kaliumhydrogenphosphat in folgenden Konzentrationen eingesetzt (entsprechend Ansatz  $N_{max}$ ,  $P_{min}$ ):

$NH_4Cl$  2,0 g/l (bei 10% TS)  $\hat{=}$  20 g/kg TS  $\hat{=}$  5,3 g N/kg TS  
 $K_2HPO_4$  0,8 g/l (bei 10% TS)  $\hat{=}$  8 g/kg TS  $\hat{=}$  1,4 g P/kg TS

Der Mineralölgehalt der untersuchten Schlammprobe von 65 980 mg/kg TS (nach DIN 38409 H18, siehe 3.3.2) entspricht bei einem TOC-Gehalt des aus Schlammproben extrahierten Öls von 85,5 % (Mittelwert aus 5 Bohrschlammproben)

einem Kohlenstoffgehalt von 56 410 mgC/kg<sub>TS</sub>. Also liegt bei optimierter Nährsalzzugabe ein C:N:P-Verhältnis von 56,4:5,3:1,4 vor. Das entspricht einem C:N:P-Verhältnis von 250:23:6 oder 110:10:3. Die erforderlichen optimalen Nährsalzzugaben liegen somit ca. doppelt so hoch wie die für die Bodensanierung empfohlenen Mengen (LFU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1991; C:N:P-Verhältnis 250:10:3). Dies ist in den besonderen Struktureigenschaften und Sorptionsmechanismen des Materials (Tongehalt) für Ionen und dem im Vergleich zu Böden ungewöhnlich hohen Feinkorngehalt der Bohrspülschlämme begründet.

Alternativ zu Ammoniumchlorid kann auch Ammoniumnitrat als Stickstoffquelle eingesetzt werden, um eine weitere Aufsalzung der Schlämme zu vermeiden.

### 4.3.2 „Sequencing batch“ Versuche

Versuche im 4 l Maßstab dienten der Untersuchung und Prozessoptimierung des mikrobiellen Mineralölabbau. Im folgenden werden anhand von zwei „sequencing batch“ Versuchen in 4 l Airliftreaktoren verschiedene Aspekte der Verfahrensoptimierung dargestellt. Anschließend erfolgte das „scale up“ in den 65 l Maßstab.

#### 4.3.2.1 Kinetik des Mineralölabbau und des Zellwachstums (Versuch I)

Zur Beurteilung der prinzipiellen biologischen Sanierbarkeit der Bohrspülungen wurden in ersten Experimenten die Abbaukinetik sowie die erreichbaren Endkonzentrationen untersucht.

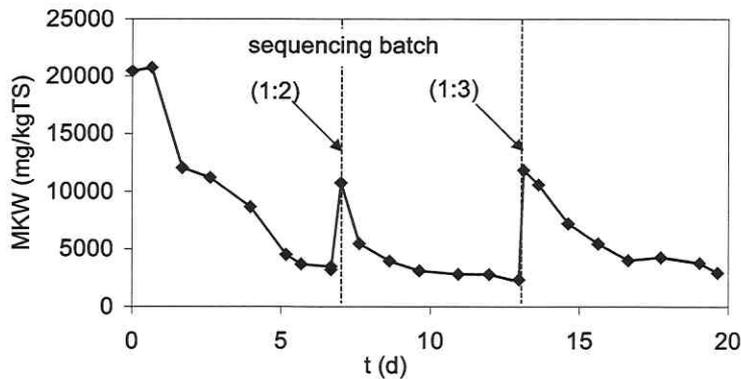
##### Mineralölabbau

Abbildung 4.6 zeigt den Mineralölabbau bei einem „sequencing batch“ Versuch, bei dem zwei unterschiedliche Nachdosierungsverhältnisse getestet wurden. Die Ausgangskontamination von ca. 20 500 mg/kg TS wurde im ersten batch-Prozess innerhalb von 6,7 Tagen auf eine Endkonzentration von 3 500 mg/kg abgereichert, dies entspricht einer durchschnittlichen Abbaurrate von ca. 2 500 mg MKW\*kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>\*d<sup>-1</sup> und einem Abbaugrad von 83%. Dieser erste batch-Prozess diente vor allem der Anzucht adaptierter mineralölabbauender Mikroorganismen aus der autochthonen Mischpopulation der Bohrschlammprobe (siehe Abb. 4.7).

Im zweiten batch-Prozess, nach Austausch der Hälfte des Reaktorinhaltes gegen unbehandelten Schlamm, erfolgte der Mineralölabbau deutlich schneller. Nach

## 4 ERGEBNISSE

weiteren 2,6 Tagen Behandlungszeit wurde eine Konzentration von 3100 mg/kg<sub>TS</sub> erreicht (durchschnittliche Abbaurrate ca. 2800 mg MKW\*kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>\*d<sup>-1</sup>).



**Abb. 4.6:** Einfluss der „sequencing batch“ Strategie auf den Mineralölabbau in Bohrschlammproben im 4 l Airliftreaktor

Nachdosierung entspricht dem Verbleib von (1/2) bzw. (1/3) des Reaktorinhaltes und Befüllung mit unbehandeltem Bohrschlamm

Am 13. Versuchstag war die Mineralölkontamination auf eine Konzentration von 2350 mg/kg abgebaut; dies entspricht einem Abbaugrad von 88% (siehe Tab. 4.4). Im nächsten sequencing batch Prozess (ab 13. Tag) wurde keine weitere Erhöhung der Abbaueffizienz erreicht, da die Nachdosierung unbehandelten Schlamms zu spät erfolgte. Während der fast 4-tägigen Plateauphase ohne nennenswerten Mineralölabbau stand den Mikroorganismen keine verwertbare Kohlenstoffquelle zur Verfügung und somit sank vermutlich die Leistungsfähigkeit der Mischpopulation. Nach 3,5 Tagen Behandlungszeit war die Kontamination auf 4000 mg/kg<sub>TS</sub> abgebaut (durchschnittliche Abbaurrate von 2300 mg MKW\*kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>\*d<sup>-1</sup>). Gegen Versuchsende, nach weiteren 3 Tagen Bioreaktorbehandlung, lag die Mineralölkonzentration bei 2950 mg/kg<sub>TS</sub>; dies entspricht, bezogen auf die Ausgangskontamination, einer Reduktion um 86%.

**Tab. 4.4:** Endkonzentrationen, Abbaugrade und durchschnittliche Abbauraten beim „sequencing batch“-Versuch I

Batch	MKW-Gehalt Zyklusende (mg/kg <sub>TS</sub> )	Abbaugrad (%)	mittlere Abbaurrate (mg MKW*kg <sub>TS</sub> <sup>-1</sup> *d <sup>-1</sup> )
1	3 500	83	2 500
2	2 350	88	2 800
3	2 950	86	2 300

Der Abbaugrad bezieht sich jeweils auf die Ausgangskontamination im unbehandelten Schlamm von 20 500 mg/kg<sub>TS</sub>. Die mittleren Abbauraten wurden unter Berücksichtigung der Anfangs- und Endkonzentrationen bis zum Erreichen eines Plateaus im jeweiligen Zyklus ermittelt.

### Zellzahlen

Die Zellzahlen lagen im Bohrschlamm zu Versuchsbeginn bei ca.  $10^6$  KBE/g<sub>TS</sub> und nahmen durch die Bioreaktorbehandlung des Materials innerhalb von 3 Tagen um mehr als drei Zehnerpotenzen zu (Abb. 4.7). Im ersten batch Prozess, der Anzuchtphase, wurden Zellzahlen von maximal  $5,6 \cdot 10^9$  KBE/g<sub>TS</sub> erreicht. In den beiden weiteren sequencing batch Prozessen lagen die Anfangszellzahlen entsprechend des Verbleibs bereits behandelten Bohrschlammes im Reaktor deutlich höher (um  $10^8$  KBE/g<sub>TS</sub>), und es stellten sich ähnliche maximale Zellzahlen zwischen  $10^9$  und  $10^{10}$  KBE/g<sub>TS</sub> ein.

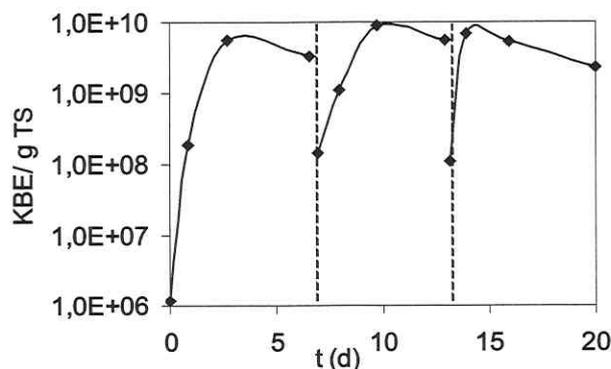


Abb. 4.7: Entwicklung der Bakterienzellzahl im Verlauf der Bohrschlammbehandlung im 4 l Airliftreaktor (Methode siehe Kap. 3.2.11.2)

Bemerkenswert ist, dass bei allen drei batch Zyklen keine nennenswerte lag-Phase zu beobachten war. Die bereits an das Milieu Bohrschlamm adaptierten Mikroorganismen passen sich schnell an die veränderten Kultivierungsbedingungen (Nährsalzkonzentration, Temperatur,  $pO_2$ , Redoxpotential) an und erreichen die exponentielle Wachstumsphase. Die Phasen exponentiellen Wachstums der Mikroorganismen entsprechen zeitlich den Phasen einer maximalen Mineralölabbauraten. Bei allen batch-Zyklen ist ab dem dritten Versuchstag eine Verringerung der Zellzahl zu beobachten.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist jedoch zu beachten, dass alle zur Zellzahlbestimmung nötigen Probenaufbereitungsschritte wie Ablösung der Zellen von den Schlammpartikeln, Abtrennung der Feststoffphase, Kultivierung der Zellen auf dem verwendeten Nähragar (R2A) selektiv wirken und nur ein Bruchteil der tatsächlichen Zellzahl erfasst wird. Im Kapitel 4.3.3.1 wird näher auf diese Problematik eingegangen.

## 4 ERGEBNISSE

---

Die Versuchsführung als sequencing batch erwies sich als geeignet, einen Teil der aktiven Mischpopulation als Inokulum für den nächsten Behandlungszyklus zu nutzen. Dadurch wurden über den Prozessverlauf hohe Zellzahlen von  $10^8$  bis  $10^{10}$  KBE/g<sub>TS</sub> im Reaktormedium aufrechterhalten und der Mineralölabbau beschleunigt. Nach einer Anzuchtphase von fünf Tagen ist für nachfolgende sequencing batch-Zyklen eine Behandlungszeit von 3 Tagen als optimal anzusehen, da ab dem vierten Behandlungstag sowohl der Mineralölabbau als auch das Biomassewachstum bereits zum Erliegen kamen. Das Nachdosierverhältnis (1:3) führt zu einer besseren Ausnutzung des Reaktorvolumens bei vergleichbaren Zellzahlen und wurde daher für weitere Reaktorversuche beibehalten.

### 4.3.2.2 Untersuchungen zur Steigerung der Bioverfügbarkeit durch Desagglomeration mit Natriumpyrophosphat (Versuch II)

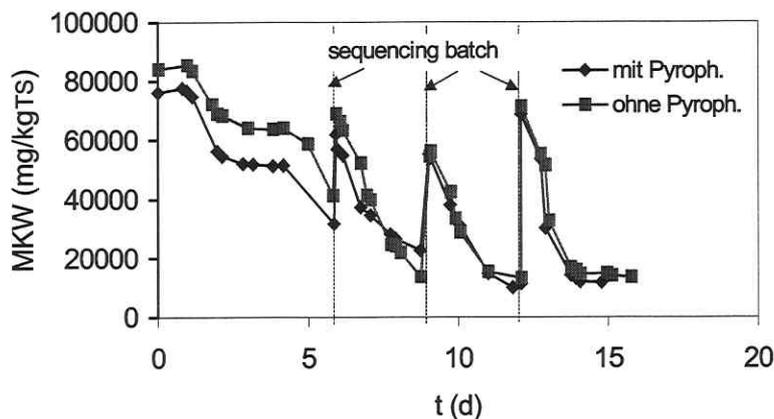
In einem weiteren Versuch im 4 l Maßstab wurde die optimierte Nachdosierungsstrategie angewendet und der Einsatz von Natriumpyrophosphat zur Desagglomeration der Schlammpartikel mit dem Ziel der Erhöhung der Bioverfügbarkeit der Mineralölkontamination getestet. Die desagglomerierende Wirkung von Pyrophosphaten für Bodenpartikel ist bekannt und wird u.a. bei der DIN Methode (DIN 19683) zur Korngrößenbestimmung mittels Siebanalyse angewandt. SCHMID & HAHN (1995) sowie REINERT et al. (1999) setzten Natriumpyrophosphat zur Desagglomeration von Bodenpartikeln bei der mikrobiellen Feinkornbehandlung ein (siehe auch Kap. 2.2.2.1). Die desagglomerierende Wirkung wurde von beiden Arbeitsgruppen nachgewiesen. Ein positiver Effekt auf die Bioverfügbarkeit wurde von REINERT et al. (1999) in Kombination mit der Abtrennung der hochkontaminierten Feinstkornfraktion (<5 µm) aufgezeigt.

Zur Untersuchung dieses Effektes bei der biologischen Behandlung von Bohrschlämmen wurden zwei 4 l Airliftreaktoren parallel betrieben. In einem Reaktor wurde Bohrschlamm behandelt, dem zuvor  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  zugegeben wurde (siehe Kap. 3.2.5). Beim zweiten Reaktor wurde wie auch bei allen anderen durchgeführten Abbauversuchen  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  als Phosphatquelle verwendet.

Zusätzlich wurde bei diesem Versuch im Verlauf des ersten und zweiten batch-Zyklus die Oberflächenspannung der wässrigen Phase der Bohrschlammproben verfolgt, um Aussagen bezüglich der Biotensidbildung durch die Mischpopulation treffen zu können. Weiterhin wurde die Ausgasung flüchtiger organischer Verbindungen mittels online Abgasmessung mit einem FID erfasst.

Mineralölabbau

Der Mineralölabbau weist analog dem zuvor beschriebenen Versuch eine kurze lag-Phase zu Versuchsbeginn auf und erfolgt im ersten batch-Zyklus deutlich langsamer als in den darauffolgenden „sequencing batch“ Prozessen (siehe Abb. 4.8).



**Abb. 4.8:** Einfluss der Zugabe von Pyrophosphat auf den Mineralölabbau in Bohrschlämmen im „sequencing batch“ Betrieb von 4 l Airliftreaktoren

20% TS; Fraktion  $d_P < 63 \mu\text{m}$ , Begasungsrate variabel, Einsatz von Natriumpyrophosphat (0,2%)

Die Abbaukinetik in den beiden Reaktoren ist nahezu identisch (Abbauraten siehe Tab. 4.5), lediglich die Ausgangskontamination des Materials lag bei dem Ansatz ohne Pyrophosphat (-PP) mit 85 000 mg/kg<sub>TS</sub> um ca. 10% über dem des Ansatzes mit Pyrophosphat (+PP; 76 800 mg/kg<sub>TS</sub>). Auch die erreichten Endkonzentrationen bei -PP liegen über denen bei +PP (siehe Tab. 4.5).

**Tab. 4.5:** Einfluss der Zugabe von Pyrophosphat auf den Mineralölabbau in Bohrschlämmen

Batch	MKW-Gehalt Zyklusende (mg/kg <sub>TS</sub> )		Abbaugrad (%)		Abbauraten (mgMKW*kg <sub>TS</sub> <sup>-1</sup> *d <sup>-1</sup> )	
	+PP	-PP	+PP	-PP	+PP	-PP
1	31 700	41 400	59	51	7 700	7 520
2	22 700	13 700	70	84	14 000	19 800
3	10 800	14 300	86	83	16 000	16 500
4	11 900	13 600	85	84	28 300	28 300

+PP mit Pyrophosphat, -PP ohne Pyrophosphat. Der Abbaugrad bezieht sich in jedem batch jeweils auf die Ausgangskontamination im unbehandelten Schlamm. Die Abbauraten errechnen sich aus den Anfangs- und Endkonzentrationen bis zum Erreichen eines Plateaus im jeweiligen Zyklus.

## 4 ERGEBNISSE

---

Der erste Zyklus diente wiederum der Anzucht einer leistungsfähigen Bakterienmischpopulation. In den weiteren batch-Zyklen wurde durch eine geeignete Nachdosierung eine deutliche Steigerung der Abbauraten um das Doppelte bis Vierfache gegenüber dem ersten Zyklus erreicht (siehe Tab. 4.5). Bei einer Nachdosierung am 3. Behandlungstag wurde das Plateau des Mineralölabbau beim 2. batch Zyklus noch nicht erreicht. Im dritten und vierten batch Zyklus war nach dreitägiger Behandlung bereits der maximal ermittelte Abbaugrad von ca. 85% der Ausgangskontamination erreicht. Eine Nachdosierung im Verhältnis (1:3) alle drei Tage gewährleistet minimale Endkonzentrationen im Auslauf (siehe 3. batch Zyklus). Im 4. Zyklus wurde eine weitere Leistungssteigerung erzielt; hier wurde mit  $28\,300\text{ mgMKW}\cdot\text{kg}_{\text{TS}}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  die höchste Abbauraten ermittelt. Die erreichten Abbaugrade sind jedoch unabhängig von der Abbaukinetik, da stets eine Restkontamination von ca.  $12\,500\text{ mg/kg}_{\text{TS}}$  auftrat. Analog zum zuvor dargestellten „sequencing batch“-Versuch sind beim Erreichen der „Plateaukonzentration“ ca. 85 % der Ausgangskontamination eliminiert.

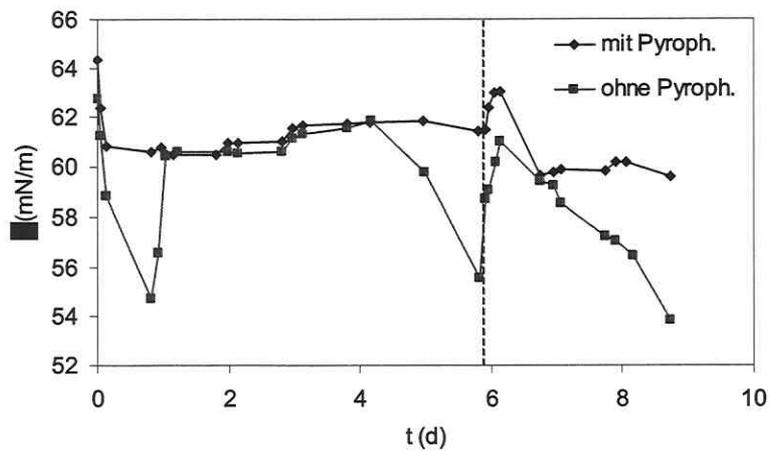
Aus den ähnlichen Abbauraten und Endkonzentrationen in beiden Reaktoren ist zu schließen, dass die Vorbehandlung mit Tetranatriumpyrophosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  keine nachweisbare Erhöhung der Bioverfügbarkeit bewirkte. Vermutlich wird es ebenso wie das im Referenzreaktor verwendete Dikaliumhydrogenphosphat  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  oder in der Bodensanierung mit unterschiedlichem Erfolg eingesetzte Tenside stark an die in den Bohrschlämmen enthaltenen Tonminerale sorbiert. Es ist auch denkbar, dass die Bohrschlammteilchen aufgrund der starken mechanischen Beanspruchung im Bohrprozess bereits weitestgehend desagglomeriert vorliegen und die Pyrophosphatanwendung daher keine Erhöhung der Bioverfügbarkeit durch das Schaffen von freien Oberflächen bewirkt. Auf die Zugabe von Desagglomerationsmitteln kann bei der Bohrschlammbehandlung demzufolge verzichtet werden.

### Oberflächenspannung

Wie bereits im Kap. 2.2.3 ausführlich geschildert, sind viele Mikroorganismen in der Lage, Biotenside zu bilden und somit die Bioverfügbarkeit von Mineralölkohlenwasserstoffen zu erhöhen. Die Biotensidbildung kann anhand der Herabsetzung der Oberflächenspannung in der wässrigen Phase des Systems nachgewiesen werden.

Die Oberflächenspannung wurde während der ersten beiden batch Zyklen des Versuches zum Einfluss der Pyrophosphatzugabe auf den Mineralölabbau in Bohrschlämmen (Versuch II) gemessen. In dem Airliftreaktor, der mit Bohrschlamm

ohne Pyrophosphatbehandlung betrieben wurde (-PP), trat eine deutliche Absenkung der Oberflächenspannung auf (Abb. 4.9).



**Abb. 4.9:** Zeitliche Änderung der Oberflächenspannung beim Mineralölabbau in Bohrschlamm in 4 l Airliftreaktoren unter Zugabe von Natriumpyrophosphat

Die senkrechte gestrichelte Linie zeigt den Zeitpunkt der Nachdosierung mit unbehandeltem Schlamm an.

Dies deutet darauf hin, dass zeitgleich zu den Phasen intensiven Mineralölabbau (vergleiche Abb. 4.8) zu Beginn und Ende des ersten Zyklus sowie im Verlauf des zweiten batch Biotenside gebildet wurden. Im Reaktor +PP (Schlamm mit Pyrophosphat vorbehandelt) hingegen ist kein merklicher Abfall der Oberflächenspannung im Versuchsverlauf erkennbar.

Da bei beiden Reaktoren ähnliche Abbaukinetiken und Endkonzentrationen erzielt wurden, ist zu vermuten, dass die Zugabe von Tetranatriumpyrophosphat einen ähnlichen Einfluss auf die Bioverfügbarkeit hatte, wie in Reaktor 2 die Bildung von Biotensiden. Ein eindeutiger Nachweis und eine Quantifizierung des Effektes erfordern weitere Untersuchungen, z.B. den Nachweis der beteiligten Biotenside. Da kein eindeutig positiver Effekt der Biotensidbildung für den Mineralölabbau nachgewiesen werden konnte, wurde in vorliegender Arbeit auf detailliertere Untersuchungen verzichtet.

Während aller Versuche zur biologischen Behandlung von Bohrspülschlämmen in Airliftreaktoren trat zu unterschiedlichen Zeitpunkten eine starke Schaumbildung auf. Es konnte keine Gesetzmäßigkeit zwischen Schaumbildung und Oberflächenspannung, Behandlungsdauer, Mineralölkonzentration oder Nährsalzkonzentration

festgestellt werden. Die Schaumbildung wurde durch den Betrieb mechanischer Schaumzerstörer sowie die Verringerung der Begasungsrate erfolgreich bekämpft.

#### 4.3.2.3 Gelöstsauerstoffgehalt und Redoxpotential bei der Bohrschlammbehandlung im „sequencing batch“-Betrieb (Versuch II)

Anhand der Prozessparameter Redoxpotential und Gelöstsauerstoffgehalt sind sowohl chemische als auch biologische Oxidationsprozesse während der Bohrschlammbehandlung im Airliftreaktor verfolgbar.

Da die Bohrschlämme in den Schlammgruben unter Luftabschluss gelagert wurden und hohe Gehalte an Schwefel und Eisen aufweisen (siehe Kap. 3.1.1) wird vermutet, dass die stark reduzierend wirkende Verbindung Eisensulfid in den Schlämmen vorliegt, wodurch auch die schwarze Färbung erklärbar ist, die bei Luftkontakt in eine rotbraune Färbung übergeht (Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ ). Dieser Oxidationsprozess findet auch bei der Belüftung der Schlammproben in den Airliftreaktorversuchen statt und bewirkt den starken Anstieg des Redoxpotentials in den ersten Versuchsstunden (Abb. 4.10). Das Redoxpotential steigt vom Anfangswert in unbehandeltem Schlamm von ca.  $-200$  mV auf Werte zwischen  $+100$  und  $+150$  mV im Verlauf der einzelnen batch-Zyklen. Die intensive Belüftung und Durchmischung im Airliftreaktor führt zum Erreichen eines positiven Redoxpotentials bereits innerhalb von 5 Stunden.

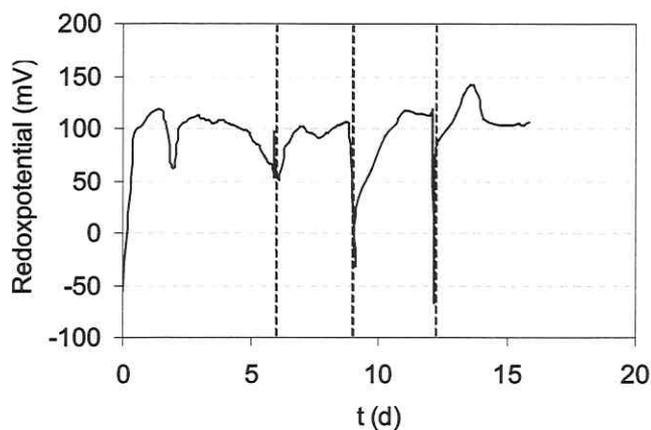
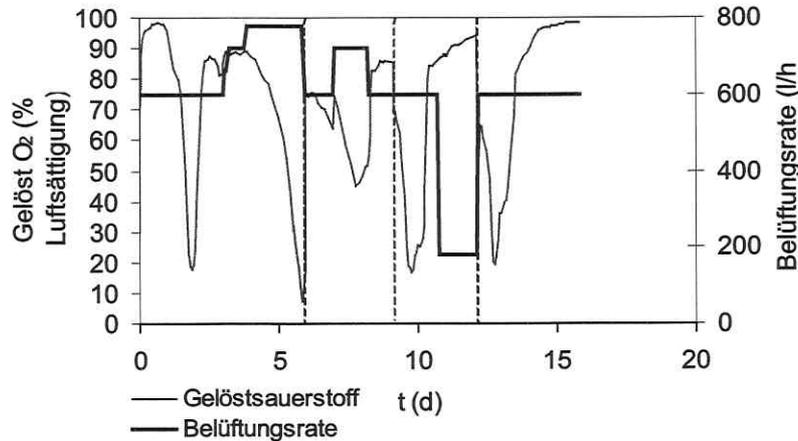


Abb. 4.10: Redoxpotential im Verlauf der Bohrschlammbehandlung im 4 l Airliftreaktor

Ein ähnliches Verhalten wird im zeitlichen Verlauf des Gelöstsauerstoffgehaltes beobachtet (Abb. 4.11). Redoxpotential und Gelöstsauerstoffgehalt stehen in engem Zusammenhang, wobei die Sauerstoffzehrung durch mikrobielle Aktivität sich direkter auf den Gelöstsauerstoffgehalt auswirkt als auf das Redoxpotential. Das Redoxpotential ist ein Maß für den Oxidationsgrad aller im System befindlichen organischen und anorganischen Verbindungen.

Aufgrund der hohen Ausgangskontamination der Feinkornfraktion ( $<63 \mu\text{m}$ ) der Bohrschlammprobe von  $80\,000 \text{ mg/kg}_{\text{TS}}$  bestand ein hoher Sauerstoffbedarf beim Abbau der Kontamination. Zu einer signifikanten Limitation des Schadstoffabbaus und des mikrobiellen Wachstums kommt es erst ab Sauerstoffgehalten von 5% der maximalen Sättigung in Wasser (MICHAELSEN et al. 1992) bzw. 1 vol% in der Zuluft (HUPE et al. 1998). Diese kritische Konzentration wurde bei dem dargestellten Versuch nur jeweils während der ersten Stunde der batch-Zyklen unterschritten. Um die Unterschreitung der limitierenden Grenzkonzentration von ca. 5% der maximalen Luftsättigung zu vermeiden, wurde die Belüftungsrate von 600 l/h in Phasen starker Sauerstoffzehrung manuell auf bis zu 800 l/h erhöht.



**Abb. 4.11:** Gelöstsauerstoffgehalt und Belüftungsrate bei der biologischen Bohrschlammbehandlung im 4 l Airliftreaktor

„sequencing batch“-Versuch II, Reaktor -PP (ohne Pyrophosphat). Die senkrechten gestrichelten Linien zeigen die Zeitpunkte der Nachdosierung mit unbehandeltem Schlamm an.

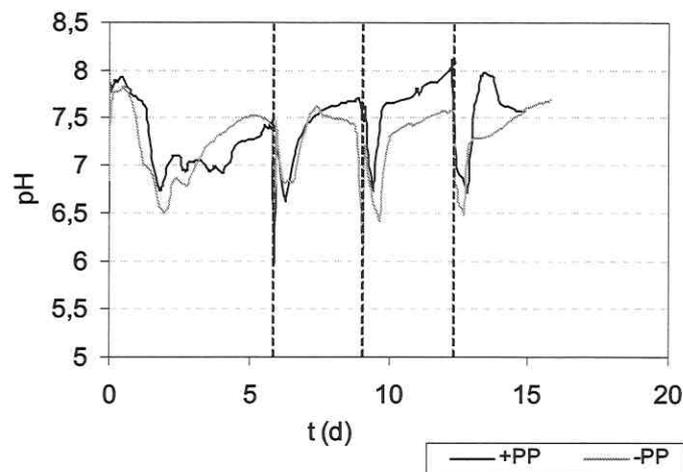
In Abb. 4.11 sind Belüftungsrate und Gelöstsauerstoffgehalt für den Versuchsverlauf der Bohrschlammbehandlung im 4 l Airliftreaktor im „sequencing batch“-Betrieb (Reaktor -PP, Versuch II) dargestellt. Eine starke Zunahme des Gelöstsauerstoffgehaltes innerhalb der ersten Stunden deutet auf eine Absättigung der chemischen

## 4 ERGEBNISSE

Oxidationsprozesse hin. Mikrobielles Wachstum und die Oxidation der Mineralölkohlenwasserstoffe verbrauchen Sauerstoff und daher ist mit steigender Zellzahl und in Phasen intensiven Mineralölabbau ein Absinken der Gelöstsauerstoffkonzentration zu beobachten. Anhand drastisch sinkender Gelöstsauerstoffgehalte beispielsweise am 2. und 4. bis 6. Versuchstag konnten im Prozess Phasen intensiven Mineralölabbau erkannt werden (Abb. 4.11).

Da die Aufbereitung (Gefriertrocknung) und Analytik der entnommenen Proben ca. 2 Tage in Anspruch nimmt, diente der Gelöstsauerstoffgehalt als on-line Prozessparameter zur Beschreibung des Aktivitätszustandes der mineralölabbauenden Mikroorganismen und als Anhaltspunkt für das Erreichen des Endes des Mineralölabbau. Somit ist der geeignete Zeitpunkt für die Nachdosierung von kontaminiertem Bohrschlamm daran zu erkennen, dass der Gelöstsauerstoffgehalt wieder nahe 100% liegt.

Die zeitliche Änderung des pH-Wertes (Abb. 4.12) folgte in den drei batch-Zyklen der Verwertung der zugegebenen Nährsalzungen durch die Mikroorganismen. Er sank im Verlauf der batch Zyklen jeweils von ca. 8,0 auf 6,5 und nahm gegen Zyklusende Werte um 7,5 ein.



**Abb. 4.12:** Zeitliche Änderung des pH-Wertes bei der biologischen Bohrschlammbehandlung im 4 l Airliftreaktor, „sequencing batch“-Versuch II

Reaktor -PP (ohne Pyrophosphat), Die senkrechten gestrichelten Linien zeigen die Zeitpunkte der Nachdosierung mit unbehandeltem Schlamm an.

#### 4.3.2.4 CO<sub>2</sub>-Bildung und VOC Emission bei der Bohrschlammbehandlung im Airliftreaktor (Versuch II)

Zur Quantifizierung der Mineralisierung der Mineralölkohlenwasserstoffe und als Maß für den Aktivitätszustand der Bakterienmischpopulation diente die Messung des Gehaltes an Kohlendioxid in der Zuluft und im Abgas. Aufgrund der hohen Begasungsrate in den Airliftreaktoren sind die Änderungen im Sauerstoffgehalt der Abluft im Vergleich zur Zuluft sehr gering. Wegen der daraus resultierenden großen Unsicherheit bei der Berechnung des Sauerstoffverbrauchs durch die Mikroorganismen wurde auf die Ermittlung der OUR (Sauerstoffaufnahme) des Systems verzichtet. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Abluft zeigte hingegen deutliche Abweichungen von der Konzentration in der Zuluft (die höchsten gemessenen Werte lagen bei 0,21 vol%; Referenz am Reaktoreingang 0,03 vol%)

Die Berechnung der CO<sub>2</sub>-Bildung erfolgte aus der Differenz der CO<sub>2</sub>-Volumenanteile von Zu- und Abluft unter Einbeziehung des Volumenstroms der Zuluft nach folgender Gleichung:

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2} \cdot \dot{V}_L}{V_M}$$

$\dot{m}_{\text{CO}_2}$	Massenstrom gebildetes CO <sub>2</sub> (mg/h)
$\varphi_{\text{CO}_2}$	Volumenanteil des CO <sub>2</sub> (l/l)
$M_{\text{CO}_2}$	molare Masse des CO <sub>2</sub> (g/mol)
$\dot{V}_L$	Volumenstrom der Begasungsluft (l/h)
$V_M$	molares Volumen idealer Gase (22,4 l/mol)

Die Maxima der CO<sub>2</sub>-Bildung (Abb. 4.13) liegen zeitgleich zu den Phasen der höchsten Abbauraten der Mineralölkohlenwasserstoffe am zweiten Tag des ersten Zyklus bzw. zu Beginn der Zyklen 2 bis 4. Somit laufen Mineralölabbau und Mineralisierung parallel ab, es kommt zu keiner signifikanten Akkumulation von Metaboliten, die zeitverzögert verwertet werden.

Die Kohlendioxidproduktionsrate (CPR) widerspiegelt die aktuelle Abbauaktivität der Mikroorganismen. Die on-line Erfassung dieses Prozessparameters gestattet die Ermittlung des optimalen Zeitpunktes für die Nachdosierung mit unbehandeltem

## 4 ERGEBNISSE

Schlamm: Kommt der Mineralölabbau zum Erliegen, sinkt die CPR auf Werte  $< 10$  mg CO<sub>2</sub>/h und es muss eine Nachdosierung erfolgen.

