



UFZ-Bericht

Nr. 13/2002

**Reinigung schwermetallbelasteter
Sedimente durch Bioleaching**
– Schlussbericht –

Christian Löser, Andreas Zehnsdorf,
Petra Hoffmann, Heinz Seidel

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Sanierungsforschung

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Projekt wurde
gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt
(AZ 02209)

Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching

SCHLUSSBERICHT

Christian Löser, Andreas Zehnsdorf, Petra Hoffmann, Heinz Seidel

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Sanierungsforschung



Studie: Projektergebnisse – Wirtschaftlichkeit – Marktbewertung

Roland Schmerold

Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co., Schrobenhausen



Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (AZ 12099)

Projektlaufzeit: 01.04.1998 – 30.11.2001



Leipzig, im Juli 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung und Projektziele	5
3	Verfahrenskonzept	7
4	Ergebnisse zu den einzelnen Verfahrensstufen	11
4.0	Schwermetalle in Sedimenten, Weiße-Elster-Sediment	11
4.1	Klassierung von Baggerschlämmen	17
4.2	Sedimentkonditionierung	21
4.2.0	Grundlagen der Konditionierung	21
4.2.1	Sedimentkonditionierung in Suspension	25
4.2.2	Sedimentkonditionierung in Schüttung	31
4.3	Kompostierung auf Sedimenten kultivierter Pflanzen	41
4.4	Schwermetallentfernung durch Laugung	45
4.4.0	Grundlagen der Laugung	45
4.4.1	Abiotische Laugung von Sedimenten in Suspension	51
4.4.2	Abiotische Laugung von Sedimenten im Festbett	59
4.4.3	Mikrobielle Laugung von Sedimenten in Suspension	67
4.4.4	Mikrobielle Laugung von Sedimenten im Festbett	87
4.5	Aufbereitung der Prozeßwässer	99
4.5.1	Prozeßwasseraufbereitung durch Alkalisierung	99
4.5.2	Prozeßwasseraufbereitung durch elektrochemische Verfahren	109
4.6	Revitalisierung gelaugter Sedimente	119
4.6.0	Grundlagen der Revitalisierung	119
4.6.1	Revitalisierung gelaugter Sedimente in Suspension	121
4.6.2	Revitalisierung gelaugter Sedimente in Schüttung	127
4.6.3	Toxizitätstests	137
5	Maßstabsübertragung	141
5.1	Sedimentkonditionierung in der Pilotanlage <i>SECON</i>	141
5.2	Mikrobielle Festbettlaugung in der Pilotanlage <i>BIOLEA</i>	149
6	Schlußfolgerungen	167
6.1	Technische Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens	167
6.2	Ökonomische Aspekte	175
7	Literaturverzeichnis	177
8	Öffentlichkeitsarbeit	187

Studie: Projektergebnisse - Wirtschaftlichkeit – Marktbewertung

1 Zusammenfassung

Gewässersedimente sind ein bisher ungelöstes Umwelt- und Kostenproblem. Allein aus den Gewässern Sachsens müssen ca. 3,7 Millionen m³ Sedimente beräumt werden, diese sind zum großen Teil mit Schwermetallen aus bergbaulichen und industriellen Aktivitäten belastet. Gegenwärtig werden die ausgebagerten Sedimente deponiert, da praktikable Sanierungsverfahren fehlen. Die Deponierung ist wegen des weiter bestehenden Gefährdungspotentials keine ökologisch befriedigende Lösung.

Kommen die Sedimente mit Sauerstoff in Kontakt, gehen die Schwermetalle durch mikrobielle Oxidations- und Versauerungsprozesse teilweise in Lösung. Dieses natürliche Bioleaching, welches unkontrolliert ein Gefahrenpotential für die Umwelt darstellt, soll durch Aktivierung der autochthonen schwefeloxidierenden Bakterien (z.B. *Thiobacilli*) beschleunigt und zur Reinigung der Sedimente genutzt werden. Ziel ist es, ein naturnahes Verfahren zur Sedimentdekontamination unter Nutzung des natürlichen biologischen Solubilisierungspotentials bereitzustellen. Die gereinigten Sedimente sollen in den Stoffkreislauf als Bodensubstrat zurückgeführt werden.

Die Verfahrensentwicklung erfolgte am Beispiel von hochbelasteten Sedimenten der Weißen Elster aus dem Südraum Leipzig. Aus ökonomischen Gründen soll das Bioleaching der Schwermetalle durch Festbettlaugung nach dem Perkulationsprinzip erfolgen. Das Verfahren erfordert mehrere Prozeßstufen. Als wesentliche Teilaufgaben leiteten sich ab:

- Konditionierung der stoffundurchlässigen Baggerschlämme, um sie der Festbettlaugung zugänglich zu machen.
- Kontrollierte Stimulierung der mikrobiellen Aktivität der laugungsaktiven autochthonen Bakterien während des Bioleaching im Festbett.
- Revitalisierung der gelaugten Sedimente vor dem Einsatz als Bodensubstrat.
- Abtrennung der im Leachat gelösten Schwermetalle.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab lag auf der Erarbeitung und technischen Umsetzung von Maßnahmen zur Beschleunigung der Metallsolubilisierung.

Dem *scale up* dienten zwei Pilotanlagen: Die Konditionierung der Schlämme wurde in der *SECON*-Anlage an der Weißen Elster bei Leipzig getestet (6 Versuchsbecken mit je 50 m³ und 2 m Höhe). Die Versuche zur Optimierung der Prozeßführung des Bioleaching erfolgten in der *BIOLEA*-Pilotanlage im Bodenreinigungszentrum Hirschfeld der Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co.. Die *BIOLEA*-Pilotanlage umfaßte Perkolatoren (3 Festbettreaktoren mit je 3 m³ und 2 m Höhe) und Technik zur Prozeßwasseraufbereitung.

Die Schwermetalle sind überwiegend am Feinkorn und an organischen Bestandteilen des Sediments gebunden. Das Sediment wird zunächst in eine schadstoffarme, kommerziell verwertbare Sandfraktion und eine organikreiche, hochbelastete Feinfraktion getrennt. Die Klassierung von Baggerschlämmen ist Stand der Technik.

Die Konditionierung anoxischer stoffundurchlässiger Schlämme erfolgt durch Vererdung mit Hilfe von Pflanzen. Die Pflanzen entziehen dem Sediment große Mengen Wasser, wodurch Risse und Kanäle entstehen, durch die atmosphärischer Sauerstoff eindringt. An Staunässe angepasste Pflanzen transportieren zudem durch ihr Luftleitsystem Sauerstoff über die Rhizome und Wurzeln in anoxische Bereiche des Sediments. Der eingetragene Sauerstoff wirkt als Oxidationsmittel und fördert die Entwicklung der Mikroorganismen. Aus dem anoxischen Schlamm entsteht innerhalb einer Vegetationsperiode ein krümelig-erdiges, wasser- und luftdurchlässiges Material.

In der *SECON*-Pilotanlage wurde der Einfluß verschiedener Pflanzenarten auf die Vererdung von etwa 260 m³ Weiße-Elster-Sediment getestet. Die physikochemischen und strukturellen Eigenschaften änderten sich im bepflanzten Sediment schneller und erreichten eine größere Tiefe. Der Spontانبewuchs erwies sich für die Konditionierung als wenig geeignet, da es sich meist um Kräuter mit einem nicht sehr tiefreichenden Wurzelsystem handelte. Von den getesteten Pflanzen entwickelte sich Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) am besten und veränderte das Sediment am tiefgreifendsten. Der Schwermetallentzug durch die Pflanzen war praktisch bedeutungslos.

Das bei der Konditionierung anfallende oberirdische Pflanzenmaterial soll kompostiert und dem gelaugten Sediment im Revitalisierungsschritt als organisches Substrat zugemischt werden. Der Schwermetallgehalt in den getesteten Gräser war wesentlich geringer als in Kräutern. Einer Bilanzierung der Metalle zufolge war der Schwermetallentzug durch die Pflanzen vernachlässigbar gering und eine Rekontamination des Sedimentes durch die Kompostzumischung nicht zu befürchten.

Der zentrale Verfahrensschritt besteht in der Abtrennung der Schwermetalle durch Bioleaching. Eine Laugung im technischen Maßstab ist nur im Festbett wirtschaftlich sinnvoll. Der Bioleachingprozeß im Festbett unterteilt sich in die Solubilisierungsphase und die Waschphase.

Während der Solubilisierungsphase wird dem Sediment zugemischter Schwefel durch autochthone Bakterien zu Schwefelsäure oxidiert, die die Schwermetalle in Lösung bringt. Der Grad und die Selektivität der Schwermetallsolubilisierung lassen sich über die Schwefel-Dosis steuern. Die Aktivität der autochthonen schwefeloxidierenden Bakterien wird über das Belüftungs- und Befeuchtungsregime kontrolliert stimuliert. Das Bioleaching hat gegenüber der abiotischen Schwefelsäurelaugung den Vorteil, daß die Versauerung im Festbett schneller und ohne räumliche Gradienten verläuft.

Wie Untersuchungen gezeigt haben, verläuft das Bioleaching im Festbett nicht langsamer als in Suspension. Durch die Einstellung optimaler Bedingungen (Feuchte, Temperatur, Belüftung) läßt sich die Laugungsdauer minimieren. Die Schwermetalle gehen je nach ihrem Bindungszustand und den Laugungsbedingungen unterschiedlich gut in Lösung. Aus den Weiße-Elster-Sedimenten konnten bis zu 80 % des enthaltenen Zn, Cd, Ni, Mn und Co entfernt werden, Cu nimmt eine Mittelstellung ein, wenig bis nahezu unlöslich waren Cr, Pb und As.

In der *BIOLEA*-Pilotanlage war der Laugungsprozeß ebenso effektiv wie im Labormaßstab, und die Versauerung war bereits nach 21 Tagen beendet. Die mikrobiellen Oxidationsprozesse führen zu einer starken Wärmeentwicklung, wodurch die Temperatur im Festbett auf über 50 °C ansteigen kann. Mittels der Prozeßwasserzirkulation läßt sich die Temperatur auf einen für die laugungsaktiven Bakterien optimalen Wert regeln.

In der Waschphase werden die solubilisierten Schwermetalle mit Wasser aus dem Sediment extrahiert. Die anfallenden Prozeßwässer sind charakterisiert durch ein breites Spektrum gelöster Schwermetalle, hohe Sulfatgehalte und niedrige pH-Werte im Bereich von 2 bis 3. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Testung von Alkalisierungsverfahren, wobei Ca(OH)₂, NaOH und CaCO₃ als Fällungsmittel dienten.

Die Prozeßwässer können durch Alkalisierung mit Ca(OH)₂ problemlos gereinigt werden. Die Grenzwerte für Schwermetalle in Abwässern wurden auch im Pilotmaßstab erreicht. Sulfat wurde bis auf Restkonzentrationen von 1,5 bis 2 g/l als Gips gefällt. Bei Einsatz von Kalkmilch sind Reaktionszeiten von 30 min ausreichend. Die Gipsmatrix erleichtert die Sedimentation und verbessert die Entwässerbarkeit der Schlämme. Der Anfall an schwermetallhaltigem Abfallschlamm betrug ca. 6 % der Sedimentmasse. In Zusammenarbeit mit der TU Dresden wurden Grundlagen für eine elektrochemische Aufarbeitung der Prozeßwässer in Membranelektrolysezellen entwickelt.

Bevor das gelaugte Sediment als Bodensubstrat eingesetzt werden kann, müssen seine physikochemischen und biologischen Eigenschaften im Revitalisierungsschritt nachhaltig verändert werden. Durch Neutralisation werden der pH-Wert auf bodentypische Werte angehoben und restliche mobile Schwermetalle festgelegt. Als Neutralisationsmittel waren Kalke mit geringem Körnungsgrad gut

geeignet, Dolomit reagierte deutlich träger und erhöhte die Mg-Mobilität beträchtlich. Durch Untermischen von Kompost werden bodentypische Mikroorganismen und mineralische Nährstoffe zugeführt und das Material wird strukturell verbessert. Zusätze von 5 % Kalk und 3 % Kompost waren ausreichend. Die Nachhaltigkeit der Maßnahmen wurde über einen Zeitraum von 450 Tagen nachgewiesen. Die Gehalte an Schwermetallen in den Eluaten unterschritten die Grenzwerte der LAGA Z0.

Zur ökotoxikologischen Bewertung des revitalisierten Materials wurden vergleichende Wachstumstests mit Pflanzen durchgeführt. Als Testsystem dienten Bohne (*Phaseolus vulgaris*), Stoppelrübe (*Brassica rapa*) und Hafer (*Avena sativa*). Während ungelagertes Sediment die Pflanzenentwicklung hemmte und gelaugtes Material jegliches Wachstum unterdrückte, gediehen die Pflanzen auf revitalisiertem Material ähnlich gut wie auf einem unbelasteten Kontrollboden.

Als Ergebnis des Forschungsvorhabens liegt derzeit ein im Pilotmaßstab erfolgreich erprobtes Verfahren zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente vor. Da die Eignung des Verfahrens an Gewässerschlamm mit ungünstigen Materialeigenschaften bezüglich des breiten Metallspektrums, der Korngrößenverteilung und Durchlässigkeit nachgewiesen wurde, ist eine Anwendung auf andere schwermetallbelastete Materialien wie Böden, Schlämme, Haldenmaterial oder industrielle Stäube technisch machbar. Über die Anwendbarkeit entscheidet in erster Linie das Spektrum und die Bindungsform der Schwermetalle im Material, seine Durchlässigkeit und Pufferkapazität.

Auf Basis der Versuchsergebnisse aus der BIOLEA-Pilotanlage Hirschfeld wurde eine Kostenanalyse für die Anwendung im industriellen Maßstab durchgeführt. Daraus leiten sich kalkulatorische Behandlungskosten von 37-110 EUR/Tonne zu laugendes Material ab. Die Streubreite der Kosten ergab sich aus der Betrachtung von drei Szenarien. Erfahrungen aus der großtechnischen Anwendung des Bioleaching werden zur Prozeßoptimierung und dadurch zur Kostensenkung beitragen. Bei routinemäßigem Einsatz des Verfahrens werden die Behandlungskosten mit 37-50 EUR/Tonne veranschlagt.

Die Deponiegebühren für Schlämme in Westsachsen liegen im Bereich 64-69 EUR/Tonne. Für die Verwertung der Sedimente als Deponieabdeckung wurden deutlich günstigere Sonderkonditionen gewährt. Nach heutigem Stand ist das Bioleaching im Vergleich zur Deponierung in Deutschland nicht konkurrenzfähig. Diese Situation trifft für einige Staaten des europäischen Marktes nicht zu. Zukünftig ist in Deutschland mit einer Veränderung der Deponierungspraxis zu rechnen, die das Bioleaching in den Bereich einer wirtschaftlich attraktiven Lösung rückt.

Mit dem Bioleaching-Verfahren wird auf dem Markt ein naturnahes umweltschonendes Verfahren angeboten, das sich durch geringen Energieeinsatz, die Verwendung umweltverträglicher Zusatzstoffe und den Anfall geringer Mengen an zu deponierenden Reststoffen auszeichnet. Die erzielten Ergebnisse zeigen, daß das Verfahrenskonzept auch unter praxisnahen Bedingungen tragfähig ist. Mit dem Ziel der zeitnahen Umsetzung des Bioleaching-Verfahrens in die Praxis ist im Bodenreinigungszentrum Hirschfeld ein Großversuch geplant.

2 Einleitung und Projektziele

Schwermetallbelastete Gewässersedimente stellen ein typisches Umweltproblem in Industriezentren, Bergbaugebieten und Hafenregionen dar. Das Gefährdungspotential dieser Materialien liegt in der Mobilisierung der Schwermetalle durch mikrobielle Oxidations- und Versauerungsprozesse, ausgelöst durch Kontakt mit Luftsauerstoff bei Aufwirbelung oder nach Ausbaggerung.