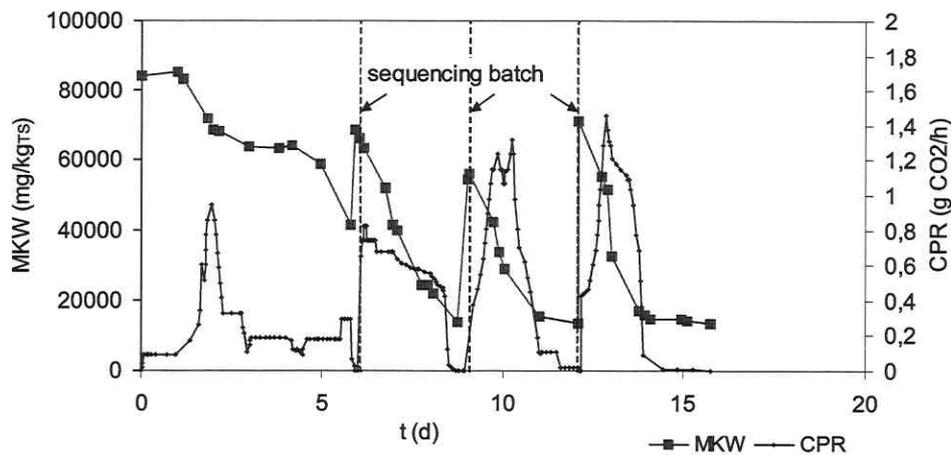


Abb. 4.13: Kohlendioxidproduktionsrate bei der biologischen Bohrschlammbehandlung im 4 l Airliftreaktor im Vergleich zur Mineralölabbaukinetik, („sequencing batch“-Versuch II)

Durch Integration wurde die CO<sub>2</sub>-Produktion je Zyklus ermittelt (Tab 4.6).

Tab. 4.6: CO<sub>2</sub>-Bildung in den einzelnen Zyklen (sequencing batch Versuch II) und Grad der Mineralisierung zu CO<sub>2</sub> der in jedem Zyklus abgebauten Mineralölmenge

Batch	CO <sub>2</sub> -Bildung (mgC)	Mineralisierung (%)
1	12150	35,8
2	13400	31,2
3	14150	45,2
4	14440	32,2

Abgebaute Mineralölmenge normiert auf C (85,8% TOC/g<sub>MKW H18</sub>)

Die exakte Bilanzierung des Mineralölabbaus in den Bohrschlammproben gestaltet sich aus folgenden Gründen problematisch:

- Die exakte Quantifizierung der Biomasse in komplexen mineralölkontaminierten Schlammproben bereitet analytische Schwierigkeiten.
- Die Erfassung von polaren Mineralölbestandteilen, wie z.B. Aldehyden oder Alkansäuren ist bei der Mineralölanalytik nach DIN 38 409 H18 nicht möglich, da polare lipophile Stoffe aufgrund der Passage des Extraktes über eine

gefüllte Chromatographiesäule an Aluminiumoxid adsorbiert und somit entfernt werden (ITVA, 1997).

- Mit der gängigen H18 Methode ist keine Differenzierung zwischen polaren Mineralölbestandteilen und Metaboliten möglich.
- Das gebildete  $\text{CO}_2$  steht im Gleichgewicht mit gelöstem  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ , das in gebundener Form als Fällungsprodukt (mit  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$ ) vorliegen kann. Dieses Gleichgewicht reagiert extrem empfindlich auf pH-Wert Schwankungen.

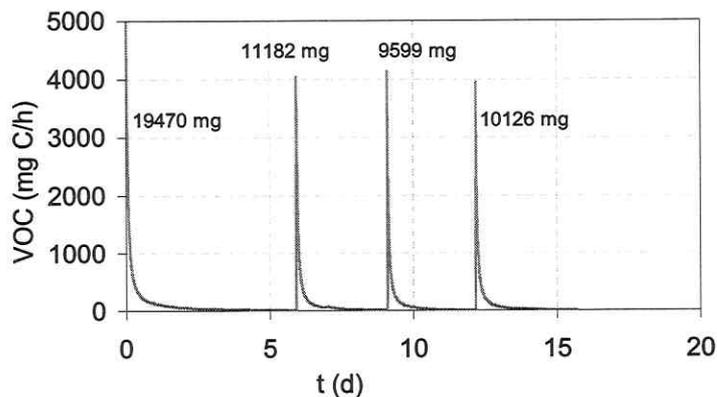
Auf diese Problematik wird im Kapitel 5.3 der Diskussion detaillierter eingegangen.

Aus der gebildeten  $\text{CO}_2$ -Menge und dem nachgewiesenen Mineralölabbau kann jedoch der Grad der Mineralisierung bestimmt werden (siehe Tab. 4.6). Dieser lag bei den untersuchten batch-Zyklen zwischen 31 und 45 %.

#### VOC in der Abluft

Bei allen Zyklen ist eine exponentielle Abnahme der mit der Abluft ausgasenden organischen Verbindungen zu beobachten (Abb. 4.14). Jeweils 24 h nach Zyklusbeginn ist der Hauptteil der leichtflüchtigen Verbindungen mit der Abluft aus dem Reaktor entwichen.

Für den Vergleich der ausgetragenen VOC mit der im unbehandelten Schlamm zu Versuchsbeginn enthaltenen Menge an organischem Kohlenstoff wurde zusätzlich zur MKW-Analyse der TOC der Schlammproben zu Beginn eines jeden Zyklus bestimmt.



**Abb. 4.14:** Ausgasung organischer Verbindungen mit der Reaktorabluft bei der biologischen Bohrschlammbehandlung im 4 l Airliftreaktor

Reaktor ohne Pyrophosphatzugabe (-PP). Die Zahlen geben die durch Integration der Kurven erhaltene Menge Kohlenstoff an, die je Zyklus aus dem Reaktor ausgetragen wurde.

## 4 ERGEBNISSE

Da eine durch das Ausgasen leichtflüchtiger Verbindungen hervorgerufene exponentielle Abnahme der Mineralölkohlenwasserstoffe zu Zyklusbeginn in den Abbaukurven (siehe Abb. 4.8) nicht beobachtet werden konnte, wurden detaillierte Untersuchungen zum Verlust leichtflüchtiger Verbindungen bei der Probenaufbereitung, insbesondere der Gefrier Trocknung durchgeführt. Gefriergetrocknete, und filtrierte (nicht getrocknete) Bohrschlammproben wurden hinsichtlich des TOC-Gehaltes untersucht. Durch die Gefrier Trocknung trat ein Verlust von 11% des TOC bezogen auf die filtrierte Originalprobe auf, so dass die in gefriergetrockneten Proben zu Versuchsbeginn erhaltenen TOC-Gehalte um diesen Wert korrigiert werden müssen.

Durch diese Korrektur ist es möglich, den mit den volatilen organischen Verbindungen ausgetragenen Kohlenstoff mit dem in den Schlammproben zu Versuchsbeginn enthaltenen Kohlenstoff zu vergleichen (siehe Tabelle 4.7).

**Tab 4.7:** Vergleich der Kohlenstoffgehalte im unbehandelten Schlamm (TOC in Bohrschlammproben jeweils zu Zyklusbeginn, gemessene und korrigierte Werte) und in den mit dem Abgas ausgetragenen volatilen organischen Verbindungen, „sequencing batch“-Versuch II

Batch	TOC (% TS)	TOC <sub>kor.</sub> (% TS)	C <sub>Schlamm</sub> (mg)	VOC (mgC)	Anteil C <sub>VOC</sub> an C <sub>Schlamm</sub> (%)
1	10,7	11,9	108 050	19 470	18,0
2	10,6	11,8	107 140	11 180	10,4
3	8,4	9,3	84 440	9 600	11,4
4	9,0	10,0	90 800	10 130	11,1

Demnach wird ein Anteil von durchschnittlich 12,7% des organischen Kohlenstoffs des kontaminierten Bohrschlammes während der ersten Stunden der Behandlung im Airliftreaktor durch die intensive Begasung ausgetragen und unterliegt somit nicht dem mikrobiellen Abbau. Dieser Anteil entspricht jedoch in etwa dem Verlust der bei der Aufbereitung der entnommenen Reaktorproben durch die Gefrier Trocknung entsteht. Somit hat die Ausgasung von VOC keinen signifikanten Einfluss auf die ermittelte Abbaukinetik in den Bioreaktorversuchen.

Aufgrund der erhöhten Konzentration an MKW in der Abluft ist im technischen Prozess der Bohrschlammbehandlung in Bioreaktoren eine Abluftreinigung vorzusehen. Untersuchungen zur Entfernung von Abgaskontaminanten mit einem Biofilter sind im Kapitel 4.4.1 dargestellt.

#### 4.3.2.5 „Scale up“ in den 65 l Maßstab (Versuch III)

Die Voraussetzungen für einen optimalen Mineralölabbau sind in Kapitel 2.2.2 beschrieben worden. Ein besonders wichtiger Parameter ist neben der Nährstoffversorgung die ausreichende Sauerstoffversorgung in der wässrigen Phase. Daher wurde als Kenngröße für das scale up vom 4 l Airliftreaktor in den 65 l Maßstab der Stoffübergangskoeffizient für Sauerstoff gewählt (YONSEL, 1991). In Folge der Beibehaltung des  $k_{La}$ -Wertes durch Wahl einer entsprechenden Belüftungsrate wurde ein ausreichender Sauerstoffeintrag in die wässrige Phase gesichert und eine gute Durchmischung der Suspension im Airliftreaktor gewährleistet (siehe Kap. 4.2).

Die Nachdosierung erfolgte analog zu dem im 4 l Maßstab erfolgreich etablierten Nachdosierregime: auf 6,5 Tage Anzucht folgte nach der ersten Nachdosierung ein dreitägiger Behandlungszyklus. Der letzte Zyklus wurde 6 Tage betrieben, um den maximal erreichbaren Abbaugrad zu ermitteln. Die Kinetik des Mineralölabbaus im 65 l Maßstab (Abb. 4.15) ist vergleichbar mit der im 4 l Airliftreaktor ermittelten Abbaukinetik (siehe Versuch II, Abb. 4.8). Im ersten Zyklus wurden 80% der Mineralölkontamination innerhalb von 6,5 Tagen Behandlungszeit abgebaut. Bei den zwei anschließenden Nachdosierungen wurde die Abbaurrate um ca. 60% und der Abbaugrad um ca. 5% gesteigert (siehe Tab. 4.8).

Die erreichte Endkonzentration betrug 6 400 mg/kg<sub>TS</sub>, dies entspricht einem Abbau von 85 %.

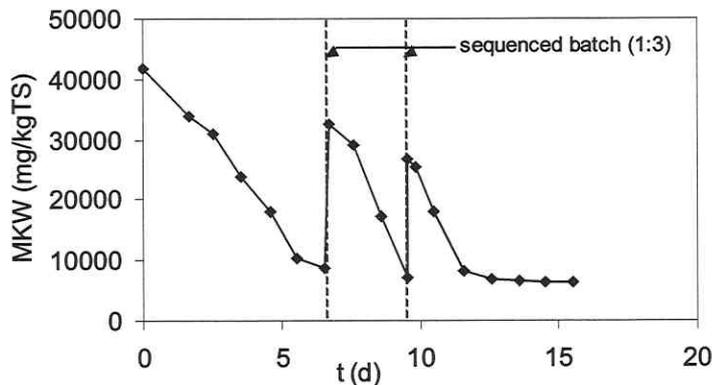


Abb. 4.15: Mineralölabbau bei der Behandlung von Bohrschlamm im 65 l Airliftreaktor („sequencing batch“-Versuch III)

#### 4 ERGEBNISSE

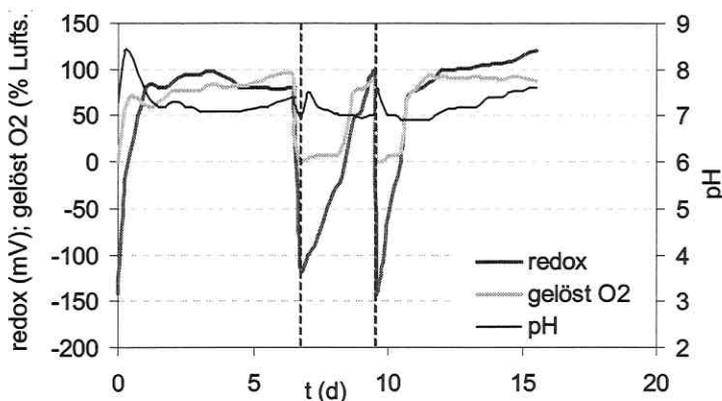
**Tab. 4.8:** Endkonzentrationen, Abbaugrade und mittlere Abbauraten beim „sequencing batch“-Versuch III im 65 l Reaktor

Batch	Zyklusende (mgMKW/kg <sub>TS</sub> )	Abbaugrad (%)	Mittlere Abbauraten (mgMKW*kg <sub>TS</sub> <sup>-1</sup> *d <sup>-1</sup> )
1	8 840	79	5 700
2	7 200	83	9 000
3	6 400	85	9 300

Der Abbaugrad bezieht sich jeweils auf die Ausgangskontamination im unbehandelten Schlamm. Die Abbauraten errechnen sich aus den Anfangs- und Endkonzentrationen bis zum Erreichen eines Plateaus im jeweiligen Zyklus.

Die Nachdosierstrategie des „sequencing batch“ führte auch im 65 l Maßstab zu einer Beschleunigung des Mineralölabbau von Zyklus zu Zyklus. Im dritten und letzten Behandlungszyklus wurde eine mittlere Abbauraten von 9 300 mgMKW\*kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>\*d<sup>-1</sup> bei einem Abbaugrad von 85% erreicht. Somit war das scaling up vom 4 l in den 65 l Maßstab erfolgreich (siehe dazu auch Kapitel 5.5).

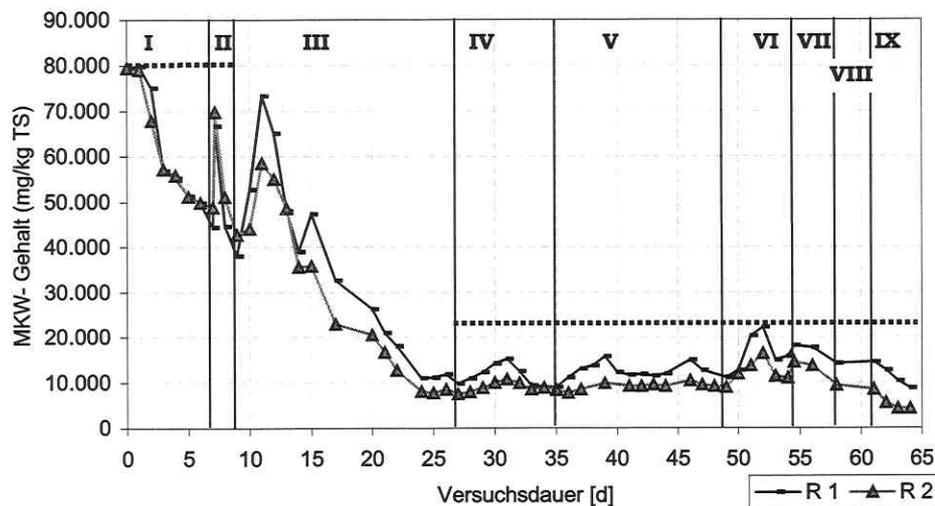
Die Prozessparameter pH, Redoxpotential und Gelöstsauerstoffgehalt (siehe Abb. 4.16) zeigen einen analogen Verlauf zu den in den 4 l Airliftreaktoren durchgeführten Versuchen. Das Redoxpotential stieg zu Beginn eines jeden batch innerhalb von ein bis zwei Tagen von ca. -150 mV in den positiven Bereich, der Gelöstsauerstoffgehalt in der Wasserphase von 0% Luftsättigung auf Werte nahe 100% Luftsättigung bei Erreichen des Plateaus des Mineralölabbau in den einzelnen Zyklen.



**Abb. 4.16:** Prozessparameter Redoxpotential, Gelöstsauerstoffgehalt und pH im „sequencing batch“-Versuch III im 65 l Airliftreaktor

### 4.3.3 Mineralölabbau in einer Reaktorkaskade im kontinuierlichen Betrieb

Nachdem die Bohrschlammbehandlung im „sequencing batch“-Prozess erfolgreich optimiert und in den 65 l Maßstab überführt wurde, sollte nun der Abbau der Mineralölkontamination im kontinuierlichen Prozessregime untersucht werden. In einer Reaktorkaskade bestehend aus einem homogen durchmischten Vorlagebehälter und zwei in Reihe geschalteten 4 l Airliftreaktoren (siehe Kap. 3.2.6; Abb. 3.4) wurden durch stufenweise Erhöhung des Volumenstromes im Zufluss verschiedene Verweilzeiten von 80 h, 60 h, 40 h und 20 h realisiert. Es sollte untersucht werden, ob durch die Verringerung der Verweilzeit eine Steigerung der Abbauleistung erfolgt und bei welcher Verweilzeit maximale Abbauraten erzielt werden. Im Versuchsverlauf wurden zwei Bohrschlammproben mit unterschiedlichen MKW-Gehalten eingesetzt (siehe Abb. 4.17; Charakterisierung der Schlammproben B1 und B2 siehe Kap. 4.1.1). In der Abb. 4.17 ist der Mineralölabbau in den verschiedenen Versuchsabschnitten dargestellt.



- |                                      |                                     |                                     |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| I 1. Zyklus batch- Betrieb           | IV kontinuierlich; 60 h Verweilzeit | VII aerob; batch- Betrieb           |
| II 2. Zyklus batch- Betrieb          | V kontinuierlich; 40 h Verweilzeit  | VIII anaerobe Phase; batch- Betrieb |
| III kontinuierlich; 80 h Verweilzeit | VI kontinuierlich; 20 h Verweilzeit | IX aerob; batch- Betrieb            |

**Abb. 4.17:** Mineralölabbau bei der Bohrschlammbehandlung in einer kontinuierlich durchflossenen Reaktorkaskade

Die Probenahme erfolgte jeweils am Ausgang von Reaktor 1 und 2.  
Vorlage: Tag 0-12: Bohrschlammprobe B1, MKW-Gehalt 79 500 mg/kg<sub>TS</sub>; Tag 12 bis Ende: Probe B2, MKW-Gehalt 22 000 mg/kg<sub>TS</sub>; Die waagerechten gestrichelten Linien stellen die MKW-Gehalte im Zufluss dar.

#### 4 ERGEBNISSE

Die zwei batch-Zyklen zu Versuchsbeginn dienten der Anzucht einer leistungsfähigen Population mineralölverwertender Mikroorganismen in beiden Reaktoren R1 und R2. Eine Verdreifachung der Abbauraten vom ersten zum zweiten batch ist erkennbar (siehe Tab. 4.9). Die mittleren Abbauraten der Mineralölkontamination für Zyklus eins lagen in beiden Reaktoren bei ca.  $4\,700\text{ mg}\cdot\text{kg}_{\text{TS}}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ , bei Phase zwei bei  $15\,500\text{ mg}\cdot\text{kg}_{\text{TS}}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ .

Im zweiten batch-Zyklus, am 9. Versuchstag wurde auf kontinuierlichen Betrieb umgestellt und die Verweilzeit von 80 h etabliert. In nachfolgender Tabelle (Tab. 4.9) sind erreichte Endkonzentrationen, Abbaugrade und Abbauleistungen der einzelnen Versuchsabschnitte für jeden Reaktor und die gesamte Kaskade zusammengestellt.

**Tab. 4.9:** Endkonzentrationen und Abbaugrade der Mineralölkontamination beim kontinuierlichen Betrieb der Reaktorkaskade

Zyklus	Konzentration im Ablauf (mg/kg <sub>TS</sub> )		Abbaugrad (%)			Abbauraten (mg <sub>MKW</sub> ·kg <sub>TS</sub> <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )		
	R1	R2	R1*	R2**	Kaskade***	R1*	R2**	Kaskade***
I	44 470	48 850	44	39		5 000	4 380	
II	38 140	42 730	43	39		15 880	15 050	
III	9 700	7 410	60	24	66	7 380	1 370	4 380
IV	8 880	8 370	60	6	62	10 500	410	5 450
V	11 080	8 900	50	20	60	13 110	2 620	7 860
VI	14 910	11 020	32	30	50	17 020	9 340	13 180
VII	14 170	9 440	21,7	34,5		1 120	1 420	
VIII	14 470	8 530	0	9,7		0	300	
IX	8 730	4 280	39,5	49,8		1 910	1 420	

\* Während des Kaskadenbetriebs (Zyklus III bis VI) beziehen sich die Abbaugrade und Abbauraten von Reaktor 1 auf die Konzentrationen im Ablauf des Reaktors im jeweiligen Zyklus unter „steady state“-Bedingungen und die Mineralölkontamination im Vorlagebehälter als Ausgangskonzentration.

\*\* Die Abbaugrade und Abbauraten für Reaktor 2 wurden aus den Ablaufkonzentrationen von Reaktor 1 als Ausgangskonzentration berechnet.

\*\*\* Abbaugrad und Abbauraten in der gesamten Kaskade (V = 8 l) wurden aus der Konzentration im Vorlagebehälter und der Ablaufkonzentration in Reaktor 2 berechnet.

Im batch-Betrieb (Abschnitte I, II, VII bis IX) wurden die Abbaugrade und Abbauraten der Reaktoren aus den Anfangs- und Endkonzentrationen der einzelnen Zyklen im jeweiligen Reaktor berechnet.

Nach einem anfänglichen Einschwingverhalten nach Einstellung einer neuen Verweilzeit zu Zyklusbeginn etablierte sich in jedem Zyklus ein „steady state“ mit konstanten Ablaufkonzentrationen in jedem der beiden nacheinander durchflossenen Reaktoren. Mit Verringerung der Verweilzeit sanken die Abbaugrade stark und die Konzentrationen im Ablauf stiegen von 7 410 mg/kg<sub>TS</sub> (Zyklus III,  $\tau=80\text{ h}$ ) auf 11 020 mg/kg<sub>TS</sub> (Zyklus VI,  $\tau=20\text{ h}$ ). Bei einer Verweilzeit von 80 h wurde in der gesamten Kaskade ein Abbaugrad von 66% erreicht, bei 20 h Verweilzeit wurden

nur noch 50% der Ausgangskontamination eliminiert. Der Mineralölabbau fand im Kaskadenbetrieb bei allen getesteten Verweilzeiten überwiegend in Reaktor 1 statt. Bei der geringsten getesteten Verweilzeit näherte sich die Konzentration im Reaktorablauf in beiden Reaktoren an die Zulaufkonzentration an, das System gelangte an die Grenze der Leistungsfähigkeit. Der Abbaugrad bei Reaktor 1 gegen Ende des Zyklus VI betrug nur noch 32%. Es ist zu vermuten, dass bei der Verweilzeit von 20 h bereits Auswaschungseffekte auftraten: die Durchflussrate ( $D = 0,05 \text{ h}^{-1}$ ) war größer als die aktuelle Wachstumsrate der Mikroorganismen  $\mu$  im Reaktorsystem ( $D > \mu$ ) (CHMIEL, 1991).

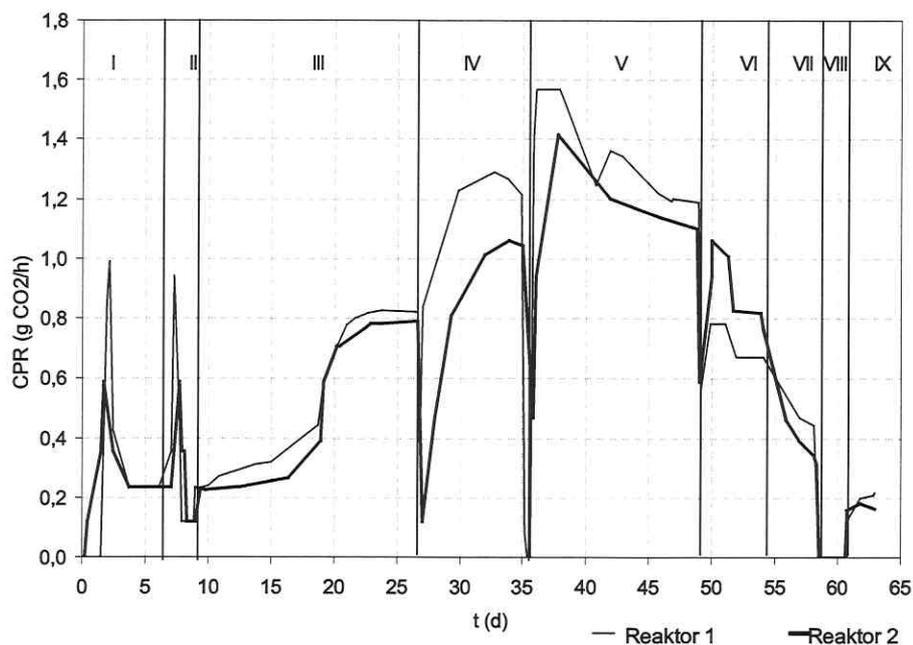
Im Gegensatz zu den sich verringernden Abbaugraden nahm die Abbaurate der Kaskade mit Verkürzung der Verweilzeit stetig zu, und erreichte bei 20 h Verweilzeit mit  $13\,180 \text{ mg}_{\text{MKW}} \cdot \text{kg}_{\text{TS}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  den höchsten Wert im gesamten Versuchsverlauf. Die höchste Abbaurate in Kaskadenfahrweise bezogen auf den einzelnen Reaktor wurde mit  $17\,020 \text{ mg}_{\text{MKW}} \cdot \text{kg}_{\text{TS}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  ebenfalls bei 20 h Verweilzeit in Reaktor 1 erhalten.

Mit Übergang in den diskontinuierlichen Betrieb (Abschnitt VII) erfolgte ein weiterer Abbau der Mineralölkontamination um 21,7 bzw. 34,5% in Reaktor 1 und 2. In der darauffolgenden Prozessphase wurde die Begasung der Reaktoren abgestellt, um zu testen, ob unter anaeroben Bedingungen ein weiterer Abbau der Restkontamination möglich ist, bzw. nach erneuter Belüftung der Mineralölabbau beschleunigt wird. Dies war nicht der Fall, die anaerobe Phase bedeutete lediglich eine Pause im Mineralölabbau, nach Wiedereinschalten der Belüftung schritt der Mineralölabbau mit gleichbleibender Abbaurate voran, bis die Endkonzentration von  $4\,280 \text{ mg}/\text{kg}_{\text{TS}}$  in Reaktor 2 erreicht wurde. Dies entspricht einem Abbaugrad von 80,6% bezogen auf die Konzentration im unbehandelten Bohrschlamm.

Bei der vollständigen Mineralisierung der Mineralölkontamination wird Kohlendioxid freigesetzt. In folgender Abbildung (Abb. 4.18) ist die  $\text{CO}_2$ -Produktion der beiden Reaktoren dargestellt.

Die Aussagen zur Abbauleistung der Kaskade bei den unterschiedlichen Verweilzeiten werden hier tendenziell bestätigt. Die Genauigkeit des Meßsystems (Messungen im unteren Nachweisbereich des verwendeten  $\text{CO}_2$ -Analysators) lassen jedoch keine bilanzierenden Untersuchungen zu.

## 4 ERGEBNISSE



**Abb. 4.18:** CO<sub>2</sub>-Produktion beim Betrieb der Reaktorkaskade zur Behandlung von Bohrspülschlämmen

Mit Verringerung der Verweilzeit erfolgte eine Steigerung der Abbaurrate (siehe Tab. 4.9) sowie der Mineralisierungsrate. Bei 40 h Verweilzeit (Abschnitt V) wurde mit 1,6 g CO<sub>2</sub>/h das Maximum der CO<sub>2</sub>-Bildungsrate in Reaktor 1 und 1,4 g CO<sub>2</sub>/h in Reaktor 2 erreicht. Somit ist bei dieser Verweilzeit die höchste Mineralisierungsleistung des Systems zu verzeichnen. Auch bei diesem Abbaubersuch unter kontinuierlichen Prozessbedingungen zeigte sich die gute Eignung der Kohlendioxidproduktionsrate als Parameter für die Prozesssteuerung.

Im kontinuierlichen Betrieb lagen in den Versuchsabschnitten II, IV und V die Abbauraten in Reaktor 1 um das fünf- bis zwanzigfache höher als in Reaktor 2. Dennoch wurde bei der Mineralisierung der Mineralölkohlenwasserstoffe in Reaktor 1 nur ca. 30% mehr CO<sub>2</sub> gebildet als in Reaktor 2 (siehe Abb. 4.18). Dies lässt vermuten, dass in Reaktor 1 die Mineralölkontamination vor allem zu polaren Metaboliten verstoffwechselt wurde, welche nach der H18-Methode nicht erfasst werden, wohingegen in Reaktor 2 eine weitgehende Mineralisierung dieser polaren Metabolite und der in Reaktor 1 nicht metabolisierten Mineralölkohlenwasserstoffe erfolgte. Die Verstoffwechslung verschiedener Mineralölfractionen bzw. die schrittweise Mineralisierung durch spezialisierte Biozönosen in den nacheinander

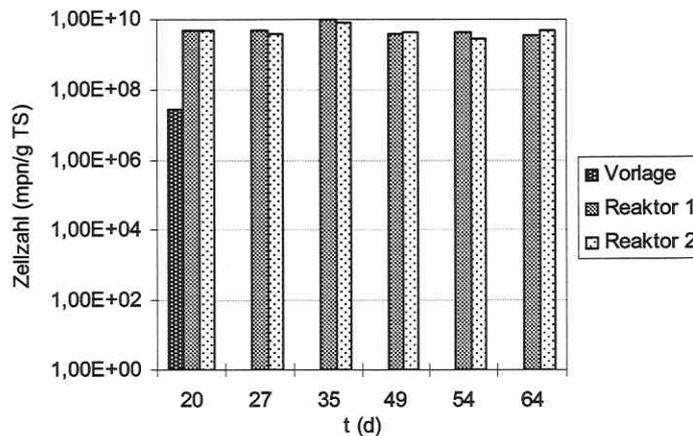
durchflossenen Bioreaktoren wird im folgenden Kapitel anhand detaillierter mikrobiologischer Testmethoden untersucht.

#### 4.3.3.1 Quantifizierung und Untersuchungen zur Substratverwertung der mineralölabbauenden Mikroorganismenpopulation

Begleitend zu dem Versuch in der kontinuierlich betriebenen Bioreaktorkaskade wurden Methoden zur Quantifizierung der Mischpopulation und zur Untersuchung der Abbaufähigkeit für bestimmte Mineralölfractionen in den in Kaskade geschalteten Reaktoren bei den unterschiedlichen Verweilzeiten angewandt. Ziel der Untersuchungen war einerseits die Untersuchung eines möglichen Auswaschungseffektes der mineralölabbauenden Mikroorganismen bei Verkürzung der Verweilzeit. Zudem sollte untersucht werden, ob sich in den beiden in Reihe geschalteten Bioreaktoren verschiedene Mischpopulationen mit unterschiedlichen Abbaufähigkeiten etablieren.

##### Vergleich direkte Zählmethode-Kultivierung auf R2A-Medium

Nach der Methode der direkten mikroskopischen Zellzählung (siehe Kapitel 3.2.11.4) wurden die höchsten Zellzahlen ermittelt.



**Abb. 4.19:** Zellzahlbestimmung durch direkte mikroskopische Zählung nach Anfärbung mit DAPI

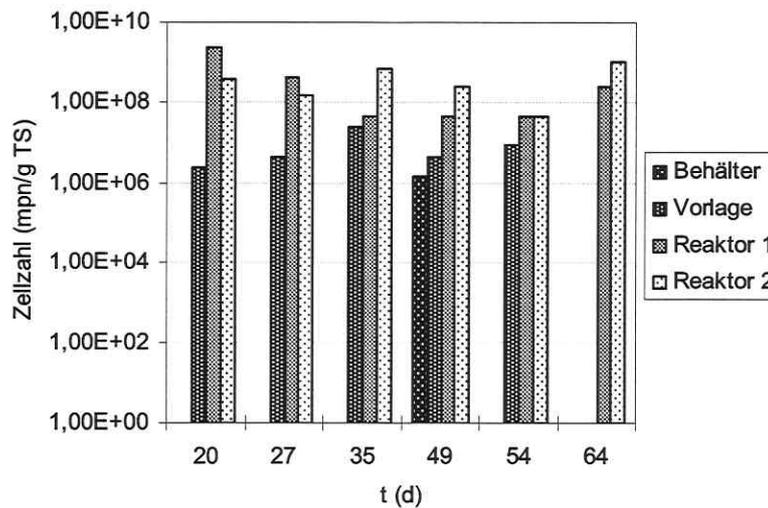
Proben aus der kontinuierlich betriebenen Bioreaktorkaskade aus folgenden Versuchsabschnitten: III: Tag 20, 27  $\tau=80$  h; IV: Tag 35,  $\tau=60$  h; V: Tag 49,  $\tau=40$  h; VI: Tag 54,  $\tau=20$  h; IX: Tag 64, Versuchsende.

## 4 ERGEBNISSE

Bei der Anfärbung mit DAPI werden alle Zellen (aktiv und inaktiv) markiert und somit können alle von den Schlammpartikeln der Probe abgelösten Zellen quantitativ erfasst werden, es findet keine Selektion durch eine Kultivierungsmethode statt. Die gefundenen Zellzahlen lagen bei Reaktor 1 und 2 zu allen Probenahmezeitpunkten zwischen  $10^9$  und  $10^{10}$  Zellen/g TS (siehe Abb. 4.19). Bei den Proben aus dem Vorlagebehälter war die mikroskopische Zählung aufgrund der starken Hintergrundfärbung schwierig und es konnten keine verlässlichen Ergebnisse erhalten werden.

Die Keimzahlbestimmung auf R2A-Medium spiegelt den Teil der mikrobiellen Biozönose wider, der nach Ablösung von den Schlammpartikeln auf diesem relativ unselektiven Nährmedium wachsen kann.

Die ermittelten koloniebildenden Einheiten (cfu) variierten in Abhängigkeit des beprobten Reaktors und des Zeitpunktes der Probenahme (siehe Abb. 4.20).



**Abb. 4.20:** Keimzahlbestimmung auf R2A-Medium

Behälter: Schlammprobe vor Zugabe der Nährstoffe, Proben aus der kontinuierlich betriebenen Bioreaktor-kaskade aus folgenden Versuchsabschnitten: III: Tag 20,  $\tau=80$  h; IV: Tag 35,  $\tau=60$  h; V: Tag 49,  $\tau=40$  h; VI: Tag 54,  $\tau=20$  h; IX: Tag 64, Versuchsende.

Im Vorlagebehälter wurden Zellzahlen von  $2,5 \cdot 10^6$  bis  $2,5 \cdot 10^7$  cfu/g TS ermittelt. Dies sind vermutlich aerobe Mikroorganismen, die sich in Phasen des Sauerstoffeintrags in dem sonst anoxischen Schlamm während der Probenahme und dem Anrühren des Materials mit Wasser vermehren konnten und die bei Kultivierung auf R2A-Medium reaktiviert wurden. Sicherlich ebenso vorhandene nitrat- und

sulfatreduzierende Mikroorganismen, die bei den vorherrschenden anoxischen Zuständen (Fehlen von molekularem Sauerstoff) dennoch in der Lage sind, Mineralölkohlenwasserstoffe zu verwerten, sind unter den gewählten aeroben Kultivierungsbedingungen auf R2A-Medium vermutlich nicht kultivierbar und benötigen aufgrund des langsamen Wachstums längere Kultivierungszeiten. Die Befähigung sulfatreduzierender Mikroorganismen zum Mineralölabbau wurde von RUETER et al. (1994) beschrieben. Die Verwertung von Kohlenwasserstoffen unter denitrifizierenden Bedingungen ist allgemein bekannt. Sulfatreduzierer sind obligat anaerob, wohingegen die nitratreduzierenden Mikroorganismen bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff auf den normalen Atmungsstoffwechsel umschalten können (SCHLEGEL, 1992).

Durch die intensive Belüftung und Durchmischung in den Airliftreaktoren 1 und 2 werden optimale Bedingungen für aerobe, mineralölabbauende Mikroorganismen geschaffen, und es stellen sich Zellzahlen ein, die im Vergleich zum Vorlagebehälter um den Faktor 10 bis 1000 höher liegen. Bei den Proben aus der Versuchsphase mit der realisierten Verweilzeit von 80 h (Tag 20 und 27) sind bei Reaktor 1 höhere Zellzahlen als bei Reaktor 2 ermittelt worden. Dies ist offensichtlich in dem höheren Gehalt an leicht abbaubaren Mineralölkohlenwasserstoffen im zuerst durchströmten Reaktor begründet. Bei den Proben aus Phase IV (60 h Verweilzeit, Tag 35) und V (40 h Verweilzeit, Tag 49) des Versuches wurden jeweils bei Reaktor 2 höhere Zellzahlen ermittelt. Dies deutet auf eine beginnende Auswaschung der Zellen aus Reaktor 1 hin. Bei 20 h Verweilzeit wurden in den Proben aus beiden Reaktoren die geringsten Zellzahlen von  $4,5 \cdot 10^7$  cfu/g TS ermittelt, was auf eine Auswaschung in beiden Reaktoren durch eine zu hohe Durchflussrate zurückzuführen ist. Gegen Ende des zweiten batch-Zyklus (Phase IX) stiegen die Zellzahlen bei beiden Reaktoren wieder auf Werte um  $10^9$  cfu/g TS.

Somit widerspiegelt die Methode der Kultivierung auf R2A Medium recht gut den physiologischen Zustand der Mikroorganismenpopulation zum Zeitpunkt der Probenahme, wohingegen die direkte Zellzählung keine differenzierten Aussagen zulässt.

### Untersuchungen zur Substratverwertung durch Kultivierung in Mikrotiterplatten mit verschiedenen C-Quellen

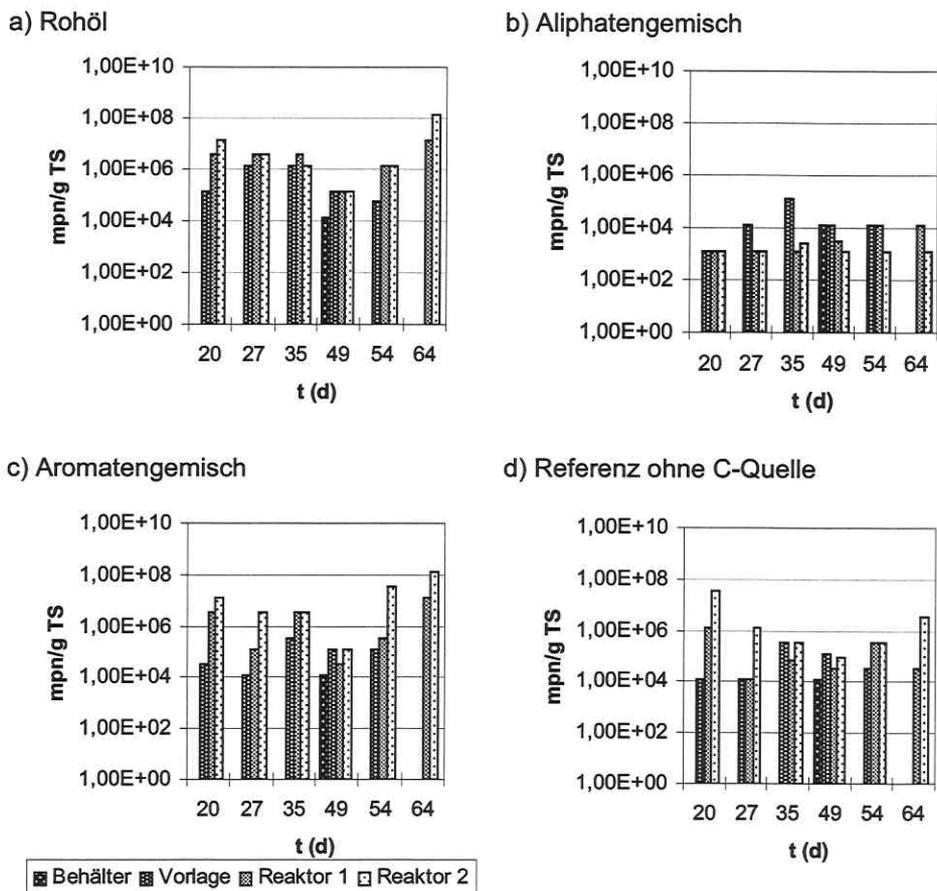
Bei dieser Kultivierungsmethode wurden Verdünnungsreihen der abgelösten Mikroorganismen aus Proben verschiedener Verweilzeiten der kontinuierlich betriebenen Reaktorkaskade in Mikrotiterplatten kultiviert. Die Platten wurden in vier verschiedenen Gefäßen über den Gasraum mit einer C-Quelle versorgt:

## 4 ERGEBNISSE

---

- a) Rohöl
- b) Aliphatengemisch
- c) Aromatengemisch
- d) Referenz ohne C-Quelle

Der Versuch sollte mögliche Unterschiede in der Substratverwertung der mineralölabbauenden Mikroorganismen in den nacheinander durchströmten Reaktoren unter den verschiedenen Prozessbedingungen und Verweilzeiten aufzeigen. In Abb. 4.21 sind die Ergebnisse der Zellzahlbestimmung nach der mpn-Methode mittels Trübungsmessung in den Mikrotiterplatten dargestellt.



**Abb. 4.21:** Zellzahlbestimmung mittels mpn-Methode durch Trübungsmessung nach Kultivierung in Mikrotiterplatten mit verschiedenen C-Quellen

Proben aus der kontinuierlich betriebenen Bioreaktorkaskade aus folgenden Versuchsabschnitten: III: Tag 20, 27  $\tau=80$  h; IV: Tag 35,  $\tau=60$  h; V: Tag 49,  $\tau=40$  h; VI: Tag 54,  $\tau=20$  h; IX: Tag 64, Versuchsende.

Generell entwickelten sich bei der Inkubation mit Rohöl die höchsten Zellzahlen gefolgt von den Ansätzen mit dem Aliphatengemisch und der Referenz. Der Ansatz mit Toluol und Benzol in der Gasphase zeigte deutlich geringere Zellzahlen (ca. 1/10), als die Referenz, somit ist von einer toxischen Wirkung dieser aromatischen Verbindungen auf die Mikroorganismensuspension auszugehen. Die Toxizität von Toluol und Benzol in wässriger Phase gegenüber Mikroorganismen ist bekannt (ROSENBERG, 1992, WANG & BARTHA, 1994), daher sollte der direkte Kontakt durch die Versorgung mit der C-Quelle über die Gasphase umgangen werden. Die relativ gute Wasserlöslichkeit (Toluol 0,5 g/l; Benzol 1,8 g/l) und die hohe Flüchtigkeit dieser Verbindungen führten jedoch zu toxischen Konzentrationen in den Mikrotiterplatten.

Die Substanzen des Aliphatengemisches sind nur sehr gering wasserlöslich, daher konnten in der wässrigen Phase keine toxischen Konzentrationen entstehen.

Bei der Inkubation mit Rohöl entwickelten sich im Vergleich zur Kontrolle deutlich höhere Zellzahlen bei den Proben vom Ende der Versuchsphase mit 80 h Verweilzeit und vom Versuchsende. Hier waren in den Bohrschlammproben nur noch geringe Konzentrationen verwertbarer Kohlenwasserstoffe enthalten und durch die Zuführung von Mineralölkohlenwasserstoffen über die Gasphase konnten sich hohe Zellzahlen entwickeln, wohingegen in den Ansätzen ohne C-Quelle die in der Probe ursprünglich vorhandene Mineralölkontamination nicht ausreichte, so hohe Zelldichten zu erzeugen, dass diese mit der Trübungsmessung identifizierbar wären.

Dies bestätigt auch das Ergebnis aus der Zellzahlbestimmung mittels Kultivierung auf R2A-Medium, nur dass bei dieser Methode, im Vergleich zur Kultivierung in Mikrotiterplatten mit Rohöl, Zellzahlen ermittelt wurden, die ca. um den Faktor 10 höher lagen.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass mit der Kultivierung in Mikrotiterplatten nur ca. ein Zehntel der auf R2A-Medium kultivierbaren Zellzahl, als Mineralölverwerter erfasst werden konnte. Dies liegt sicher daran, dass bei Kultivierung in Mikrotiterplatten ausschließlich die flüchtigen Verbindungen von den Mikroorganismen aufgenommen werden konnten. Eine Differenzierung bezüglich der Substratverwertungsmuster (insbes. Mineralölkomponten: Aromaten und Aliphaten) in den nacheinander durchströmten Reaktoren 1 und 2, konnte mit der Methode der Kultivierung in Mikrotiterplatten mit unterschiedlichen C-Quellen nicht vorgenommen werden. Die während des Bioreaktorversuches ermittelten CO<sub>2</sub>-Bildungsraten (siehe Abschnitt 4.3.3, Abb. 4.18) deuten jedoch auf Variationen der Population hin.

## 4 ERGEBNISSE

---

Die Kultivierung auf R2A-Medium nach der unter 3.2.11.2 beschriebenen Methode zeichnet sich durch den geringsten Arbeitsaufwand unter den getesteten Methoden aus und genügt dem Anspruch, Aussagen über den Zustand der Mikroorganismenpopulation unter verschiedenen Prozessfahrweisen zu ermöglichen.

### **4.4 Entwicklung der Prozessperipherie des Bioreaktorverfahrens zur Bohrschlammbehandlung**

Ergänzend zu den Abbauversuchen in Airliftreaktoren wurden Untersuchungen zur Abluftreinigung mit einem Biofilter und Versuche zur Schlammentwässerung in einer Kammerfilterpresse durchgeführt.

#### **4.4.1 Biofilter zur Abluftreinigung ausgasender Verbindungen**

Ein Hauptnachteil der intensiven Begasung der mineralölkontaminierten Bohrschlämme in Airliftreaktoren ist das Ausstrippen volatiler organischer Verbindungen (VOC). Die Flüchtigkeit einiger Mineralölbestandteile sind derart hoch, dass diese Verbindungen ausgestrippt werden, ehe sie mikrobiellen Abbauprozessen unterworfen werden. Insbesondere beim batch-Betrieb treten jeweils zu Zyklusbeginn nach der Zugabe von unbehandeltem Material hohe VOC-Konzentrationen in der Abluft auf, wohingegen beim kontinuierlichen Betrieb nahezu konstante VOC-Gehalte in der Abluft zu erwarten sind.

Die bei der Behandlung der Bohrschlämme im Airliftreaktor ausgasenden volatilen organischen Verbindungen (VOC) stellen ca. 10 bis 18 % der ursprünglichen Mineralölkontamination dar (siehe Tab. 4.7). In qualitativen GC-MS Analysen (MÖDER, 1999) wurde die Zusammensetzung der VOC im Abluftstrom untersucht. Als die häufigsten Verbindungen wurden folgende typische Rohölbestandteile identifiziert: Pentan, Hexan, iso-Hexane, Cyclohexan, Heptan, Benzol, methylierte und ethylierte Benzole, Toluol, Xylol, Methylnaphtalene. Da diese Komponenten grundsätzlich mikrobiell abbaubar sind, wurde zur Minimierung der Emission organischer Kontaminanten bei einem Versuch zum Mineralölabbau im 65 l Airliftreaktor im batch-Betrieb der Einsatz eines Biofilters zur Abluftreinigung getestet.

Aufgrund der hohen punktuellen Belastung jeweils zu Zyklusbeginn und der geringen Wasserlöslichkeit der meisten in der Abluft identifizierten VOC wurde ein Filtermaterial verwendet, welches die zumeist unpolaren Verbindungen mit

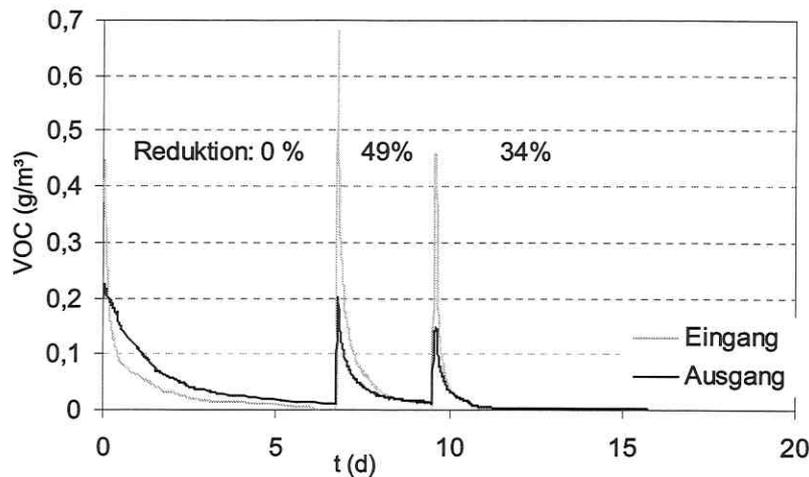
hydrophoben Eigenschaften zurückhalten und zeitverzögert wieder abgeben kann. Diese Stoffe lassen sich gut über hydrophobe Wechselwirkungen an Materialien binden, die in ihrer chemischen Struktur ebenfalls hydrophobe Bereiche enthalten. Ein Polysiloxangranulat (Poly[methyvinylsiloxan], Fa. Eismann & Stöbe, Leipzig) wurde als Puffermaterial in die Biofilterschüttung miteingebaut, um die Kontaminationspeaks in der Reaktorabluft zu vergleichsmäßigen und somit einen toxischen Schock für die Mikroorganismen zu verringern und den Abbau der Kontaminanten zu ermöglichen. Die VOC-Konzentration in der Reaktorabluft und im Ausgang des Biofilters wurde mit einem FID-Analysator „on-line“ gemessen.

Nach der ersten Befüllung des Airliftreaktors trat eine Spitzenbelastung von  $0,45 \text{ g/m}^3$  in der Abluft des Reaktors auf, die durch Passage durch das Filtermaterial auf die Hälfte reduziert wurde (siehe Abb. 4.22, Tab. 4.10). Über den gesamten Verlauf des ersten Zyklus wurde die zurückgehaltene Menge an VOC jedoch zeitverzögert wieder vollständig abgegeben. Zusätzlich kam es zur Freisetzung von volatilen organischen Verbindungen aus dem frisch befüllten Biofiltermaterial. Der mikrobielle Abbau der Abluftkontaminanten war im ersten batch Zyklus vernachlässigbar gering.

In den folgenden batch-Prozessen (siehe Abb. 4.15) wurden die Maximalkonzentrationen zu Beginn des jeweiligen Zyklus durch Sorption der Kontaminanten an das Filtermaterial um je 70% reduziert. Im Gegensatz zum ersten Zyklus fand im zweiten und dritten Zyklus durch die Passage durch den Biofilter auch eine deutliche Verringerung der VOC-Ausgasung von 49% bzw. 34% über die gesamte Behandlungsdauer statt.

Vermutlich war die Mikroorganismenpopulation des Filtermaterials nun bereits hinreichend adaptiert und es erfolgte ein Abbau der organischen Abgaskomponenten. Eine Adaptionzeit von ca. einer Woche scheint ausreichend, um den biologischen Abbau der von der Siloxanmatrix desorbierenden Verbindungen zu initiieren.

#### 4 ERGEBNISSE



**Abb. 4.22:** Ausgasung organischer Verbindungen mit der Reaktorabluft und Reduktion durch Einsatz eines Biofilters bei der biologischen Bohrschlammbehandlung im 65 l Airliftreaktor („sequencing batch“-Versuch III)

Eingang: vor Passage des Biofilters, Ausgang: nach Passage des Biofilters

**Tab 4.10:** Eliminierung der Ausgasung volatiler organischer Verbindungen in der Reaktorabluft bei der Bohrschlammbehandlung im Airliftbioreaktor („sequencing batch“-Versuch III) durch Einsatz eines Biofilters

Batch	VOC $c_{\max}$ (g/m <sup>3</sup> )			VOC <sub>summ.</sub> (g)		
	Eingang	Ausgang	Reduktion	Eingang	Ausgang	Reduktion
1	0,45	0,22	50 %	1,15	1,52	0 %
2	0,67	0,19	70 %	0,74	0,37	49 %
3	0,46	0,14	68%	0,37	0,24	34 %

VOC  $c_{\max}$  Spitzenkonzentration der VOC zum jeweiligen Zyklusbeginn am Ein- und Ausgang des Biofilters  
 VOC<sub>summ.</sub> summarische Ausgasung organischer Verbindungen über den gesamten Zyklusverlauf gemessen am Ein- und Ausgang des Biofilters

Durch den Einsatz des Biofilters wurden vor allem die hohen Spitzenkonzentrationen zu Zyklusbeginn um 70 % auf Emissionen von ca. 0,16 g VOC/m<sup>3</sup> reduziert. Für diesen Reinigungserfolg ist die Verwendung des Polysiloxangranulates, welches die organischen hydrophoben Verbindungen sorbiert und zeitverzögert wieder abgibt, verantwortlich. Durch die Vergleichmäßigung der VOC-Konzentration im Biofilter war ein mikrobieller Abbau der VOC im Biofiltermaterial möglich und es wurden insgesamt maximal 50% der je batch-Zyklus vom Bioreaktor ausgasenden organischen Verbindungen bei der Passage durch den Biofilter eliminiert.

#### 4.4.2 Schlammwässerung mit Kammerfilterpresse

Nach erfolgter mikrobieller Behandlung der Bohrschlämme im Airliftreaktor ist im Hinblick auf eine anschließende Verwertung oder Endlagerung des Materials eine weitgehende Entwässerung notwendig. Der Bohrschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 20% konnte mittels Druckfiltration in einer Kammerfilterpresse reproduzierbar auf TS-Gehalte von 70 % entwässert werden. Dies war nur unter optimiertem Einsatz von Flockungshilfsmitteln möglich.

In Vorversuchen zeichnete sich ab, dass die Schlammsuspension aufgrund der geringen Partikelgröße sehr schlechte Filtrationseigenschaften aufweist. Der Filter verstopfte schnell und der Filtrationsvorgang musste bereits nach geringem Filtratanfall abgebrochen werden. Daher wurde in Laborversuchen zunächst der Einsatz von Flockungshilfsmitteln untersucht. Unter den drei getesteten Flockungshilfsmitteln ZETAG 55, 57 und 92 (Fa. Allied Colloids GmbH, Hamburg) erwies sich Zetag 57, ein kationisches Polyacrylamid mit mittlerem Molekulargewicht und weitem pH-Arbeitsbereich, als am effektivsten. Eine optimale Flockenbildung, wurde beim Einsatz von 3,5 g Flockungshilfsmittel je kg TS, nach der unter 3.2.8 beschriebenen Methode erreicht.

Anhand des in den Filtrationsversuchen anfallenden Filtrats wurden Filterkurven erstellt.

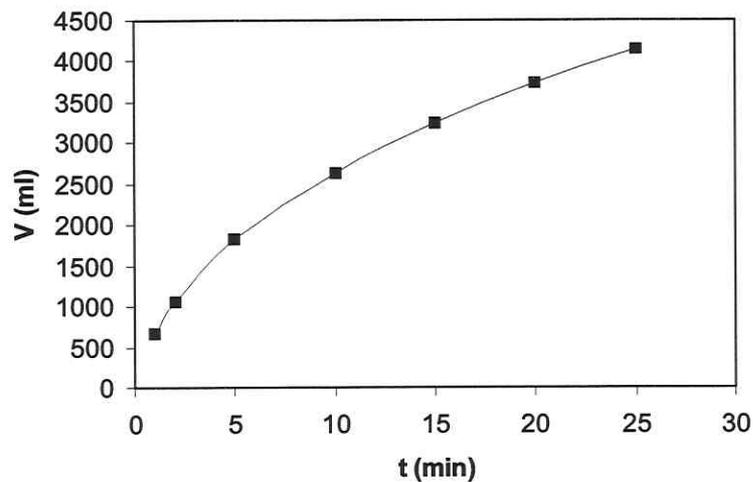
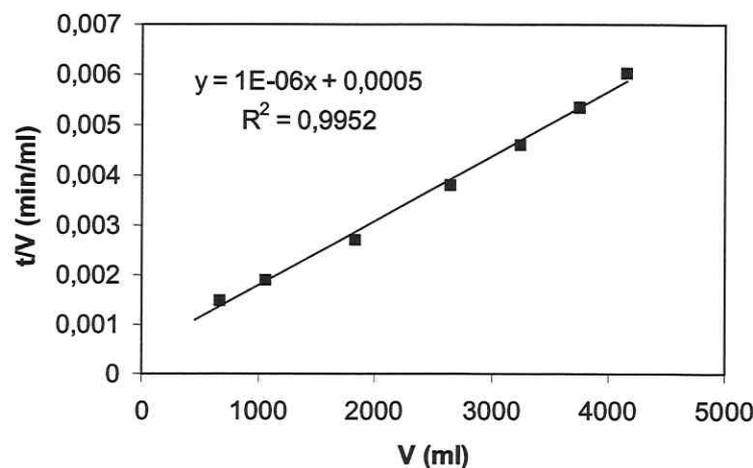


Abb. 4.23: Schlammwässerung in einer Kammerfilterpresse, Filtratanfall in Abhängigkeit der Zeit

## 4 ERGEBNISSE

Der in Abb. 4.24 exemplarisch dargestellte Filtrationsversuch wurde nach 25 Minuten abgebrochen. Die Filterkammern waren vollständig und gleichmäßig gefüllt. Der Trockensubstanzgehalt des Filterkuchens betrug 70,8 %.



**Abb. 4.24:** Filterkurve bei Schlammentwässerung in einer Kammerfilterpresse

Der lineare Verlauf der Filterkurve  $t/V_F=f(V)$  ist charakteristisch für den Filtrationstyp der Kuchenfiltration.

Der Einsatz der Kammerfilterpresse ist zur Entwässerung des behandelten Bohrschlammes gut geeignet, erfordert jedoch die Anwendung von Flockungsmitteln. Je nach geplanter Weiterverwertung des Materials ist auch der Zusatz von Kompost zur Unterstützung der Filtration denkbar. Die Kompostzugabe verbessert die Filtrierbarkeit des Materials. Auch von den Autoren VELTKAMP & JURG (1989) wurde eine Kammerfilterpresse mit Erfolg zur Bohrschlammmentwässerung eingesetzt.

### 4.5 Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung, Bioverfügbarkeit und biologischen Abbaubarkeit der Restkontamination

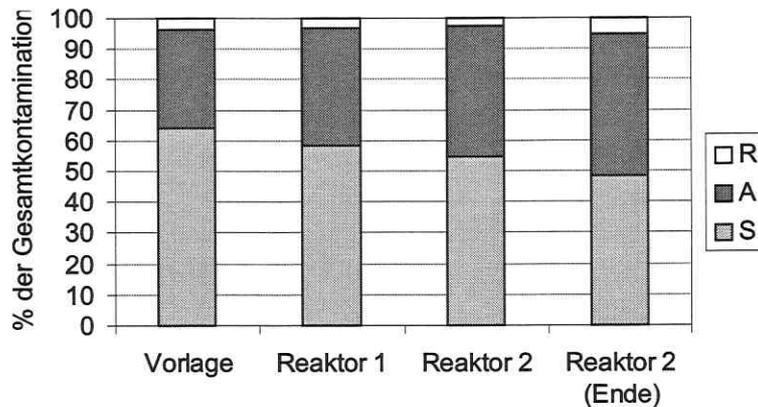
Bei allen durchgeführten Versuchen zur Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme in Airliftreaktoren verblieben Restkontaminationen von ca. 15% der Ausgangskonzentration (siehe Kap. 4.3.2). Da die Restkontamination ein Hindernis für die Wiederverwertung des im Bioreaktor behandelten Materials darstellt, wurde die chemische Zusammensetzung sowie die Bioverfügbarkeit und die biologische Abbaubarkeit der Restkontamination untersucht.

#### 4.5.1 Fraktionierung der Mineralölkontamination (SAR-Trennung)

Durch den mikrobiellen Abbau von Mineralölkontaminationen kann es zu einer Verschiebung in der chemischen Zusammensetzung der Kontamination kommen. Niedermolekulare, gering wasserlösliche, unverzweigte Verbindungen, wie n-Alkane sind am besten biologisch abbaubar und werden daher zuerst metabolisiert. Somit verschiebt sich die Mineralölkonzumensetzung zugunsten schwerer abbaubarer Verbindungen, die z.B. durch ein höheres Molekulargewicht, geringere Wasserlöslichkeit oder einen höheren Substitutionsgrad gekennzeichnet sind.

Um die Veränderung der Zusammensetzung der Mineralölkontamination bei der Bioreaktorbehandlung zu untersuchen, und daraus Schlussfolgerungen für die Bioverfügbarkeit und die biologische Abbaubarkeit ziehen zu können, wurden Extrakte aus Bohrschlammproben nach unterschiedlicher Behandlungsdauer in drei Fraktionen steigender Polarität getrennt und mittels GC-MS genauer untersucht. Die sog. SAR-Trennung fraktioniert die Mineralölkontamination in gesättigte (S: saturates), aromatische (A: aromatics) und polare harzähnliche Verbindungen (R: resins).

In Abb. 4.25 sind die Ergebnisse der SAR-Trennung der Mineralölkontaminationen von Bohrschlammproben aus dem Bioreaktorversuch in kontinuierlicher Betriebsweise dargestellt.



**Abb.4.25:** Fraktionierung der Mineralölkontamination von vier Bohrschlammproben in die Fraktionen S: saturates, A: aromatics und R: resins

Die Proben: Vorlage, Reaktor 1 und Reaktor 2 entstammen den jeweiligen Reaktoren am Ende des Versuchszyklus mit 40 h Verweilzeit, Reaktor 2 (Ende) ist eine Probe vom Versuchsende aus Reaktor 2.

#### 4 ERGEBNISSE

---

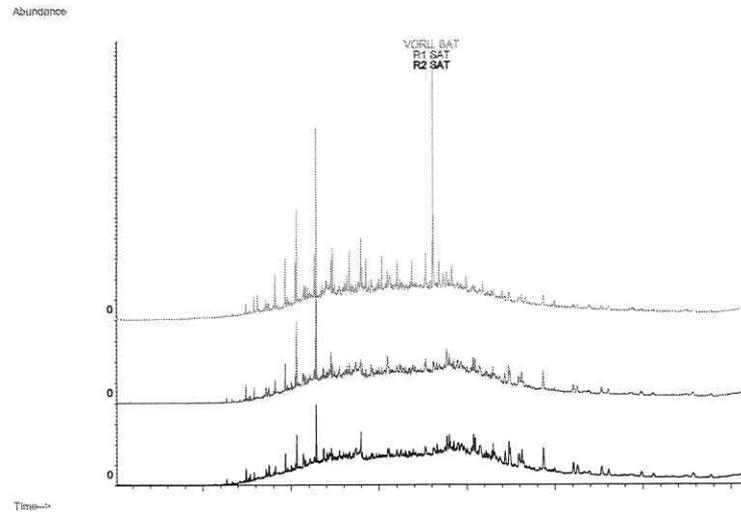
Mit fortschreitendem Abbau der Mineralölkohlenwasserstoffe ist eine stetige Abnahme des Anteils der gesättigten Kohlenwasserstoffe zu beobachten, der prozentuale Anteil der Aromatenfraktion nimmt dementsprechend zu. Der Gehalt an Resinen (polare Fraktion der harz- und wachsähnlichen Komponenten) liegt zwischen 2 und 5%. Die Mineralölszusammensetzung der Probe Reaktor 2 (Ende) ist durch den geringsten prozentualen Anteil an „saturates“ (gesättigte Komponenten) und den höchsten Anteil an Aromaten unter den untersuchten Proben gekennzeichnet. Aus der dem Bioreaktorversuch zugehörigen Abbaukurve (siehe Abb. 4.17) ist ersichtlich, dass der Mineralölabbau bei Versuchsende (Tag 64) in Reaktor 2 bereits zum Erliegen kam und es kann davon ausgegangen werden, dass die aus der Bohrschlammprobe Reaktor 2 (Ende) extrahierbare organische Kontamination vor allem aus schwer abbaubaren höhermolekularen Verbindungen besteht.

In den folgenden Abbildungen (Abb. 4.26 bis 4.28) sind GC-MS Chromatogramme der SAR-Fractionen der drei Bohrschlammproben vom Ende der Versuchsphase mit 40 h Verweilzeit dargestellt. Bei allen zugrundeliegenden Analysen wurden die jeweiligen Mineralölfractionen 1:100 in n-Hexan gelöst und identische Volumina injiziert, daher sind die Gesamtpeakflächen unter dem sog. „Mineralölberg“ des nicht auftrennbaren komplexen Gemisches aus Mineralölkomponenten (engl: „unresolvable complex mixture“) trotz voranschreitendem Abbau (Vorlage→Reaktor 1→Reaktor 2) nahezu identisch.

Klar erkennbar ist bei allen drei Abbildungen, dass mit wachsender Behandlungsdauer die Menge der gaschromatographisch auftrennbaren Verbindungen, sichtbar an Einzelpeaks, abnimmt. Dies kann man vor allem bei den Chromatogrammen der saturates-Fractionen erkennen, da hier auch der weitreichendste biologische Abbau stattfand. Bei dem Versuch, Einzelsubstanzen zu identifizieren fiel auf, dass selbst bei dem unbehandelten Schlamm aus dem Vorlagebehälter nicht das typische n-Alkanmuster (HELLMANN, 1995) gefunden wurde, sondern methylierte, ethylierte und andere verzweigte sowie zyklische Alkane dominierten. Dies deutet auf einen bereits erfolgten mikrobiellen Abbau der leicht abbaubaren n-Alkane hin.

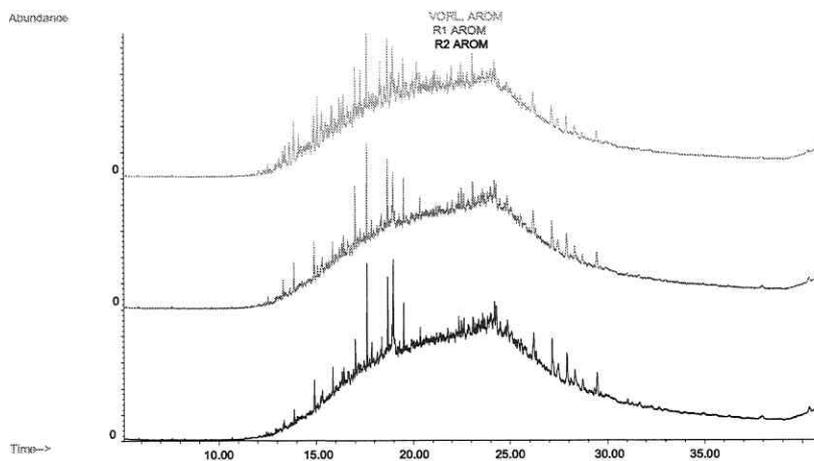
In den saturates-Fractionen konnten als Einzelkomponenten vor allem zyklische und verzweigte Alkane sowie alkylierte Aromaten nachgewiesen werden. RIIS et al. (1996) sowie ANGEHRN et al. (1998) identifizierten in Restkontaminationen beim Mineralölabbau in Böden ebenso diese Gruppen unpolarer Verbindungen.