Hafenbereiche enthalten Millionen Kubikmeter schwermetallbelasteter Schlämme, die entfernt werden müssen. In Regionen mit Erzbergbau sind Schlammteiche, Tailingbecken und Haldenmaterialien eine ständige Quelle für Schwermetallkontaminationen in Gewässern. Einen regionalen Problemfall stellen die Gewässer in Sachsen dar. In den Flüssen und Talsperren lagern nach einer Studie der Landestalsperrenverwaltung Sachsen ca. 21 Millionen m³ Sedimente. Der überwiegende Teil ist durch geogene Quellen aus dem Erzgebirge und anthropogene Aktivitäten (Erzbergbau, Braunkohlentagebau, Industrie) stark mit Schwermetallen kontaminiert; Problemschadstoffe sind Zink, Cadmium und Arsen. Etwa 3,7 Millionen m³ Schlämme müssen dringend beräumt werden, um die Funktionstüchtigkeit der Flüsse und Talsperren zu gewährleisten. Davon müssen 1,7 Millionen m³ aufgrund hoher Kontaminationen deponiert werden [GIROD *et al.* 1996, DYBEK *et al.* 1999].

Besonders hochgradig mit Schwermetallen kontaminiert sind die Sedimente der Weißen Elster. Ursache sind ehemalige bergbauliche und industrielle Aktivitäten (Uranbergbau im Westerzgebirge und Carbochemie im Süden Leipzigs). Im Raum Leipzig mit seinem verzweigten Gewässersystem sind einzelne Gewässerabschnitte durch zahlreiche wasserbauliche Maßnahmen, die teilweise durch bergbauliche Flussumverlegungen gekennzeichnet waren, stark verschlammte und in ihrer Funktionsfähigkeit eingeschränkt. So lagern im Elsterbecken, einem künstlich aufgeweiteten Gewässerabschnitt der Weißen Elster im Stadtgebiet von Leipzig, 800.000 t teilweise stark verfestigte Sedimente mit Mächtigkeiten von bis zu 2,6 m [DYBEK *et al.* 1999]. Allein die Sedimente des Elsterbeckens enthalten über 700 t Schwermetalle, darunter 300 t Zink, 80 t Nickel, 9 t Cadmium und 2 t Silber [MÜLLER *et al.* 1998].

Befriedigende Sanierungstechniken für schwermetallbelastete Sedimente gibt es bisher nicht. Klassische oder modifizierte Verfahren der Bodenwäsche und Klassierung führten nur in Einzelfällen zu befriedigenden Ergebnissen (z.B. METHA-Verfahren im Hamburger Hafen). Die Baggerschlämme müssen überwiegend als Sonderabfall behandelt werden. Gegenwärtig werden sie ausschließlich deponiert, da praktikable und kostengünstige Reinigungsverfahren fehlen. Allenfalls wird das Material eingekapselt oder durch erhebliche Anteile an Zuschlagstoffen gesichert (Schadstoffimmobilisierung). Die Entsorgungskosten sind hoch; sie werden für Sachsen mit 145 DM/m³ für die Deponierung angegeben [GIROD *et al.* 1996]. Aufgrund der Verschärfung gesetzlicher Richtlinien wird die Deponierung hochgradig belasteter Baggerschlämme, wie bereits heute in einigen EU-Staaten praktiziert, auch in Deutschland ab 2005 stark eingeschränkt werden [TASI 1993].

Angesichts der hohen Entsorgungskosten für die Schlämme, des begrenzten Deponieraums und des weiterbestehenden Gefährdungspotentials wird deutlich, daß alternative Wege zur Problemlösung gesucht werden müssen. Zukunftsweisend sind naturnahe "sanfte" Reinigungstechnologien, die mit wirtschaftlich vertretbaren Kosten die Schadstoffe umweltverträglich, selektiv und materialschonend entfernen.

Ausgehend von der Gewässerproblematik im Raum Leipzig war es das Ziel des Projektes, ein naturnahes und kostengünstiges Verfahren zur Reinigung schwermetallbelasteter aquatischer Sedimente zu entwickeln. Im zentralen Verfahrensschritt sollen die Schwermetalle durch Bioleaching im Festbett vom Sediment abgetrennt werden, um das gereinigte Material als bodenähnliches Substrat wieder in den Stoffkreislauf zurückzuführen. Durch Aufkonzentrierung der herausgelösten Schwermetalle kann die Menge zu deponierender Abfallstoffe drastisch reduziert werden.

Die wissenschaftliche Aufgabe des Projektes bestand darin, den Einfluß der relevanten Milieufaktoren und charakteristischen Stoffeigenschaften des Sediments auf den Laugungsprozeß aufzuklären und zu quantifizieren, um daraus Maßnahmen für eine Steuerung des Laugungsprozesses abzuleiten und technologisch umzusetzen. Dabei spielt die Aktivierung der im Sediment natürlich ablaufenden mikrobiellen Oxidations- und Versauerungsprozesse durch Schaffung günstiger Bedingungen für die autochthonen, laugungsaktiven Bakterien eine herausragende Rolle.

Für die verfahrenstechnische Entwicklung leiten sich als Teilaufgaben ab:

- Prüfung, ob die Menge des zu laugenden Materials durch eine vorgeschaltete Klassierung reduziert werden kann,
- Verbesserung der Materialeigenschaften der Baggerschlämme für die Festbettlaugung,
- Testung verschiedener Laugungsverfahren,
- Optimierung der Aufbereitung der metallhaltigen Prozeßwässer zur Abfallreduzierung,
- Revitalisierung des gelaugten Materials zur Wiederverwertung.

Durch Übertragung der Labor- und Technikumsergebnisse auf den Pilotmaßstab unter Berücksichtigung aller Probleme die beim *up-scaling* eines derartigen Verfahrens entstehen, soll eine Prozeßoptimierung vorgenommen werden. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen die Basis für eine Wirtschaftlichkeitsbewertung und die Überführung des Verfahrens in die Praxis bilden.

Als Arbeitsmaterial wurden Sedimente der Weißen Elster aus dem Raum Leipzig ausgewählt, da diese stark mit Schwermetallen kontaminiert sind und an den Baggerschlämmen das typische Problem der schlechten Perkulierbarkeit überwunden werden muß.

3 Verfahrenskonzept

Laugung von Schwermetallen nach dem Stand der Technik

Die Laugung von Schwermetallen aus Abfällen (Industrieabfälle, Klärschlamm) und Altlastenmaterial (Böden, Sedimente, Bergbaualtlasten) wurde vielfach untersucht. Die Konzepte leiten sich aus den Erfahrungen der Hydrometallurgie ab. Dort werden Metalle aus Erzen mit Chemikalien (Säuren, Laugen, Komplexbildner) extrahiert oder durch mikrobielle Laugung abgetrennt. Es gibt jedoch nur wenige Verfahrensansätze für die Behandlung von Altlastenmaterial, die bis in den Pilotmaßstab vorangetrieben wurden.

Für die Extraktion von schwermetallbelasteten Böden und Schlämmen mit Mineralsäuren gibt es eine Reihe von Beispielen. An Fluß- und Klärschlämmen wurde ein Verfahren zur Extraktion der Schwermetalle mit 30 %iger Salzsäure entwickelt und in einem Suspensionsreaktor in Hamburg erprobt [MÜLLER 1992, MÜLLER *et al.* RIETHMAYER 1982]. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde für die Dekontamination eines mit Blei belasteten Bodens praktiziert. Der aufbereitete Boden wurde in einer technischen Versuchsanlage mit 10 %iger Salpetersäure eluiert [MESCH *et al.* RIED 1991]. Auch weitere Versuche zur Säureextraktion sind über den Pilotmaßstab nicht hinausgekommen [NIEMANN 1993]. Im Rahmen einer modellhaften *in situ*-Sanierung konnte ein mit Cadmium belasteter sandiger Boden durch Auswaschung mit verdünnter Salzsäure gereinigt werden [RIED 1988]. Die Extraktion mit Mineralsäuren hat eine Reihe von Nachteilen. So werden nicht nur die Schwermetalle, sondern auch in Carbonaten und Tonmineralen gebundene nichttoxische Metalle herausgelöst. Bei der Prozeßwasseraufbereitung fällt eine große Menge Fällungsschlamm an, der deponiert werden muß. Außerdem wird ein biologisch toter Feststoff produziert. Die praktische Anwendung der Säureextraktion scheiterte darüber hinaus an massiven Korrosionsproblemen.

Andere Verfahrensansätze nutzen für die Schwermetallextraktion aus Böden komplexbildende organische Säuren wie Essigsäure, Zitronensäure und Ascorbinsäure oder deren Salze [HÖLL 1995, THÖMING *et al.* 1996, WÖMMEL 1993]. Darauf aufbauend wurde das sogenannte "Elektroleaching"-Verfahren entwickelt, eine Kombination von saurer Bodenextraktion und elektrolytischer Extraktionsmittelaufbereitung [CALMANO *et al.* 2001, THÖMING *et al.* 1995]. Auch Aminosäuren, Zuckersäuren (z.B. Gluconsäure) und andere organische Chelatbildner enthaltende natürliche Abfallprodukte (Melasse, Blutmehl, Molke, Silagewässer u.a.) wurden als Komplexmierungsmittel für Schwermetalle in Böden, Aschen und Klärschlämmen getestet [BIPP *et al.* 1998, FISCHER *et al.* 1998]. All diese Verfahrenskonzepte, die teilweise interessante Potentiale für eine umweltverträgliche und materialschonende Reinigung aufzeigen, wurden jedoch nicht hinreichend weit entwickelt.

Die mikrobiellen Laugungsverfahren beruhen auf der Stimulierung der in schwermetallhaltigen Materialien natürlich ablaufenden Oxidations- und Versauerungsprozesse. Beim sogenannten autotrophen Leaching wird die Metallsolubilisierung überwiegend von chemolithoautotrophen Bakterien, insbesondere den säureproduzierenden *Thiobacilli*, ausgelöst. Diese Bakterien gewinnen die zum Leben benötigte Energie aus der Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen (S^0 , Sulfid, Thiosulfat, Sulfit u.a.) und Eisen-(II)-Verbindungen. In einem Komplex von biochemischen und abiotischen Reaktionen werden unlösliche Schwermetallsulfide in wasserlösliche Sulfate überführt und Schwefelsäure produziert, die andere Metallverbindungen auflöst [BOSECKER 1997, KÖHLER *et al.* VÖLGEN 1998].

Das autotrophe Leaching wird zur Gewinnung von Kupfer und Uran aus minderwertigen sulfidischen oder pyritischen Erzen seit Jahren großtechnisch angewendet und steht nach wie vor im Blickfeld wissenschaftlicher und praxisorientierter Untersuchungen [BRIERLEY *et al.* BRIERLEY 1997, RAWLINGS 1997].

Laugungsprozesse mit heterotrophen Mikroorganismen sind ebenfalls möglich. Sie beruhen auf der Fähigkeit von Pilzen und Hefen, organische Substrate in chelatisierende Verbindungen (Zitronensäure-

re, Gluconsäure, Aminosäuren u.a.) umzuwandeln, die die Schwermetalle aus der Matrix ohne drastische Absenkung des pH-Wertes herauslösen. Das zukünftige Hauptanwendungsgebiet der heterotrophen Laugung liegt wahrscheinlich in der Nutzung von Abfallstoffen (Flugaschen, Filterstäube, Elektronikschrott u.a.) als Metallressource [KREBS *et al.* 1997]. Die Verfahren befinden sich am Anfang der Entwicklung [BOSSHARD *et al.* 1996, GADD 2000].

Seit den 80er Jahren wurde mit unterschiedlichem Erfolg versucht, Klärschlämme [SCHÖNBORN *et al.* 1979, STRASSER *et al.* 1995, TYAGI *et al.* 1993], Sedimente [CALMANO *et al.* 1988, COUILLARD *et al.* 1993, COUILLARD *et al.* 1994, MERCIER *et al.* 1996], Böden [BOCK *et al.* 1996, KAYSER *et al.* 2001, GOURDON *et al.* 1995, ZAGURY *et al.* 1994] oder Industrieabfälle und Elektronikschrott [BRANDL *et al.* 1999, BROMBACHER *et al.* 1998] durch autotrophe Laugung zu reinigen. Den Verfahrensansätzen ist gemeinsam, daß das kontaminierte Material unter Zusatz von Schwefel oder Eisen-(II)-Verbindungen, gegebenenfalls nach Ansäuern und Zusatz von Animpfkulturen, einem Bioleaching unterzogen wird. Durch die Aktivität der Mikroorganismen versauert das Material und die Schwermetalle gehen nach Tagen bis Wochen in Lösung. Generell sind zwei Stufen notwendig. In der Solubilisierungsstufe müssen die Metalle aus der festen Matrix herausgelöst werden, in der Desolubilisierungsstufe werden die gelösten Metalle aus der Wasserphase abgetrennt und aufkonzentriert. Für beide Stufen gibt es je nach den Eigenschaften der festen Matrix und der enthaltenen Schwermetalle unterschiedliche Technologien [DIELS *et al.* 1997].

In aller Regel erfolgt die Laugung der Schwermetalle in Suspension. Aus mehreren Gründen haben sich die darauf aufbauenden Technologien für die Behandlung von Altlastenmaterialien in der Praxis nicht durchgesetzt:

- zur Suspensionslaugung sind spezielle, hohe Kosten verursachende Reaktoren erforderlich,
- der Feststoffanteil der Suspension ist begrenzt (meist auf 10 %),
- es muß laufend Energie eingetragen werden, um die Feststoffteilchen in der Schwebelage zu halten,
- es wird Technik zur Abtrennung des Feststoffs vom schwermetallhaltigen Wasser benötigt,
- die schlammig-pastöse Konsistenz des Endproduktes erschwert die weitere Verwertung, und
- der personelle Aufwand zum Betrieb der Anlage ist nicht zu unterschätzen.

Ein Beispiel für einen integrierten biotechnologischen Prozeß zur Reinigung von schwermetallkontaminierten Böden ist die Kopplung des Bioleachings zur Entfernung der Schwermetalle und der mikrobiellen Sulfatreduktion zur Abscheidung der gelösten Metalle [WHITE *et al.* 1998]. Hierbei wird ein mit S^0 angereicherter Boden in einem Festbettreaktor einer Perkulationslaugung unterzogen. Das Bioleaching erfolgt nach Animpfung mit schwefeloxidierenden Bakterien, die in einem speziellen Reaktor vorkultiviert werden. Die gelösten Schwermetalle werden in einem Fällungsreaktor unter anoxischen Bedingungen durch mikrobielle Sulfatreduktion unter Verwendung von Ethanol als Kohlenstoffquelle abgeschieden. Das Verfahren erfordert eine aufwendige technische Ausstattung und Prozeßführung.

Für die Behandlung von Altlastenmaterialien sind nur *low cost*-Verfahren effektiv. Diese müssen bei niedrigem technischen Aufwand einen hohen Durchsatz an Feststoff gestatten. Derartige Verfahren setzen eine Laugung im Festbett nach dem Perkulationsprinzip voraus, ähnlich der Halden- oder Haufenlaugung von Erzen. Ein weiterer Mangel der bisherigen Verfahrenskonzepte ist, daß meist nur Einzelschritte mehr oder weniger intensiv bearbeitet wurden. Für die Etablierung in der Praxis haben aber nur Kompletต์verfahren eine Chance, d.h. für alle relevanten Verfahrensstufen müssen effektive technologische Lösungen vorliegen.

Verfahrenskonzept zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente

Das Bioleaching wurde in mehrjährigen Voruntersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab auf Möglichkeiten zur Schwermetallabtrennung aus Sedimenten getestet. Es wurde der Einfluß von sedimentspezifischen Eigenschaften (Schwefelstatus, Pufferkapazität und Organikgehalt) sowie von Maßnahmen zur Stimulierung der mikrobiellen Laugungsaktivität untersucht. Durch Ermittlung sedimentspezifischer Parameter in einer Vorprüfung kann die Mobilisierungstendenz der Schwermetalle beurteilt und der Aufwand für die Prozeßführung abgeschätzt werden [SEIDEL *et al.* 1996].