## 4 ERGEBNISSE



**Abb.4.26:** GC-MS Chromatogramme der saturates-Fractionen von Bohrschlammproben

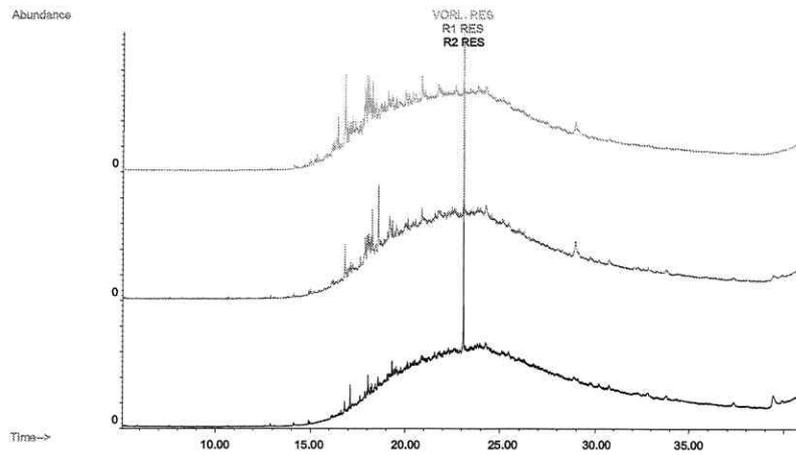
Vorl.: unbehandelter Bohrschlamm aus dem Vorlagebehälter, R1: Reaktor 1 beim kontinuierlichen Betrieb mit 40 h, R2: Reaktor 2 beim kontinuierlichen Betrieb mit 40 h Verweilzeit. Die drei Chromatogramme wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit übereinandergelegt. Der Ursprung aller Chromatogramme liegt bei (0;0).



**Abb. 4.27:** GC-MS Chromatogramme der Aromaten-Fractionen von Bohrschlammproben

Vorl.: unbehandelter Bohrschlamm aus dem Vorlagebehälter, R1: Reaktor 1 beim kontinuierlichen Betrieb mit 40 h, R2: Reaktor 2 beim kontinuierlichen Betrieb mit 40 h Verweilzeit.

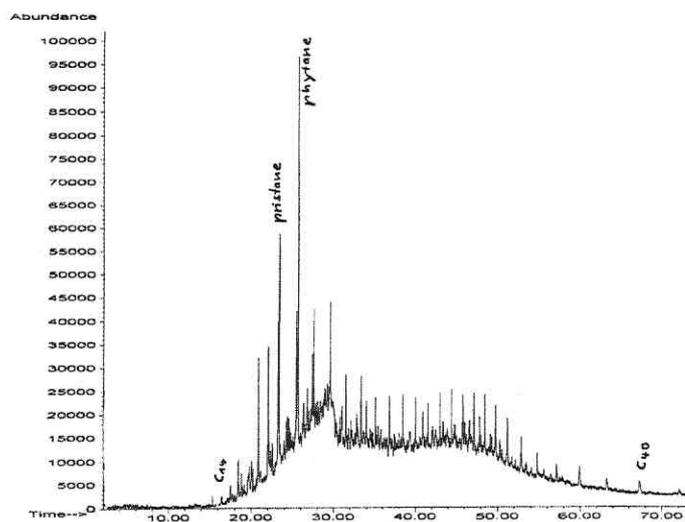
## 4 ERGEBNISSE



**Abb. 4.28:** GC-MS Chromatogramme der resins-Fractionen von Bohrschlammproben

Vorl.: unbehandelter Bohrschlamm aus dem Vorlagebehälter, R1: Reaktor 1 beim kontinuierlichen Betrieb mit 40 h, R2: Reaktor 2 beim kontinuierlichen Betrieb mit 40 h Verweilzeit. Der Peak bei 23,1 min entstammt einer Verunreinigung aus dem Septum (ein Phthalat).

Bei der GC-MS Analyse eines Hexanextraktes einer weiteren Bohrschlammprobe vom selben Altlastenstandort wurde folgendes Chromatogramm aufgezeichnet.



**Abb. 29:** GC-MS Chromatogramm einer unbehandelten Bohrschlammprobe vom Altlastenstandort

Bei dieser Probe erfolgte keine Fraktionierung mittels SAR-Trennung.

Im Gegensatz zu den Analysen des unbehandelten Schlammes aus dem Vorlagebehälter (siehe Abb. 4.26, gesättigte Komponenten) sind bei dieser Probe deutlich die n-Alkane als typische Rohölbestandteile identifizierbar. Vermutlich wurde die Bohrschlammprobe B2, die für den Versuch mit kontinuierlicher Prozessführung verwendet wurde, bereits einem mikrobiellen Abbau unterzogen, bevor die Probenahme aus dem Vorlagebehälter erfolgte. Dafür sprechen auch die relativ hohen gefundenen Zellzahlen im Vorlagebehälter von  $2,5 \times 10^6$  bis  $2,5 \times 10^7$  KBE/g TS (siehe Kapitel 4.3.3.1). Drei mögliche Ursachen können zu dem beginnenden Mineralölabbau geführt haben:

- 1) Die Alterung erfolgte bereits in der Bohrschlammgrube durch die autochthonen Mikroorganismen. Bei der Befüllung der Grube eingetragener Sauerstoff oder aber Sulfat diente als Elektronenakzeptor für den MKW-Abbau.
- 2) Der mikrobielle Abbau wurde durch die Probenahme, Siebung und Lagerung bis zum Versuchsbeginn ermöglicht.
- 3) Die Zugabe von Nitrat als Stickstoffquelle und Elektronenakzeptor in den Vorlagebehälter förderte das Wachstum nitratreduzierender Mikroorganismen, die als C-Quelle die leicht abbaubaren n-Alkane verwerteten.

Detailliertere Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung der Restfraktionen folgen im Kapitel 4.5.3.

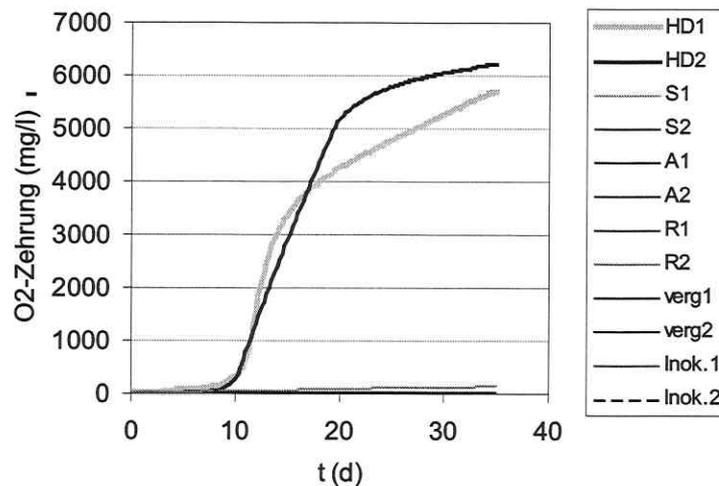
### **4.5.2 Biologische Abbaubarkeit der Restkontamination**

Die Bedeutung der Bioverfügbarkeit und biologischen Abbaubarkeit von Mineralölbestandteilen wurde im Kapitel 2.2.3 eingehend dargelegt. Neben der physiologischen Abbaubefähigung der Mikroorganismen ist die grundsätzliche Voraussetzung für den biologischen Schadstoffabbau die Bioverfügbarkeit der Kontamination.

Anhand einer im Bioreaktorverfahren behandelten Bohrschlammprobe, bei der ein weitreichender, im Bioreaktorverfahren nicht mehr steigerbarer Mineralölabbau von 80,5 % erreicht war, wurde die Restkontamination aus der Schlammmatrix extrahiert und einem Abbaubarkeitstest unterzogen (Methode siehe Kap. 3.2.12 und 3.2.13). Somit wurden die Kontaminanten von etwaigen sorbierenden organischen oder mineralischen Matrices getrennt und vollständig bioverfügbar gemacht. Die biologische Abbaubarkeit der Restkontaminanten konnte somit unabhängig von Einflüssen der mangelnden Bioverfügbarkeit untersucht werden.

## 4 ERGEBNISSE

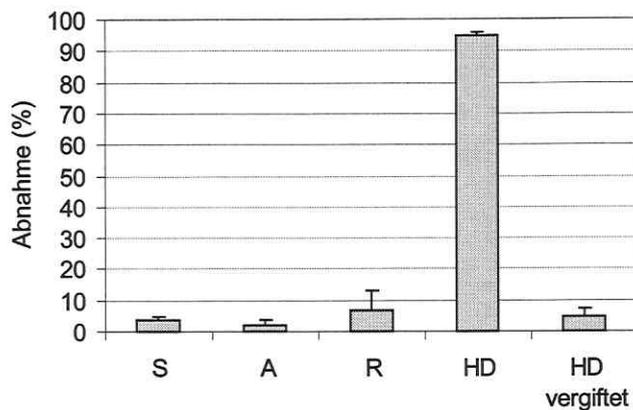
Dazu wurden die durch Extraktion und Fraktionierung erhaltenen Komponenten der verbliebenen Restkontamination in Parallelansätzen mit einem Inokulum adaptierter Mikroorganismen ( $2 \cdot 10^4$  KBE/ml) in Nährlösung im temperierten Respirometer inkubiert (siehe Kap. 3.2.13). Als leicht abbaubare Referenzsubstanz wurde Hexadekan in der selben Konzentration wie die Restfraktion der saturates verwendet. Aus den aufgezeichneten Sauerstoffzehrkurven (Abb. 4.30) ist erkennbar, dass einzig bei den Referenzansätzen mit Hexadekan eine nennenswerte Mineralisierung der eingesetzten Kohlenstoffquelle stattfand.



**Abb. 4.30:** Sauerstoffzehrung bei Inkubation der SAR-Fractionen (S1, S2, A1, A2, R1, R2) im Respirometer

Als Kontrollansätze wurden je zwei Ansätze mit Hexadekan als C-Quelle (HD1, HD2), vergiftete Kontrollansätze mit Hexadekan (verg1, verg2) sowie Ansätze ohne C-Quelle mit Inokulum (Inok.1, Inok.2) mitgeführt, Restkontamination aus Bohrschlammprobe vom Versuchsende in der Reaktorkaskade aus Reaktor 2.

Bei allen untersuchten Restfraktionen lagen sowohl die Sauerstoffzehrung als auch die gravimetrische Abnahme der Fraktionen (Abb. 4.31) im Bereich des mitgeführten vergifteten Blindansatzes, der Hexadekan und Thiomersal enthielt. Bei der Hexadekankontrolle betrug der Abbaugrad nach 35 Tagen Inkubation 95 %. Die Abbaubefähigung und Leistungsfähigkeit des aus der biologischen Bohrschlammbehandlung gewonnenen Inokulums ist somit bewiesen.



**Abb. 4.31:** Gravimetrische Bestimmung der Abnahme der SAR Fraktionen nach 35-tägiger Inkubation im Respirometer

Mittelwerte aus je zwei Parallelansätzen, HD: Kontrollansatz mit Hexadekan als C-Quelle, HD vergiftet: vergiftete Kontrolle mit Hexadekan, Restkontamination aus Bohrschlammprobe vom Versuchsende in der Reaktorkaskade aus Reaktor 2.

Die in eine bioverfügbare Form überführten Restkontaminanten wurden bei 35-tägiger Inkubation mit einem Inokulum aus adaptierten Mikroorganismen nicht weiter abgebaut. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Bioreaktorbehandlung zu einem weitreichenden Abbau der Mineralölkontamination und die entstehende Restkontamination unter den gewählten Versuchsbedingungen (adaptiertes aus der biologischen Bohrschlammbehandlung isoliertes Inokulum, 30°C, kein Zusatz von leicht abbaubaren Co-substraten etc.) aus nicht weiter biologisch abbaubaren Komponenten besteht.

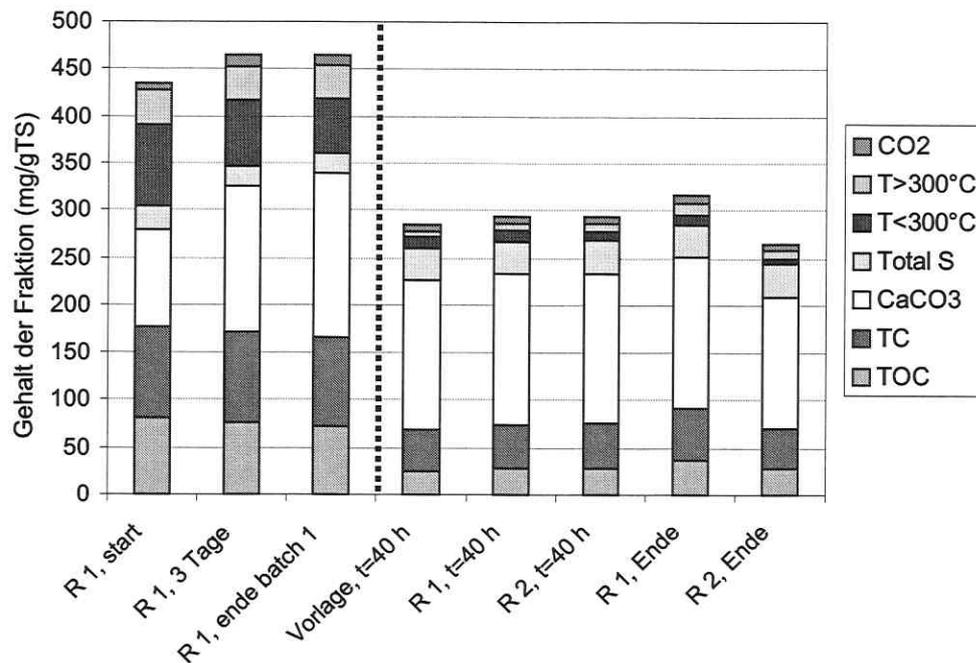
#### 4.5.3 Chemische Analyse der Restkontamination

Einzelne Bohrschlammproben aus dem Versuch zum Mineralölabbau in der Reaktorkaskade mit kontinuierlicher Fahrweise wurden detaillierten organisch-geochemischen Untersuchungen unterzogen (Schenk et al., 2000, Methode siehe Kap. 3.3.10). Die Untersuchungen sollten der detaillierteren Aufklärung der Zusammensetzung der Restkontamination dienen und den Sanierungsfortschritt bei der Bioreaktorbehandlung der Bohrspülschlämme dokumentieren.

In den Bohrschlammproben wurde nach der LECO-Methode (Fa. LECO Corporations, St. Joseph, Michigan) der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC), der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC), der Gehalt an mineralischem Kohlenstoff (als  $\text{CaCO}_3$ ) und der Gesamtschwefelgehalt (Total S) bestimmt (siehe Abb. 4.32). Des

#### 4 ERGEBNISSE

weiteren wurden mittels Pyrolyse die Anteile des organischen Materials quantifiziert, die bereits durch Thermovaporisation bei  $T < 300^\circ\text{C}$ , bzw. erst durch thermische Crackprozesse bei höheren Temperaturen ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) freigesetzt werden. Ebenso wurde der Sauerstoffgehalt der Proben gemessen (als  $\text{CO}_2$ ). Die Ergebnisse sind für Schlammproben aus der kontinuierlich betriebenen Reaktorkaskade in Abb. 4.32 dargestellt.

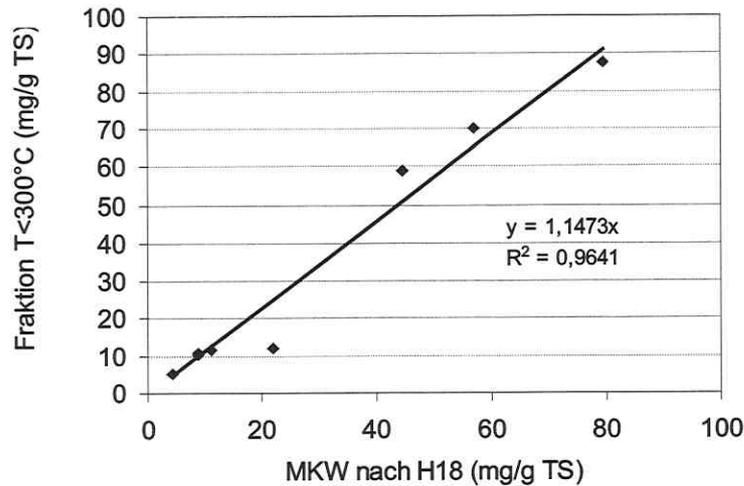


**Abb. 4.32:** Geochemische Charakterisierung der Bohrschlammproben aus dem Versuch zum kontinuierlichen Betrieb einer Bioreaktorkaskade

Die Proben R1, start; R1, 3 Tage und R1, Ende batch1 entstammen dem ersten batch Zyklus in Reaktor 1 des Versuches wobei die Schlammprobe B1 behandelt wurde. Alle weiteren Proben (ab der senkrechten gestrichelten Linie) sind Schlammproben B2: Vorlage, R1 und R2 ( $\tau = 40$  h) vom Ende der Versuchsphase V; R1, R2 Ende vom Versuchsende. R1: Reaktor 1; R2: Reaktor 2,

Bohrschlammproben B1 (R1, Start bis R1, Ende batch 1) und B2 (alle weiteren Proben) unterscheiden sich deutlich im TOC- und TC-Gehalt, sowie im Anteil der bis  $300^\circ\text{C}$  thermovaporisierbarer Verbindungen ( $T < 300^\circ\text{C}$ ). Die TOC und TC-Gehalte der Bohrschlammprobe B1 sind ca. doppelt so hoch wie bei Probe B2, die bis  $300^\circ\text{C}$  verdampfbaren Bestandteile sind bei B1 ca. fünf mal so hoch wie bei B2. Dies liegt vor allem an der wesentlich höheren Ausgangskontamination der Probe B1 ( $79500 \text{ mg}_{\text{MKW}}/\text{kg}_{\text{TS}}$ ) gegenüber Probe B2 ( $22000 \text{ mg}_{\text{MKW}}/\text{kg}_{\text{TS}}$ ).

Im Verlauf der Behandlung (bei Probe B1 die ersten drei Proben; Probe B2 die weiteren Proben) sind mit Ausnahme der bis 300°C thermovaporisierbaren Verbindungen ( $T < 300^\circ\text{C}$ ) keine wesentlichen Veränderungen der untersuchten Parameter zu beobachten.



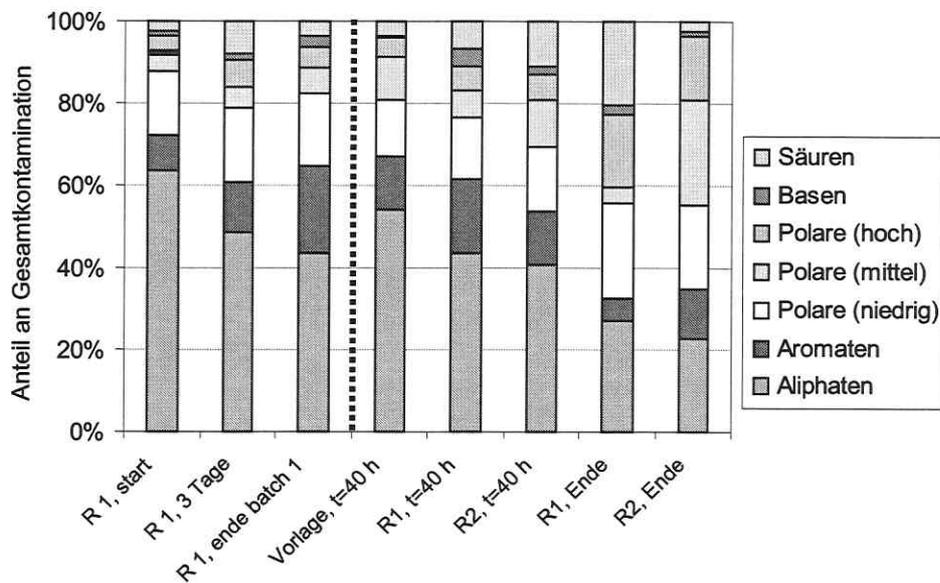
**Abb. 4.33:** Korrelation der MKW-Bestimmung nach H18 mit den Ergebnissen der Thermovaporisation von organischen Kontaminanten bis 300°C ( $T < 300^\circ\text{C}$ )

Die Ergebnisse der Untersuchung der bis 300°C vaporisierbaren Verbindungen korreliert sehr gut ( $R^2=0,9662$ ) mit den Ergebnissen der Mineralölanalyse nach DIN 38 409 H18 (siehe Abb. 4.33). Dies lässt den Schluss zu, dass nach der H18 Analyse (Extraktion mit Freon im Schüttelkolben und anschließende FTIR Analyse) ähnlich gebundene Kontaminanten erfasst werden wie bei der Thermovaporisation bis 300°C. Die durch Thermovaporisation bis 300°C freigesetzten Komponenten liegen durchschnittlich 15 % über den nach der H18 Methode ermittelten Mineralölgehalten. Diese Differenz könnte in der bereits unter 4.3.2.4 erläuterten unvollständigen Erfassung von polaren lipophilen Mineralölbestandteilen bei der H18 Methode begründet sein.

Eine Fraktionierung der Mineralölkontamination der Bohrschlammproben in verschiedene Substanzklassen unterschiedlicher Polarität sollte Informationen über den Sanierungsfortschritt im Verlauf der Bohrschlammbehandlung sowie die Zusammensetzung der auftretenden Restkontamination liefern. Die Extrakte der Bohrschlammproben des Versuches zur Behandlung von Bohrschlämmen in einer kontinuierlich betriebenen Reaktorkaskade wurden einer flüssig-chromato-

#### 4 ERGEBNISSE

graphischen Trennung in folgende Substanzklassen unterzogen: gesättigte KW, aromatische KW, niedropolare NSO-Verbindungen (NSO: Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoff-enthaltende Verbindungen), mittelpolare NSO-Verbindungen, hochpolare NSO-Verbindungen, Basen und Säuren (Methode siehe WILLSCH et al. 1997, Kap. 3.3.10). Die erhaltenen Fraktionen wurden gaschromatographisch analysiert und Einzelkomponenten identifiziert (WILLSCH et al. 1997). Die prozentuale Zusammensetzung der Mineralölkontamination ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.



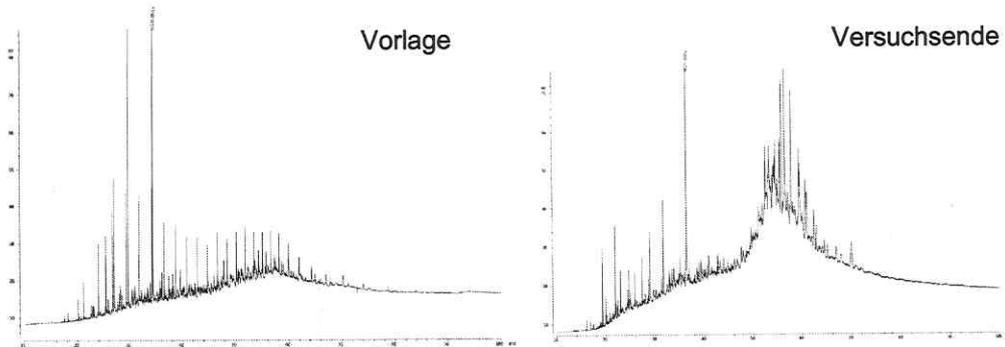
**Abb. 4.34:** Auftrennung der Mineralölextrakte in Substanzklassen (aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische KW, niedropolare NSO-Verbindungen, mittelpolare NSO-Verbindungen, hochpolare NSO-Verbindungen, Basen und Säuren, (Methode nach WILLSCH et al. 1997)

Bohrschlammproben aus dem Versuch zum kontinuierlichen Betrieb einer Bioreaktorkaskade: Die Proben R1, start, R1, 3 Tage und R1, Ende batch1 entstammen dem ersten batch Zyklus des Versuches wobei die Schlammprobe B1 behandelt wurde. Alle weiteren Proben (senkrechte gestrichelte Linie) sind Schlammproben B2: Vortage, R1 und R2 ( $\tau = 40$  h) sind vom Ende der Versuchsphase V; R1, R2 Ende sind Proben vom Versuchsende.

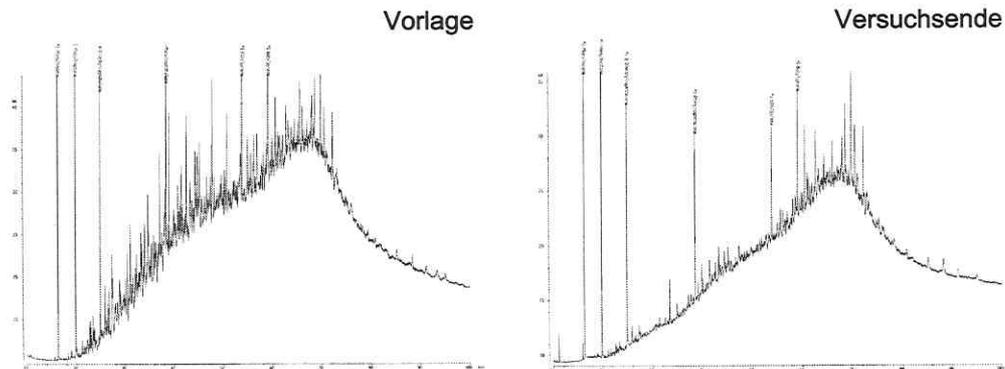
Der Sanierungseffekt zeigte sich vor allem in der Abnahme der Aliphaten, was auf die starke Abnahme der n-Alkane zurückzuführen ist (siehe Abb. 4.35). Bei den persistenten aliphatischen Kohlenwasserstoffen handelt es sich um schwer abbaubare verzweigte Alkane und cycloaliphatische Verbindungen. Mit dem Abbau einher ging eine Zunahme des sogenannten „hump“ (UCM=unresolved complex mixture). Die sogenannten Biomarker (Sterane und Hopane) waren in allen Proben

in hohen relativen Konzentrationen vertreten. Es fällt jedoch auf, dass mit fortschreitender Behandlung eine deutliche relative Anreicherung stattfand, die auf den bevorzugten Abbau der n-Alkane zurückzuführen ist.

Bei den Aromaten wurden vergleichsweise weniger spektakuläre Veränderungen beobachtet (siehe Abb. 4.36), allerdings nahmen die Schwefelaromaten (Benzothiophene und Dibenzothiophene) deutlich ab und waren gegen Versuchsende fast vollständig verschwunden.



**Abb. 4.35:** GC-FID Chromatogramme der saturates Fraktion von Vorlage und Versuchsende



**Abb. 4.36:** GC-FID Chromatogramme der aromatischen Fraktion von Vorlage und Versuchsende

Des Weiteren kommt es zu einer Anreicherung von chromatographisch kaum noch auflösbaren polyzyklischen Naphthenaromaten. Eine weitere noch bemerkenswertere Veränderung mit voranschreitender mikrobieller Sanierung ist die Zunahme der Relativgehalte an Säuren, die dann im letzten Behandlungsschritt wieder metabolisiert werden. Vermutlich handelt es sich hier um C16 und C18 Alkane, die zu Säuren oxidiert und im weiteren Verlauf der Behandlung mineralisiert werden.

#### **4.5.4 Versuch in Bodensäulen zur weiteren Abreinigung der Restkontamination durch Kompostbeimischung**

Eine weitere Reduzierung der Kontamination des im Bioreaktorverfahren weitgehend behandelten Materials durch mikrobiellen Abbau ist aufgrund der mangelnden Abbaubarkeit der Restkontaminanten unwahrscheinlich (siehe Abbauversuche unter optimierten Bedingungen im Respirometerversuch Kap. 4.5.2). Dennoch sollte der Einfluss der Untermischung organischen Materials in Form von Kompost auf den Gehalt an mit der H18-Methode nachweisbaren Mineralölkomponenten, deren etwaige Festlegung an die Huminstoffmatrix des Kompostes, sowie der Einfluss auf die Toxizität des behandelten Bohrschlammes untersucht werden. Dazu wurde eine Mischprobe von in der kontinuierlich betriebenen Kaskade behandeltem Bohrschlamm (MKW-Gehalt ca. 10000 mg/kg<sub>TS</sub>), in einer Kammerfilterpresse entwässert, mit Kompost in Massenanteilen von 20 und 30% vermischt und in Säulen unter kontrollierten Bedingungen fünf Wochen lang inkubiert (Methode siehe Kap. 3.2.9).

In Abbildung (Abb. 4.37) sind die Ergebnisse der TOC und MKW-Analysen der drei getesteten Varianten (20% Kompost, 20°C; 20% Kompost, 30°C und 30% Kompost, 30°C) dargestellt.

#### 4 ERGEBNISSE

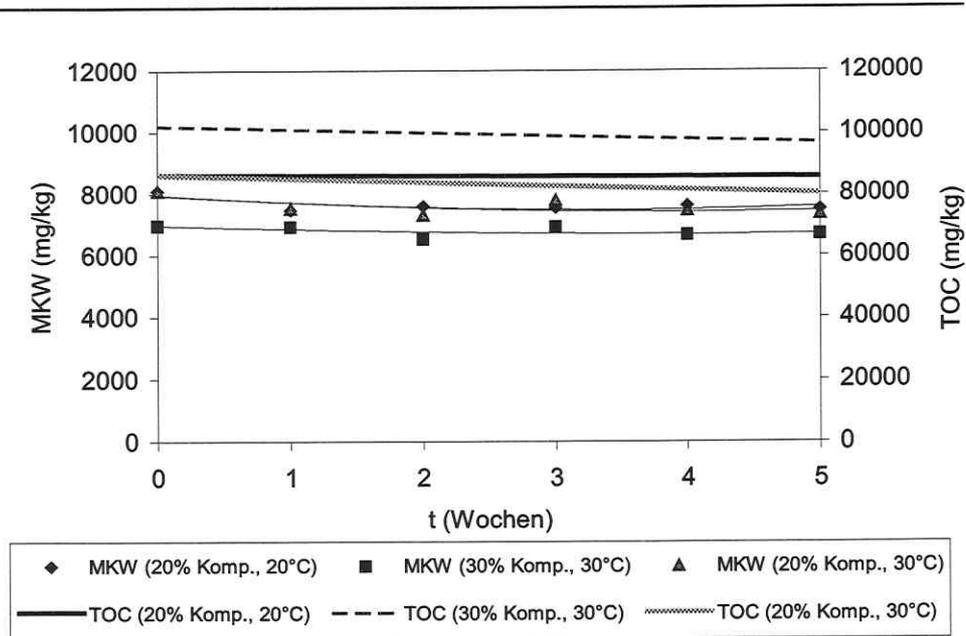


Abb. 4.37: Versuch zur weiteren Verringerung des Restölgehaltes von Bohrschlämmen durch Behandlung in Bodensäulen unter Zugabe von Kompost

Tab. 4.11: Prozentuale Abnahme des TOC- und MKW-Gehaltes nach fünfwöchiger Behandlung von bereits im Bioreaktor behandelten Bohrschlamm in Bodensäulen unter Zugabe von Kompost

Reaktor	MKW	TOC
	Abnahme (%)	Abnahme (%)
20% Komp., 20°C	7,4	0,9
30% Komp., 30°C	4,2	5,3
20% Komp., 30°C	9,4	7,1

Nach fünfwöchiger Behandlung im statischen Reaktor ist nur eine sehr geringe Abnahme der Restkontamination von 4,2 bis 9,4% festzustellen (siehe Abb. 4.37 und Tab. 4.11). Die TOC-Gehalte verringerten sich um maximal 7,1 %, vermutlich aufgrund der Mineralisierung des Kompostanteils. Die MKW-Gehalte sanken vor allem in den ersten 2 Wochen des Versuches um 4 bis 9%. Diese Verringerung geht vermutlich einher mit der ebenfalls von anderen Autoren beobachteten Festlegung aromatischer Verbindungen an die Huminstoffmatrix des Kompostes (BOLLAG, 1996; HUPE et al. 1996 a; KÄSTNER et al. 1995; VERSTRAETE & DEVLIEGHER 1996). In den letzten drei Behandlungswochen blieben die nachgewiesenen Mineralölgehalte nahezu konstant.

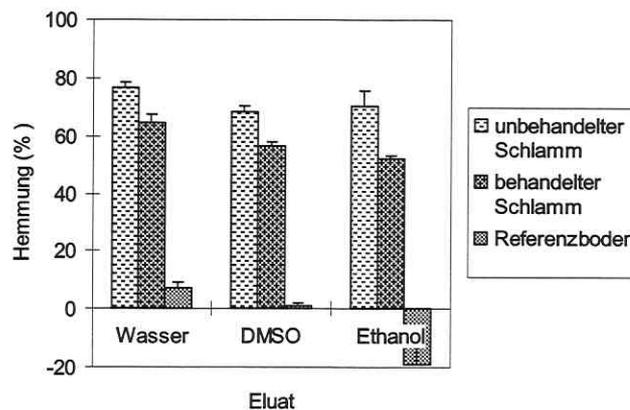
## 4 ERGEBNISSE

Die Behandlung unter Kompostbeimischung hatte keinen signifikanten Einfluss auf einen weiteren mikrobiellen Abbau der Restkontamination. Jedoch konnte ein positiver Effekt auf die Toxizität des Materials, der vermutlich ebenso durch Fixierung toxischer Verbindungen an die Huminstoffmatrix des Kompost begründet ist, festgestellt werden (siehe folgender Abschnitt, Kap. 4.6).

### 4.6 Toxizität und Lebensraumfunktion des unbehandelten und behandelten Materials

#### Untersuchung von Eluaten mit dem Leuchtbakterientest

Für die Untersuchung der Toxizität von mineralölkontaminiertem Bohrklein wurde wie bei NEUSTADT et al. (1995) empfohlen bei der Eluatherstellung eine 1% DMSO- oder Ethanol-Lösung angewandt, um die Bioverfügbarkeit der Kontaminanten zu erhöhen.



**Abb. 4.38:** Leuchtbakterientest an Eluaten von Bohrschlammproben vor und nach Behandlung im Airliftbioreaktor

Herstellung der Eluate unter Zusatz von 1% DMSO und 1% Ethanol.

Die mit der Bohrschlammbehandlung im Bioreaktor einhergehende Verringerung der Toxizität lag bezogen auf die Toxizität im unbehandelten Material bei allen drei getesteten Eluaten bei ca. 20%.

Zusätzlich zu den in Abb. 4.38 dargestellten Screening-Tests wurden zur Ermittlung der  $EC_{50}$ -Werte je 7 Verdünnungen des wässrigen Eluats jeweils in Doppelbestimmungen untersucht (Abb. 4.39). Für das unbehandelte Material wurde ein

EC<sub>50</sub> – Wert von 44,1 g<sub>TS</sub>/l ermittelt. Der EC<sub>50</sub> –Wert des behandeltes Schlammes lag mit 52,5 g<sub>TS</sub>/l und somit 19% über dem des unbehandelten Materials.

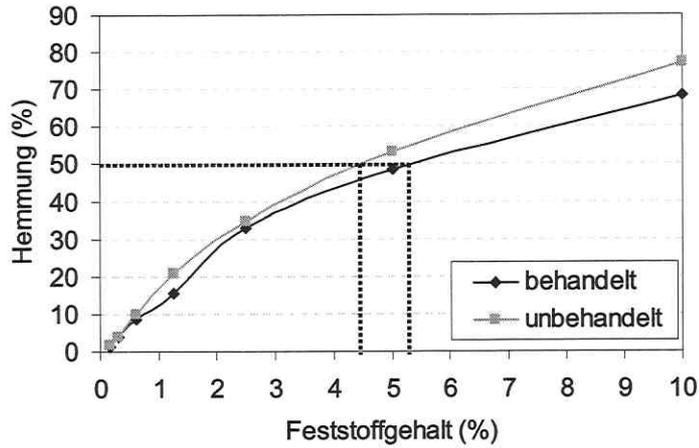


Abb. 4.39: Bestimmung der EC<sub>50</sub>-Werte mittels Leuchtbakterientest an Eluaten von Bohrschlammproben vor und nach Behandlung im Airliftbioreaktor

Demnach fand bei der Bioreaktorbehandlung und dem damit einhergehenden Mineralölabbau eine leichte Verringerung der Toxizität des Materials statt.

Die Vermischung des behandelten Bohrschlammes mit Kompost führte zu einer weiteren Verringerung der Toxizität (siehe Abb. 4.40).

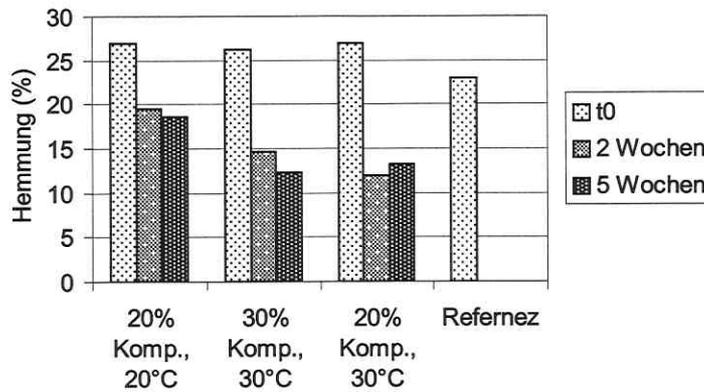


Abb. 4.40: Leuchtbakterientest an Eluaten von Proben aus dem Bodensäulenversuch unter Kompostbeimischung

## 4 ERGEBNISSE

---

Mit voranschreitender Behandlung in den Bodensäulen sank die Hemmung der Aktivität der Leuchtbakterien von ca. 24 % zu Versuchsbeginn auf Werte zwischen 13 und 17 % nach fünfwöchiger Inkubation, wobei bei den Ansätzen, die bei 30°C behandelt wurden, eine schnellere und weitreichendere Entgiftung stattfand. Das Eluat der Referenzprobe war am stärksten gefärbt. Dies führte eventuell zu Wechselwirkungen mit der Fluoreszenzmessung und somit zu den gemessenen Hemmwerten. Auch RÖNNPAGEL et al. (1996) kamen zu dem Schluss, dass durch den negativen Einfluss der Bodenmatrix beim Leuchtbakterientest falsch-positive Ergebnisse gemessen werden können.

Die Berechnung von  $EC_{50}$ -Werten war nicht möglich, da bereits bei einfacher Verdünnung Hemmungen kleiner 20% gemessen wurden. Daher wurden  $G_L$ -Werte berechnet. Der  $G_L$ -Wert ist der kleinste Wert des Verdünnungsfaktors des Testgutes, bei dem die Lichtemission um  $\leq 20\%$  gehemmt wird. Der  $G_L$ -Wert zu Versuchsbeginn ( $t_0$ ) ist 2, nach zwei und fünf Wochen Behandlung  $G_L=1$ . Nach DIN 38412 Teil 34 wird bei  $G_L$ -Werten von 1 bis 2 die Probe als nicht toxisch bezeichnet.

Die Vermischung des behandelten Bohrschlammes mit 20% oder 30% Kompost führte demnach bereits nach fünfwöchiger Lagerung bei 30°C zu einer weitreichenden Entgiftung des Materials, so dass von dem Material bezüglich der Bakterientoxizität (Biolumineszenz) keine Gefahr mehr ausgeht.

### Keim- und Wachstumstest mit höheren Pflanzen

Zusätzlich zum Leuchtbakterientest wurden Pflanzenkeimungs- und Wachstumstests zur Ermittlung der Lebensraumfunktion des behandelten, mit Kompost vermischten Bohrschlammes durchgeführt. Untersucht wurden Anfangs- und Endproben vom Bodensäulenversuch (20% Kompostbeimischung) mit den Testorganismen Hafer als Vertreter der monokotylen Nutzpflanzen und Luzerne als dikotyle Pflanze (Methode nach DECHEMA, 1995, siehe Kap. 3.3.11.2).

Das getestete Material hatte keinen negativen Einfluss auf die Pflanzenkeimung. Gegenüber der unkontaminierten Referenzerde war bei beiden Pflanzenspezies keine Verringerung des Keimerfolgs feststellbar (siehe Abb. 4.41). Bei Hafer lag der Keimerfolg bei den getesteten Materialien zwischen 93 und 100 %, bei Luzerne zwischen 70 und 77%.

Im Pflanzenwachstumstest wurde eine signifikante Hemmung bei Luzerne festgestellt (siehe Abb. 4.42 und Tab. 4.12). Eine Wachstumshemmung größer gleich 50% deutet auf Vorliegen toxischer Substanzen hin (DECHEMA, 1995).

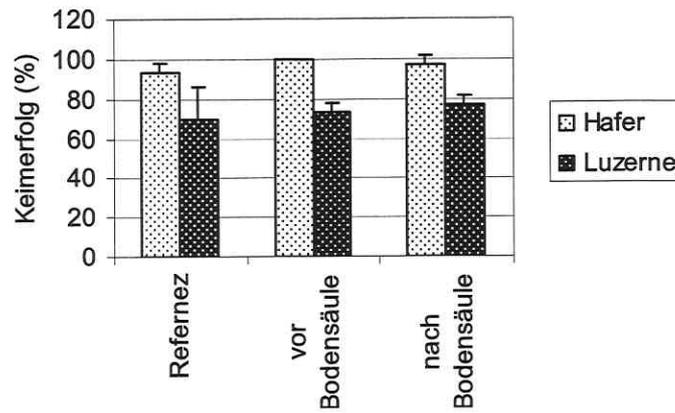


Abb. 4.41: Pflanzenkeimungstest vor und nach Behandlung in Bodensäulen unter Kompostbeimischung

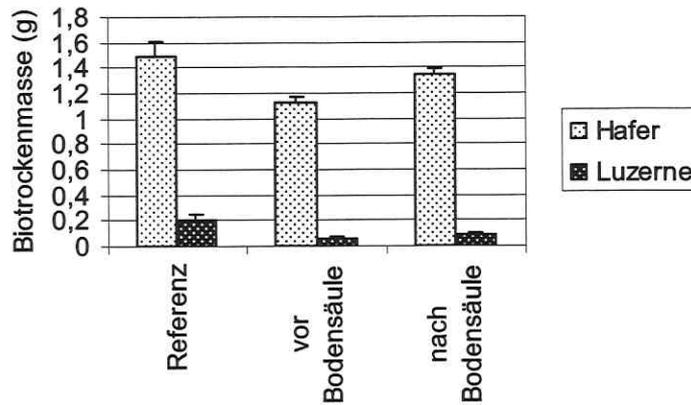


Abb. 4.42: Wachstumstest mit höheren Pflanzen vor und nach Behandlung im Bodensäulen unter Kompostbeimischung des bereits im Airliftreaktor behandelten Materials

Mittlere Biotrockenmasse je Pflanze 21 Tage nach Auflaufen von 50% der Samen, N=15

Tab. 4.12: Wachstumshemmung im Vergleich zur Referenz

	Hafer Hemmung (%)	Luzerne Hemmung (%)
vor Bodensäule	24,1	69,1
nach Bodensäule	9,4	57,3

## 4 ERGEBNISSE

---

Generell musste festgestellt werden, dass der behandelte Bohrschlamm für die Kultivierung empfindlicher Pflanzen ungeeignet ist. Der Schlamm neigt zum oberflächlichen Austrocknen und wird dann steinhart. In den tieferen Schichten ist das Material schlammig und die Wurzeln werden nicht ausreichend mit Sauerstoff versorgt. Den wesentlich robusteren Haferkeimlingen bereitete dies keine Probleme.

Bei Hafer wurde keine Hemmung festgestellt. Somit ist aus phytotoxikologischer Sicht die beobachtete Hemmung bei Luzerne vermutlich eher auf die ungeeignete Textur des Materials, als auf das Vorhandensein toxischer Verbindungen zurückzuführen.

### **4.7 Erreichen der Wiederverwertungskriterien nach LAGA durch Waschverfahren zur Reduzierung der Salzfracht**

Da von den Bohrschlämmen nicht nur bezüglich der Mineralölkontamination, sondern auch von dem hohen Salzgehalt ein Gefährdungspotential ausgeht, wurden Versuche zur Auswaschung der Salze durchgeführt. Vor allem Chlorid und Sulfat sind in derart hohen Konzentrationen enthalten, dass die LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen; Technische Richtlinien, Stand 5. September 1995) Richtwerte für einen eingeschränkten Wiedereinbau für die Eluatparameter Chlorid, Sulfat und elektrische Leitfähigkeit überschritten werden (siehe Kap. 3.1.1; Tab. 3.2).

Die Versuche wurden mit behandeltem Schlamm aus Airliftreaktorversuch III (65 l Reaktor) in vier aufeinanderfolgenden Waschschrritten mit demineralisiertem Wasser in zwei Parallelansätzen durchgeführt (Methode siehe Kap. 3.2.10).

Nach dem dritten Waschschrtritt sind die Wiederverwertungskriterien nach LAGA für die Eluatwerte bis auf den Chloridgehalt erfüllt ( $\text{Cl}^-$  übersteigt den Z.1.1.-Wert von 10 mg/l, der Z.1.2.-Wert liegt bei 20 mg/l). Ab dem vierten Waschschrtritt liegen alle untersuchten Parameter unter dem Zuordnungswert Z 0, der einen uneingeschränkten Wiedereinbau des Materials gestattet (siehe folgende Tabelle 4.13).

Tab. 4.13: Analyseergebnisse der Eluate von vier Waschschritten des behandelten Bohrschlammes

Waschschritt	pH	elektr. Leitf. (µS/cm)	MKW (DIN 38409 H18) (mg/l)
1	7,83 <sup>o)</sup>	16 400 <sup>*)</sup>	0,22
2	7,98 <sup>o)</sup>	1 425 <sup>*)</sup>	0,16
3	7,86 <sup>o)</sup>	368 <sup>o)</sup>	n.n.
4	7,83 <sup>o)</sup>	263 <sup>o)</sup>	n.n.
H <sub>2</sub> O <sub>demin.</sub>	8,53	10	

Waschschritt	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	As (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)	Cr (µg/l)	Cu (µg/l)	Ni (µg/l)	Hg (µg/l)
Analyse	IC	IC	IC	IC	IC	AAS	AAS	AAS	AAS	AAS	AAS	AAS
1	4178 <sup>*)</sup>	3661 <sup>*)</sup>	n.n.	60,00	1,57	5,16 <sup>o)</sup>	4,5 <sup>o)</sup>	0,54 <sup>o)</sup>	n.n. <sup>o)</sup>	16,3 <sup>o)</sup>	19,6 <sup>o)</sup>	n.n. <sup>o)</sup>
2	276,2 <sup>*)</sup>	294,7 <sup>*)</sup>	n.n.	1,12	0,82	4,27 <sup>o)</sup>	2,5 <sup>o)</sup>	0,08 <sup>o)</sup>	n.n. <sup>o)</sup>	7,4 <sup>o)</sup>	0,8 <sup>o)</sup>	n.n. <sup>o)</sup>
3	19,6 <sup>*)</sup>	47,2 <sup>o)</sup>	n.n.	0,29	0,74	4,90 <sup>o)</sup>	3,5 <sup>o)</sup>	0,07 <sup>o)</sup>	n.n. <sup>o)</sup>	n.n. <sup>o)</sup>	1,0 <sup>o)</sup>	n.n. <sup>o)</sup>
4	3,2 <sup>o)</sup>	19,5 <sup>o)</sup>	n.n.	0,34	0,54	2,91 <sup>o)</sup>	3,1 <sup>o)</sup>	0,01 <sup>o)</sup>	n.n. <sup>o)</sup>	3,9 <sup>o)</sup>	n.n. <sup>o)</sup>	n.n. <sup>o)</sup>

Das Erreichen der Zuordnungsbeiwerte nach LAGA ist in den Feldern mit folgenden Indices markiert: <sup>\*)</sup> Z 2 nicht erreicht; <sup>\*)</sup> Z 2; <sup>o)</sup> Z 0. Für die Parameter ohne Markierung existieren nach LAGA keine Grenzwerte.

#### 4.8 Veränderung des Schwefelstatus bei der biologischen Bohrschlammbehandlung

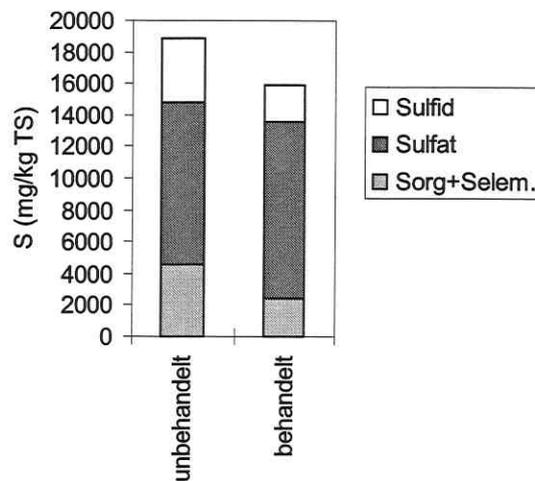
Da der Schwefelgehalt des Bohrschlammes mit ca. 2 Ma% vergleichsweise hoch (ähnlich wie in kontaminierten Flusssedimenten, MÜLLER et al. 1998) und das Verhalten der schwefelhaltigen Verbindungen während der biologischen Behandlung somit von besonderem Interesse ist, wurden Untersuchungen zum Schwefelstatus des Materials vor und nach der Behandlung im Bioreaktorverfahren durchgeführt.

Der Schwefel in den abgelagerten Bohrspülungen stammt z.T. aus dem BaSO<sub>4</sub>, das der Bohrspülung als Beschwerungsmittel zugegeben wird, weiterhin enthalten Rohöle unterschiedlich hohe Gehalte an organischen Schwefelverbindungen (wie Mercaptane), deren Anteil je nach Lagerstätte deutlich variieren kann (HELLMANN, 1995). Der Schwefelgehalt setzt sich aus organischem (S<sub>org</sub>), elementarem (S<sub>elem.</sub>), Sulfid- und Sulfatschwefel zusammen. Die Bioreaktorbehandlung der Bohrspülschlämme führt zu einer Oxidation des sulfidischen Schwefels, dessen Anteil am Gesamtschwefelgehalt halbiert sich im Verlauf der Behandlung (siehe Abb. 4.43). Der Anteil des Sulfatschwefels steigt im Laufe der Oxidationsprozesse von 54% auf 70%. Dies könnte in der Oxidation von sulfidischem Schwefel und/oder dem Abbau organischer Schwefelverbindungen begründet sein. Im Laufe des Abbaus vorhandener organischer Schwefelverbindungen z.B. von Benzothiophenen,

#### 4 ERGEBNISSE

Dibenzothiophenen und Mercaptanen wird Sulfat gebildet. Somit lässt sich die Zunahme des sulfatischen Schwefel um 900 mg/kg<sub>TS</sub> erklären.

Der Verlust an Schwefel während der Bioreaktorbehandlung kann durch das Ausgasen organischer Schwefelverbindungen (wie Mercaptane als Rohölbestandteile; BEYER & WALTER, 1984) oder von H<sub>2</sub>S zu Versuchsbeginn erklärt werden.



**Abb.: 4.43:** Schwefelstatus in den Bohrschlammproben vor und nach der Bioreaktorbehandlung

Der Schwefelgehalt setzt sich aus sulfidischem Schwefel (Sulfid), sulfatischem Schwefel (Sulfat), sowie organischem und elementarem Schwefel (S<sub>org</sub>+S<sub>elem</sub>) zusammen.

## 5 DISKUSSION

Der Mineralölgehalt bildet das größte Gefährdungspotential abgelagerter Bohrspülschlämme an Standorten der Erdölerkundung und -förderung. Die Behandlung und gefahrlose Entsorgung gebrauchter Bohrspülungen und cuttings (zutage gefördertes Bohrklein) stellt ein weltweites Problem aller Erdölförderstätten dar (DAAN & MULDER, 1996; DEELEY, 1989; W.E.G., 1996; MACYK et al, 1989). In der Vergangenheit wurden Bohrspülschlämme deponiert oder direkt neben dem Bohrstandort in Erdmulden verbracht. In der vorliegenden Arbeit werden die Grundlagen für biologische Behandlungsverfahren derartiger Altlasten geschaffen.

Erstmals wird eine komplexe Betrachtung des Mineralölabbaus in Bohrspülschlämmen vorgenommen, die die Optimierung des Verfahrensregimes, die Reinigung der Abluft sowie eine Gefährdungsabschätzung und Hinweise für die Wiederverwertung des gereinigten Materials einschließt.

In vorliegender Arbeit wurde erstmals die biologische Behandlung mineralölkontaminierter Bohrschlämme im Bioreaktorverfahren untersucht. Zur Optimierung des Mineralölabbaus wurden nach Voruntersuchungen im Respirometer Versuche in Airliftbioreaktoren durchgeführt, verschiedene Betriebsweisen getestet und ein „scale up“ realisiert.

Die Arbeit definiert in Bezug auf Nährstoffbedarf, Sauerstoffbedarf, Durchmischung und Begasung die Bedingungen, die für eine weitgehende biologische Reinigung von Bohrspülschlämmen erforderlich sind, zeigt apparative Verfahrensvarianten auf, charakterisiert die Leistungen und Grenzen einer solchen biologischen Reinigung im Airliftreaktor und erarbeitet Vorschläge für eine weitere Verminderung/Begrenzung der vom behandelten Material ausgehenden Gefährdungen.

Nach der biologischen Behandlung mineralölkontaminierter Materialien verbleiben in der Regel Restbelastungen, die mit biologischen Methoden nicht weiter reduzierbar sind und deren potentielle Umweltgefährdung weitgehend unbekannt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mögliche Ursachen für das Auftreten der Restkontamination bei der biologischen Bohrschlammbehandlung untersucht und eine Abschätzung des Gefährdungspotentials durch eine Charakterisierung der verbleibenden Restschadstoffe bezüglich der chemischen Zusammensetzung und des ökotoxikologischen Potentials vorgenommen.

Die vorgestellten Untersuchungen erlauben Handlungsempfehlungen für eine großtechnische Realisierung die unter anderem die Aspekte Prozesssteuerung, Prozessstabilität, Abluftreinigung und Entsorgung der Reststoffe umfasst (siehe Kap.

5.5). Des Weiteren wird im Kapitel 5.6 eine Kostenbetrachtung vorgenommen, die die Chancen der Realisierung eines biologischen Verfahrens zur Behandlung von Bohrspülschlämmen aufzeigen.

### **5.1 Technische Voraussetzung für die Behandlung von Bohrspülschlämmen in Bioreaktoren**

Sanierungsverfahren zur Behandlung mineralölkontaminierter Böden und Schlämme bedienen sich unterschiedlicher Prinzipien, unter denen biologische Methoden eine bedeutende Stellung einnehmen. Der im Abschnitt 2.3 dargelegte Stand der Technik auf diesem Gebiet widerspiegelt dabei die Vielfalt der unterschiedlichen Herangehensweisen. Hinsichtlich der biologischen Behandlung von Bohrspülschlämmen existieren Randbedingungen, die den Einsatz von Standardverfahren der Bodensanierung, wie die Mietentechnologie verhindern. Der in dieser Arbeit vorgeschlagene technologische Ansatz basiert daher auf der Verwendung von Airliftreaktoren. Hierbei können in einer intensiv-biologischen Behandlungsstufe die Voraussetzungen für einen effektiven biologischen Abbauprozess geschaffen werden. Milieubedingungen wie Feuchte, pH, Redoxpotential, Sauerstoffgehalt, Temperatur, Verfügbarkeit von Substrat und Nährsalzen sind ausschlaggebend für die Geschwindigkeit der mikrobiellen Abbauprozesse (ALEF, 1994).

#### Zudosierung von Nährsalzen

Bohrspülschlämme weisen im Unterschied zu Böden wesentlich weniger organisches Material natürlichen Ursprungs auf (fehlende Huminstoffmatrix) und verfügen trotz der hohen Salzbelastung nicht über einen ausgewogenen Mineralstoffhaushalt, der eine ausreichende Versorgung der mineralölabbauenden Mikroorganismen mit Nährsalzen gestatten würde. Daher ist die Zugabe so wesentlicher Makronährstoffe wie Phosphor und Stickstoff eine Grundvoraussetzung für die Initiierung des biologischen Abbauprozesses. Hinzu kommt die beachtliche Kapazität zur Bindung von Mineralsalzen wie z.B. Ammonium oder Phosphat durch die hohe Ionenaustauschkapazität der Tonminerale und die starke unspezifische Sorption an die hohe spezifische Oberfläche aufgrund des hohen Gehaltes an Tonmineralen. Phosphat sorbiert an Aluminium- und Eisen-Oxide, Hydroxide sowie an die Bruchkanten der Tonminerale. Bei hohem Kalkgehalt fallen schwerlösliche Apatite und Calciumphosphate aus. Im Boden liegt ein Pool von unlöslichem organisch und anorganisch gebundenem Phosphat vor, das durch

mikrobielle Bildung organischer Säuren und Bildung extrazellulärer Phosphatasen remobilisiert werden kann.

Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), die wichtigste Stickstoffquelle für den Aufbau mikrobieller Biomasse, sorbiert sehr stark an Tonpartikel, da Kationen bevorzugt an die negativ geladenen Basisflächen der Tonminerale angelagert und ausgetauscht werden (ZIECHMANN & MÜLLER-WEGENER, 1990). Viele Bakterien sind jedoch in der Lage, auch Nitrat oder Nitrit als N-Quelle zu verwerten. Die Zellen können bei Fehlen von  $\text{NH}_4^+$  über die Enzyme der assimilatorischen Nitrat- und Nitritreduktion selbst Ammonium erzeugen, das dann weiter assimiliert wird (SCHLEGEL, 1992).

Analog zur Verfügbarkeit der organischen Kohlenstoffquelle ist es auch bei den anorganischen Nährsalzen der in der wässrigen Phase vorliegende oder desorbierbare Anteil, der den Mikroorganismen verfügbar ist. Die in der Bodensanierung üblichen Faustregeln zur Nährstoffdosierung, die sich an der Konzentration der Kontaminanten orientieren (z.B. nach LFU BADEN-WÜRTTEMBERG, (1991) für die Sanierungspraxis optimales Nährstoffverhältnis C : N : P von rund 250 : 10 : 3), sind aus diesem Grunde für Bohrspülschlämme nicht nutzbar; vielmehr ist hier die Orientierung an der spezifischen Sorptionskapazität des Materials sinnvoll. Die Durchführung von Laborversuchen zur Nährstoffoptimierung mit dem jeweiligen zu behandelnden Material ist nötig und sinnvoll, um Überdosierungen (Versalzung) oder Unterversorgung (Limitation des Abbauprozesses) zu vermeiden.

In Versuchen zur Nährsalzsorption und Abbauprozessen im Respirometer wurde ermittelt (Kap. 4.1.2 und 4.3.1), dass eine Nährsalzzugabe für die mikrobiologische Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme unbedingt erforderlich ist, wobei durch Zugabe von ca. 1/5 der maximal sorbierbaren Menge Phosphat und der gesamten maximal sorbierbaren Menge Ammonium die höchsten Abbauraten erzielt wurden. Die erforderlichen optimalen Nährsalzzugaben liegen somit ca. 110% über den für die Bodensanierung empfohlenen Mengen (LFU BADEN-WÜRTTEMBERG, 1991).

### Sauerstoffversorgung und Durchmischung

Zur wirtschaftlichen Behandlung von Bohrspülschlämmen im Reaktorverfahren ist eine ausreichende Bereitstellung von Sauerstoff als Reaktionspartner und Elektronenakzeptor für den mikrobiellen Abbau von Mineralölkomponenten sowie eine optimale Durchmischung zur Beschleunigung der Stofftransportvorgänge erforderlich.

Die Matrix Bohrspülschlamm weist aufgrund des hohen Feinkomanteils (ca. 80 Masse-% < 63  $\mu\text{m}$ ) eine äußerst geringe Durchlässigkeit für Sauerstoff auf. Im

## 5 DISKUSSION

---

Zusammenhang mit der hohen Mineralölkontamination und dem hohen Gehalt an reduzierten Substanzen wie Sulfiden ergibt sich daraus eine starke biologische und abiotische Sauerstoffzehrung im gelagerten Material und eine rasche Erschöpfung des verfügbaren Sauerstoffs.

Die biologische Behandlung des Materials erfordert daher eine Fluidisierung (Suspendierung in Nährstofflösung), die mit einer Abtrennung des relativ gering belasteten Grobkornanteils mittels Siebmaschine oder Hydrozyklon gekoppelt werden kann. In einem biologischen Behandlungsverfahren muss das Material fein dispergiert werden, um Transportlimitationen zu minimieren. Sauerstoff muss fein verteilt in kleinste Volumenelemente eingetragen werden. Die erforderliche intensive Durchmischung des Materials lässt sich am effektivsten in Airliftreaktoren realisieren, da hier der Eintrag kinetischer Energie direkt mit der Bereitstellung von Sauerstoff gekoppelt ist (STORHAS, 1994). Airliftreaktoren weisen zudem den Vorteil auf, dass im Gegensatz zu Rührreaktoren durch die Abwesenheit bewegter Einbauten eine geringere Materialbeanspruchung der apparativen Komponenten erfolgt.

Ein unzureichender Abbau von potentiell gut mineralisierbaren organischen Verbindungen liegt oft am Mangel von Sauerstoff für die den Abbau einleitenden Oxidationsreaktionen und als Elektronenakzeptor. Zusätzlich ist der Verbrauch von O<sub>2</sub> für die Oxidation von reduzierten Fe- und Mn-Verbindungen zu berücksichtigen. Bei der Sanierung anoxischer Schlämme stellt zudem die Sulfidoxidation oft den Hauptanteil des O<sub>2</sub>-Bedarfes dar. JEE et al. (1997) ermittelten bei der biologischen Behandlung PAK kontaminierter Flusssedimente, einen Anteil von ca.94% (sediment oxygen demand) des Sauerstoffbedarfs, der für die Aufoxidierung des enthaltenen Sulfids benötigt wurde. Die intensive Belüftung verursacht den Austrag flüchtiger Kontaminanten. Dies führt dazu, dass eine abiotische Abreicherung biologischen Abbau vortäuschen kann und eine Abluftreinigung erforderlich wird.

Untersuchungen zum Sauerstoffbedarf beim aeroben mikrobiellen Abbau von 1% Dieselöl in künstlich kontaminierten Kompost-Erdgemischen in statischen Festbetreaktoren wurden von HUPE et al. (1998) durchgeführt (siehe auch HUPE et al. 1996 a). Erst ab einem minimalen Sauerstoffgehalt in der Zuluft von 1 vol% traten bei 7-wöchiger Behandlungszeit signifikante Limitationen des Abbaus und der Mineralisierung auf. Analog dazu ermittelten MICHAELSEN et al. (1992) eine Limitation des Hexadekanabbaus bei Bioreaktorversuchen mit Sediment-Meerwasser-Schlämmen ab einer Sauerstoffsättigung von 5% der maximalen Sättigung in Wasser.

Daher wurde bei den Airliftreaktorversuchen in dieser Arbeit die Begasungsrate stets so gewählt, dass dieser kritische Wert von 5% der maximalen Sättigung nicht unterschritten wurde. Dies war der Fall bei folgender Wahl der Begasungsrate und den daraus resultierenden Stoffübergangskoeffizienten ( $k_{La}$ -Werten):

- im 4 l Reaktor:  $\dot{V} = 400 \text{ l/h}$ ;  $k_{La} = 45 \text{ h}^{-1}$
- im 65 l Reaktor:  $\dot{V} = 2,4 \text{ m}^3/\text{h}$ ;  $k_{La} = 31 \text{ h}^{-1}$

Diese Werte liegen in der selben Größenordnung wie die von anderen Autoren in Wirbelbettreaktoren (MANN, 1997) und in verschiedenen Bauformen von Airliftreaktoren (WOO & PARK, 1997; YONSEL, 1991) realisierten  $k_{La}$ -Werte.

Technologischer Handlungsbedarf beim Einsatz von Airliftreaktoren für die biologische Behandlung von Bohrspülschlämmen ergeben sich vor allem aus der Bildung eines zähen und stabilen Schaums, der intensive Schaumzerstörungsmaßnahmen erfordert (siehe Kap. 5.3). Die Volatilisierung von leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen auf Grund des intensiven Lufteintrages ist ein weiteres Prozessbegleitphänomen, das eine verfahrenstechnische Lösung verlangt. Es konnte durch die Kopplung des Airliftreaktors mit einem Siloxan-gepufferten Biofilter gezeigt werden, dass sich die vor allem im fed-batch-Betrieb entstehenden Konzentrationsspitzen in der Abluft deutlich vermindern lassen und die damit im Hinblick auf einen großtechnischen Einsatz der Technologie bezüglich des Emissionsschutzes bestehenden Anforderungen beherrschbar sind (siehe Kap. 5.3).

### Einfluss von Temperatur und pH auf den Mineralölabbau in Bohrspülschlämmen

Die pH- und Temperaturansprüche und -toleranzen der am Mineralölabbau beteiligten Mikroorganismen schwanken in bestimmten Grenzen in Abhängigkeit der artspezifischen Unterschiede und Adaptationen an die vorherrschenden Milieubedingungen. Allgemein lässt sich sagen, dass mineralölabbauende Bakterien ihr pH-Optimum um den neutralen bis leicht basischen Bereich (6,5 – 8) haben (FRITSCH, 1998; KNORR & SCHELL, 1997; FAN & TAFURI, 1994). Eine pH-Regulation ist nur bei Materialien mit geringer Pufferkapazität von praktischer Bedeutung, so kann z.B. eine Kalkung den pH-Wert in gewissen Grenzen anheben.

Bei der mikrobiologischen Reinigung von Bohrspülschlämmen war eine Regelung des pH-Wertes nicht notwendig, da die gemessenen Werte im Verlauf des mikrobiellen Mineralölabbaus in der Regel von leicht basischem pH (ca. 8,5) auf Werte um 6,6 gegen Ende des Mineralölabbaus im batch-Versuch sanken und somit zu allen Behandlungsphasen im tolerierbaren Bereich lagen.

Eine Temperaturerhöhung bei technischen Sanierungsprozessen führt zur Steigerung der mikrobiellen Stoffwechselaktivität und zu einer Erhöhung der Bioverfügbarkeit von Mineralölkontaminationen, da die Viskosität herabgesetzt wird und somit die Mobilität der Kontaminanten zunimmt. Nachteile der Temperaturerhöhung sind die sinkende Sauerstofflöslichkeit sowie ein stärkeres Ausgasen flüchtiger Verbindungen. Eine Temperaturerhöhung im Boden im Verlauf eines Sanierungsprozesses bewirkt mit großer Wahrscheinlichkeit eine Verschiebung der Zusammensetzung der Bakterienmischpopulation, die mit einer Verminderung der Artendiversität einher geht (ALEF, 1994). Zellwachstum und Abbauleistung mesophiler Mikroorganismen sind im Temperaturbereich von 20-30°C maximal. Bei den durchgeführten Airliftversuchen wurde stets bei 30°C gearbeitet. Bei dieser Temperatur ermittelten auch MANN et al. (1996) im Biodyn-Verfahren optimale Abbauraten.

### **5.2 Kinetik des Mineralölabbaus bei der Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülungen in Airliftreaktoren**

Zur Optimierung des Mineralölabbaus in Bohrspülschlamm wurden die Prozessvarianten „sequencing batch“- und kontinuierlicher Betrieb untersucht und verglichen sowie verschiedene Behandlungs- bzw. Verweilzeiten getestet.

Die zum effektiven Abbau der Mineralölkontamination erforderlichen hohen Zellzahlen abbauaktiver Mikroorganismen wurden durch Aktivierung der autochthonen Mikroorganismenpopulation innerhalb kurzer Behandlungszeiten der Bohrschlämme erhalten. Somit wurde die Inokulation mit vorkultivierten Mikroorganismen nicht in Erwägung gezogen. Bereits im Bioreaktor behandelte Bohrschlamm diente im „sequencing batch“ Betrieb als Inokulum für die nächste zu behandelnde Charge. Analog dazu verwendete PRADHAN et al. (1997) im Kreislauf geführtes Prozesswasser als Inokulum für die chargenweise Behandlung PAK-kontaminierter Böden im Bioreaktorverfahren zur Sanierung von Gaswerkskontaminationen.