Bei der Suspensionslaugung konnten unter optimierten Milieubedingungen für die laugungsaktiven Bakterien die meisten Schwermetalle in wenigen Wochen weitgehend solubilisiert werden. Die Sediimenteigenschaften, wie Oxidationsstatus und Stofftransporteigenschaften, spielen eine untergeordnete Rolle. Für einen großtechnischen Sanierungsprozeß kommt aus ökonomischen Gründen jedoch nur die Festbettlaugung nach dem Perkulationsprinzip in Frage. Unter den Bedingungen der Festbettlaugung bekommen die Sediimenteigenschaften großen Einfluß auf die Effektivität des Prozesses. Limitierungen können durch Stofftransportphänomene und eine zu geringe mikrobielle Aktivität auftreten. Frische Baggerschlämme sind für Wasser und Luft praktisch undurchlässig und erwiesen sich für die Festbettlaugung als ungeeignet [SEIDEL *et al.* 1998A].

Unter Berücksichtigung der Projektziele, des Standes der Technik sowie der Ergebnisse eigener Untersuchungen wurde folgendes mehrstufiges Verfahrenskonzept zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente entwickelt (Abb. 1).

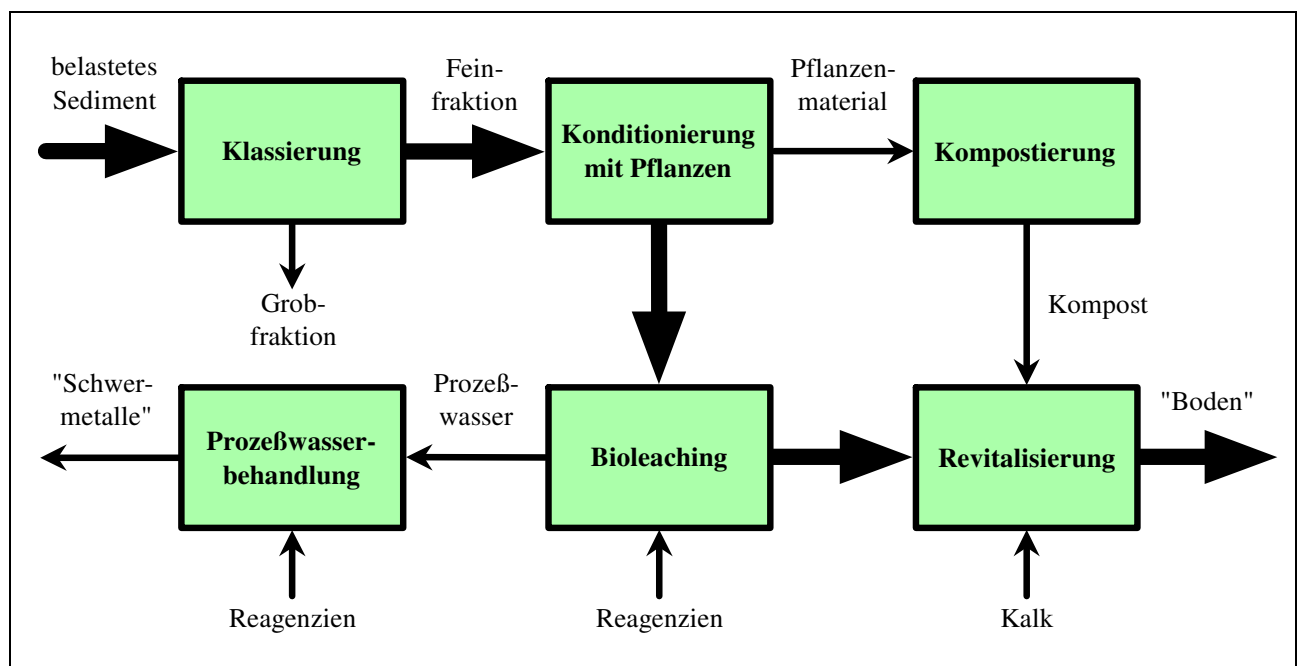


Abb. 1: Verfahrensschema zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching

Klassierung

Gewässersedimente bestehen häufig aus einer schadstoffarmen Grobfraction und einer schadstoffreichen Feinfraction. Durch die Klassierung wird eine Reduzierung der durch Laugung zu behandelnden Sedimentmenge erreicht. Die anfallende Grobfraction (Kies, Sand) kann unmittelbar einer Wiederverwertung zugeführt werden.

Konditionierung

Frisch gebaggerte Sedimente und insbesondere die durch Klassierung gewonnene schluffig-tonige Feinfraktion sind für Luft und Wasser undurchlässig und damit für die Festbettlaugung ungeeignet. Deshalb werden die Baggerschlämme in einem als Konditionierung bezeichneten Behandlungsschritt durch eine gezielte Bepflanzung mit geeigneten Pflanzen vererdet, um die Struktur der Schlämme so zu verändern, daß sie durchlässig werden.

Kompostierung

Das im Konditionierungsschritt anfallende Pflanzenmaterial soll durch Kompostierung in einen Zuschlagstoff für die spätere Revitalisierung der gelaugten Sedimente umgewandelt werden.

Bioleaching

Der Laugungsprozeß unterteilt sich in die Solubilisierungs- und Waschphase. Die Schwermetall-solubilisierung wird durch Bioleaching vorgenommen. Hierzu setzt man dem Sediment vor dem Einbau in das Festbett elementaren Schwefel zu, der von autochthonen Bakterien unter kontrollierter Belüftung und Befeuchtung zu Schwefelsäure oxidiert wird, die ihrerseits als laugendes Agens wirkt. In der Waschphase werden die solubilisierten Schwermetalle aus dem Sediment ausgewaschen, wobei versauertes, gelaugtes Sediment und saures schwermetallhaltiges Waschwasser anfallen.

Prozeßwasserbehandlung

Die schwermetallhaltigen Sauerwässer aus der Waschphase werden durch Alkalisierung mit Kalkmilch bis unter die Einleitgrenzwerte für kommunale Abwässer gereinigt. Die mit Schwermetallen angereicherten Fällungsschlämme werden abgetrennt und entsorgt.

Revitalisierung

Das gelaugte Material ist stark versauert, enthält noch mobile Schwermetalle, weist eine für Böden untypische Mikroorganismenbiozönose auf, besitzt praktisch kein makroskopisches Bodenleben und ist an Pflanzennährstoffen verarmt. Um das gelaugte Material als Bodenverbesserungsmittel z.B. auf Rekultivierungsflächen einsetzen zu können, muß es zuvor durch Kalk- und Kompost-Zusatz neutralisiert und revitalisiert werden.

Im folgenden Abschnitt 4 werden die Ergebnisse insbesondere aus Laboruntersuchungen zu den einzelnen Verfahrensstufen detailliert dargestellt. Der Abschnitt 5 enthält Ergebnisse zur Konditionierung und Laugung im Pilotmaßstab.

4 Ergebnisse zu den einzelnen Verfahrensstufen

4.0 Schwermetalle in Sedimenten, Weiße-Elster-Sediment

Schwermetalle in Sedimenten

Unter Schwermetallen versteht man metallische Elemente mit einer Dichte von mehr als 5 g/cm^3 . Der Schwermetallgehalt von Gesteinen und in den aus ihnen durch Verwitterung hervorgehenden Böden ist sehr unterschiedlich und reicht je nach Metall von weniger als 1 mg/kg bis zu einigen 1000 mg/kg [LEWANDOWSKI *et al.* 1997].

Eine Reihe von Schwermetallen sind als Bestandteil von Enzymen für Lebewesen essentiell (z.B. Fe, Zn, Ni, Cu und Mo), andere haben keine physiologische Funktion (z.B. Pb, Cd und Hg). Auf lebende Systeme wirken vor allem die Metalle der zweiten Gruppe, in höherer Dosis aber auch die essentiellen Schwermetalle toxisch. Eine toxische Wirkung entfalten Schwermetalle jedoch nur in gelöster Form. Dies ist für die ökotoxikologische Bewertung schwermetallhaltiger Feststoffe von außerordentlicher Bedeutung.

In Gewässer werden Schwermetalle teils in gelöster Form, teils partikulär eingetragen. Die Metalle können sowohl geogenen als auch anthropogenen Ursprungs sein. In Industrie- und Berbauregionen ist der anthropogene Eintrag dominierend.

Mit Fließgewässern werden Schwermetalle sowohl gelöst als auch an Partikeln gebunden verfrachtet [MÜLLER *et al.* 1998]. Im Vergleich zu organischen Schadstoffen sind die Schwermetalle nicht biologisch abbaubar und neigen zur Akkumulation. Eine weitere Spezifik der Schwermetalle ist ihre stark milieuabhängige Mobilität. So können als Lösung in Gewässer eingetragene Schwermetalle ausgefällt und/oder an Partikel fixiert (chemisch gebunden bzw. physikalisch sorbiert) werden, aber auch der umgekehrte Prozeß läuft ab [MÜLLER *et al.* 1998].

Zu den erwähnten Austauschprozessen zwischen dem Feststoff und Wasser (durch Ausfällung bzw. Solubilisierung) kommt es jedoch nicht nur in Gewässerkörpern, sondern auch in abgelagerten Bagger Schlamm (zwischen Sediment und Porenwasser) und im technischen Sanierungsprozeß (zwischen Sediment und Prozeßwasser). Unabhängig vom betrachteten System charakterisiert die Schwermetallmobilität stets die Verteilung der Schwermetalle zwischen wäßriger und fester Phase. Die Mobilität der Schwermetalle im Sediment-Wasser-Komplex wird vor allem vom Chemismus des Systems bestimmt. Wesentliche Einflußgrößen sind die mineralische Zusammensetzung des Feststoffs (Gehalt an Schwermetallen, Kalk, Tonmineralen, Mn- und Fe-Oxihydraten), der pH-Wert und das Redoxpotential [FÖRSTNER *et al.* 1987, CALMANO *et al.* 1992]. Amorphe Mn- und Fe-Oxihydrate besitzen eine wesentlich höhere Bindungskapazität für Schwermetalle als in kristalliner Form [MÜLLER *et al.* 1998]. Daneben spielen auch die Korngröße und der Organikgehalt des Feststoffs eine Rolle, weil Schwermetalle an Oberflächen und an Huminstoffe gebunden werden.

Die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit hängt vom betrachteten Schwermetall ab [LEWANDOWSKI *et al.* 1997]. Die Löslichkeit der meisten Schwermetalle ist im Neutralbereich gering und nimmt mit sinkendem pH-Wert zu. Amphoter reagierende Schwermetalle wie z.B. Zn gehen aber auch im basischen Bereich mit steigendem pH-Wert zunehmend in Lösung.

Weiter existiert eine enge Beziehung zwischen dem Vorhandensein von elementarem Sauerstoff, dem Redoxpotential und der Schwermetallmobilität. In sauerstofffreiem, anoxischem Sediment ist der Schwefel reduziert und liegt vor allem als Sulfid vor, wodurch mobile Schwermetalle als schwerlösliche Sulfide ausgefällt werden. Kommt anoxisches Sediment mit Luft in Kontakt, läuft der umgekehrte Prozeß ab; die reduzierten Schwefelverbindungen werden zum Sulfat oxidiert und die Schwermetalle werden teilweise mobil. Es ist aber zu beachten, daß die Löslichkeit einer Reihe von Schwermetallen von ihrer Wertigkeit abhängt und diese wiederum vom Redoxpotential bestimmt

wird. Gut untersucht ist dies für die Systeme Fe(II)/Fe(III), Cr(III)/Cr(VI) und U(IV)/U(VI). Dabei sind Fe(II), Cr(VI) und U(VI) jeweils besser löslich als Fe(III), Cr(III) und U(IV) [BOCK *et al.* 1999, LOVLEY *et al.* 1999, SMITH *et al.* 1999].

Bewertung des Schwermetallgehaltes von Sedimenten

Zur Bewertung der Schwermetallbelastung aquatischer Sedimente existieren keine gesonderten gesetzlichen Vorschriften, sondern lediglich Richtlinien mit unterschiedlichen Grenz- und Zuordnungswerten [DYBEK *et al.* 1999]. Eine gewisse Orientierung bei der Bewertung von Sedimenten kann die Klärschlammverordnung geben [KSVO 1992]. Wesentlich für die Bewertung ist die Art der weiteren Nutzung der Baggerschlämme; soll ein Sediment als bodenähnliches Substrat zum Einsatz kommen, liegt es nahe, sich an den für Böden geltenden Vorschriften zu orientieren [LAGA 1996].

Tabelle 1 vermittelt eine ungefähre Vorstellung von für Gewässersedimente zu erwartenden Schwermetallgehalten. Der Tongesteinsstandard nach TUREKIAN *et al.* WEDEPOHL [1961] gibt den mittleren Schwermetallgehalt in marin gebildeten Tongesteinen an. Tongesteine sind fossile, aus schluffig-tonigen Bestandteilen bestehende aquatische Sedimente. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die marinen Sedimentationsbedingungen durch den Salzgehalt des Meerwassers etwas anders sind als im Süßwasser. Auch ist der lokal-geogene Einfluß bei Süßwassersedimenten viel größer.

Tab. 1: Schwermetallgehalt in der Erdkruste, in natürlichen Böden, Tongesteinsstandard, Grenzwerte für Böden und Klärschlamm

Gehalt in ... / Vorschrift	Schwermetallgehalt [mg/kg]						Literatur
	Zn	Ni	Cu	Cd	Cr	Pb	
Erdkruste	75	80	50	0,1	100	14	[Wild 1995]
natürliche Böden	3–50	2–50	1–20	0,1–1	2–50	0,1–20	[KUNTZE <i>et al.</i> 1994]
	50	40	20	0,06	20	10	[GISI 1997]
Tongesteinsstandard	95	68	45	0,3	90	20	[TUREKIAN <i>et al.</i> WEDEPOHL 1961]
LAGA Z 1.2	500	200	200	3	200	300	[LAGA 1996]
LAGA Z 2	1500	600	600	10	600	1000	[LAGA 1996]
KSVO	2500	200	800	10	900	900	[KSVO 1992]

Zur analytischen Bestimmung des Absolutgehaltes von Schwermetallen in Feststoffen sind zwei Methoden von besonderer Bedeutung: die direkte Röntgenfluoreszenzanalyse des Feststoffs (RFA), und der Königswasseraufschluß des Feststoffs nach DIN 38414-S7 [DEV 1996] mit anschließender Analyse der wäßrigen Phase durch Atomemissions- oder Atomabsorptions-Spektrometrie (AES bzw. AAS). Die Analyse mittels RFA ist im Vergleich zur zweiten Methode hinsichtlich der Probenaufbereitung weniger aufwendig. Außerdem ist bekannt, daß einige Metalle wie z.B. Cr im Königswasseraufschluß nur unvollständig solubilisiert werden [MÜLLER *et al.* 1998]. Eigene Messungen haben dies bestätigt [LÖSER *et al.* 1999D, S.32].

Da Schwermetalle vor allem in löslicher Form auf biologische Systeme toxisch wirken, ist bei der Bewertung der von einem kontaminierten Sediment ausgehenden Gefahren nicht nur der Absolutgehalt der Schwermetalle, sondern auch die Schwermetallmobilität von Interesse. Der Gehalt an mobilen Schwermetallen in Feststoffen wird durch Elutionstests ermittelt. Auch bezüglich der eluierbaren Schwermetalle gibt es für Sedimente keine speziellen Vorschriften. Die Zuordnungswerte nach LAGA sind insbesondere dann sinnvoll anwendbar, wenn das Sediment als bodenähnliches Substrat eingesetzt werden soll (Tab. 2).

Tab. 2: Grenzwerte für aus Böden eluierbare Schwermetalle (Elution nach DIN 38414-S4)

Vorschrift	Schwermetallgehalt [$\mu\text{g/l}$]						Literatur
	Zn	Ni	Cu	Cd	Cr	Pb	
LAGA Z 0	100	40	50	2	15	20	[LAGA 1996]
LAGA Z 1.1	100	50	50	2	30	40	[LAGA 1996]
LAGA Z 1.2	300	150	150	5	75	100	[LAGA 1996]
LAGA Z 2	600	200	300	10	150	200	[LAGA 1996]

Im Elutionstest wird eine bestimmte Menge Feststoff in einem definierten Volumen Wasser für eine vorgegebene Zeitdauer suspendiert und dann der Schwermetallgehalt der wäßrigen Phase mittels AES bzw. AAS gemessen. Die Elutionsvorschrift nach DIN 38414-S4 hat den Nachteil, daß das im Feststoff enthaltene Porenwasser unberücksichtigt bleibt. Insbesondere bei stark wasserhaltigen Feststoffen (der Wassergehalt von feinkörnigen Sedimenten kann 80 % betragen) erhöht sich dadurch die Wassermenge im Elutionsansatz drastisch und die löslichen Komponenten erfahren eine Verdünnung. Unterschiedlich feuchte Feststoffe sind somit nicht mehr vergleichbar. Die DIN 38414-S4 wurde deshalb dahingehend modifiziert, daß das Volumen des Porenwassers stets von dem laut Vorschrift zuzusetzenden Wasser subtrahiert wurde.