Die untersuchten Bohrschlammproben wiesen zum Zeitpunkt der Probenahme Zellzahlen zwischen  $10^6$  und  $10^7$  KBE/g<sub>TS</sub> auf. Innerhalb weniger Stunden konnte bei Schaffung der notwendigen Voraussetzungen ein intensives mikrobielles Wachstum in Gang gesetzt werden. Unabhängig von der Anfangs-MKW-konzentration der Bohrschlammproben wurde im Versuchsverlauf stets eine Zellzahl von  $10^9$ - $10^{10}$  KBE/g<sub>TS</sub> erreicht. Nach lag-Phasen von ein bis zwei Tagen im batch-Betrieb war ein

signifikanter Mineralölabbau durch die in den Bohrschlämmen enthaltene Mischpopulation nachweisbar.

Tab. 5.1: Mineralölabbau in Bohrschlämmen bei der Behandlung in Airliftreaktoren im „sequencing batch“- und im kontinuierlichen Betrieb

Versuch	MKW-Gehalt Zyklusbeginn (mg/kg <sub>TS</sub> )	MKW-Gehalt Zyklusende (mg/kg <sub>TS</sub> )	Abbaugrad (%)	Abbaurrate (mg <sub>MKW</sub> ·kg <sub>TS</sub> <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	Abbauleistung (g <sub>MKW</sub> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )
4 L, (batch I)	20 500	2 650	87	2 550	560
4 L, (batch II)	85 000	13 870	84	21 530	4 740
65 L, (batch III)	42 000	6 530	84	9 150	2 010
Kaskade, τ = 80 h	22 000	7 410	66	4 380	960
Kaskade, τ = 60 h	22 000	8 370	62	5 450	1 200
Kaskade, τ = 40 h	22 000	8 900	60	7 860	1 730
Kaskade, τ = 20 h	22 000	11 020	50	13 180	2 900

Angaben sind Mittelwerte der realisierten batch-Zyklen (ohne Anzuchtphase)

Der Vergleich des Mineralölabbaus in Bohrschlammproben bei unterschiedlichen Betriebsregimes (siehe Tab. 5.1) erbringt folgendes Fazit:

Der im „sequencing batch“-Betrieb erreichte Abbaugrad liegt unabhängig von der Anfangskontamination zwischen 80 und 90%. Die zugehörigen Abbauraten steigen in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration linear (siehe Abb. 5.1).

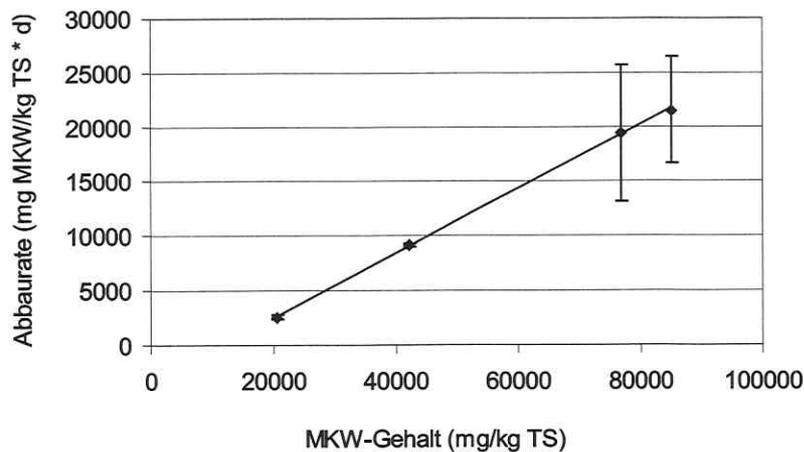


Abb. 5.1: Abhängigkeit der Abbauraten von der Ausgangskontamination an Mineralölkohlenwasserstoffen im „sequencing batch“-Verfahren zur Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme

## 5 DISKUSSION

---

Dieser lineare Zusammenhang verdeutlicht, dass trotz der erheblichen MKW-Konzentration von bis zu 85 000 mg/kg<sub>TS</sub> keine Sättigung der abbauaktiven biologischen Komponenten (Enzymsysteme) gegeben ist und demnach auch keine Gefahr hinsichtlich einer möglichen Substrathemmung des Abbauprozesses besteht. In Anbetracht der unter praktischen Bedingungen auftretenden Inhomogenität von gelagerten Bohrspülschlämmen bestehen damit prinzipiell gute Voraussetzungen für eine hohe Prozessstabilität bei einem biologischen Sanierungsverfahren.

Vielmehr wirken sich Stofftransportvorgänge aufgrund der Komplexität der Matrix und der physiko-chemischen Eigenschaften der Mineralölbestandteile limitierend auf den Mineralölabbau aus. Der Transport der Kontaminanten von der Feststoffmatrix der Bohrschlämme in die wässrige Phase und zu den abbauenden Mikroorganismen lässt sich in erster Annäherung durch das 1. Ficksche Diffusionsgesetz beschreiben.

Nach dem 1. Fickschen Gesetz ist die Geschwindigkeit des Stofftransportes eines Stoffes in einem anderen Stoff abhängig von der Diffusionsfläche, dem Konzentrationsgradienten, dem Diffusionsweg und dem spezifischen Diffusionskoeffizienten:

$$v_{\text{Diff}} = \frac{dm}{dt} = D \cdot F \cdot dc \cdot ds^{-1}$$

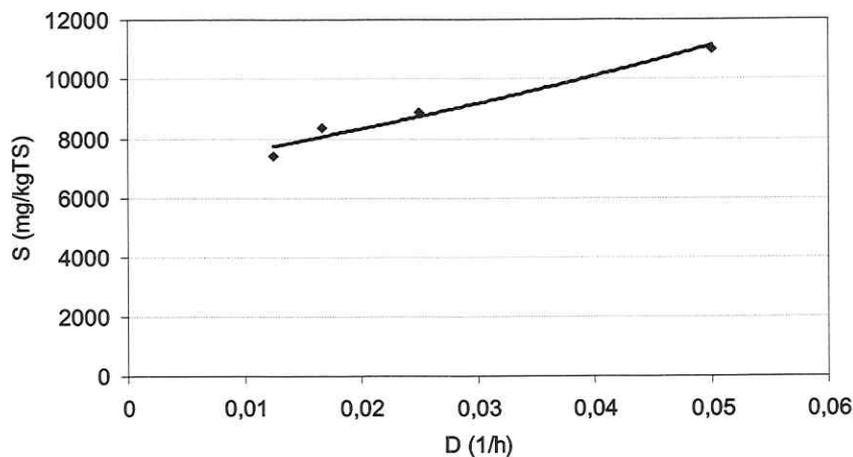
$v_{\text{Diff}}$	Diffusionsgeschwindigkeit
$\frac{dm}{dt}$	Massetransfer pro Zeiteinheit
D	Diffusionskoeffizient
F	Diffusionsfläche
dc	Konzentrationsgradient
s	Diffusionsweg

Technologische Eingriffsmöglichkeiten zur Beschleunigung des Stofftransportes resultieren hieraus vor allem hinsichtlich der Vergrößerung der Stoffübergangsfläche F und der Verkürzung der Diffusionswege s durch Desagglomeration von Schlammpartikeln und optimale Durchmischung im Bioreaktor. Ein leistungsfähiger biologischer Abbauprozess unterstützt die rasche Entfernung der Schadstoffe aus der flüssigen Phase und führt damit zur Erhöhung des Konzentrationsgradienten über der Grenzfläche. Hieraus lässt sich ableiten, dass die entscheidenden Optimierungsmöglichkeiten im Einsatz geeigneter Bioreaktoren und in der Etablierung optimaler technologischer Prozessparameter bestehen.

Die Gegenüberstellung des „sequencing batch“-Betriebes (batch I) mit dem kontinuierlichen Betrieb bei vergleichbaren MKW-Anfangskonzentrationen von ca. 20 000 mg/kg TS (siehe Tab. 5.1) verdeutlicht die klare Überlegenheit eines kontinuierlichen Verfahrens bezüglich der erreichten Abbauraten und -leistungen. Die geringeren erzielten Abbaugrade beim kontinuierlichen Prozess sind unter

praktischen Gesichtspunkten von geringerer Bedeutung, da das Bioreaktorverfahren den Hauptanteil der Kontamination beseitigen und das kontaminierte Material in ein leichter handhabbares Gut überführen soll, dem aber ohnehin in jedem Fall eine Nachbehandlung folgen muss. Der kontinuierliche Prozess hat neben der höheren erzielten Abbauleistung Vorteile bezüglich des gesamten betrieblichen Ablaufes, es entfallen arbeitsintensive Befüll- und Entleerungsvorgänge und es erfolgt eine Vergleichmäßigung von Arbeitsabläufen.

Im stationären Zustand herrschen u.a. konstante Prozessbedingungen hinsichtlich Sauerstoffzehrung, Schaumbildung und der Ausgasung von flüchtigen Komponenten. Durch die kontinuierliche Prozessführung wird eine vorteilhaftere Prozessgestaltung, eine bessere Prozesssteuerung und eine erhöhte Prozessstabilität bei geringeren Kosten erreicht. Auf diese Aspekte der großtechnischen Realisierung der biologischen Bohrschlammbehandlung im Bioreaktorverfahren wird ausführlich im Kap. 5.5 und 5.6 eingegangen.



**Abb. 5.2:** MKW-Konzentration im Ablauf der Airliftreaktor-Kaskade als Funktion der Verdünnungsrate beim Versuch zur Bohrschlammbehandlung in der kontinuierlich durchströmten Reaktorkaskade

Von großer Bedeutung für den Grad der biologischen Reinigung im kontinuierlich betriebenen Airliftreaktor ist die eingestellte Verweilzeit. Abb. 5.2 zeigt bei einer Verdünnungsrate von  $0,05 \text{ h}^{-1}$  ( $\tau = 20 \text{ h}$ ) bereits einen starken Anstieg der MKW-Konzentration im Reaktor. Der Abbaugrad betrug nur 50%.

## 5 DISKUSSION

---

Mit Verringerung der Verweilzeit war auch eine Abnahme der Zellzahl zu beobachten, die durch eine beginnende Auswaschung der Mikroorganismen aus dem Bioreaktorsystem hervorgerufen wird. Die Anzahl der Zellen ( $\text{cfu/g}_{\text{TS}}$ ) in Reaktor 2 sank folgendermaßen:  $\tau=60 \text{ h}$ :  $7,5 \cdot 10^8$ ;  $\tau=40 \text{ h}$ :  $2,5 \cdot 10^8$ ;  $\tau=20 \text{ h}$ :  $4,5 \cdot 10^7$ .

Bei einer Verweilzeit von 40 h (Verdünnungsrate  $0,025 \text{ h}^{-1}$ ) wurde ein Abbaugrad von 60% bezogen auf die Kontamination im unbehandelten Schlamm erreicht. Dieser Abbaugrad liegt nur 2% bzw. 6% unter den bei Verweilzeiten von 60 h bzw. 80 h erzielten Abbaugraden. Somit liegt bei einer Verweilzeit von 40 h der optimale Betriebspunkt der Reaktorkaskade in Bezug auf die erreichte Abbauleistung und den Abbaugrad der Mineralölkontamination.

Die im „sequencing batch“ und kontinuierlichen Betrieb erhaltenen Abbaugrade bei der Behandlung mineralölkontaminierter Bohrschlämme sind mit den Ergebnissen vieler Autoren zum Mineralölabbau in Bioreaktoren vergleichbar, wobei die benötigten Behandlungszeiten zum Teil deutlich unter denen vergleichbarer Verfahren liegen. In dem von der Fa. Gebr. Huber entwickelten Verfahren (SCHUSTER, 1994; SCHUSTER & BLANK-HUBER, 1994) wurde unter Zugabe von Nährsalzen bei einer Dieselölkontamination innerhalb von 30 Tagen ein Abbau von ca. 95% erreicht. In dem hydraulisch-pneumatisch angeströmten DITS-Bioreaktor („dual injected turbulent separation“, LUYBEN & KLEIJNTJENS, 1992; KLEIJNTJENS, 1991) wurden bei Versuchen in zwei in Reihe geschalteten kontinuierlich durchströmten 20 l Reaktoren bei dieselölkontaminierten Böden und einer Verweilzeit von 100 h bis 200 h Abbaugrade zwischen 60 und 80% erreicht (GEERDINK, 1995).

Der DMT-Biodyn-Prozess wurde vor allem zur Reinigung PAK-kontaminierter feinkörniger Böden entwickelt (NITSCHKE, 1994; SINDER 1996). Hier wurden innerhalb von 6 bis 30 Tagen Behandlungszeit die Zielwerte erreicht.

Die Ursachen für die deutlich längeren Behandlungszeiten ist zum einen in der zu reinigenden Matrix begründet. Bei der Behandlung aufgeschlämmter Böden stellt die Desorption der organischen Kontaminanten aus der Huminstoffmatrix oft den geschwindigkeitslimitierenden Schritt für den biologischen Abbau dar. Bohrschlämme weisen keine natürliche organische Matrix auf. Durch eine optimierte Prozessführung ist der biologische Abbau der Mineralölkontamination in Bohrschlämmen somit effektiver und in deutlich kürzeren Behandlungszeiten realisierbar als die Reinigung kontaminierter Böden in Bioreaktorverfahren.

### 5.3 Betrachtungen zur Bilanzierung des Mineralölabbaus

Die vollständige Bilanzierung des Mineralölabbaus ist nötig, um sichere Aussagen über den Verbleib der Kontamination treffen zu können. Der mikrobielle Umsatz von Mineralölkohlenwasserstoffen führt zur Bildung von Biomasse, gebundenen oder nicht gebundenen Metaboliten und den Mineralisierungsprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (FRITSCH, 1998).

Die Bilanzierung des Mineralölabbaus in den Bohrschlammproben ist problematisch, da für die exakte Ermittlung der mikrobiellen Biomasse, der Metabolite als auch der Ausgangskontamination in real kontaminierten komplexen Umweltproben keine hinreichend zuverlässigen Bestimmungsmethoden existieren.

Die Quantifizierung der Biomasse in komplexen Schlammproben gestaltet sich schwierig, da die Biomasse nicht vollständig von der mineralischen Matrix und der Mineralölkontamination abgetrennt werden kann. Die Bestimmung spezifischer Zellbestandteile aus der abgetrennten Biomasse wie der quantitative Nachweis von ATP, DNA oder NADP ist von Zelle zu Zelle verschieden und variiert stark in Abhängigkeit der Mikroorganismenspezies, der aktuellen Stoffwechselaktivität und der Wachstumsbedingungen (Eismann & Montuelle, 1999). Bei der Zellzahlbestimmung durch Kultivierung auf Nährböden mit anschließender Zählung der gebildeten Kolonien (CFU) wird aufgrund der Selektionswirkung der Kultivierungsbedingungen in der Regel nur ein Bruchteil der gesamten Biozönose nachgewiesen, zudem ist der mittlere Kohlenstoffgehalt einer Bakterienzelle variabel. Die quantitative Ermittlung der aus einer realen Umweltprobe extrahierten Biomasse ist demnach mit vielen Fehlerquellen behaftet.

Methoden zur Extrapolation der Biomasse aus der substratinduzierten mikrobiellen Atmung sind bei der Anwendung in real kontaminierten Umweltproben ebenso fehlerbehaftet. Die von ANDERSON und DOMSCH (1978) entwickelte SIR Methode wird zwar oft verwendet, stößt jedoch wegen ihrer bedingten Anwendbarkeit für kontaminierte Bodenmaterialien auf Kritik (siehe auch HUPE, 1998). Die Methode wurde für die Quantifizierung der mikrobiellen Biomasse in unkontaminierten natürlichen Böden entwickelt. Die Berechnung der Biomasse aus dem substratinduzierten Sauerstoffverbrauch in kontaminierten Böden ist streng genommen nur unter bestimmten Bedingungen zulässig (ALEF, 1994).

Insbesondere in kontaminierten Bohrschlammproben mit einem hohen Gehalt verwertbarer Kohlenstoffquellen ist die durch Zugabe von Glukose induzierte

## 5 DISKUSSION

---

Steigerung der Atmungsaktivität als Maß für den Biomassegehalt nicht anwendbar. Eigene Untersuchungen dazu führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Zudem ist die vollständige quantitative Erfassung von polaren Mineralölbestandteilen und Metaboliten in Boden- oder Schlammproben eine analytische Herausforderung. Zum einen ist die vollständige Ablösung der Kontamination aus der komplexen mineralischen Matrix schwierig. In Abhängigkeit der Probenvorbereitung, des gewählten Lösungsmittels und der Extraktionsmethode variiert der Anteil der extrahierbaren Kontamination (RADEKE et al., 1997). Darüber hinaus hat die Wahl der Analysenmethode einen entscheidenden Einfluss auf die gefundenen Schadstoffkonzentrationen. Die in vorliegender Arbeit als Standardmethode verwendete Analysenmethode nach DIN 38 409 H18 beinhaltet den Schritt der Aufreinigung des Extraktes. Polare Substanzen werden aufgrund der Passage des Extraktes über eine gefüllte Chromatographiesäule an Aluminiumoxid adsorbiert und somit entfernt (RADEKE et al., 1997; ITVA, 1997). Polare Mineralölbestandteile oder Metabolite wie z.B. Aldehyde oder Alkansäuren werden also nicht erfasst. Zudem werden aromatische Mineralölbestandteile durch die Kalibrierung mit Squalan diskriminiert. Die sog. H18 Methode ist jedoch mit geringem analytischem Aufwand durchführbar und liefert sehr gut reproduzierbare Ergebnisse. Zudem ist sie derzeit die Basis für die empfohlenen Grenzwerte und Kriterien für die Wiederverwertung des sanierten Materials. Die sog. H18 Methode wird in absehbarer Zukunft durch die neue gaschromatographische Methode DIN 38 409 H53 „Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index-Teil 4: Verfahren nach Lösungsmittlextraktion und Gaschromatographie“ bzw. ISO/TR 11046:1994 ersetzt werden.

Des weiteren ist die exakte Bestimmung des bei der Mineralisierung der Kohlenstoffquelle gebildeten Kohlendioxids problematisch. Im Schlamm besteht ein Gleichgewicht zwischen  $\text{CO}_2$  :  $\text{HCO}_3^-$  :  $\text{CO}_3^{2-}$ . Gebildetes Kohlendioxid kann in Form von Kalzium- oder Magnesiumkarbonat ausfallen oder in Form von Hydrogenkarbonat in Lösung gehen. Somit wird der Grad der Mineralisierung zugunsten des Gehaltes an anorganischem Kohlenstoff unterschätzt. Die Lage des Gleichgewichtes  $\text{CO}_2$  :  $\text{HCO}_3^-$  :  $\text{CO}_3^{2-}$  ist zudem stark pH-Wert abhängig und daher im Versuchsverlauf Schwankungen unterworfen.

Von verschiedenen Autoren wird immer wieder das Problem der Bilanzlücke beschrieben (BRITTO et al. 1996, KONING et al. (1998), HUPE et al. 1996 b, HUPE et al. 1998, SANER et al. 1996 a, b), das u.a. auf die genannten analytischen Probleme zurückzuführen ist. Die Verwendung radioaktiv markierter Kontaminanten gestattet die lückenlose Verfolgung des Schadstoffabbaus in Umweltproben. So erhielten

KANALY et al. 1997 eine vollständige Bilanzierung des cometabolischen Abbaus von <sup>14</sup>C-markiertem Benzo(a)pyren beim MKW-Abbau in künstlich mit Rohöl kontaminiertem Boden.

Aufgrund dieser analytischen Unsicherheiten wurde in vorliegender Arbeit auf den Versuch einer vollständigen Bilanzierung des Schadstoffabbaus verzichtet. Aus der gebildeten CO<sub>2</sub>-Menge und dem nachgewiesenen Mineralölabbau wurde jedoch der Grad der Mineralisierung abgeschätzt (siehe Tab. 4.6). Dieser lag beim Mineralölabbau in Bohrspülschlämmen bei den untersuchten batch-Zyklen zwischen 31 und 45 %.

#### **5.4 Auftretende Restkontamination und Umweltverträglichkeit des behandelten Materials**

Nach der biologischen Behandlung mineralölkontaminierter Materialien verbleiben in der Regel Restbelastungen, die mit biologischen Methoden nicht weiter reduzierbar sind und deren potentielle Umweltgefährdung weitgehend unbekannt ist. Mögliche Abbaugrade liegen je nach Mineralölprodukt, Anfangsgehalt und Bodentyp meist in der Größenordnung von 60 bis 95% (BLECKMANN et al. 1997; ROSENBERG et al. 1996; APITZ & MEYERS-SCHULTE, 1996; BOSSERT & COMPEAU, 1995; GEERDINK et al. 1996). Bei der Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme wurden im batch-Verfahren Abbaugrade von 70 bis 88 % erreicht, die Endkonzentrationen betragen abhängig von den Ausgangskontaminationen 2 400 bis 14 000 mg/kg<sub>TS</sub> und liegen somit deutlich oberhalb des Zuordnungsbeiwertes Z2 für den eingeschränkten Wiedereinbau nach LAGA von 1 000 mg/kg.

Durch den mikrobiellen Abbau von Mineralölkontaminationen kann es zu einer Verschiebung in der chemischen Zusammensetzung der Kontamination kommen. Niedermolekulare, gering wasserlösliche, unverzweigte Verbindungen, wie n-Alkane sind am besten biologisch abbaubar und werden daher zuerst metabolisiert (SEPIC et al. 1996). Somit verschiebt sich die Mineralölzusammensetzung zugunsten schwerer abbaubarer Verbindungen, die z.B. durch ein höheres Molekulargewicht, geringere Wasserlöslichkeit oder einen höheren Substitutionsgrad gekennzeichnet sind.

Zudem wurde beim mikrobiellen Abbau von Mineralölkomponenten wie n-Alkanen beobachtet, dass Mikroorganismen aus niedermolekularen Verbindungen hochmolekulare wachsähnliche Verbindungen aufbauen können (WATKINSON & MORGAN, 1990). Ähnliches trifft für den Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe zu. Aromaten können nach teilweiser bakterieller Oxidation polymerisieren und so

## 5 DISKUSSION

---

höhermolekulare Substanzen bilden, die nur schwer abgebaut werden können, oder sie werden dann in eine komplexe organische Matrix (Huminstoffmatrix) eingebunden, was die Bioverfügbarkeit ebenso stark einschränkt (RICHNOW & MICHAELIS, 1996; SINDER, 1996).

Für eine Abschätzung des Gefährdungspotentials ist eine Charakterisierung der verbleibenden Restschadstoffe bezüglich der chemischen Zusammensetzung und des ökotoxikologischen Potentials nötig. Mögliche Ursachen für das Auftreten der Restkontamination sind prinzipiell eine begrenzte Bioverfügbarkeit der Kontamination z.B. durch Sorption an organische und mineralische Bodenbestandteile oder die ungenügende biologische Abbaubarkeit, die durch die chemische Struktur und Molekülgröße bestimmt wird. Als weitere Ursache wird die Akkumulation toxischer Metabolite während des Abbauprozesses aufgeführt, die eine Selbstinhibierung des Abbaus bewirkt (MAHRO, 2000).

Nach Desorption der Restschadstoffe von der Bodenmatrix und Abbau in Flüssigkultur ermittelten RIIS et al. (1996) nochmals eine deutliche Steigerung der Abbaugrade, die den Anteil der biologisch abbaubaren, in der Bodenmatrix jedoch nicht bioverfügbaren Komponenten ausmacht. Die unter diesen optimalen Abbaubedingungen dennoch verbleibenden Restkontaminanten wurden als hochsiedende, gaschromatographisch nicht auftrennbare Verbindungen, vor allem gesättigte und aromatische kondensierte Ringsysteme sowie polare Verbindungen identifiziert.

Bei eigenen Untersuchungen zum Abbau der von der Schlammatrix isolierten Restkontamination in Flüssigkultur war jedoch kein weiterer Abbau beobachtet worden. Vermutlich wurde bereits bei der intensiven Behandlung im Bioreaktor der gesamte biologisch abbaubare Anteil der Mineralölkontamination abgebaut. Aufgrund der fehlenden organischen Matrix in den Bohrspülschlämmen war eine gute Bioverfügbarkeit der Kontaminanten gewährleistet.

Bei Untersuchungen zum Mineralölabbau in Bohrschlämmen wurde festgestellt, dass Verbindungen, die unterhalb 300°C verdampfen, bevorzugt mikrobiell abgebaut wurden. Mit fortschreitender Behandlung kam es zu einer deutlichen relativen Anreicherung von Steranen und Hopanen sowie verzweigten Alkanen und zykoaliphatischen Verbindungen sowie polyzyklischen Naphthenaromaten. Beim Mineralölabbau kommt es zur Anreicherung von kondensierten Ringaliphaten (Hopane), Aromaten (PAK) sowie polaren Restsubstanzen (Heteroverbindungen, Harze, Asphaltene) (CHAÎNEAU et al. 1999; MIETHE et al. 1996 a, b; ANGHERN et al.

1998). Diese Substanzen sind chemisch und thermisch sehr stabil und widerstehen auch dem biologischen Angriff.

Die Restkontamination der biologisch nicht abbaubaren Verbindungen bestand vor allem aus Kontaminanten, die erst jenseits von Temperaturen von 300°C freisetzbar waren. Bei derart hoch-siedenden, schwer mobilisierbaren Verbindungen ist mit einer geringen Umweltgefährdung zu rechnen. Nach eingehender ökotoxikologischer Untersuchung von Eluat- und Feststoffproben biologisch sanierter Böden kamen ANGHERN et al. (1997) zu der Schlussfolgerung, dass die nach einer erfolgreichen biologischen Sanierung verbleibenden Restschadstoffe schwerlöslich, schwerflüchtig und nur über längere Zeiträume weiter biologisch abbaubar sind und somit keine Beeinträchtigung der Gesundheit von Mensch und Umwelt zu erwarten ist. Der Gehalt an Mineralölkohlenwasserstoffen in sanierten Böden und Eluaten lag oft unter denen in Pflanz Erde oder Kompost. Somit sind laut ANGHERN et al. (1997) die etablierten Grenzwerte fragwürdig, da von erfolgreich sanierten Böden in der Regel keine Gefahr ausgeht. Von BRAUCH & EISENMANN (1989) wird ebenso das starre Festhalten an Grenzwerten wie der Hollandliste diskutiert und die individuelle Bewertung von Einzelfällen empfohlen.

Die Grenzwerte beruhen auf chemischen Analysenmethoden, die drastische Extraktionsverfahren beinhalten. Diese widerspiegeln jedoch nicht die Bioverfügbarkeit und Desorption von Schadstoffen unter realen Umweltbedingungen. Eine Alternative bieten schonendere Extraktionsverfahren von Schadstoffen aus Böden mittels Tensiden oder organischen Säuren wie z.B. Huminsäure (WAHLE & KÖRDEL, 1997), die den bioverfügbaren Anteil der Kontamination erfassen sollen und somit realere Aussagen über die Umweltgefährdung von Kontaminationen liefern können.

Aufgrund der analytischen Schwierigkeiten, den Schadstoffverbleib beim mikrobiellen Schadstoffabbau in realen Umweltproben wie Böden und Schlämmen zu verfolgen, (siehe Kap. 5.3) werden zunehmend ökotoxikologische Testverfahren als Ergänzung zu den chemischen Schadstoffanalysenmethoden zur Beurteilung des Sanierungserfolgs angewandt (FLEISCHMANN & WILKE, 1998; GRAMSS et al. 1998; LOIBNER et al, 1996; MARSCHNER, 1999; SALANITRO et al. 1997; WANG & BARTHA, 1994).

Die Bohrschlammbehandlung im Bioreaktorverfahren führte zu einer 20%-igen Verminderung der Toxizität des Materials im Leuchtbakterientest (siehe Kap. 4.6). Die Vermischung und Inkubation des behandelten Bohrschlammes mit 20 oder 30% Kompost führte zu einer weitreichenderen Entgiftung des Materials, so dass von

## 5 DISKUSSION

---

dem Material bezüglich der Bakterientoxizität keine Gefahr mehr ausgeht. Dieser Effekt wurde ebenso von SINDER et al. (1996) bei PAK-kontaminierten feinkörnigen Böden beobachtet. Tests mit höheren Organismen anhand von Pflanzenkeimungs- und –wachstumstests führten zu einem vergleichbaren Ergebnis. Der mit Kompost vermischte, behandelte Bohrschlamm beeinträchtigte die Pflanzenkeimung bei den getesteten monokotylen und dikotylen Pflanzenarten nicht. In Wachstumstests zur Ermittlung der Lebensraumfunktion des behandelten Materials wurde eine Hemmung bei Luzerne festgestellt, die vermutlich eher auf die ungeeignete Textur des Materials als auf das Vorhandensein toxischer Verbindungen zurückzuführen ist. Bei Hafer wurde keine signifikante Hemmung des Pflanzenwachstums festgestellt, somit ist auch aus phytotoxikologischer Sicht das Material als weitgehend unbedenklich einzustufen.

LIN & MENDELSSOHN (1998) stellten bei Pflanzen eine hohe Toleranz gegen gealterte Mineralölkontaminationen fest. Auch bei sehr hohen Absolutkonzentrationen von bis zu 250 000 ppm entwickelten sich die Pflanzen gut. Alte Ölkontamination förderten zum Teil sogar den Pflanzenwuchs, wohingegen frische Kontaminationen insbesondere aufgrund des Gehaltes an niedermolekularen und gut wasserlöslichen Mineralölbestandteilen phytotoxisch wirkten.

Die Vermischung des behandelten Bohrschlammes mit Kompost führt vermutlich zu einer Bindung toxischer organischer Metabolite oder Mineralölbestandteile an die Huminstoffmatrix, so war auch eine Verringerung der nach der H18 Methode nachweisbaren Mineralölkontamination um 10 % zu beobachten. Sowohl die Kontaminanten direkt als auch Metabolite und Biomassekomponenten können an die Bodenmatrix binden und nicht extrahierbare Kohlenstoffrückstände (sog. bound residues) bilden (KÄSTNER et al. 1995). Insbesondere durch mikrobielle Oxidationsprozesse werden reaktive Metabolite gebildet, die durch Autoxidationsprozesse Makromoleküle bilden können oder in die Huminstoffmatrix des Bodens eingebaut werden und dann nur noch sehr gering bioverfügbar sind (KANALY et al., 1997; KÄSTNER, 2000; KÄSTNER et al. 1995). Die Stabilität der gebundenen Reste hängt vom Bindungstyp an die Humusmatrix ab.

Die hohe Salzbelastung (vor allem Chlorid und Sulfat) des Bohrspülschlammes konnte in Waschversuchen weitgehend reduziert werden, so dass nach vier Waschschritten (entsprechend einem Wasserverbrauch von 10,8 m<sup>3</sup> je Tonne Feststoff) die Eluatparameter des Materials dem Zuordnungswert Z0 nach LAGA (1995) entsprachen und somit hinsichtlich der Eluatwerte ein uneingeschränkter Wiedereinbau des Materials möglich ist. NAGRA & MACDONALD (1989) aus Kanada benötigten ebenso drei bis vier Waschschrritte zur Reduzierung des Salzgehaltes

von Bohrschlämmen um die vorgeschriebenen Grenzwerte für Chlorid im Eluat zu erreichen. Der gereinigte Feststoff konnte anschließend auf Böden ausgebracht werden („land-spreading“).

Von dem Material geht nach der intensiven biologischen Behandlung im Airliftreaktor hinsichtlich der Ausgasung flüchtiger Kontaminanten und Auswaschung organischer Kontaminanten keine Gefährdung für die Umwelt mehr aus. Dennoch ist aufgrund der hohen Restkontamination des Materials an Mineralölkohlenwasserstoffen, die je nach Ausgangskontamination der Probe zwischen 2 400 und 14 000 mg/kg<sub>TS</sub> liegt, nur eine Deponierung oder Verwendung unter kontrollierten Bedingungen möglich (KOLB 1994). Aufgrund des geringen Durchlässigkeitsbeiwertes des Materials ( $k_f$  – Wert) von ca. =  $10^{-6}$  bis  $10^{-9}$  (m/s) (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998) könnte es im Zuge der Stilllegung von Deponien als Deponieabdichtungsmaterial Verwendung finden oder bei Erdbaumaßnahmen in hydrogeologisch günstigen Gebieten als Lärmschutzwand oder unter Wasser undurchlässigen Deckschichten im Straßen- und Wegebau eingesetzt werden. Eine Wiederverwertung des gereinigten Materials ist nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz grundsätzlich anzustreben und einer Entsorgung vorzuziehen. Die einzuführenden Schutzmaßnahmen richten sich nach dem jeweiligen Anwendungsfall.

### 5.5 Aspekte bei der großtechnischen Realisierung

Das „scale up“ des „sequencing batch“-Prozesses vom Labormaßstab (4 Liter) in den halbtechnischen Maßstab (65 Liter) basierte auf der Beibehaltung des spezifischen Sauerstoffeintrages in das Medium ( $k_{La}$  = konstant), da vor allem in der Startphase des biologischen Prozesses die Gefahr einer Sauerstofflimitation im Reaktor bestand. Die im 65-Liter-Maßstab erreichten Mineralölabbauraten und -grade entsprechen den im 4-Liter-Maßstab erzielten Ergebnisse. Damit kann für die Maßstabsübertragung in den halbtechnischen Maßstab der Sauerstoffeintrag als geeignetes Übertragungskriterium angesehen werden und sollte auf Grund dieser positiven Erfahrung auch bei einem weiteren „scale up“ in den technischen Maßstab zugrunde gelegt werden. Beim „scale up“ ist ebenso zu beachten, dass die für die vollständige Dispergierung der Partikel erforderliche Anströmgeschwindigkeit erreicht wird. Mit zunehmender Reaktorhöhe steigt der hydrostatische Druck am Reaktorboden, und dementsprechend wächst der Energiebedarf für den Sauerstoffeintrag. Bei sehr großen Reaktorvolumina kann es daher sinnvoll sein, anstelle eines Reaktors eine Serie parallel oder in Kaskade geschalteter Reaktoren einzusetzen.

## 5 DISKUSSION

---

Entscheidend für eine effektive Prozesssteuerung und –kontrolle ist vor allem unter großtechnischen Bedingungen das Festlegen geeigneter Prozessleitgrößen. Praktische Probleme resultieren hierbei aus der Analytik der Mineralölkohlenwasserstoffe mit der bewährten H18-Methode. Das Analysenverfahren ist zeitintensiv und kann nicht zur Überwachung des Prozesses herangezogen werden, da bis zum Vorliegen der Messergebnisse Stunden bis Tage vergehen. Ein rückwirkender Eingriff in den Prozess ist in einem kontinuierlichen Verfahren mit relativ geringen Verweilzeiten dann nicht möglich. Die im ISO-Entwurf ISO/TR 11046:1994 (E) (analog DIN Entwurf 38 409 H53) vorgeschlagene GC-Analysenmethode wurde intensiv erprobt, zeigte jedoch nicht dieselbe Verlässlichkeit wie die Methode nach DIN 38 409 H18. Die Methode basiert auf dem gaschromatographischen Nachweis der Komponenten im Siedebereich von C9 bis C40 (Nonan bis Tetracontan) und der Integration des sog. „Mineralölberges“. Die gemessenen Werte schwankten zu stark, um als Grundlage für kinetische Untersuchungen dienen zu können. Vor allem die Trocknung der Proben ist der zeitlimitierende Schritt der Analysenmethode. Mit gefriergetrockneten Proben wurden die besten Ergebnisse erzielt. Bei Entwässerung der Probe durch Filtration und Verreiben mit NaSO<sub>4</sub> traten aufgrund des variierenden Wassergehaltes und der daraus resultierenden Schwankungen des Extraktionserfolges große Schwankungen der Ergebnisse auf.

Bei der Bohrschlammbehandlung im technischen Maßstab besteht die Notwendigkeit, aktiv in den Prozess eingreifen zu können, da die in den Reaktor eingebrachten Materialien extrem unterschiedlich belastet sein können. Inhomogenitäten im zu behandelnden Material können dann zu einer Überlastung des Prozesses bzw. zu einer ineffizienten Reaktorauslastung führen. Materialinhomogenitäten sind auch in der biologischen Bodenbehandlung stets ein wichtiger Faktor im Sanierungsprozess. Allerdings kommt dort einem geeigneten Prozessleitparameter auf Grund der wesentlich längeren Behandlungszeiten von mehreren Tagen bis Wochen keine so entscheidende Bedeutung zu. So erreichten SCHUSTER (1994) und SCHUSTER & BLANK-HUBER (1994) nach 30-tägiger Behandlung von dieselölkontaminiertem Feinkorn im Rührreaktor einen Abbau von ca. 95%. GALLENKEMPER et al. (1999) ermittelten bei der mikrobiellen Behandlung von Ölschlamm nach Untermischung von Strukturmaterial nach 52 Wochen in Mieten einen Abbau der Mineralölkontamination um 70%. Bei derart langen Behandlungszeiten ist eine Prozesskontrolle aufgrund der Probenahme und –analyse unproblematisch. Bei der Bohrschlammbehandlung in Airliftreaktoren wurden Behandlungszeiten von drei bis vier Tagen im „sequencing batch“ bzw. 40 h Verweilzeit im kontinuierlichen Betrieb

realisiert. Derart kurze Behandlungszeiten machen eine on-line Prozesskontrolle erforderlich.

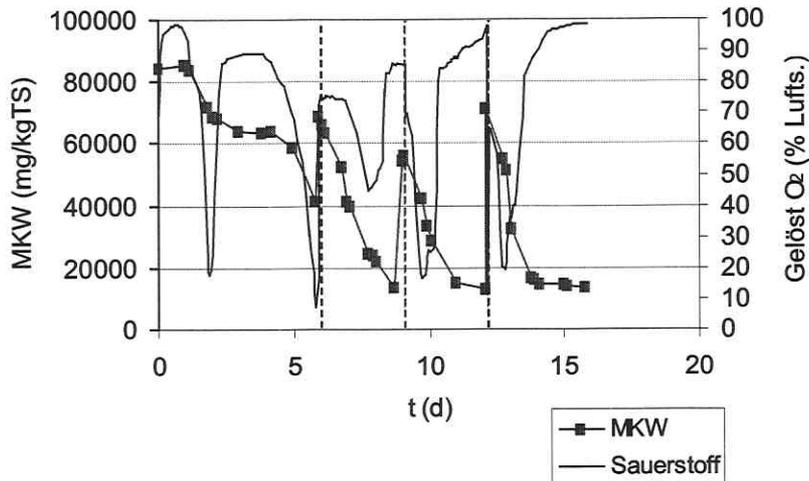


Abb. 5.3: Mineralölabbau und Sauerstoffgehalt im „sequencing batch“-Airliftreaktorversuch zur Behandlung von Bohrschlamm

Abb. 5.3 verdeutlicht die prinzipielle Eignung der Gelöstsauerstoffkonzentration im Reaktor als on-line Prozessparameter für den Kohlenwasserstoffabbau. Anhand des dargestellten batch-Versuches wird deutlich, dass eine starke Sauerstoffzehrung immer in den Phasen unmittelbar nach einer Dosierung von kontaminiertem Bohrschlamm in den Reaktor und in Phasen einer hohen Abbaugeschwindigkeit gemessen wurde. Kommt der Abbauprozess innerhalb einer Versuchsphase zum Erliegen, so steigt die Gelöstsauerstoffkonzentration an und nähert sich wieder 100% Luftsättigung. Damit kann anhand der Gelöstsauerstoffkonzentration eine aktuelle Information über den Aktivitätszustand der am Abbau beteiligten Mikroorganismen erhalten werden.

Die Nutzung der Gelöstsauerstoffkonzentration als Prozessleitparameter erfordert die Einstellung der Belüftungsrate auf einen Wert, der prozessabhängige Veränderungen der Sauerstoffkonzentration zulässt, ohne dass limitierende Mindestkonzentrationen von ca. 5% der maximalen Sättigung unterschritten werden (HUPE et al. 1998; MICHAELSEN et al. 1992).

Alternativ eignet sich auch die Kohlendioxidproduktionsrate CPR als Prozessleitparameter. Die Kohlendioxidproduktionsrate widerspiegelt die aktuelle

## 5 DISKUSSION

---

Mineralisierungsaktivität der Mikroorganismen. Die on-line Erfassung dieses Prozessparameters gestattet die Ermittlung des optimalen Zeitpunktes für die Nachdosierung mit unbehandeltem Schlamm: Kommt der Mineralölabbau zum Erliegen, sinkt die CPR auf Werte  $< 10 \text{ mg CO}_2/\text{h}$  und es muss eine Nachdosierung erfolgen. Allerdings steht das gebildete  $\text{CO}_2$  im Gleichgewicht mit gelöstem  $\text{HCO}_3^-$ , und  $\text{CO}_3^{2-}$ , das in gebundener Form als Fällungsprodukt (mit  $\text{Fe}^{3+}$  oder  $\text{Na}^+$ ) vorliegen kann. Dieses Gleichgewicht reagiert extrem empfindlich auf pH-Wert Schwankungen. Daher unterliegt die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Reaktorabluft einer komplexen Beeinflussung durch Bohrschlammzusammensetzung und pH-Wert-Veränderungen im Reaktormedium und widerspiegelt nicht ausschließlich den Mineralölabbau.

Die Behandlung stark mineralölkontaminierter Materialien in Intensiv-Belüftungsverfahren bringt das Problem einer starken Schaumbildung mit sich. Besonders schwerwiegend erwies sich dieser Effekt bei Bohrspülschlamm auf Grund seiner feinkörnigen Struktur. Der sich bildende Schaum wies eine hohe Zähigkeit auf und war ohne äußere Eingriffe über viele Stunden hinweg stabil. Zu einer Schaumbildung kam es in der Regel gegen Ende eines biologischen Abbauprozesses, vermutlich durch Verminderung der Oberflächenspannung der Suspension infolge der Bildung von Biotensiden (DÉZIEL et al., 1996), die von den Mikroorganismen zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit der Mineralölkohlenwasserstoffe gebildet werden (FRITSCHÉ, 1998).

Der Einsatz von chemischen Schaumzerstörern (z.B. Silikonöle) erwies sich als wirkungslos. Lediglich eine mechanische Zerstörung durch Propeller im Kopfraum des Reaktors war erfolgreich. Vorteilhaft bei der Gestaltung eines Airliftreaktors ist auch eine Durchmessererweiterung im Reaktorkopf, die jedoch auf Grund der Zähigkeit und Stabilität des Schaums bei der Behandlung von Bohrspülschlämmen allein das Problem nicht zu beseitigen vermag. Bezüglich der Materialauswahl aller mit Bohrspülschlamm in Kontakt kommenden Reaktoreinbauten bestehen besondere Anforderungen. Bei der Wahl von unveredelten Stählen kommt es auf Grund der starken mechanischen Beanspruchung und der korrosiven Eigenschaften des Bohrspülschlammes zu Lochfraß und zur Materialzerstörung.

Sowohl hinsichtlich der Schaumzerstörung als auch für die Behandlung der Abluft bietet der kontinuierliche Betrieb einer Reaktorkaskade im Vergleich zum „sequencing batch“-Betrieb deutliche Vorteile. Im kontinuierlichen Betrieb werden stabile Prozesszustände erreicht, wodurch ein störungsfreier und wartungsärmerer

Betrieb ermöglicht wird und Spitzenkonzentrationen von Abluftkontaminanten vergleichmäßig werden.

Zur Minderung von Kohlenwasserstoff-Emissionen bei der biologischen Behandlung von Bohrspülschlämmen im Airliftreaktor konnte durch Kopplung des Reaktors mit einem Siloxan-gepufferten Biofilter eine deutliche Minderung der Emissionsspitzen im sequencing-batch-Betrieb erreicht werden. Zur effektiveren Entsorgung der leicht flüchtigen und schlecht wasserlöslichen Abluftinhaltsstoffe in einem biologischen Abluftreinigungsverfahren wurde versucht, die Verweilzeit der Abluftinhaltsstoffe von der Verweilzeit der Luft im Biofilter zu entkoppeln. Dies gelingt durch das Einbringen einer Pufferkomponente, die die Abluftinhaltsstoffe adsorbiert.

Konventionelle Verfahren nutzen hier mehrstufige Biofilterverfahren mit z.B. Hexadekan als Adsorptionsmittel, das aber in einem separaten Prozessabschnitt abgetrennt und regeneriert werden muss (YEOM & DAUGULIS, 2000; HERZOG & THISSEN, 1997). Andere Verfahren verwenden Aktivkohle als Puffer, ebenfalls mit der Notwendigkeit eines Regenerationsschrittes (GOVIND & BISHOP, 1998). In dieser Arbeit wurde Polymethylvinylsiloxan-Granulat als Puffer genutzt, was eine selbsttätige Regeneration des Materials ermöglichte (EISMANN & STÖBE, 1999). In Abhängigkeit von der Abluftkonzentration stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Adsorbens und Gasphase immer wieder neu ein, so dass die adsorbierten Komponenten ohne äußere Einflüsse desorbiert werden und einem biologischen Abbau in der Biofiltermatrix zugänglich gemacht werden.

Die Spitzenkonzentration der ausgasenden Komponenten zum jeweiligen Zyklusbeginn im batch-Betrieb des Airliftreaktors konnte nach Einfahren des Biofilters auf ca. 160 mg VOC/m<sup>3</sup> (ca. 130 mg C/m<sup>3</sup>) reduziert werden. Dies entspricht einem Reinigungserfolg von 70% bezogen auf die Ausgangskontamination in der Abluft des Bioreaktors. Grenzwerte für die Emission von VOC in industrieller Abluft werden in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft festgelegt. Diese liegt als Entwurf zur Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift des Bundes-Immissionsschutzgesetzes vor und wird voraussichtlich im Herbst diesen Jahres erlassen. Danach dürfen organische Stoffe im Abgas den Massenstrom von 0,5 kg/h oder die Massenkonzentration von 50 mg/m<sup>3</sup>, jeweils angegeben als Gesamtkohlenstoff, nicht überschreiten.

Eine weitere Optimierung der Abbauleistung des verwendeten Biofilters wäre durch konstruktive Veränderungen mit relativ geringem Aufwand möglich, z.B. durch die Verringerung der Partikelgröße der Polysiloxangranulate und einer damit einhergehenden Erhöhung der spezifischen Sorptionsoberfläche. Eine weitere

Möglichkeit wäre die Variation der relativen Anteile von Biofiltermaterial und Puffermatrix oder eine feinere Schichtung des biologisch aktiven Materials und der Puffergranulate, mit dem Ziel, eine bessere Verteilung der kontaminierten Abluft im Biofilter zu erreichen und somit die Gefahr des Auftretens von Kurzschlussströmen oder des Durchbrechens der Kontamination zu verringern.

Die weiteren Elemente der Verfahrensumgebung wie Aufschlussbehälter und Kammerfilterpresse zur Schlammentwässerung entsprechen dem Stand der Technik.

### 5.6 Ökonomische Bewertung des Verfahrens

Zur Dekontaminierung mineralölkontaminierter Bohrschlämme werden bislang vor allem thermische bzw. chemisch-physikalische Konditionierungsverfahren mit anschließender Deponierung oder Sicherungsverfahren angewandt. Biologische Verfahren sind für die Behandlung mineralölkontaminierter Materialien prädestiniert. Trotzdem wurde auf die praktische Umsetzung biologischer Methoden der Bohrschlammbehandlung bisher verzichtet. Einzig das „Landfarming“ oder „Landspreading“ wurde in einzelnen Feldstudien untersucht (ASHWORTH et al., 1989; LESKY et al., 1989; CHAÎNEAU et al., 1996). Mit den Bioreaktorverfahren stehen bislang unterschätzte Technologien zur Verfügung, die zu den Standardmethoden der Bodensanierung und thermischen Entsorgung wirtschaftlich sinnvolle Alternativen darstellen können und den speziellen Anforderungen der kontaminierten Bohrschlämme gerecht werden. Diese hochkontaminierten bindigen Materialien können mit konventionellen Verfahren nur unzureichend saniert werden, da aufgrund der hohen Kontamination und abiotischen Sauerstoffzehrung ein hoher Sauerstoffeintrag für den optimalen Mineralölabbau erforderlich ist.

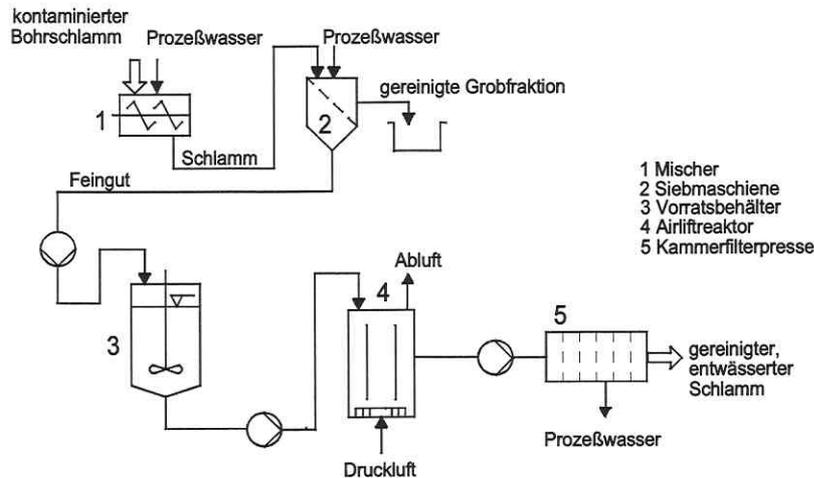
Die grundsätzliche Eignung von Bioreaktorverfahren wurde zur Reinigung kontaminierter feinkörniger Böden oder Bodenfraktionen schon in praxisnahen Versuchsreihen erprobt und bewiesen (BROX & HANIFY, 1991; KLEIJNTJENS, 1991; BIEHLER & HÄGELE, 1994 a, b; STINSON et al. 1992).

Bioreaktorverfahren verfügen über eine Reihe von Vorteilen gegenüber den Standardverfahren der Bodensanierung:

- bessere Kontrollmöglichkeit im geschlossenen System mit der Möglichkeit der vollständigen Erfassung und Behandlung gasförmiger und flüssiger Emissionen
- Verbesserung der Bioverfügbarkeit und optimale Homogenisierung der Schadstoffe und Nährstoffe

- Beschleunigung des Schadstoffabbaus und damit wesentlich höhere Durchsatzraten und geringerer Platzbedarf

Diese Vorteile werden jedoch mit hohem Energieverbrauch und hohen Investitionen und Kosten für die Vor- und Nachbehandlung erkauft. Das kontaminierte Material wird ausgekoffert, aufgeschlämmt und falls erforderlich gesiebt. Anschließend wird das Material in den Bioreaktor gefüllt und mit Nährsalzen versetzt (siehe Abb. 5.4).



**Abb. 5.4:** Verfahrensschema der Bioreaktorbehandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme

Im Verlauf der Bioreaktorbehandlung wird das Material kontinuierlich durchmischt und belüftet. Die Prozessparameter Sauerstoffgehalt, Redoxpotential, Temperatur, pH-Wert und Nährsalzgehalt werden kontinuierlich überwacht und gegebenenfalls geregelt, so dass optimale Abbaubedingungen für die sich etablierende mikrobielle Mischpopulation entstehen. Ausgasende, leicht flüchtige Mineralölkomponten können in einem Biofilter behandelt werden. Nach erfolgtem Schadstoffabbau muss das behandelte Material entwässert werden, um es einer weiteren Verwertung zugänglich zu machen.

Zur objektiven Bewertung des Verfahrens und um Vergleich mit anderen Sanierungsverfahren müssen verschiedene Kenngrößen berücksichtigt werden:

- Investitionskosten bezogen auf  $\text{m}^3$  zu behandelndes Material (inklusive Vor- und Nachbehandlung)
- Prozesskapazität (Durchsatz in  $\text{t}/\text{Zeiteinheit}$ , abhängig von Behandlungszeit und Reaktorgröße)

## 5 DISKUSSION

---

- Flächenbedarf der Anlage (spezifischer Flächenbedarf pro m<sup>3</sup> des zu behandelnden Materials)
- Energiebedarf bezogen auf t oder m<sup>3</sup> behandeltes Material
- Gesamtkosten der Behandlung je t durchgesetzten Materials (inklusive Arbeitskosten und Abschreibung der Anlage)

Ausgehend von den Versuchen zur Bohrschlammbehandlung im Labor- und Technikumsmaßstab (4 l und 65 l) können keine zuverlässigen Aussagen über Energiebedarf, Flächenbedarf und Gesamtkosten bei großtechnischen Einsatz getroffen werden. Dazu sind der Aufbau und Betrieb von Pilot- und Demonstrationsanlagen mit Arbeitsvolumina von mindestens 10 m<sup>3</sup> nötig (KLEIJNTJENS, 1991). Darüber hinaus ist es schwierig, die Investitionskosten sinnvoll abzuschätzen, da die Preise von vielen Faktoren abhängen. So ist die Art des verwendeten Materials (z.B. Stahl oder Beton) entscheidend für die Investitionskosten, ebenso die Entscheidung zum Kauf oder Leasing einer neuen oder gebrauchten Anlage. Der im 65 l Maßstab verwendete Biolift<sup>®</sup> Reaktor (Fa. Eimco, BROX & HANIFY (1991); DUNCAN et al. (1992) ist auch in wesentlich größeren Bauformen erhältlich (von 25 m<sup>3</sup> bis 1100 m<sup>3</sup>). Mit steigendem Arbeitsvolumen steigen die Investitionskosten und sinken die spezifischen Betriebskosten. In der chemischen Industrie wird für das Verhältnis Zunahme Reaktorvolumen zu Zunahme der Investitionskosten oft der Exponent 0,6 verwendet (PERRY & CHILTON, 1973).

Mietenverfahren zur Behandlung kontaminierter Böden kosten derzeit ca. 30 bis 40 Euro/t, sind aufgrund der geringen Durchlässigkeit von Bohrschlämmen für dieses Material jedoch nicht anwendbar. Bioreaktorverfahren zur Behandlung Mineralöl- und PAK kontaminierter Böden weisen bei Behandlungszeiten von 1 – 4 Wochen (Terdekon-Verfahren, BIEHLER & HÄGELE, 1994 a, b) bzw. 6 Wochen (EIMCO-Verfahren, BROX & HANIFY, 1991; STINSON et al. 1992) Behandlungskosten von 75 bis 110 bzw. 100 bis 150 Euro je Tonne behandelten Materials auf. Aufgrund der wesentlich geringeren Behandlungszeiten bei der Bohrschlammbehandlung von 3 bis 4 Tagen im „sequencing batch“-Betrieb und 40 h im kontinuierlichen Betrieb, kann davon ausgegangen werden, dass im technischen Maßstab geringere Behandlungskosten von ca. 50 bis 75 Euro/t erreichbar sind. Für eine verlässlichere Kostenabschätzung und zur Absicherung der technischen Realisierbarkeit des Verfahrens muss als nächste Schritt eine Pilotanlage mit ca. 10 m<sup>3</sup> Arbeitsvolumen aufgebaut und betrieben werden.

Diese geschätzten Behandlungskosten von 50 bis 75 Euro für das Bioreaktorverfahren wären durchaus konkurrenzfähig mit thermischen Verfahren (um 75 bis 150 Euro/t, RULKENS & HONDERS, 1996) bzw. der thermisch destillativen

Behandlung (250 Euro/t, BECKER 2001). Bei der thermischen Behandlung besteht zudem das Problem der Korrosion an Anlagenteilen aufgrund des hohen Salzgehaltes der Bohrschlämme, sowie die Gefahr des Verklebens der Anlage bei der Rostfeuerung. Immobilisierungsverfahren durch Vermischung der Bohrspülungen mit Flugaschen oder Kalk und eine anschließende Ablagerung z.B. als Kalihaldenabdeckung kosten ca. 150 Euro/t (BECKER 2001).

Mit den derzeitigen Deponiekosten (ca. 25 bis 100 Euro/t, WITTMAYER 2001) kann vermutlich kein biologisches ex-situ Verfahren konkurrieren. Die Deponierung von Materialien mit einem Glühverlust >5% ist jedoch in Deutschland nach der TA Siedlungsabfall nur noch bis zum Jahr 2005 zulässig. Bis 2005 gibt es noch Deponien die mit geringerem Standard betrieben werden und Material für ca. 25 Euro je Tonne ablagern. Preise um 75 bis 100 Euro/t werden bei Deponien die nach dem TASI Standard arbeiten verlangt (WITTMAYER 2001).

Somit ist die Bioreaktorbehandlung eine konkurrenzfähige Alternative zu thermischer Behandlung und Deponie. Das behandelte Material weist jedoch noch erhebliche Restölgehalte von ca. 2 400 bis 14 000 mg/kg<sub>TS</sub> auf, die deutlich oberhalb des Zuordnungsbeiwertes Z2 für den eingeschränkten Wiedereinbau nach LAGA von 1 000 mg/kg liegen. Daher ist ein Wiedereinbau des behandelten Materials nach dem derzeitigen Stand der Richtlinien zur Abfallverwertung nur als Deponieabdichtung denkbar. Aufgrund der Behandlung im Bioreaktorverfahren geht von dem Material keine akute Gefahr mehr für die Schutzgüter Luft und Wasser aus. Daher sollte auch die Verwendbarkeit des behandelten Bohrschlammes im Straßen- oder Schallschutzbau sowie nach Vermischung mit Kompost die Eignung zu Rekultivierungszwecken auf Deponiekörpern, ehemaligen Tagebauen oder ähnlichen Industriebrachen geprüft werden.

### 6 ZUSAMMENFASSUNG

Bei Tiefenbohrungen zur Erdölerkundung fallen mineralölkontaminierte Bohrspülschlämme an, die aufgrund des hohen Bentonitgehaltes eine feinkörnige pastöse Konsistenz aufweisen. Diese Schlämme wurden nach Bohrabschluss in der Vergangenheit oftmals in Erdmulden neben dem Bohrloch abgelagert und stellen heute Altlasten dar. Ziel vorliegender Arbeit war die Schaffung der Grundlagen für die Behandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme im Bioreaktorverfahren.

Erstmals werden wichtige relevante Teilaspekte eines biologischen Sanierungsverfahrens für Bohrspülschlämme erörtert und als Gesamtheit untersucht. Dabei wurde das Prozessregime der Bioreaktorbehandlung mineralölkontaminierter Bohrspülschlämme optimiert, Elemente der Prozessperipherie wie die Reinigung der Reaktorabluft mittels Biofilter und die Schlammwässerung untersucht sowie eine Gefährdungsabschätzung für das behandelte Material vorgenommen. Weiterhin wurden Empfehlungen für die großtechnische Realisierung des Behandlungsverfahrens sowie für die Wiederverwertung des gereinigten Materials gegeben.

Der in dieser Arbeit vorgeschlagene technologische Ansatz basiert auf der Verwendung von Airliftreaktoren, in denen eine intensive Durchmischung und ein hoher Sauerstoffeintrag den raschen biologischen Mineralölabbau ermöglicht. Mit dem Ziel der Maximierung der Abbauleistung wurden Untersuchungen zur Optimierung der Milieubedingungen sowie der Betriebs- und Verfahrensbedingungen durchgeführt.

Versuche zum Mineralölabbau wurden in 4 l und 65 l Airliftreaktoren mit aufgeschlämmten Bohrschlammproben von einem Altlastenstandort bei Trockensubstanzgehalten von 20% durchgeführt. Durch Einstellung optimaler Bedingungen bezüglich Nährstoff- und Sauerstoffversorgung, Durchmischung und Temperatur konnte die autochthone mikrobielle Mischkultur der Bohrschlämme reproduzierbar aktiviert werden. Im kontaminierten Ausgangsmaterial wurden Zellzahlen von  $10^6$  KBE/g<sub>TS</sub> nachgewiesen. Durch Schaffung günstiger Kultivierungsbedingungen wurden innerhalb von ein bis zwei Tagen Behandlungszeit im Airliftreaktor Zellzahlen von  $10^9$  bis  $10^{10}$  KBE/g<sub>TS</sub> erreicht. Bereits im Bioreaktor behandelte Bohrschlamm diente bei allen Abbauprobversuchen als Inokulum für die nächste zu behandelnde Charge.

Ein Vergleich der diskontinuierlichen und der kontinuierlichen Prozessführung wurde hinsichtlich Abbauleistung und Prozessstabilität vorgenommen. Unabhängig von der Anfangskontamination wurden im „sequencing batch“-Betrieb innerhalb von drei Tagen Behandlungszeit Abbaugrade zwischen 80 und 90% erreicht. Die zugehörigen Abbauraten stiegen in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration

linear an. Bei einer Ausgangskontamination von 20 500 mg/kg<sub>TS</sub> wurde eine Abbaurrate von 2 550 mg<sub>MKW</sub>·kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> bzw. eine Abbauleistung von 560 g<sub>MKW</sub>·m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup> erzielt. Beim kontinuierlichen Betrieb einer aus zwei 4 l Airliftreaktoren bestehenden Reaktorkaskade wurden diese Abbauleistungen auf das Dreifache gesteigert. Bei Verweilzeiten von 40 h und einer vergleichbaren Ausgangskontamination von 22 000 mg/kg<sub>TS</sub> betrug die Abbaurrate 7 860 mg<sub>MKW</sub>·kg<sub>TS</sub><sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>, die Abbauleistung 1 730 g<sub>MKW</sub>·m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup>, bei einem Abbaugrad von 60%. Der kontinuierliche Prozess zeichnet sich durch eine deutlich höhere Prozessstabilität aus. Die erreichbaren Abbaugrade lagen jedoch um 20% unter den im „sequencing batch“-Verfahren ermittelten Abbaugraden.

Das „scale up“ des Airliftprozesses vom Labormaßstab (4 l) in den Technikumsmaßstab (65 l Reaktor) wurde unter Beibehaltung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten für Sauerstoff ( $k_{La}$ -Wert) realisiert. Die im 65-Liter-Maßstab erreichten Mineralölabbauraten und Abbaugrade entsprechen den im 4-Liter-Maßstab erreichten Ergebnissen. Somit war die Maßstabsvergrößerung in den halbertechnischen Maßstab erfolgreich und die Konstanzhaltung des  $k_{La}$ -Wertes stellte ein geeignetes Übertragungskriterium dar. Sowohl der Gelöstsauerstoffgehalt des Mediums als auch die Kohlendioxidproduktionsrate (CPR) eigneten sich als „on-line“ Prozessleitparameter zur Beschreibung des aktuellen Aktivitätszustandes der am Abbau beteiligten Mikroorganismen und stellen die Entscheidungsgrundlage für die Wahl des optimalen Zeitpunktes der Nachdosierung von kontaminiertem Schlamm im „sequencing batch“-Betrieb dar.

Zur Minderung von Kohlenwasserstoff-Emissionen bei der biologischen Behandlung von Bohrspülschlämmen in Airliftreaktoren konnte durch Kopplung des Reaktors mit einem Siloxan-gepufferten Biofilter eine Minderung der Emissionsspitzen an VOC im sequencing-batch-Betrieb um 70% erreicht werden.

Nach der biologischen Behandlung mineralölkontaminierter Bohrschlämme verblieben je nach Ausgangskontamination Restbelastungen von 2 400 bis 14 000 mg/kg<sub>TS</sub>, die mit biologischen Methoden nicht weiter reduzierbar waren. Die vom Feststoff extrahierte Restkontamination war auch unter optimalen Bedingungen in Flüssigkultur nicht weiter abbaubar. Analysen zur Veränderung der Zusammensetzung der Mineralölkontamination im Verlauf des Mineralölabbaus zeigten, dass Verbindungen, die unterhalb 300°C verdampfen, bevorzugt mikrobiell abgebaut wurden. Mit fortschreitender Behandlung kam es zu einer deutlichen relativen Anreicherung von verzweigten Alkanen und zykoaliphatischen Verbindungen. Diese Substanzen sind chemisch sehr stabil und widerstehen dem biologischen Angriff.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

---

Die Bohrschlammbehandlung im Bioreaktorverfahren führte zu einer 20%-igen Verminderung der Toxizität des Materials im Leuchtbakterientest. Durch die Vermischung und Inkubation des behandelten Bohrschlammes mit 20% Kompost wurde eine Entgiftung des Materials erreicht ( $G_L$ -Wert =1), so dass von dem Material bezüglich der Bakterientoxizität sowie der Toxizität gegenüber Pflanzen keine Gefahr mehr ausgeht. Die Vermischung des behandelten Bohrschlammes mit Kompost führte vermutlich zur Bindung toxischer organischer Metabolite oder Mineralölbestandteile an die Huminstoffmatrix.

Die hohe Salzbelastung (vor allem Chlorid und Sulfat) des Materials konnte in Waschversuchen weitgehend reduziert werden, so dass nach vier Waschschrritten, entsprechend einem Wasserverbrauch von 10,8 m<sup>3</sup> je Tonne Feststoff, Eluatwerte erreicht wurden, die nach LAGA (1995) den uneingeschränkten Wiedereinbau des sanierten Materials erlauben. Von dem Bohrschlamm geht nach der intensiven biologischen Behandlung im Airliftreaktor hinsichtlich der Ausgasung flüchtiger Kontaminanten und Auswaschung organischer Kontaminanten keine Gefährdung für die Umwelt mehr aus. Dennoch ist aufgrund der hohen MKW-Restkontamination nur eine Verwendung unter kontrollierten Bedingungen möglich. Aufgrund der geringen Durchlässigkeit des Materials könnte es im Zuge der Stilllegung von Deponien als Deponieabdichtungsmaterial Verwendung finden.

Im Vergleich zu anderen Bioreaktorverfahren zur Behandlung Mineralöl- und PAK kontaminierter Böden bei denen Behandlungszeiten von 1 – 6 Wochen nötig sind, liegen die zu erwartenden Kosten der Bohrschlammbehandlung mit Behandlungszeiten von 3 Tagen im „sequencing batch“-Betrieb und 40 h im kontinuierlichen Betrieb erwartungsgemäß bei ca. 50 bis 75 Euro/t. Diese geschätzten Behandlungskosten wären durchaus konkurrenzfähig mit thermischen Verfahren bzw. der Ablagerung auf Deponien, die nach dem TASI Standard arbeiten. Für eine verlässlichere Kostenabschätzung und zur Absicherung der technischen Realisierbarkeit des Verfahrens sollte als nächster Schritt eine Pilotanlage mit ca. 10 m<sup>3</sup> Arbeitsvolumen aufgebaut und betrieben werden.