Ein weiteres Problem der Elutionsvorschrift nach DIN 38414-S4 besteht darin, daß die Elution unter Luft durchgeführt wird. Werden anoxische Feststoffe untersucht, laufen während der 24-stündigen Elution Oxidationsprozesse ab, die Schwermetallmobilität nimmt zu und die gemessenen Werte entsprechen nicht den originalen Verhältnissen im Ausgangsmaterial [LÖSER *et al.* 1999D, S.24]. Deshalb wurden anoxische Sedimente gewöhnlich oft unter einer N_2 -Atmosphäre eluiert.

Wenn der Feststoffgehalt bei der Elution wie in DIN 38414-S4 vorgeschrieben 100 g/l beträgt, dann werden bestimmte, an sich mobile Komponenten des Sediments mit stark begrenzter Löslichkeit (z.B. CaSO_4) bzw. mit hoher Sorptionsfähigkeit an der Matrix (z.B. Cu) nur unvollständig extrahiert. Wenn diese Komponenten vollständig erfaßt werden sollten, kam eine als "erschöpfende Extraktion" bezeichnete Methode zum Einsatz, bei der das Sediment nicht nur ein- sondern viermal nacheinander mit Wasser extrahiert wurde (jeweils für 1 h eluiert, die Phasen durch Zentrifugation getrennt, den Überstand abgenommen und das Pellet erneut in Wasser suspendiert). Aus dem Volumen und dem Metallgehalt der vereinigten Extrakte wurde dann die Mobilität berechnet.

Eine weitere Möglichkeit der Analyse von Schwermetallen in Sedimenten ist die Bestimmung ihrer unterschiedlichen Bindungsformen durch sequentielle Extraktion nach der FÖRSTNER-CALMANO-TESSIER-Methode (vergleiche [FÖRSTNER *et al.* 1982], [TESSIER *et al.* 1979]).

Weiße-Elster-Sediment

Der überwiegende Teil der im Rahmen der Verfahrensentwicklung durchgeführten Untersuchungen erfolgte am Beispiel von Baggerschlämmen aus der Weißen Elster, da diese Sedimente sowohl hinsichtlich des geologischen Hintergrundes als auch der Schwermetallbelastung typisch für die Region sind. Zudem lagen bereits detaillierte Untersuchungsergebnisse zur Belastungssituation der Weißen Elster vor [MÜLLER *et al.* 1998].

Die Weiße Elster entspringt im Westerzgebirge, durchfließt die Vogtländische Mulde und Leipziger Tieflandbucht und mündet bei Halle in die Saale, die ihrerseits einen Nebenfluß der Elbe bildet (Abb. 2). Der Fluß besitzt eine Länge von 248 km und ein Entwässerungsgebiet von etwa 5.400 km² [MÜLLER *et al.* 1998]. Die von der Weißen Elster mitgeführten Schwebstoffe und Geschiebe stammen vor allem aus Ostthüringen, dem Westerzgebirge und dem Vogtland.

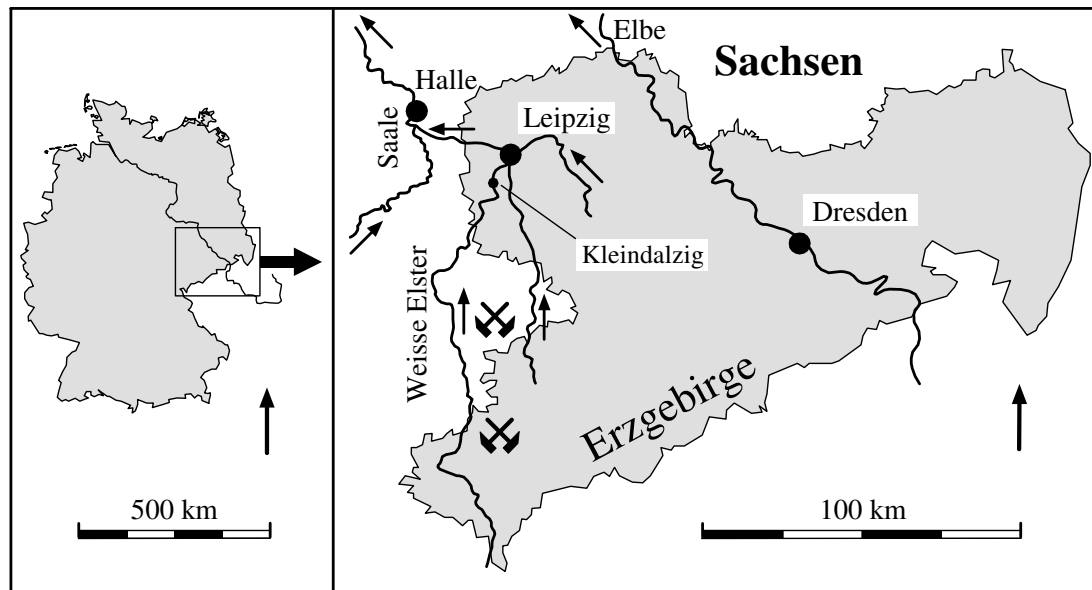


Abb. 2: Verlauf der Weißen Elster im Freistaat Sachsen und Lage der Geschiebefalle Kleindalzig

Die Sedimente der Weißen Elster wurden von MÜLLER *et al.* [1998] ausführlich untersucht. Die Feinfraktion des Sediments besteht vor allem aus Tonmineralen. Eine detaillierte Analyse der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ ergab 45 % Illit, 19 % Quarz, 11 % Plagioklas, 9 % Kaolinit, 7 % Chlorit, 7 % Kalifeldspat und 1 % Hämatit. Weiter enthalten die Weiße-Elster-Sedimente wechselnde Anteile nicht näher untersuchter amorpher, anorganischer Komponenten und 15 bis 20 % Organik.

Die Schwermetallbelastung der Sedimente der Weißen Elster ist teils geogenen, hauptsächlich jedoch anthropogenen Ursprungs. Die anthropogenen Belastungen sind auf Einleitungen des Bergbaus, der chemischen und verarbeitenden Industrie sowie auf kommunale Abwässer zurückzuführen. Wegen des zurückgehenden Schadstoffeintrags ist der Schwermetallgehalt in neu gebildeten Sedimenten seit 1992 insgesamt stark rückläufig [MÜLLER *et al.* 1998]. Es gibt aber auch zahlreiche hochbelastete Ablagerungen wie z.B. die Sedimente im Leipziger Elsterbecken. Bei Wiederaufarbeitung solcher Sedimente durch das Frühjahrshochwasser und erneute Ablagerung kann die Schwermetallbelastung in flussabwärts gebildeten Sedimenten zeitweilig auch wieder ansteigen.

Geschiebefalle Kleindalzig

Der überwiegende Teil der im Rahmen der Verfahrensentwicklung durchgeführten Untersuchungen erfolgte mit Weiße-Elster-Sediment aus der 20 km südlich von Leipzig gelegenen (N $51^\circ 12' 20,6''$ E $12^\circ 18' 6,1''$), von der Talsperrenmeisterei Untere Pleiße (Rötha) bewirtschafteten Geschiebefalle Kleindalzig (Abb. 2).

Im Zusammenhang mit dem Braunkohlenabbau im Tagebau Zwenkau wurde die Weiße Elster Ende der siebziger Jahre zwischen Wiederau und Hartmannsdorf in ein 11 km langes künstliches Flußbett verlegt, dem die Geschiebefalle Kleindalzig vorgeschaltet ist [BERKNER 1996]. In der Geschiebefalle Kleindalzig werden vom Fluß mitgeführte Steine, Kies und Sand abgetrennt, um eine Beschädigung des aus Beton bestehenden Kanals zu verhindern. Die Geschiebefalle selbst besteht aus einem 220 m langen, 120 m breiten und 3 m tiefen Becken (Abb. 3). Die Querschnittserhöhung reduziert die Strömungsgeschwindigkeit des Flusses, wodurch sich nicht nur die Geschiebe, sondern auch feine Schwebstoffe ablagern (Abb. 4). Um ein störungsfreies Funktionieren der Geschiebefalle zu sichern, wird sie etwa alle 3 bis 5 Jahre vom abgelagerten Sediment befreit. Das dabei anfallende Material wird in Absetzbecken zwischengelagert (Abb. 3). Die Absetzbecken sind mit einem Drainagesystem ausgestattet, damit das Sediment während der Lagerung entwässert und transportfähig wird.

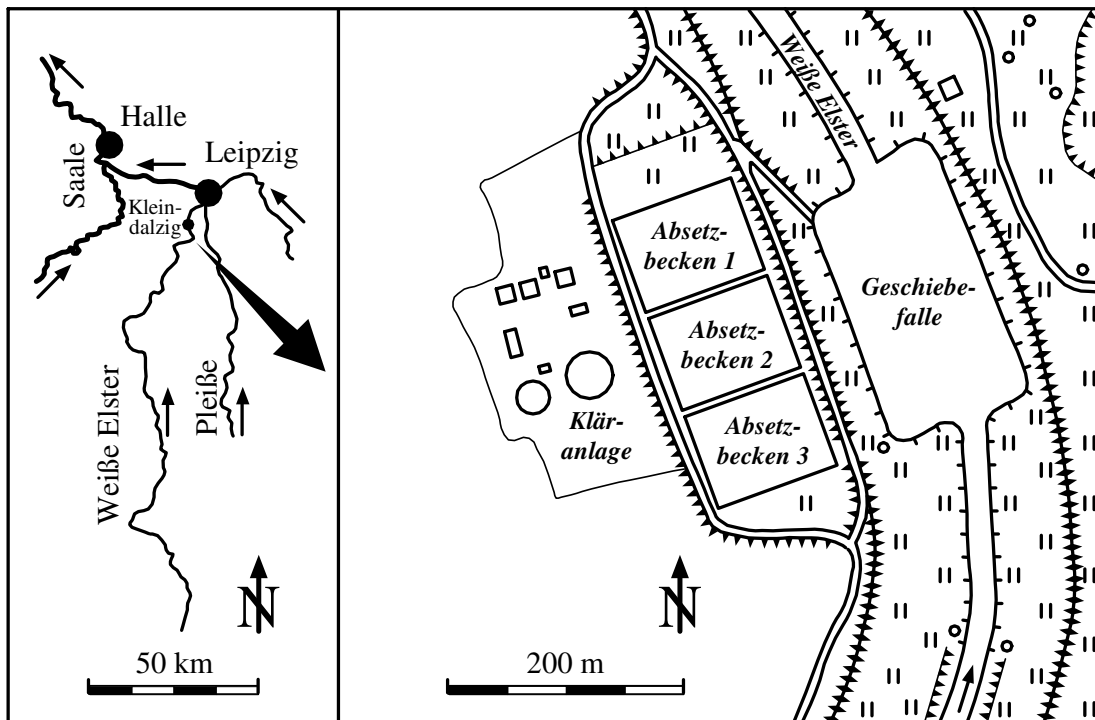


Abb. 3: Die Geschiebefalle Kleindalzig in der Weißen Elster und benachbarte Absetzbecken 20 km südlich von Leipzig



Abb. 4: Sedimentablagerungen der Weißen Elster in der Geschiebefalle Kleindalzig 20 km südlich von Leipzig im April 1998

Das Sediment wurde der Geschiebefalle Kleindalzig entweder mit dem Bagger entnommen, auf Lkws verladen und in den Absetzbecken wieder abgekippt (im Jahre 1993) oder es wurde aus der Geschiebefalle als Suspension in die Absetzbecken gepumpt (im Jahre 1998). Nur auf das 1993 gebaggerte Material soll im Folgenden näher eingegangen werden. Bezüglich des 1998 gebaggerten Sediments sei auf Abschnitt 4.1 verwiesen.

Das in den Absetzbecken zwischengelagerte Sediment veränderte sich unter dem Einfluß des Luft-sauerstoffs und der sich auf dem Schlamm spontan entwickelnden Vegetation nachhaltig. Aus dem sehr wasserhaltigen, anoxischen, pastösen, schwarzen Schlamm entstand ein krümelig-erdiges, gut durchlässiges Material. Gleichzeitig versauerte das Sediment durch mikrobielle Oxidationsprozesse und die Schwermetalle wurden teilweise mobil. Diese Prozesse wurden direkt in den Absetzbecken [LÖSER *et al.* 2001B], unter Laborbedingungen in Suspension [VOIGT 2001, ZEHNSDORF 2001] und im Zusammenhang mit der Sedimentkonditionierung [LÖSER *et al.* 1999C, 2002C, 2002D, ZEHNSDORF *et al.* 2000A, 2001] untersucht.

Das 1993 gebaggerte und etwa 6 Jahre im Absetzbecken gelagerte, vererdete Sediment kam bei Laugungsversuchen in zwei Formen zum Einsatz:

- bei der Festbettlaugung in originaler Form (mit der natürlichen Sedimentstruktur)
- bei der Suspensionslaugung als sogenanntes Kleindalzig-Standardsediment

Anders als bei der Festbettlaugung spielt die Sedimentstruktur bei der Suspensionslaugung keine wesentliche Rolle, weil sich die während der Vererdung gebildeten Aggregate bei Suspendierung ohnehin innerhalb kurzer Zeit auflösen. Von großer Bedeutung ist aber die Homogenität des Materials, weil bei der Laugung in Suspension nur geringe Sedimentmengen zum Einsatz kommen. Zur Herstellung des Kleindalzig-Standardsediments wurde vererdetes Material aus dem Absetzbecken auf 2 mm abgesiebt, homogenisiert und zur Stabilisierung in 2-kg-Portionen bei -18°C eingefroren.

Sowohl das originale Sediment als auch das Kleindalzig-Standardsediment wurden in einem umfangreichen Versuchsprogramm detailliert physikochemisch charakterisiert [LÖSER *et al.* 1999D, S. 25-56]. Wie nicht anders zu erwarten, gab es zwischen dem originalen und dem Standardsediment kaum Unterschiede. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Eigenschaften des Standardsediments aufgelistet.

Tab. 3: Physikochemische Parameter des Kleindalzig-Standardsediments (Weiße Elster, 1993)

Meßgröße	Methodik	Meßwert	Bemerkung
pH-Wert	DIN 38414-S5	5,57	
Redoxpotential	DIN 38414-S5	420 mV	
Organik	DIN 38414-S3	18,9 %	als Glühverlust bestimmt
Gesamt-C	TOC Analyzer	10,0 %	Anorganik-C < 0,05 % (kein Carbonat)
Gesamt-S	RFA	14930 mg/kg	
Sulfat-S	RFA	9030 mg/kg	nach MORGENSTERN <i>et al.</i> SEIDEL [1995]
Zn	RFA	3291 mg/kg	Hauptkontaminante des Sediments
Mn	RFA	954 mg/kg	
Ni	RFA	286 mg/kg	
Cu	RFA	322 mg/kg	
Co	RFA	55 mg/kg	
Cd	RFA	36 mg/kg	Hauptkontaminante des Sediments
Cr	RFA	515 mg/kg	
Pb	RFA	312 mg/kg	

Im Vergleich zu unbelasteten Sedimenten ist der Schwermetallgehalt des Standardsediments stark erhöht. Wie von CZEKA *et al.* [1997] durch sequentielle Extraktion untersucht, ändern sich die Bindungsformen der Schwermetalle während der Oxidation des Kleindalzig-Sediments. Im oxischen Kleindalzig-Standardsediment sind 8,5 % des Zn, 6,6 % des Ni und 4,2 % des Cd mobil. Der Schwefel liegt zu einem hohen Anteil als Sulfat bzw. organisch gebunden vor, während Sulfid-S und elementarer S keine Rolle spielen. Das Sediment enthält viel Organik, die jedoch nur schwer mikrobiell abbaubar ist.