Die biologische Sanierung kontaminierter Bohrspülschlämme mit einem Airliftreaktor-Verfahren führt zu einer deutlichen Reduzierung der Mineralölkontamination des Materials, so dass einfache nachfolgende Konditionierungsschritte wie die Elution hoher Salzgehalte und die Untermischung von Kompost ausreichen, um eine gefahrlose Endlagerung oder sogar eine Verwendung des Gutes für bauliche Maßnahmen zu ermöglichen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- Aislabie J, McLeod M, Fraser R (1998), Potential for biodegradation of hydrocarbons in soil from the Ross Dependency, Antarktika, *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 49: 210-214
- Alef K (1994), *Biologische Bodensanierung*, VCH, Weinheim
- Anderson JPE, Domsch KH (1978), A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils, *Soil Biol.Biochem.* 10: 215-221
- Angehern D, Gälli R, Schlupe M, Zeyer J (1997), Biologisch saniertes Bodenmaterial aus Mineralölschadensfällen: Abfall oder Produkt?, *TerraTech.* 3: 51-60
- Angehern D, Gälli R, Zeyer J (1998), Physicochemical characterization of residual mineral oil contaminants in bioremediated soil, *Environmental Toxicology and Chemistry* 17: 2168-2175
- Anonymus (1988), Leitfaden Bodensanierung 2. Deutsche Fassung von: Leidraad Bodensanering, Deel 2., Bundesminister für Umwelt und Reaktorsicherheit (Ministerie Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer), Niederlande
- Apitz SE, Meyers-Schulte K-J (1996), Effects of Substrate Mineralogy on the Biodegradability of Fuel Components, *Environmental Toxicology and Chemistry* 15: 1883-1893
- Ashworth J, Scroggins RP, McCoy D. (1989), Feasibility of Land Application as Waste Management Practice for Disposal of residual Diesel Invert-based Muds and Cuttings in the Foothills of Alberta. International Conference on Drilling Waste, Calgary, Alberta, Canada, 5-4-1988. eds. Engelhardt FR, Ray JP, Gillam AH, London; New York; Elsevier Applied Science, 241-259
- Becker M (2001), Schriftliche Stellungnahme zu derzeitigen Strategien und Preisen für die Entsorgung von Bohrspülschlämmen, Nehlsen – Plump GmbH & Co. KG, Bremen
- Bender J (1996), Sanierung großflächiger Altlasten am Beispiel des ehemaligen Großtanklagers der Mobil Oil in Bremen. DGMK-Tagung: Aktuelle Fragen zum Umweltschutz bei Aufsuchung, Gewinnung und Verarbeitung von Rohöl und Erdgas 7-11-1996, 35-41
- Beyer H, Walter W (1984), *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart
- Beyer M, Nitschke V, Afferden Mv, Schulz P. (1993), Verfahren zur mikrobiologischen Bodenreinigung. [DE 41 29 363 A1]. Offenlegungsschrift, DMT Essen.
- Biehler MJ, Hägele S (1994 a), Sanierung KW-verunreinigter Böden im Bioreaktor mit Klärschlammzugabe, *TerraTech*, 1: 55-57

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- Biehler MJ, Hägele S (1994 b), Vergleich von Verfahren zur biologischen Sanierung mineralölkontaminierter Böden, *TerraTech*, 3: 52-55
- Bleckmann CA, Oxley ME, Wilson EJ, Hayes KW, Hercyk NL (1997), Land treatment of produced oily sand: field results, *Waste Management & Research* 15: 223-237
- Bollag J-M (1996), Decontamination of Soils through Immobilization of Pollutants, in *Neue Techniken der Bodenreinigung*, ed. Stegmann R, Economica Verlag, pp. 243-255
- Bölsing F, Dispersing by Chemical Reactions Remediation Technology, in *Remediation Engineering of Contaminated Soils*, eds. Wise DL, Trantolo DJ, Cichon EJ, Inyang HI, Stottmeister U, Marcel Dekker, 38, 849-929
- Bonkhoff K, Wittmann M, Haegel F-H, Subklew G (1995), Basic investigations for *in-situ* soil remediation with O/W microemulsions, Kluwer Academic Publishers. Conference: Contaminated Soil '95, 959-967
- Bossert ID, Compeau GC (1995) Cleanup of petroleum hydrocarbon contamination in soil, in *Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals*, eds. Young LY, Cerniglia CE, Wiley-Liss, New York, 3, 77-125
- Brauch H-J, Eisenmann R (1989), Untersuchungen kontaminierter Boden- und Wasserproben und deren Aussagekraft, *gwf-Gas Erdgas* 130: 553-560
- Bredholt H, Josefsen K, Vatland A, Bruheim P, Eimhjellen K (1998), Emulsification of crude oil by an alkane-oxidising *Rhodococcus* species isolated from seawater, *Can.J.Micobiol.* 44: 330-340
- Britto R, Sherrard J H, Truax D D (1996), Kinetics of pseudo-continuous flow bioreactor treatment of diesel contaminated soils, *Water, Air and Soil Pollution*, 86: 125-136
- Brox GH, Hanify DE (1991), Bioremediation of Hazardous Wastes in a Slurry Reactor the EIMCO Biolift Reaktor. 5th Annual Bioprocess Engineering Program Symposium, Atlanta Georgia, 2-4-1991, 1-8
- Castaldi F. (1993), Bio-Slurry Reaction System and Process for Hazardous Waste Treatment. PCT/US92/08117[WO 93/06953]. International Patent, Radian Corporation.
- Chaîneau C-H, Morel J-L, Oudot J (1995), Microbial Degradation in Soil Microcosms of Fuel Oil Hydrocarbons from Drilling Cuttings, *Environmental Science & Technology* 29: 1615-1621
- Chaîneau C-H, Morel J-L, Oudot J (1996), Land Treatment of Oil-Based Drill Cuttings in an Agricultural Soil, *J.Environ.Quality* 25: 858-867

- Chaîneau C-H, Morel J, Dupont J, Bury E, Oudot J (1999), Comparison of the fuel oil biodegradation potential of hydrocarbon-assimilating microorganisms isolated from a temperate agricultural soil, *Sci.Total Environ.* 227: 237-247
- Chmiel H (1991), *Bioprozeßtechnik 1*, G.Fischer, Stuttgart, New York
- Coates JD, Woodward J, Allen J, Philp P, Lovley DR (1997), Anaerobic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Alkanes in Petroleum-Contaminated Marine Habor Sediments, *Applied and Environmental Microbiology*, 63 (9): 3589-3593
- Daan R, Mulder M (1996), On the short-term and long-term impact of drilling activities in the Dutch sector of the North Sea, *ICES Journal of Marine Science* 53: 1036-1044
- Daus B, Marr IL, Zwanziger HW (1995), Characterization of North Sea drilling cuttings by metal binding form patterns and diffuse reflectance spectroscopy (DRIFT), *Fresenius J.Anal.Chem.* 351: 320-324
- Davies JS, Westlake DW (1979), Crude oil utilization by fungi, *Can.J.Microbiol.* 25: 146-156
- Dechema (1995), *Biologische Testmethoden für Böden*, Dechema, Frankfurt a.M. 1-46
- Dechema (1991), Empfehlungen zu Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet "Biologische Bodenreinigung". Frankfurt a.M., Dechema. 1-19
- Deeley GM (1989), Physical/Chemical Fate of Organic and Inorganic Constituents within Waste Freshwater Drilling Fluids. International Conference on Drilling Waste, Calgary, Alberta, Canada, 5-4-1988. eds. Engelhardt, FR., Ray JP, Gillam AH, London; New York; Elsevier Applied Science. 297-315
- Déziel É, Paquette G, Villemur R, Lépine F, Bisailon J-G (1996), Biosurfactant Production by a Soil *Pseudomonas* Strain Growing on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Applied and Environmental Microbiology* 62: 1908-1912
- Dott W (1989), Mikrobiologische Verfahren zur Altlastensanierung - Grenzen und Möglichkeiten, In: *Altlasten 3*, eds. Thome, Kozmiensky, EV-Verlag, Berlin, pp. 403-422
- Duncan SP, Emmett RC, Brox GH, Grove WJ, Hanify DE. (1992), Multi-cell transportable bioslurry reactor. 92121326.0[EP 0 548 757 A1]. Europäisches Patent, BAKER-HUGES INCORPORATED.
- Eismann F, Montuelle B (1999), Microbial Methods for Assessing Contaminant Effects in Sediments, *Rev Environ Contam Toxicol* 159: 41-93
- Eismann F, Stöbe P. (1999), Filterbett zum Einbau in biologische Abluftreinigungsanlagen. [Gebrauchsmuster 299 15 434.3].

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- Elias F, Wiesmann U (1995), Biologische Behandlung von Reststoffen der Bodenwäsche in einer 4-stufigen Rührreaktorkaskade im Labormaßstab, *Alllasten-Spektrum* 148-157
- Eschenbach A, Höhne J, Horskotte B, Luther G, Niemeyer B (2000), Comparison of newly developed techniques for separation of PAH and metal organic compounds (e.g. TBT) from soils and sludges, ConSoil 2000, Seventh international FZK/TNO conference on contaminated soil, 18.-22.-9.2000, Leipzig, Germany, 1144-1145
- Espitalié J, Deroo G, Marquis F (1985), La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Premiere Partie, *Revue de l'Institut Francais du Pétrole* 40: 563-579
- Fan C-Y, Tafuri A N. (1994), Engineering Application of Biooxidation Process for Treating Petroleum-Contaminated Soil, In: *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*, Environmental Science and Pollution Control Series, Marcel Dekker, Inc., eds. Wise D L, Trantolo D J, New York, Basel, Hong Kong, 17, 373-401
- Fleischmann S, Wilke B-M (1998), Ökotoxikologische Testbatterien, *TerraTech*. 4: 56-59
- Fritsche W (1998), *Umweltmikrobiologie*, Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart, Lübeck, Ulm
- Gallenkemper B, Kötter A, Janikowski G (1999), Weiterführende Untersuchungen zur Biologischen Ölschlammaufbereitung im Mietenverfahren und im Suspensionsbioreaktor, In: *Innovative Techniken der Bodensanierung*, ed. Heiden S, Heidelberg, Berlin, pp. 234-247
- Geerdink MJ. (1995), Kinetics of the microbial degradation of oil in soil slurry reactors. Dissertation an der Technischen Universität Delft.
- Geerdink MJ, Loosdrecht v. MCM, Luyben KC (1996), Biodegradability of diesel oil, *Biodegradation*, 7: 73-81
- Gillam AH, Drinnan RW, Davies SRH, Engelhardt FR. (1989), Options for Treatment and Disposal of Oil-based Mud Cuttings in the Canadian Arctic. International Conference on Drilling Waste, Calgary, Alberta, Canada, 5-4-1988. Engelhardt FR, Ray JP, Gillam A H. London; New York; Elsevier Applied Science. 159-195.
- Govind R, Bishop DF (1998), Biofiltration for Treatment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air, In: *Bioremediation Vol. 2: Biodegradation Technology Developments*, eds. Sikdar SK and Irvine RL, Technomic Publishing Company, pp. 403-459
- Gramss G, Voigt K-D, Kirsche B (1998), Ökotoxisches Potential des teerpartikelhaltigen Oberbodens aus Rositz und die Effektivität biologischer Sanierung, *TerraTech*. 4: 30-33

- Harms H (1996), Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe - der Einfluß von Sorption und Massentransfer, In: *Neue Techniken der Bodenreinigung*, ed. Stegmann R, Economica Verlag, pp. 256-268
- Hellmann H (1995), *Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge,
- Herman DC, Zhang Y, Miller RM (1997), Rhamnolipid (Biosurfactant) Effects on Cell Aggregation and Biodegradation of Residual Hexadecane under Saturated Flow Conditions, *Applied and Environmental Microbiology* 63: 3622-3627
- Herzog H, Thissen N (1997), Biologische Abluftreinigung am Beispiel der Lackherstellung, *Wasser, Luft und Boden*, 3: 50-54
- Hintze H, Koning M, Sekoulov I, Stegmann R, Lüth J-C, Reifenstuhl R, Behrendt J (1998), Erhöhung der Bioverfügbarkeit organischer Bodenkontaminationen durch kombinierte chemisch/biologische Behandlung, DEHEMA Jahrestagung '98, Wiesbaden, 26-5-1998, 298-301
- Holliger C, Zehnder AJB (1996), Anaerobic biodegradation of hydrocarbons, *Current Opinion in Biotechnology*, 7: 326-330
- Höhne J. (1999), Dampfstripping-Prozeß - eine leistungsstarke Hybridtechnik. Workshop: Kontaminierte Schlämme, 24-6-1999, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht.
- Hupe K, Lüth J-C, Heerenklage J, Stegmann R (1996 a), Enhancement of the Biological Degradation of Soils Contaminated with Oil by the Addition of Compost, *Acta Biotechnologia* 16: 19-30
- Hupe K, Bollow S, Heerenklage J, Koning M, Lemke A, Lüth J-C, Woyczehowski H, Stegmann R (1996 b), Optimierung der biologischen Schadstoffumsetzung ölkontaminierter Bodenmaterialien in Bioreaktoren, In: *Neue Techniken der Bodenreinigung*, ed. Stegmann R, Economica Verlag, pp. 397-409
- Hupe K (1998), *Optimierung der mikrobiellen Reinigung*, Hamburger Berichte 15, Technische Universität Hamburg-Harburg, Verlag Abfall Aktuell, Stuttgart
- Hupe K, Heerenklage J, Woyczehowski H, Bollow S, Stegmann R (1998), Influence of Oxygen on the Degradation of Diesel Fuel in Soil Bioreactors, *Acta Biotechnologia* 18: 109-122
- Institut für Tiefbohrtechnik, Erdöl- und Erdgasgewinnung (1985), Spülungstechnik-Skriptum zur Vorlesung, Clausthal, Technische Universität Clausthal. 1-91
- ITVA (1997), ITVA-Methodenvorschlag "Mineralölkohlenwasserstoffe", *Altlasten-Spektrum* 1: 45-96
- Jee V, Beckles DM, Ward CH, Hughes JB (1997), Aerobic slurry reactor treatment of phenanthrene contaminated sediment, *Water Sci.Tech.* 32: 1231-1239

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- Kanaly R, Bartha R, Fogel S, Findlay M (1997), Biodegradation of [<sup>14</sup>C]Benzo[a]pyrene Added in Crude Oil to Uncontaminated Soil, *Applied and Environmental Microbiology* 63: 4511-4515
- Kämpfer P, Friedrich L, Becker PM, Dott W (1991), Beeinflussung der Bodenpopulation durch Einsatz vorgezuchteter Mikroorganismen bei der Mietentechnologie. Conference: 9. DECHEMA Fachgespräch Umweltschutz, Frankfurt/Main, Dechema. 27-2-1991. 320-325
- Kästner M, Breuer-Jammali M, Mahro B (1994), Enumeration and characterization of the soil microflora from hydrocarbon-contaminated soil sites able to mineralize polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 41: 267-273
- Kästner M, Lotter S, Heerenklage J, Breuer-Jammali M, Stegmann R, Mahro B (1995), Fate of <sup>14</sup>C-labeled anthracene and hexadecane in compost-manured soil, *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 43: 1128-1135
- Kästner M (2000), "Humification" Process or Formation of Refractory Soil Organic Matter, In: *Biotechnology*, eds. Rehm H-J and Reed G, Wiley-VCH, Weinheim pp. 90-125
- Kiehne M, Buchholz R (1996), Der mobile Drehrohrreaktor zur kontinuierlichen, mikrobiellen Bodensanierung, In: *Neue Techniken der Bodenreinigung*, ed. Stegmann R, Economica Verlag, pp. 423-434
- Kleijntjens RH. (1991), Biotechnological slurry process for the decontamination of excavated polluted soils. Dissertation der Delft University of Technology.
- Kleijntjens RH, Luyben KChAM (2000), Bioreactors, In: *Biotechnology*, eds. Rehm H-J and Reed G, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 329-347
- Knackstedt H-G, Raphael T (1994), Anlage zur biologischen Reinigung verunreinigter Flüssigkeiten, Suspensionen und Schlämme. [DE 42 29 174 A1]. Offenlegungsschrift, HP Biotechnologie Witten.
- Knorr C, Schell v. T (1997), *Mikrobieller Schadstoffabbau*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden,
- Kolb K (1994), Verwertung gereinigter oder schwach kontaminierter Böden, *TerraTech*, 6: 48-51
- Koning M, Hupe K, Lüth J-C, Cohrs I, Quandt C, Stegmann R. (1998), Comparative investigations into the biological degradation of contaminants in fixed-bed and slurry reactors. Contaminated Soil '98, Sixth international FZK/TNO conference on contaminated soil, London, Thomas Telford Ltd. 531-538.
- Kopp-Holtwiesche B (1994), Kontaminierte Kleinmengen mobil reinigen, *Umwelt* 24: 499-501

LAGA-Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (1995), Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen-Technische Regeln. Teil 6/4.3.17.1.

Lauch RP, Herrmann JG, Mahaffey WR, Jones AB, Dosani M, Hessling J. (1992), Removal of Creosote from Soil by Bioslurry Reactors. AIChE Spring National Meeting, New Orleans, 29-3-1992

Lesky MJ, Staniland RP, Warren RJ (1989), Effects of Spent Freshwater Gel Chem Drilling Mud on Cultivated Land Near Lloydminster, Saskatchewan. International Conference on Drilling Wastes, 5-4-1988, Alberta, Canada, eds. Engelhardt FR, Ray JP, Gillam AH, London; New York; Elsevier Applied Science, 395-411

Lewis RF (1993), Site Demonstration of Slurry-Phase Biodegradation of PAH Contaminated Soil, *Air & Waste* 43: 503-508

LfU Baden-Württemberg (1991), *Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung*, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe,

LfU Baden-Württemberg (1993), *Handbuch Bodenwäsche*, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe

Lin Q, Mendelsohn IA (1998), The combined effects of phytoremediation and biostimulation in enhancing habitat restoration and oil degradation of petroleum contaminated wetlands, *Ecological Engineering*, 10: 263-274

Loibner AP, Gartner M, Mayrhuber E, Braun R (1996), Ökotoxikologische Begleituntersuchungen während des mikrobiellen Schadstoffabbaus, In: *Neue Techniken der Bodenreinigung*, eds. Stegmann R, Economica Verlag, pp. 219-228

Löser C, Seidel H, Zehndorf A, Stottmeister U (1998), Microbial degradation of hydrocarbons in soil during aerobic/anaerobic changes and under purely aerobic conditions, *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 49: 631-636

Luyben KChAM, Kleijntjens RH (1992), Bioreaktor design for soil dekontamination. Conference: Soil Contamination Using Biological Processes, Karlsruhe, Germany, 6-12-1992, Dechema. Frankfurt am Main. 195-204

Macyk TM, Nikiforuk FI, Abboud SA, (1989), Impact of Heavy Oil Drilling Wastes from Alberta, Canada on Soils and Plants. International Conference on Drilling Wastes, 5-4-1988, Alberta, Canada, Engelhardt FR, Ray JP, Gillam AH, London; New York; Elsevier Applied Science, 317-340

Mahro B (2000), Bioavailability of Contaminants, In: *Biotechnology*, eds. Rehm H-J and Reed G, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 61-88

Mann V, Klein J, Pfeifer F, Sinder C, Nitschke V, Hempel DC (1995), Bioreaktorverfahren zur Reinigung feinkörniger, mit PAK kontaminierter Böden, *TerraTech* 69-72

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- Mann V, Sinder C, Pfeifer F, Klein J (1996), Scale up und Optimierung eines Suspensionsbioreaktors zur mikrobiellen Behandlung PAK-kontaminierter, bindiger Böden (DMT-BIODYN-Verfahren), in *Neue Techniken der Bodenreinigung*, ed. Stegmann R, Economica Verlag, 435-446
- Mann VG. (1997), Optimierung und Scale up eines Suspensionsreaktorverfahrens zur biologischen Reinigung feinkörniger, kontaminierter Böden. Dissertation Technische Universität Braunschweig,
- Mansell RS, Rhue RD, Ouyang Y, Bloom SA (1996), Microemulsion-Mediated Removal of Residual Gasoline from Soil Columns, *Journal of Soil Contamination* 5: 309-327
- Marschner A (1999), Biologische Bodensanierung und ihre Erfolgskontrolle durch Biomonitoring, In: *Ökotoxikologie Ökosystemare Ansätze und Methoden*, eds. Oehlmann J and Markert B, ecomed Verlag, Landsberg, pp. 568-576
- Michaelsen M, Hulsch R, Höpner T, Berthe-Corti L (1992), Hexadecane mineralization in oxygen-controlled sediment-seawater cultivations with autochthonous microorganisms, *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 3072-3077
- Michaelsen M, Geick H, Schlegel J (1999), Sanierung des ehemaligen Haupttanklagers Flugplatz Parchim, *TerraTech* 42-44
- Miethe D, Riis V, Babel W (1996 a), Zum Problem der Restkonzentration beim mikrobiellen Abbau von Mineralölen, In: *Neue Techniken der Bodenreinigung*, ed. Stegmann R, Economica Verlag, pp. 289-302
- Miethe D, Riis V, Stimming M. (1996 b), Mikrobiologische und physiologische Untersuchungen zur Frage der Restkonzentration bei der Sanierung mineralölkontaminierter Böden Teil 2. Bericht Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH. 1-58
- Möder (1999), GC-MS Analysenprotokoll der VOC in der Reaktorabluft bei der biologischen Bohrschlammbehandlung, UFZ Leipzig-Halle GmbH,
- Mothes J, Kucklick M (1999), In-situ-Bodenreaktor, *Umwelt* 29: 38-41
- Müller A, Hanisch C, Zerling L, Lohse M, Walther A. (1998), Schwermetalle im Gewässersystem der Weißen Elster. Akademie Verlag. Berlin, Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. [58]
- Nagra SS, MacDonald RR. (1989), Disposal of Salt Water Drilling Mud. International Conference on Drilling Wastes, 5-4-1988, Alberta, Canada, eds. Engelhardt FR, Ray JP, Gillam AH, London; New York; Elsevier Applied Science, 285-294
- Neumaier H, Weber HH (1996), *Alllasten*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

- Neustadt B, Marr IL, Zwanziger HW (1995), Toxicity testing of oil-contaminated drilling cuttings, *Fresenius J.Anal.Chem.* 351: 625-628
- Nitschke V. (1994), Entwicklung eines Verfahrens zur mikrobiologischen Reinigung feinkörniger, mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen belasteter Böden. Dissertation Universität-Gesamthochschule Paderborn,
- Oberbremer A, Müller-Hurtig R (1989), Aerobic stepwise hydrocarbon degradation and formation of biosurfactants by an original soil population in a stirred reactor, *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 31: 582-586
- Perry RH, Chilton CH (1973), Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill International Book Company, New York
- Pfeifer F. (1998), Persönliches Gespräch über die Entwicklung und Anwendung des Biodyn-Verfahrens der DMT Essen, DMT Essen.
- Pradhan SP, Paterek JR, Liu BY, Conrad JR, Srivastava VJ (1997), Pilot-Scale Bioremediation of PAH-Contaminated Soils, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 63-65: 759-773
- Radeke K-H, Hellebrand M, Schröder H, Eichler H, Heinrich K, Roethe A (1997), Zur Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden: Kritik der DIN 38409 H 18 und Möglichkeiten ihrer Optimierung, *Chemische Technik* 49: 132-135
- Ray JP, Fucik K W, O'Reilly JE, Chai EY, LaMotte LR (1989), Drilling Fluid Toxicity Test: Variability in US Commercial Laboratories, International Conference on Drilling Wastes, 5-4-1988, Alberta, Canada, Engelhardt FR, Ray JP, Gillam AH, London; New York; Elsevier Applied Science, 731-755
- Reinert G, Schuster E, Schneider M, Bryniok D (1996), Biologische Reinigung von Bodenwaschschlämmen: Neue Perspektiven durch eine Verfahrensinnovation, *TerraTech*, 3: 55-57
- Reinert G, Lotz W, Fiedler J, Bauer T, Heidingsfelder S, Neeße T, Keller U, Breiter R (1999), "Trennschnitt 5 µm" für die Bodenwäsche - biologische Reinigung der Feinstfraktion, *TerraTech* 3: 49-51
- Reuss M (1993), Oxygen Transfer and Mixing: Scale-Up Implications, In: *Bioprocessing*, ed. Stephanopoulos G, VCH, Weinheim, pp. 185-217
- Richnow HH, Michaelis W (1996), Untersuchung zur Bildung von *Bound Residues* bei der biologischen Reinigung kontaminierter Böden, In: *Neue Techniken der Bodenreinigung*, ed. Stegmann R, Economica Verlag, pp. 269-287
- Riis V, Miethe D, Möder M (1996), Analytical characterization of the persistent residues after microbial degradation of mineral oils, *Fresenius J.Anal.Chem.* 356: 378-384

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- Rosenberg E (1992), The Hydrocarbon-Oxidizing Bacteria, In: *The Prokaryotes*, eds. Balows A, Trüper HG, Dworkin M, Harder W, Schleifer K-H, Springer Verlag, New York, Berlin, pp. 446-459
- Rosenberg E, Legman R, Kushmaro A, Adler E, Abir H, Ron EZ (1996), Oil bioremediation using insoluble nitrogen source, *J. Biotechnol.* 51: 273-278
- Rönnpögel K, Ahlf W, Janßen E (1996), Indikatorfunktion von mikrobiellen Stellvertretertests für die Beurteilung von Bodenbelastungen, In: *Neue Techniken der Bodenreinigung*, ed. Stegmann R, Economica Verlag, pp. 193-205
- Rueter P, Rabus R, Wilkes H, Aeckersberg F, Rainey FA, Jannasch HW, Widdel F (1994), Anaerobic oxidation of crude oil by new types of sulphate-reducing bacteria, *Nature* 372: 455-458
- Rulkens WH, Honders A (1996), Clean-up of Contaminated Sites: Experiences in the Netherlands, *Water Sci. Tech.* 34: 293-301
- Salanitro JP, Dorn PB, Huesemann MH, Moore KO, Rhodes IA, Rice Jackson M, Vipond TE, Western MM, Wisniewski HL (1997), Crude Oil Hydrocarbon Bioremediation and Soil Ecotoxicity Assessment, *Environmental Science & Technology* 31: 1769-1776
- Sambrook J, Fritsch EF, Maniatis T (1989), *Molecular Cloning. A laboratory manual*, Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor, New York
- Saner M, Bachofen R, Schneider K (1996 a), Simulation of onsite vacuum heap aeration and soil surface enlargement by a closed agitated soil bioreactor, *Microbiological Research* 151: 29-35
- Saner M, Bollier D, Schneider K, Bachofen R (1996 b), Mass transfer improvement of contaminants and nutrients in soil in a new type of closed soil bioreactor, *Journal of Biotechnology* 48: 25-35
- Scheffer F, Schachtschabel P (1998), *Lehrbuch der Bodenkunde*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Schenk H J, Horsfield B, Radke M, Wilkes H, Willsch H (2000), Organisch-geochemische Aspekte einer biologischen Bohrschlammsanierung, Institut für Erdöl und Organische Geochemie, Forschungszentrum Jülich, Internal Report No. 500100
- Schlegel HG (1992), *Allgemeine Mikrobiologie*, Thieme Verlag, Stuttgart
- Schmid K, Hahn HH (1995), Entwicklung eines Verfahrens zur biologischen Behandlung von Feinkornextrakten aus der Bodenwäsche bei Kohlenwasserstoff-Altlasten, *Altlasten-Spektrum*, 2: 94-101
- Scholz J, Müller BG, Schwedes J, Deckwer W-D (1996), Verbesserung der mikrobiellen Bodenreinigung in Feststoffreaktoren durch Desagglomeration, In:

---

*Neue Techniken der Bodenreinigung*, ed. Stegmann R, Economica Verlag, pp. 411-422

Schuster E. (1994), Minimierung von Reststoffen bei der Bodenreinigung durch kombinierte Systeme. ECO-INFORMA-'94, 5-9-1994, eds. Alef K, Blum W, Schwarz S, Riss A, Fiedler H, Hutzinger O. Wien, Umweltbundesamt, 6, 123-131

Schuster E, Blank-Huber M (1994), Bodenwäsche und Biologie unter einem Dach, *TerraTech*. 1: 42-45

Schüller H (1969), Die CAL-Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphats in Böden, *Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde* 123: 48

Schweisfurth R (1988), *Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt*, Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen, 1-194

Sepic E, Trier C, Leskovsek H (1996), Biodegradation Studies of Selected Hydrocarbons from Diesel Oil, *Analyst* 121: 1451-1456

Shen Y, Stehmeier LG, Voordouw G (1998), Identification of Hydrocarbon-Degrading Bacteria in Soil by Reverse Sample Genome Probing, *Applied and Environmental Microbiology* 64: 637-645

Shennan JL, Levi JD (1974), The growth of yeasts on hydrocarbons, *Prog.Ind.Microbiol.* 13: 1-57

Sinder C (1996), Untersuchungen zur biologischen Verfügbarkeit und dem mikrobiellen Abbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Böden. Dissertation Ruhr-Universität Bochum,

Sinder C, Mann V, Pfeifer F, Klein J (1996), Bildung von Huminstoffen im Zuge des mikrobiellen PAK-Abbaus: Einfluß der Bodenmatrix und ökotoxikologische Bewertung, In: *Neue Techniken der Bodenreinigung*, ed. Stegmann R, Economica Verlag, pp. 229-240

Sobisch T, Kühnemund L, Hübner H, Reinisch G, Heeg KH (1994), Effective Bodenreinigung mit maßgeschneiderten Tensid-Kombinationen, *TerraTech*, 55-56

Sprenger C, Harborth P, Hanert HH, Berger W (1994), Untersuchungen zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit von adsorbierten PAK in Böden von ehemaligen Gaswerksgeländen, *BioEngineering*, 10 (4): 16-22

Stinson MK, Skovronek HS, Ellis DE (1992), EPA Site Demonstration of the BioTrol Soil Washing Process, *Air & Waste* 42: 96-103

Storhas W (1994), *Bioreaktoren und periphere Einrichtungen*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- Veltkamp AG, Jurg JW. (1989), Treatment of Drilling Waste: a Dutch Case History. International Conference on Drilling Wastes, 5-4-1988, Alberta, Canada, Engelhardt FR, Ray JP, Gillam AH, London; New York; Elsevier Applied Science, 229-240
- Venosa AD, Suidan MT, King D, Wrenn BA (1997), Use of hopane as a conservative biomarker for monitoring the bioremediation effectiveness of crude oil contaminating a sandy beach, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 18: 131-139
- Verstraete W, Devliegher W (1996), Formation of non-bioavailable organic residues in soil: Perspectives for site remediation, *Biodegradation* 7: 471-485
- Volkering F, Breure AM, Rulkens WH (1998), Microbial aspects of surfactant use for biological soil remediation, *Biodegradation* 8: 401-417
- W.E.G.Wirtschaftsverband Erdöl- und Erdgasgewinnung e.V. (1995), Erdöl Erdgas, Entstehung, Suche Förderung. Broschüre W.E.G. Hannover, 1-20.
- W.E.G.Wirtschaftsverband Erdöl- und Erdgasgewinnung e.V. (1996), Lagerung, Verwertung und Entsorgung von Bohrrückständen. W.E.G. Hannover, 1-8.
- Wahle U, Kördel W (1997), Development of analytical methods for the assessment of ecotoxicological relevant soil contamination - Part A - Development and Improvement of Soil Extraction Methods for the Determination of the Bioavailable Parts of Contaminants, *Chemosphere* 35: 223-237
- Wang X, Bartha R (1994), Effects of Bioremediation on Toxicity, Mutagenesis, and Microbiota in Hydrocarbon-Polluted Soils, In: *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*, eds. Wise DL and Trantolo DJ, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, pp. 175-197
- Watkinson RJ, Morgan P (1990), Physiology of aliphatic hydrocarbon-degrading microorganisms, *Biodegradation*, 1: 79-92
- Willsch H, Clegg H, Horsfield B, Wilkes H (1997), Liquid Chromatographic Separation of Sediment, Rock, and Coal Extracts and Crude Oil into Compound Classes, *Analytical Chemistry* 69: 4203-4209
- Wittmaier M (2001), Persönliche Mitteilung, Institut für Kreislaufwirtschaft GmbH, Bremen
- Woo SH, Park JM (1997), Estimation of oxygen transfer in a soil slurry bioreactor, *Biotechnology Techniques* 11: 713-716
- Yeom S-H, Daugulis AJ (2000), Development of a Novel Bioreactor System for Treatment of Gaseous Benzene, *Biotechnology and Bioengineering* 72: 158-165
- Yonsel S. (1991), Entwicklung und Erprobung eines Turm-Bioreaktors im Pilotmaßstab. Dissertation GBF Braunschweig
- Ziechmann W, Müller-Wegener U (1990), *Bodenchemie*, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien, Zürich

## LEBENS LAUF

### Anja Noke

geboren am 11.03.1971 in Potsdam

ledig, ein Kind

Staatsbürgerschaft: BRD

Anschrift: Riekestraße 19  
28359 Bremen

e-mail: noke@tz-bremerhaven.de

### Ausbildung:

- 1989 Abitur, Helmholtzoberchule in Potsdam
- 1990-95 Studium an der Universität Magdeburg /Außenstelle Köthen,  
Fachrichtung **Lebensmitteltechnik-Biotechnologie**,  
Vordiplom September 1992, Hauptstudium in der Vertiefungsrichtung  
Biotechnologie, Abschluss als "**Dipl.- Ing. Biotechnologie**"  
Thema der Diplomarbeit: "Anwendbarkeit der INT- und der DMSO-  
Methode zur Bestimmung mikrobieller Aktivitäten in aquatischen  
Systemen"
- 1995-96 Masterstudium in Umwelttoxikologie (Diplôme d'Etudes Approfondies en  
Toxicologie et Sciences de l'Environnement) an der Universität Metz,  
Abschlussarbeit zur Untersuchung der Freisetzung von Schwermetallen  
beim biologischen Abbau der organischen Substanz von  
Kommunalabwässern nach deren Einleitung in ein Fließgewässer,  
am CEMAGREF Lyon, Frankreich

### Berufliche Tätigkeit:

- 1989-90 Betriebspraktikum in einer Molkerei, Anlagenüberwachung bei allen  
Etappen der Produktion, Rohmilch- und Produktanalytik, Tätigkeit im  
Absatzbüro, Milchhof Potsdam
- 9/96-3/97 Technikerin am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH,  
Optimierung und Anwendung prozessbegleitender mikrobiologischer und  
physikochemischer Analysenverfahren bei einem Forschungsprojekt zur  
biologischen Bodensanierung
- 4/97-7/00 Doktorandin am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH,  
Sektion Sanierungsforschung
- seit 8/00 Projektleiterin für Internationale Projekte am Technologietransferzentrum  
Bremerhaven