4.1 Klassierung von Baggerschlämmen

Methoden und Ziele der Klassierung von Baggerschlämmen

Erfahrungsgemäß sind Schadstoffe in kontaminierten Böden vor allem am Feinkorn und an der Organik gebunden [WEISSENFELS *et al.* 1992, RICHNOW *et al.* 1995, KÄSTNER *et al.* 1995, REINERT *et al.* 1999]. Dies macht man sich in Bodenwaschanlagen zunutze, in denen kontaminierte Böden in eine nahezu unbelastete Grobfraction und eine hochbelastete Feinfraction separiert werden.

Auch in Sedimenten sind Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle bevorzugt an schluffig-tonigen Bestandteilen und der Organik gebunden [HOFF *et al.* 1999, MOSMANS *et al.* MILL 1999]. Neben der Klassierung nach der Korngröße durch Siebung gibt es noch weitere Möglichkeiten der Trennung in eine gering- und eine hochbelastete Sedimentfraction: die Separation im Hydrozyklon [HOFF *et al.* 1999, MOSMANS *et al.* MILL 1999, WINDEN *et al.* 1999], die Sedimentation der Grobfraction im durchströmten Becken [RETTBERG 1990, VEEN *et al.* 1999, WINDEN *et al.* 1999], die Flotation unter Ausnutzung unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften [MOSMANS *et al.* MILL 1999, VENGHAUS *et al.* WERTHER 1996], und die Abtrennung der Organik unter Ausnutzung von Dichteunterschieden [MOSMANS *et al.* MILL 1999].

Die Trennung kontaminierter Sedimente in zwei Fraktionen bringt doppelten Nutzen. Zum einen kann die praktisch schadstofffreie Grobfraction durch eine kommerzielle Verwertung wieder in den Stoffkreislauf zurückgeführt werden. So beschreiben HOFF *et al.* [1999], MOSMANS *et al.* MILL [1999], WINDEN *et al.* [1999] und VEEN *et al.* [1999] die Gewinnung einer Sandfraction aus kontaminierten Hafen- und Flußsedimenten. Zum anderen konzentrieren sich die Schadstoffe in einer kleineren Menge, was die Kosten für die Deponierung reduziert. In gleicher Weise sinken die Behandlungskosten zur Reinigung kontaminierter Sedimente, wenn man die Menge des zu sanierenden Materials durch eine vorherige Abtrennung der unbelasteten Grobfraction reduziert [LÖSER *et al.* 2001B].

Der bei einer Separation nach der Korngröße gewählte Trennschnitt stellt immer einen Kompromiß zwischen Qualität und Menge des abgetrennten Grobkorns dar. Verschiebt man den Trennschnitt zu einer geringeren Korngröße, verringert sich zwar die Menge des kontaminierten Rückstands, aber gleichzeitig erhöht sich auch der Schadstoffgehalt im Grobkorn, wodurch die Einsatzmöglichkeiten der Grobfraction eingeschränkt werden können. Bevor ein schadstoffbelastetes Material in eine geringbelastete Grobfraction und eine hochbelastete Feinfraction separiert werden kann, muß die Schadstoffverteilung im Feststoff zur Festlegung des Trennschnitts bekannt sein.

Klassierung in Absetzbecken der Geschiebefalle Kleindalzig

In den Untersuchungen zur Verfahrensentwicklung kam vor allem Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig zum Einsatz. Die geographische Lage, der Aufbau und die Funktion der Geschiebefalle Kleindalzig ist in Abschnitt 4.0 ausführlich beschrieben. Die Geschiebefalle muß in regelmäßigen Abständen von den Ablagerungen befreit werden. Das Sediment wird in benachbarte Absetzbecken überführt, wo es allmählich entwässert und transportfähig wird.

Die drei Absetzbecken der Anlage (Abb. 3) haben eine rechteckige Form mit einem Außenmaß von 110 m × 85 m, sind 3,5 m tief, besitzen schräg abfallende Seitenwände und sind mit einer Bodenabdichtung versehen.

Im November 1998 wurde das in der Geschiebefalle seit 1993 akkumulierte Material als Suspension in die Absetzbecken gepumpt. Hier sedimentierten die Feststoffe erneut. Das überstehende Wasser wurde am gegenüberliegenden Beckenende abgezogen und in die Geschiebefalle zurückgepumpt. Während der Sedimentation wurde das Material nach der Korngröße sortiert. Sand, Kies und Steine lagerten sich nahe der Einleitungsstelle ab, während der Schluff bevorzugt am anderen Beckenende sedimentierte. Bis zur Untersuchung des im Absetzbecken lagernden Sediments im August 1999

hatte sich ein Pflanzenbewuchs eingestellt. Das Material in den Absetzbecken ließ sich in drei klar gegeneinander abgrenzbare Bereiche gliedern, die sich sowohl hinsichtlich der Körnung als auch im Bewuchs voneinander unterschieden (Abb. 5; Details siehe [LÖSER *et al.* 2001B]).



Sand und Kies

Materialmenge ca. 34.000 t

4 % Schluff, 79 % Sand, 17 % Kies und Steine

Schluff und Sand

Materialmenge 1.260 t

43 % Schluff, 54 % Sand, 3 % Kies

Schluff

Materialmenge 2.580 t

77 % Schluff, 22 % Sand, 1 % Kies

Abb. 5: Sedimentablagerungen in einem Absetzbecken der Geschiebefalle Kleindalzig, 20 km südlich von Leipzig, im August 1999 neun Monate nach der Befüllung mit Material aus der Weißen Elster - teilentwässert und von spontan entwickelter Vegetation bedeckt

Das sandig-kiesige Material hatte nur eine geringe Wasserhaltekapazität und Pflanzen konnten sich hier wegen der Trockenheit kaum entwickeln. Der schluffig-sandige Übergangsbereich bot den aus dem natürlichen Samenpotential des Sediments aufkommenden Pflanzen gute Bedingungen (*Bidens frondosa*, *Impatiens glandulifera*, *Atriplex prostrata*). Das überwiegend schluffige, undurchlässige Material war lange von Wasser überstaut und Pflanzen konnten hier zunächst nur in den etwas höher gelegenen Randbereichen wachsen (*Polygonum lapathifolium*, *Typha latifolia*, *Salix viminalis*).

Tab. 4: Physikochemische Parameter des in den drei Bereichen des Absetzbeckens lagernden Sediments (Weiße-Elster-Sediment im November 1998 aus der Geschiebefalle Kleindalzig gebaggert und im August 1999 untersucht)

Meßgröße	Methodik	Meßwerte im ... Bereich		
		Schluff	Schluff und Sand	Sand und Kies
Wassergehalt	DIN 38414-S2	58 %	51 %	5 %
Organikgehalt	DIN 38414-S3	19 %	20 %	1,6 %
Redoxpotential	DIN 38414-S5	– 85 mV	+ 60 mV	+ 300 mV
pH-Wert	DIN 38414-S5	6,5	6,3	5,7

Auch die physikochemischen Parameter des abgelagerten Materials lassen deutliche Unterschiede erkennen (Tab.4). Mit zunehmender Korngröße verringerte sich der Wassergehalt und der als Glühverlust bestimmte Organikgehalt des Materials. Mit abnehmendem Wassergehalt wurde das Material stärker durchlüftet und oxidierte im sandig-kiesigen Bereich schneller als im schluffigen Bereich, was gut am unterschiedlichen Redoxpotential zu erkennen ist. Infolge der Oxidation versauerte das Material, wobei der pH-Wert im am stärksten oxidierten Bereich auch am niedrigsten war.

Im Ergebnis des wesentlich höheren Feinkorn- und Organikgehaltes im schluffigen und schluffig-sandigen Bereich war auch der Schwermetallgehalt des Materials in diesen Beckenbereichen viel höher als in den sandig-kiesigen Ablagerungen (Abb. 6). Das Material im Sand-Kies-Bereich machte fast 90 % der abgelagerten Gesamtmenge aus und erforderte wegen des geringen Metallgehaltes keine Sanierung. Demzufolge müßten nur 10 % des Materials durch Laugung behandelt werden. Der Schluff kam in Konditionierungsversuchen zum Einsatz (siehe Abschnitte 4.2 und 5.1).

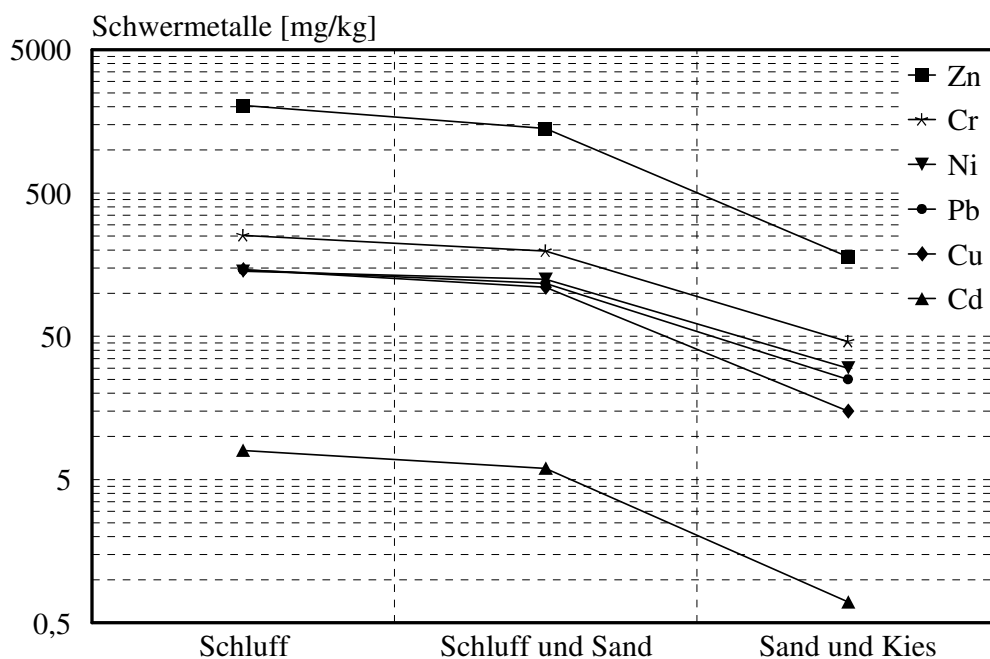


Abb. 6: Schwermetallgehalt des in den drei Bereichen des Absetzbeckens lagernden Sediments (Weiße-Elster-Sediment im November 1998 aus der Geschiebefalle Kleindalzig gebaggert und im August 1999 untersucht)

Schwermetallverteilung im Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig

Zur detaillierteren Analyse der Schwermetallverteilung im Weiße-Elster-Sediment wurde zunächst anoxisches Sediment aus dem schluffig-sandigen Bereich des Absetzbeckens durch Siebung klassiert und die erhaltenen Korngrößenfraktionen weiter durch Dichtentrennung jeweils in eine Organik- und eine Anorganik-Fraktion aufgeteilt. Die Dichtentrennung ließ sich jedoch nur auf Fraktionen > 63 µm anwenden. Dann wurde der Schwermetallgehalt aller Fraktionen mittels RFA bestimmt.

Unabhängig von der betrachteten Sedimentfraktion nahm der Schwermetallgehalt mit abnehmender Korngröße deutlich zu (Abb. 7). Unabhängig von der Korngröße war der Schwermetallgehalt in der Organik viel höher als in der mineralischen Phase. Eine besonders hohe Affinität zur Organik zeigten Cu und Zn, die Metalle Cd, Ni und Pb nahmen eine Mittelstellung ein, während Cr vergleichsweise schwach an der Organik sorbiert wurde (Details siehe [LÖSER *et al.* 2001B]).

Die beschriebene Fraktionierung war jedoch nur auf frisch gebaggertes Material anwendbar. Lagert Baggerschlamm vor der Klassierung längere Zeit an der Luft, setzt ein Vererdungsprozeß ein, bei dem die Feinpartikel agglomerieren [LÖSER *et al.* 1999C]. Die gebildeten Aggregate sind mechanisch

so stabil, daß sie eine Klassierung durch Siebung überstehen, wodurch die größeren Fraktionen aus ursprünglich feinen Partikeln bestehen. Folglich unterscheiden sich die einzelnen Fraktionen des vererdeten Sediments hinsichtlich des Schwermetallgehaltes kaum voneinander (Abb. 8).

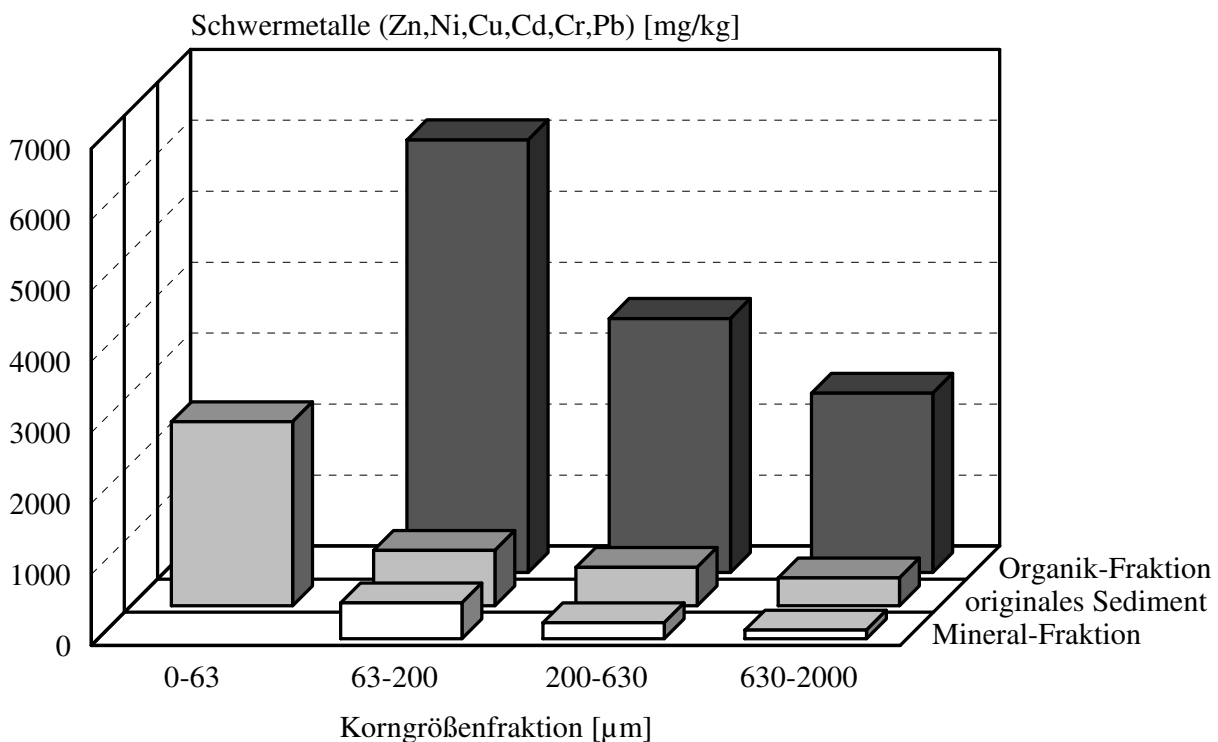


Abb. 7: Schwermetallgehalt in verschiedenen Fraktionen von frisch gebaggertem Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig (Sediment im November 1998 gebaggert)

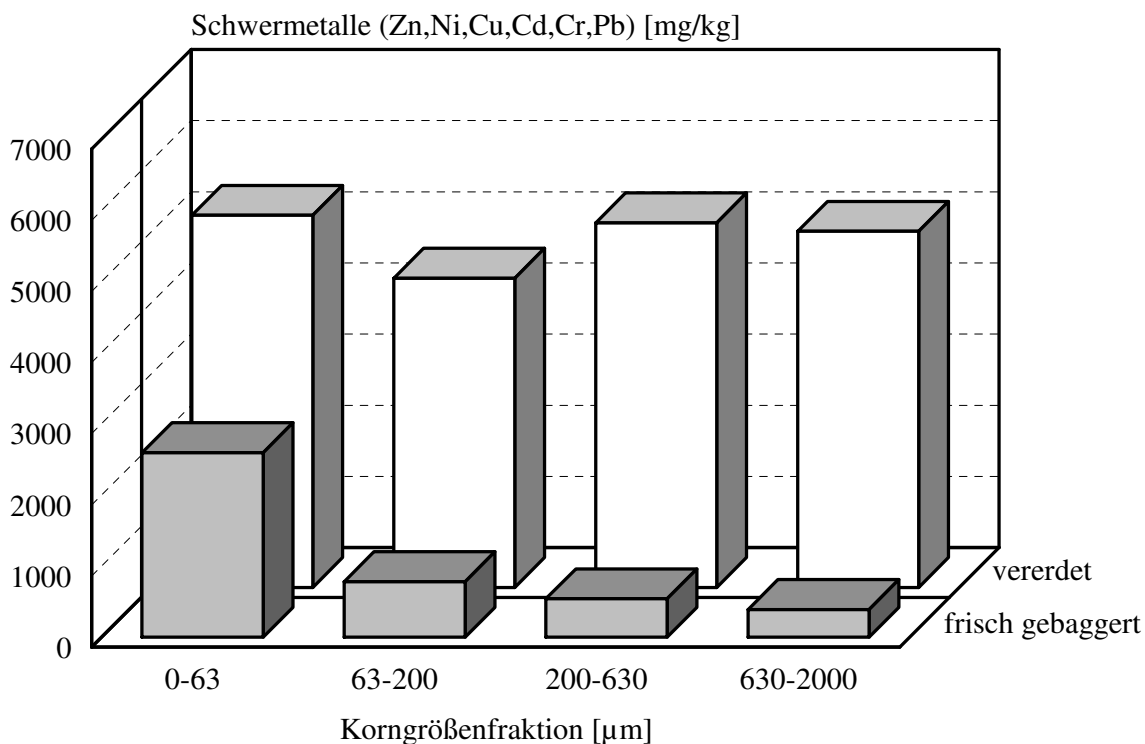


Abb. 8: Schwermetallgehalt in verschiedenen Fraktionen von Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig (Sediment 1993 gebaggert und 6 Jahre im Freien abgelagert bzw. 1998 gebaggert und in frischem Zustand klassiert)

4.2 Sedimentkonditionierung

Die Sanierung schwermetallkontaminierter Gewässersedimente durch Bioleaching ist aus ökonomischen Gründen nur im Festbett möglich. Die Festbettlaugung erfordert ein gas- und wasserdurchlässiges Material. Frisch gebaggerte Sedimente sind aber gewöhnlich schlammig-pastös, sehr wasserhaltig und praktisch undurchlässig. Deshalb sind sie ohne Vorbehandlung für eine Festbettlaugung ungeeignet [SEIDEL *et al.* 1998A]. Durch die Konditionierung soll die Struktur der Sedimente so verändert werden, daß sie in der Festbettlaugung eingesetzt werden können.

4.2.0 Grundlagen der Konditionierung

Aus der Klärschlämmenvererdung ist bekannt, daß unter dem Einfluß von Pflanzen, insbesondere Schilf (*Phragmites australis*), schlammig-pastöses Material in eine krümelig-erdige Form überführt werden kann [GERTH *et al.* 1996, HOFMANN 1986, 1992, HÜBNER 1989, KLEE *et al.* 1987, PAULY 1999, REINHOFER 1998].

An ausgebaggerten und an Land gelagerten Sedimenten war zu beobachten, daß eine alleinige Entwässerung der Sedimente ohne einen Bewuchs mit Pflanzen zu keiner nachhaltigen Strukturänderung führt. Das trocknende Sediment bekommt Trockenrisse und wird stückig, im Inneren bleibt das Material aber noch lange anoxisch und pastös. Ähnliche Beobachtungen machten auch VERMEULEN *et al.* [2000]. Durch sich spontan auf dem Sediment ansiedelnde Pflanzen werden die schlammig-pastösen Sedimente dagegen in ein krümelig-erdiges, gut gas- und wasserdurchlässiges Material umgewandelt (Abb. 9).

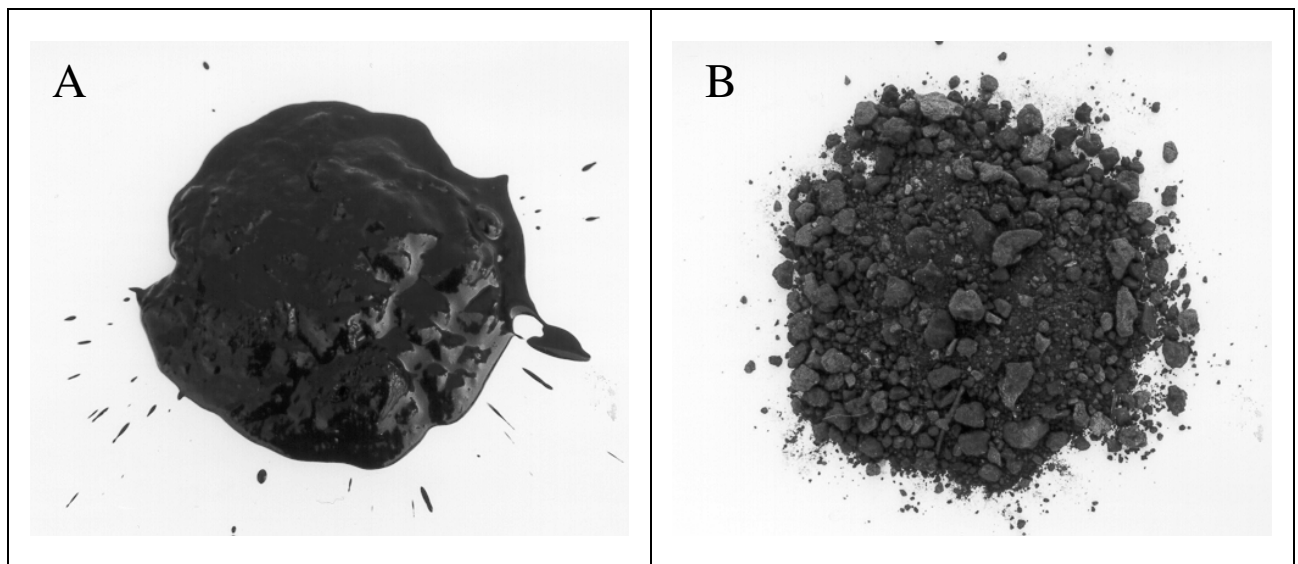


Abb. 9: Frisch gebaggertes (A) und durch spontanen Pflanzenbewuchs vererdetes Sediment (B)

Durch die Besiedlung des Sediments mit Pflanzen wird der Wasserentzug stark erhöht, da zur reinen Verdunstung an der Oberfläche (Evaporation) die Wasserabgabe der Pflanzen (Transpiration) hinzukommt (Abb. 10). Bei den spontan aufkommenden Pflanzen handelt es sich um Arten, deren natürliches Verbreitungsgebiet die unmittelbare Ufernähe ist. Diese Pflanzen (Helophyten) haben sich an den speziell durch Staunässe gekennzeichneten Lebensraum angepaßt. Um die lebensnotwendige Wurzelatmung im oft wassergesättigten und anoxischen Substrat zu gewährleisten, verfügen sie über ein stark verzweigtes Interzellularsystem, das Aerenchym [GROSSE *et al.* SCHRÖDER 1986]. Über das Aerenchym wird Luft aus den oberirdischen Sproßteilen in die Rhizome und Wurzeln geleitet [ARMSTRONG *et al.* ARMSTRONG 1988, 2000, WIEßNER *et al.* 2002]. Ein Teil des Sauerstoffs wird dabei über

die Wurzeln an das angrenzende Substrat abgegeben [FLESSA 1991, TROLLDENIER 1988, 1996]. Dieser und der durch Risse eindringende Sauerstoff steht für chemische Reaktionen und mikrobielle Prozesse zur Verfügung (Abb. 10). Neben Sauerstoff geben Pflanzen über die Wurzeln auch eine Vielzahl organischer Verbindungen, sogenannte Exsudate, ab [GRAYSTON *et al.* 1996, KLEIN *et al.* 1990, LYNCH *et al.* 1990, MOORMANN 2001, SCHILLING *et al.* 1998]. Diese Exsudate führen unter anderem zur Bildung eines gallertartigen Belags an der Wurzeloberfläche, dem Mucigel. Zusammen mit Wurzeln, Pilzhypen und Bakterien Schleim bewirkt das Mucigel ein Verkitten mineralischer Partikel und damit eine krümelige Struktur des besiedelten Substrates [GISI 1997, MÜLLER 1958].

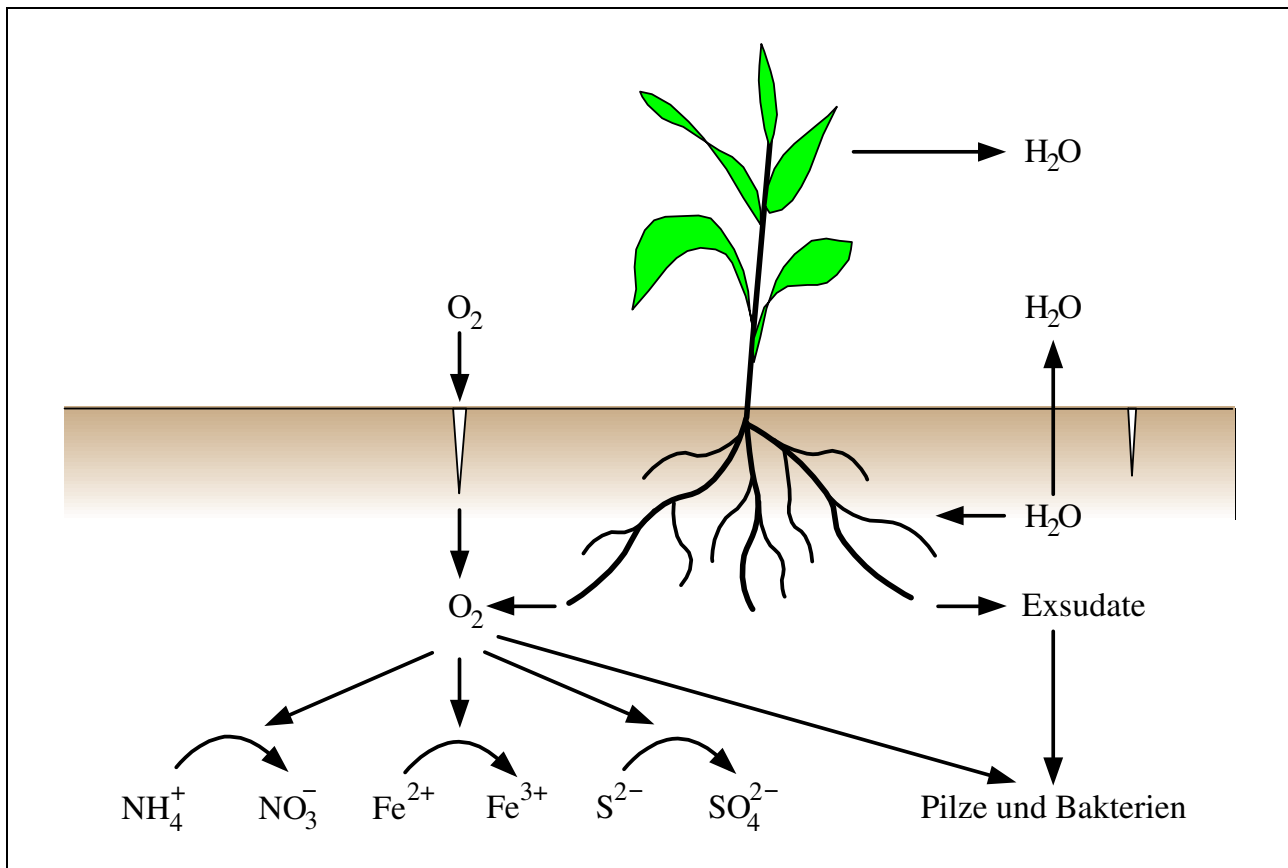


Abb. 10: Wechselwirkungen zwischen Helophyten und dem besiedelten Substrat

Im Verfahrensschritt der Konditionierung sollen diese Wechselwirkungen zwischen der Pflanze und dem Sediment genutzt werden, um schlammig-pastöses Sediment innerhalb möglichst kurzer Zeit in ein krümelig-erdiges Material zu überführen.

Bei der Auswahl der für die Konditionierung einzusetzenden Pflanzen müssen ihre genetisch fixierten Eigenschaften, wie z.B. die Ausbildung der Wurzeln, berücksichtigt werden. Besonders geeignet sind tiefwurzelnde Arten, die zudem ein feinverzweigtes Wurzelgeflecht entwickeln. Da die oberirdischen Pflanzenteile nach der Konditionierung kompostiert werden sollen, ist bei der Pflanzenauswahl die Schwermetallaufnahme zu beachten. Krautige Pflanzen haben im allgemeinen eine höhere Akkumulationsneigung als Gräser [SAUERBECK 1989].

Um die während der Konditionierung ablaufenden physikochemischen Prozesse zu verstehen, um für die Konditionierung geeignete Pflanzenarten zu finden, den Einfluß der Pflanzen auf die Vererdung zu klären und um die Konditionierungsdauer zu minimieren, wurden eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt:

→ Sedimentoxidation in gerührter Suspension [ZEHNSDORF 2001, VOIGT 2001]

- Konditionierung ohne einen Bewuchs [FUSSY 1999, ZEHNSDORF 2001, ZEHNSDORF *et al.* 2000B, 2001]
- Konditionierung mit Spontanbewuchs [LÖSER *et al.* 1999C, ZEHNSDORF 1997, 2001, ZEHNSDORF *et al.* 2000B]
- Konditionierung mit *Cannabis sativa* [FUSSY 1999, LÖSER *et al.* 2002C]
- Konditionierung mit *Agrostis stolonifera* [LÖSER *et al.* 1999C, ZEHNSDORF 1997]
- Konditionierung mit *Lythrum salicaria* [ZEHNSDORF *et al.* 2000B]
- Konditionierung mit *Phragmites australis* [LÖSER *et al.* 1999C, ZEHNSDORF 1997, ZEHNSDORF *et al.* 2001]
- Konditionierung mit *Phalaris arundinacea* [LÖSER *et al.* 1999C, ZEHNSDORF *et al.* 2001]
- Konditionierung im Labormaßstab [LÖSER *et* ZEHNSDORF 2002D, ZEHNSDORF 2001]
- Konditionierung im Pilotmaßstab [FUSSY 1999, LÖSER *et al.* 1999B, 1999C, 2001A, 2002C, SEIDEL *et al.* 1998B, 1999A, ZEHNSDORF 1997]
- Konditionierung im technischen Maßstab [SEIDEL *et al.* 1999C, ZEHNSDORF *et al.* 2000A, 2000B, 2001]

Im folgenden werden einige, ausgewählte Versuchsergebnisse im Detail vorgestellt.

4.2.1 Konditionierung in Suspension

Motivation der Untersuchungen

Die während der Konditionierung ablaufenden, mikrobiell induzierten physikochemischen Veränderungen des Sediments lassen sich sehr gut in Suspension untersuchen. Durch die Homogenität wird die Wirkung von Transportphänomenen auf die physikochemischen und mikrobiellen Prozesse minimiert, und der Prozeßverlauf wird primär von der Reaktionskinetik bestimmt. Weiter vereinfacht sich die repräsentative Beprobung des Systems.

Aufbau der Versuchsanlage

Die Untersuchungen wurden in einem Rührreaktorsystem (Mikrokosmos, UIT Dresden) durchgeführt (Abb. 11). Detailliert ist die Versuchsanlage in VOIGT [2001] und WOLF [2001] beschrieben. Das Kernstück der Versuchsanlage bildete ein zylindrischer Glasbehälter mit einem Innendurchmesser von 110 mm und einer Höhe von 250 mm. Der doppelwandig ausgeführte Behälter wurde mit Hilfe eines Thermostaten temperiert. Den Deckel bildete eine PE-Platte mit Bohrungen für die Elektroden und Begasungsstutzen sowie einer gasdichten Rührerdurchführung mit Gleitringdichtung. Ein im Drehzahlbereich von 40 bis 1200 min^{-1} stufenlos einstellbares Laborrührwerk (IKA Labortechnik) ermöglichte in Verbindung mit einem vierflügeligen Blattrührer aus PTFE die Durchmischung des Behälterinhaltes. Der Rührreaktor konnte mit Stickstoff und Luft begast werden. Um Flüssigkeitsverluste im Reaktor zu vermeiden, wurde das dem System zugeführte Gas in einer wassergefüllten und temperierten Waschflasche befeuchtet.

Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit der Elektrode EGA 153 und des Redoxpotentials mit der Elektrode EMC 33 (beide WTW). Zwei pH 296-Meßumformer (WTW) dienten der kontinuierlichen Erfassung der Temperatur, des pH-Wertes und des Redoxpotentials. Die gewonnenen Daten wurden von einem Datenlogger (U^{IT}LOG 16.1, UIT) übernommen und gespeichert sowie auf einen Personalcomputer übertragen.

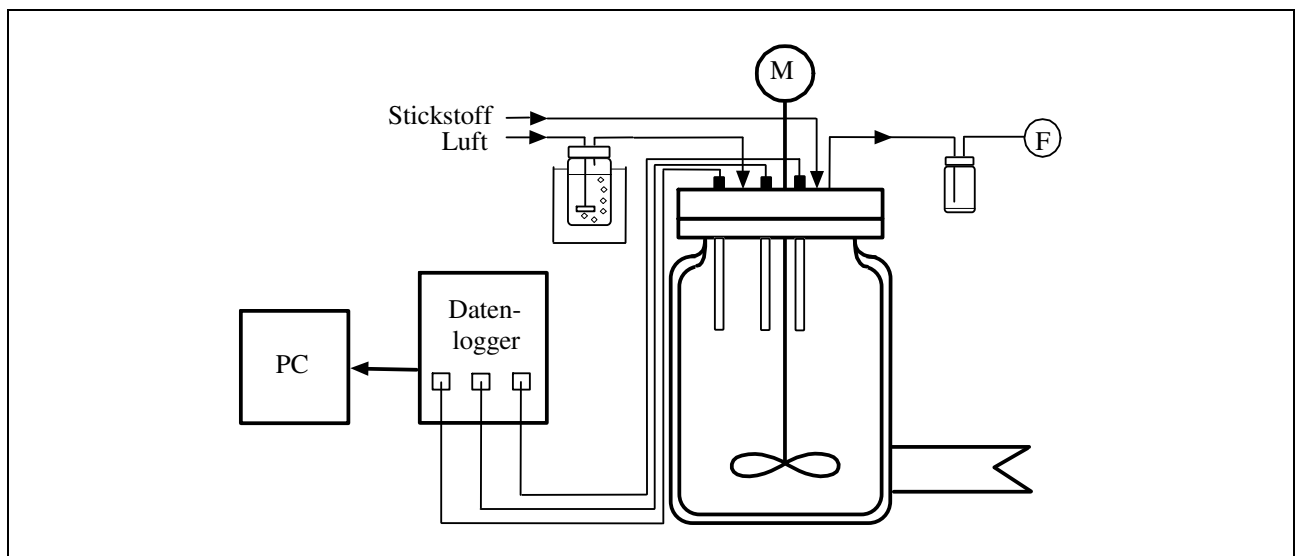


Abb. 11: Prinzipieller Aufbau der Versuchsanlage zur Sedimentkonditionierung in Suspension

Versuchsdurchführung

Für die Konditionierungsversuche in Suspension wurde der Glasbehälter mit anoxischem Sediment von 200 g Trockenmasse in 2000 ml Wasser (einschließlich des im Sediment enthaltenen Porenwassers) befüllt. Anschließend wurde diese Mischung mit 650 min^{-1} gerührt und auf 20°C temperiert.

Nachdem die Suspension eine Stunde mit 50 Liter/h Stickstoff begast wurde, erfolgte eine Umschaltung auf 50 Liter/h wasserdampfgesättigte Luft. In regelmäßigen Abständen wurden der gerührten Suspension jeweils 2 ml Probe entnommen, zentrifugiert und der Überstand mittels ICP-AES und Ionenchromatographie analysiert.

pH-Wert und Redoxpotential

Das Redoxpotential und der pH-Wert können in Sedimentsuspensionen leicht *online* gemessen werden. Beide Parameter geben erste Informationen über die im Sediment ablaufenden Prozesse, lassen aber keine Aussagen über die beobachteten Veränderungen zu.

Unmittelbar nach Beginn der Begasung mit Luft stieg das Redoxpotential der Sedimentsuspension sehr stark an (Abb. 12). Nach 50 h nahm das Redoxpotential dann nur noch langsam zu. Der pH-Wert zeigte einen kurzzeitigen Anstieg innerhalb der ersten 24 h, der mit der Abnahme des anorganischen Kohlenstoffs im Sediment korrelierte (Alkalisierung durch das Austreiben des CO₂). In den folgenden 24 h sank der pH-Wert dann stark ab, blieb anschließend 200 h nahezu konstant, fiel dann nochmals ab und stieg zum Versuchsende wieder leicht an.

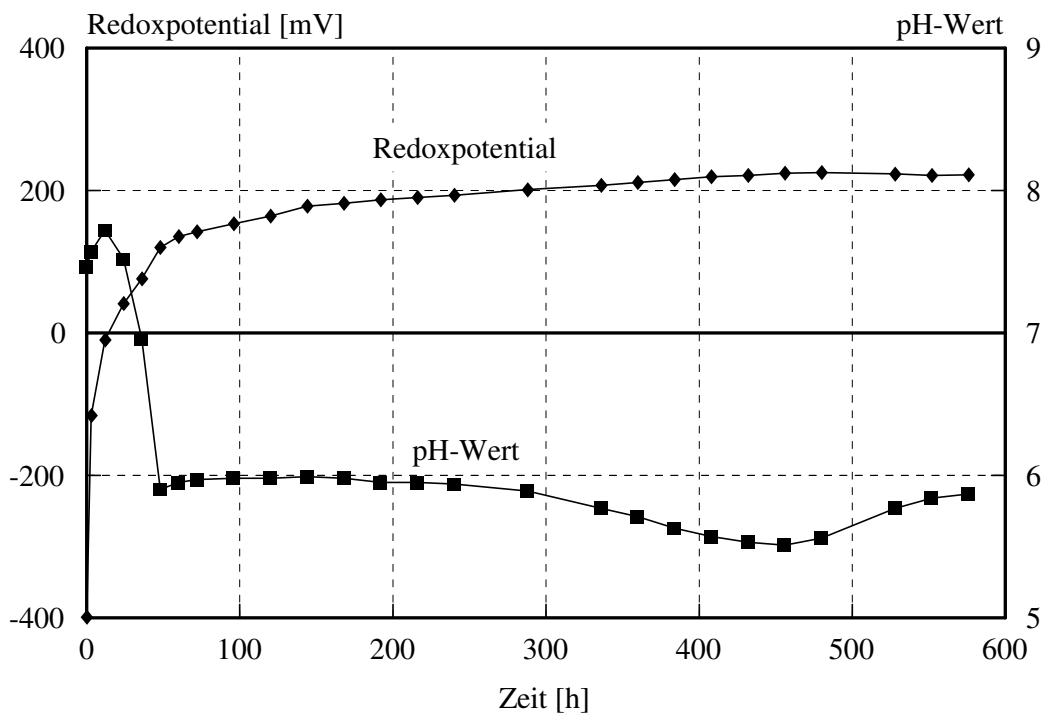


Abb. 12: pH-Wert und Redoxpotential während der Konditionierung von anoxischem Kleindalzig-Sediment in Suspension (Sediment mit 200 g TS in insgesamt 2000 ml Wasser im Rührreaktor bei 20°C)

Schwefel- und Ammoniumoxidation

Die Analyse des Sulfatgehaltes in der wässrigen Phase der Suspension zeigte, daß die während der Konditionierung wiederholt beobachtete Versauerung des Sediments [ZEHNSDORF 1997, 2000B, 2001] vorrangig durch die Oxidation des reduzierten Schwefels verursacht wurde. Dabei handelt es sich um einen mikrobiellen Oxidationsprozeß. Autochthone, chemolithoautotrophe Bakterien des Sediments gewinnen die zum Leben notwendige Energie aus der Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen zu Sulfat. In der Abbildung 13 ist die Korrelation zwischen sinkendem pH-Wert und steigendem Sulfatgehalt der Suspension deutlich zu erkennen.

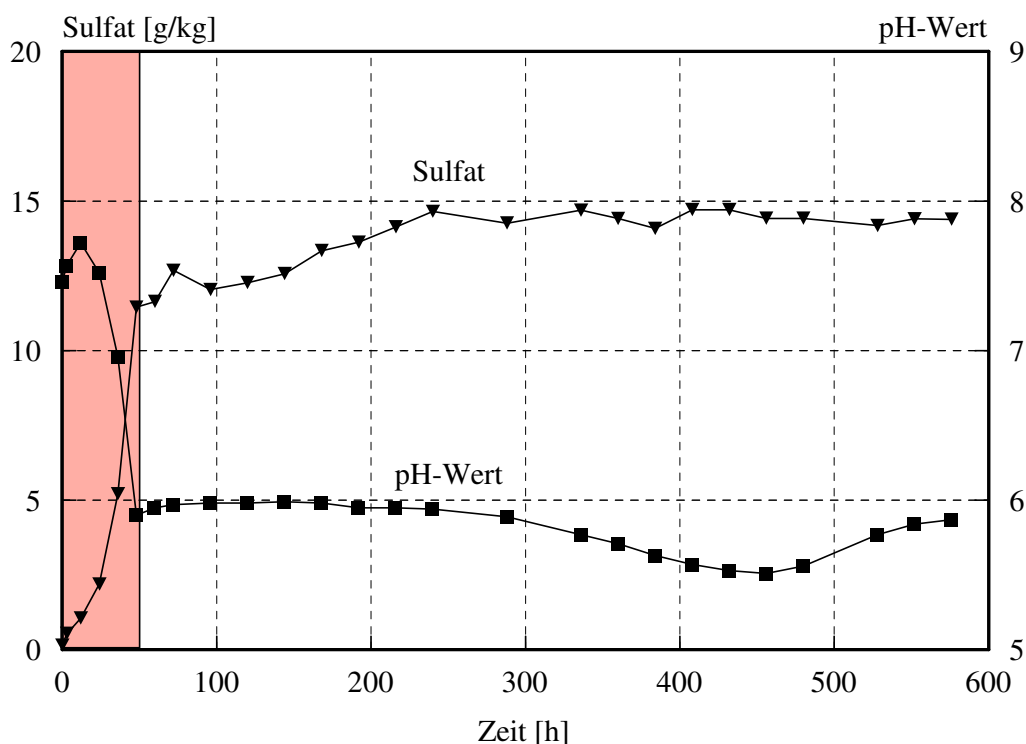


Abb. 13: pH-Wert und Sulfat in Lösung während der Konditionierung von anoxischem Kleindalzig-Sediment in Suspension (Sediment mit 200 g TS in insgesamt 2000 ml Wasser im Rührreaktor bei 20°C)

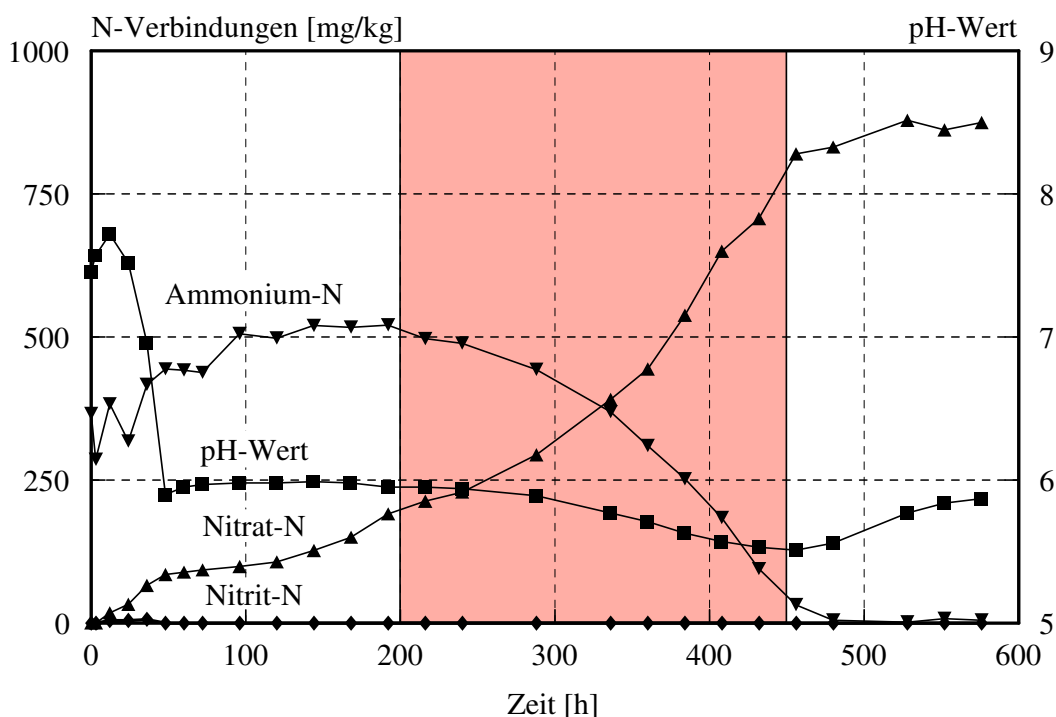


Abb. 14: pH-Wert und anorganische N-Verbindungen in Lösung während der Konditionierung von anoxischem Kleindalzig-Sediment in Suspension (Sediment mit 200 g TS in insgesamt 2000 ml Wasser im Rührreaktor bei 20°C)

Der starke Abfall des pH-Wertes innerhalb der ersten 50 h konnte somit geklärt werden, nicht aber das erneute Absinken des pH-Wertes nach ca. 250 h. Zur Erklärung dieser nochmaligen Abnahme des pH-Wertes ist eine Betrachtung der anorganischen Stickstoffverbindungen im Sediment erforder-

derlich (Abb. 14). Ist Sauerstoff vorhanden, wird Ammonium von autolithotrophen Bakterien über Nitrit zu Nitrat oxidiert. Diese Bakterien gewinnen aus der Oxidation des Ammoniums zu Nitrit (z.B. Bakterien der Gattung *Nitrosomonas*) bzw. aus der Oxidation von Nitrit zu Nitrat (z.B. Bakterien der Gattung *Nitrobacter*) Energie und nutzen dabei CO_2 als Kohlenstoffquelle.

Die mikrobielle Ammoniumoxidation wurde durch die Messungen klar belegt (Abb. 14). Der Ammoniumgehalt der wäßrigen Phase nahm ab und der Nitratgehalt zu. Intermediär gebildetes Nitrit wurde sogleich zu Nitrat weiteroxidiert und trat deshalb kaum in Erscheinung. Durch den Verbrauch des Ammonium-Kations und die Bildung des Nitrat-Anions versauerte die Suspension weiter. Den Tiefpunkt erreichte der pH-Wert zum Zeitpunkt der Erschöpfung des Ammoniums in der Suspension. Die Ursache des dann einsetzenden, wiederholt beobachteten [VOIGT 2001] pH-Anstiegs ist nicht bekannt. Eventuell wurden die gebildeten Säuren in dieser Versuchsphase von den im Sediment enthaltenen Puffersubstanzen allmählich verbraucht.

Obwohl Nitrat von Beginn an gebildet wurde, nahm der Ammoniumgehalt in der wäßrigen Phase zunächst nicht ab, sondern sogar zu. Wahrscheinlich wurde in der Lösung verbrauchtes Ammonium aus dem Feststoff nachgeliefert. Zwei Prozesse kommen dafür in Frage: die Desorption von am Sediment gebundenen Ammonium bzw. die Neubildung von Ammonium durch die Oxidation organischer Bestandteile des Sediments. Aus der Bodenkunde ist bekannt, daß Ammonium im Vergleich zu Nitrat viel stärker an der Matrix gebunden wird [KUNTZE *et al.* 1994]. Erst als der Ammonium-Pool des Sediments erschöpft bzw. als die Neubildung zum Erliegen gekommen war, verringerte sich der Ammoniumgehalt der Lösung.

Salzgehalt des Sediments

Die elektrische Leitfähigkeit der wäßrigen Phase nahm durch die in Lösung gehenden Salze im Laufe des Versuches zu. So wie der pH-Wert zeigte auch die Leitfähigkeit eine deutliche Beziehung zur Oxidation des reduzierten Schwefels und des Ammoniums. Neben dem pH-Wert und dem Redoxpotential steht mit der Leitfähigkeit ein weiterer leicht zu messender Parameter zur Kontrolle des Konditionierungsfortschritts im Sediment zur Verfügung. Neben Sulfat, Ammonium und Nitrat beeinflussen aber auch die Kationen Ca, Mg und K die Leitfähigkeit der Lösung. Die elektrische Leitfähigkeit ist somit ein relativ unspezifischer Summenparameter.

Mobilität der Schwermetalle

Die Änderung der Schwermetallmobilität während der Konditionierung ist von praktischem Interesse, weil die solubilisierten Schwermetalle durch Niederschläge aus dem Sediment ausgewaschen und in das Grundwasser verfrachtet werden können [TIFFREAU *et al.* 1999]. Damit könnte von den Sedimenten während der Konditionierung eine Gefahr für die Umwelt ausgehen.

Die Änderung der Schwermetallmobilität ist in Abbildung 15 beispielhaft für Zn dargestellt. Dieses Metall besitzt den höchsten Absolutgehalt aller toxischen Schwermetalle im Kleindalzig-Sediment und ist für seine leichte Mobilisierbarkeit bekannt. Durch den amphoteren Charakter ist Zn sowohl im alkalischen als auch im sauren Milieu löslich. Die leichte Alkalisierung aufgrund des CO_2 -Austriebs ließ die Zn-Löslichkeit etwas ansteigen. Die Versauerung durch Sulfatbildung reduzierte die Zn-Mobilität zunächst. Erst im Verlauf der Ammoniumoxidation zu Nitrat nahm die Löslichkeit des Zn stark zu. Die höchste Zn-Mobilität wurde zum Zeitpunkt des niedrigsten pH-Wertes gemessen (die 460 mg/kg Zn in Lösung entsprechen ca. 20 % des anfänglichen Zn-Gehaltes im Sediment). Infolge des leichten pH-Anstieges gegen Ende des Versuches wurde ein Teil des mobilisierten Zn wieder festgelegt.

Alle anderen Schwermetalle lagen während des gesamten Versuchszeitraumes unter der Nachweisgrenze der ICP-AES bzw. überschritten sie nur kurzzeitig und dann nur geringfügig.

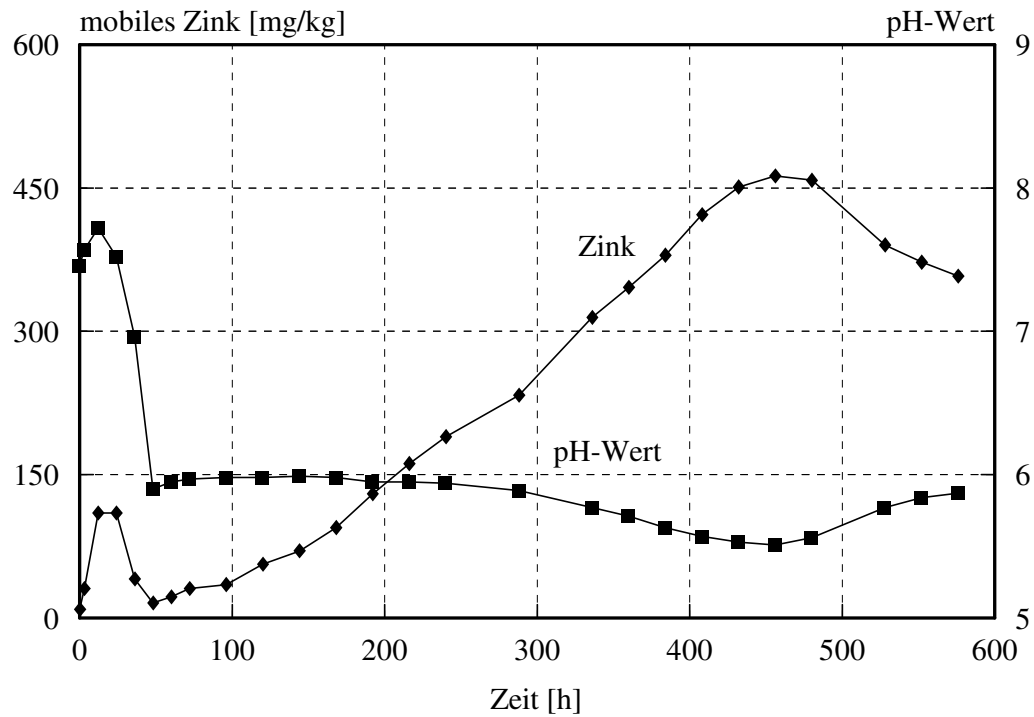


Abb. 15: pH-Wert und Zn in Lösung während der Konditionierung von anoxischem Kleindalzig-Sediment in Suspension (Sediment mit 200 g TS in insgesamt 2000 ml Wasser im Rührreaktor bei 20°C)

4.2.2 Konditionierung in Schüttung

Motivation der Untersuchungen

Zur Untersuchung der physikochemischen Prozesse während der Konditionierung eignet sich die Suspension sehr gut (siehe Abschnitt 4.2.1). Die durch die Konditionierung angestrebten Strukturveränderungen des Sediments stellen sich jedoch nur in ruhenden Schüttungen ein. Insbesondere die Konditionierung mit Pflanzen ist nur in Schüttung realisierbar. Weiter kann man den Einfluß von Transportphänomenen auf den räumlichen und zeitlichen Verlauf der Konditionierung nur in der Schüttung untersuchen. Eine praxisnahe Konditionierung erfordert deshalb Experimente in Sedimentschüttungen. Durch die Aufstellung der Versuchsanlage im Freien nimmt die natürliche Witterung Einfluß auf den Konditionierungsprozeß, womit der Forderung nach einem praxisnahen Experiment zusätzlich Rechnung getragen wird.

Pflanzenauswahl

Durch Bepflanzung des Sediments soll der Konditionierungsprozeß beschleunigt werden. Für die Konditionierung am besten geeignet sind Pflanzen, die in der Natur auf nassen, anoxischen Standorten vorkommen und konkurrenzstark gegenüber anderen Pflanzen sind (siehe auch Abschnitt 4.2.0). Außerdem sollen die Pflanzen eine hohe Transpirationsleistung haben und das Sediment dicht und tief durchwurzeln. Weiter ist eine Toleranz der Pflanzen gegenüber der Versauerung des Sediments, toxischen Schwermetallen und Schädlingsbefall erforderlich. Zusätzlich ist der hohe Nährstoffgehalt der Sedimente bei der Pflanzenauswahl zu berücksichtigen.

Pflanzen aus dem Samenpotential des Sediments

Der Gedanke, Pflanzen für die Sedimentkonditionierung zu nutzen, die schon als Samen im Sediment vorhanden sind, und diese lediglich in ihrer Entwicklung zu unterstützen, liegt nahe. Im Sediment der Geschiebefälle Kleindalzig wurden Samen von 39 Pflanzenarten nachgewiesen [FUSSY 1999]. Der auf Baggerschlämmen spontan aufkommende Pflanzenbestand unterschied sich aber signifikant vom Samenvorrat des Sediments. So fehlte beispielsweise die als Samen am häufigsten vertretende Große Brennessel (*Urtica dioica*) im Pflanzenbestand vollkommen [FUSSY 1999]. Der Ampferblättrige Knöterich (*Polygonum lapathifolium*) war dagegen sowohl als Samen als auch als Pflanze häufig anzutreffen. Aus dem Samenvorrat eines Sediments kann also nicht einfach auf die sich spontan entwickelnde Vegetation geschlossen werden. Deshalb wurden die auf Baggerschlämmen aus der Geschiebefälle Kleindalzig spontan aufkommenden Pflanzen bestimmt und quantifiziert [ZEHNSDORF *et al.* 2000B, 2001]. Bei den meisten der 20 nachgewiesenen Pflanzenarten handelte es sich um Kräuter mit einem nicht sehr tiefreichenden Wurzelsystem, die sich für die Konditionierung somit wenig eigneten.

Möglichkeiten der Ausbringung von Pflanzen auf dem Sediment

Die Konditionierung mit bewußt ausgewählten Pflanzenarten wirft die Frage auf, wie die Pflanzen auf dem zu konditionierenden Sediment ausgebracht werden können. Die einfachste und kostengünstigste Form ist dabei die Verwendung von Pflanzensamen. Eine Serie von Keimungs- und Wachstumstests zeigte aber, daß die Aussaat von Pflanzensamen auf anoxischem Sediment eine Reihe von Schwierigkeiten in sich birgt. So erfordern die anoxischen Verhältnisse oberflächliche Aussaat, da die Samen anderenfalls nicht keimen. Die an der Oberfläche ausgebrachten Samen werden aber leicht durch Wind und Regen verfrachtet und teils von Vögeln gefressen [ZEHNSDORF *et al.* 2000B].

Als Alternative zur Aussaat bot sich die Verwendung vorkultivierter Pflanzen an. Dieses Verfahren ist zwar teurer, aber eine hohe Anwachsrate der Pflanzen macht diese Möglichkeit sehr interessant. Sollte es sich um mehrjährige Pflanzen handeln, könnten sie wiederholt eingesetzt werden.

Die von den Pflanzen gebildete oberirdische Biomasse soll abgeerntet und kompostiert und der entstehende Kompost dem gelaugten Sediment im Revitalisierungsschritt wieder zugemischt werden. Gräser nehmen im Vergleich zu krautigen Pflanzen deutlich weniger Schwermetalle auf [SAUERBECK 1989] und sind damit unter dem Gesichtspunkt einer möglichen Rekontamination des gelaugten Sediments wesentlich besser geeignet.

Aufbau der Versuchsanlage

Die Konditionierungsversuche in Schüttung wurden in einer Anlage durchgeführt, die aus mehreren PE-Kisten mit einer Grundfläche von 0,4 m × 0,6 m und einer Höhe von 0,4 m bestand (Abb. 16). Der Boden der Kisten war mit einem Ablaufstutzen ausgestattet und 0,05 m hoch mit Kies der Körnung 8 bis 16 mm gefüllt. Um den Kies vom Sediment räumlich zu trennen, war die Kiesdrainage mit einem 1 mm dicken Geotextilfließ abgedeckt. Über einen am Ablaufstutzen befestigten Schlauch wurde anfallendes Drainagewasser in einen 10-Liter-PE-Kanister geleitet, der als Sammelbehälter diente. Zur Vermeidung des Algenwachstums im Sickerwasser waren die Kanister schwarz lackiert.

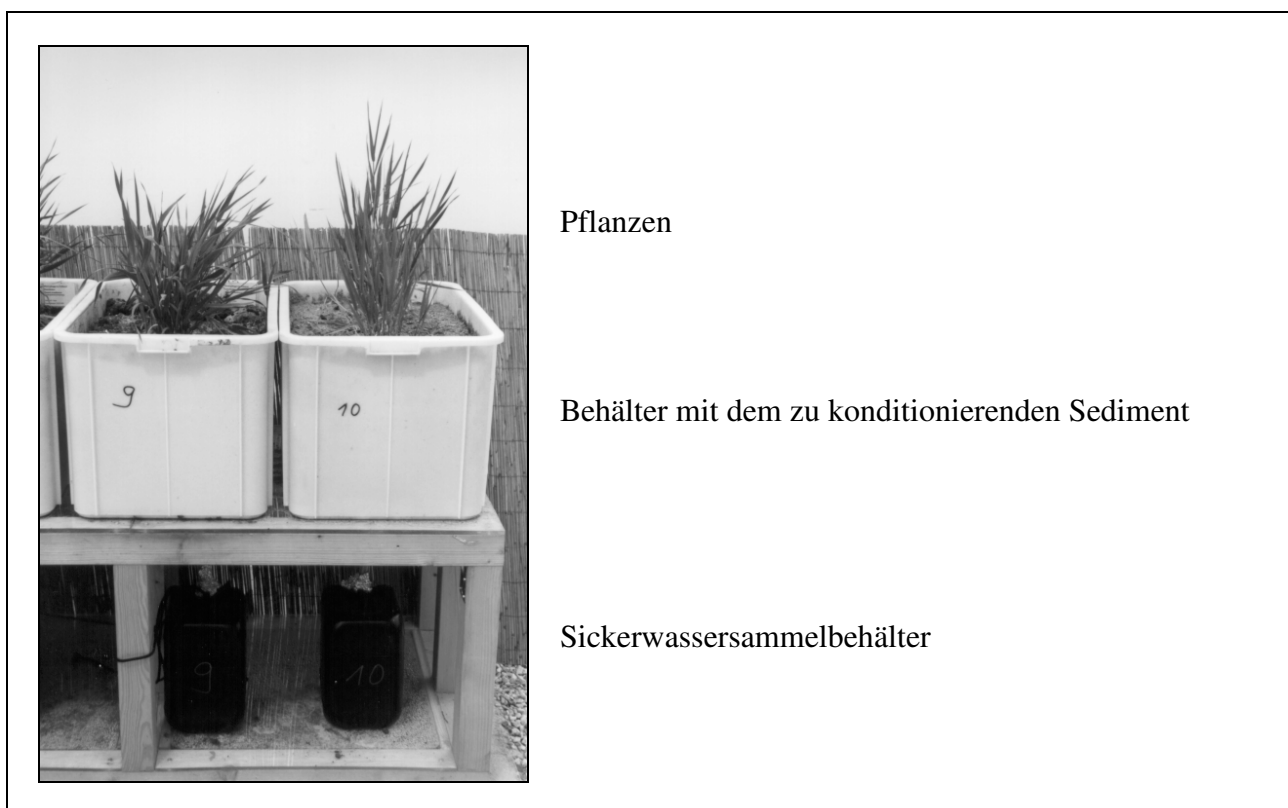


Abb. 16: Aufbau der Versuchsanlage zur Sedimentkonditionierung in Schüttung im Labormaßstab

Versuchsdurchführung

Im Mai 2000 wurden die Behälter 0,35 m hoch mit Sediment aus dem Elsterbecken der Weißen Elster im Stadtgebiet von Leipzig bzw. mit einem unbelasteten Referenzsediment aus einem Dorfteich in Queis (Sachsen-Anhalt) befüllt. Einige Behälter mit Elstersediment und das Referenzsediment wurden anschließend mit je zwei vorkultivierten Topfpflanzen Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) bepflanzt. Das Sediment in den bepflanzt und in einem Teil der unbepflanzten Behälter

wurde regelmäßig vom spontan aufkommenden Bewuchs befreit. Im anderen Teil der unbepflanzten Behälter wurden die spontan aufkommenden Pflanzen nicht entfernt.

In regelmäßigen Abständen wurde das Sediment an drei Stellen des Behälters mit einem Bodenbohrer über die gesamte Schütthöhe beprobt. Das gewonnene Material wurde zu einer Mischprobe vereinigt und analysiert. Die Bohrlöcher wurden nach der Probenahme mit Sediment von der Oberfläche aufgefüllt. Gleichzeitig wurde das Volumen und der Metallgehalt der gesammelten Sickerwässer bestimmt und die Behälter vollständig entleert.

Solange das Sediment noch schlammig-pastös war, wurde das Redoxpotential direkt in der Schüttung gemessen. Dazu wurde die Redoxelektrode in einem Raster von $0,05 \text{ m} \times 0,05 \text{ m}$ jeweils $0,1 \text{ m}$ tief in die Sedimentoberfläche eingeführt.

Witterung

Bei Freilandversuchen ist die Erfassung von Wetterdaten für die richtige Beurteilung gewonnenen Meßergebnisse sehr wichtig. Da das Wetter regional sehr unterschiedlich sein kann, wurden ausgewählte Wetterdaten von der sich nur 500 m entfernt befindlichen Wetterstation des Instituts für Troposphärenforschung Leipzig zur Versuchsauswertung herangezogen (Abb. 17).

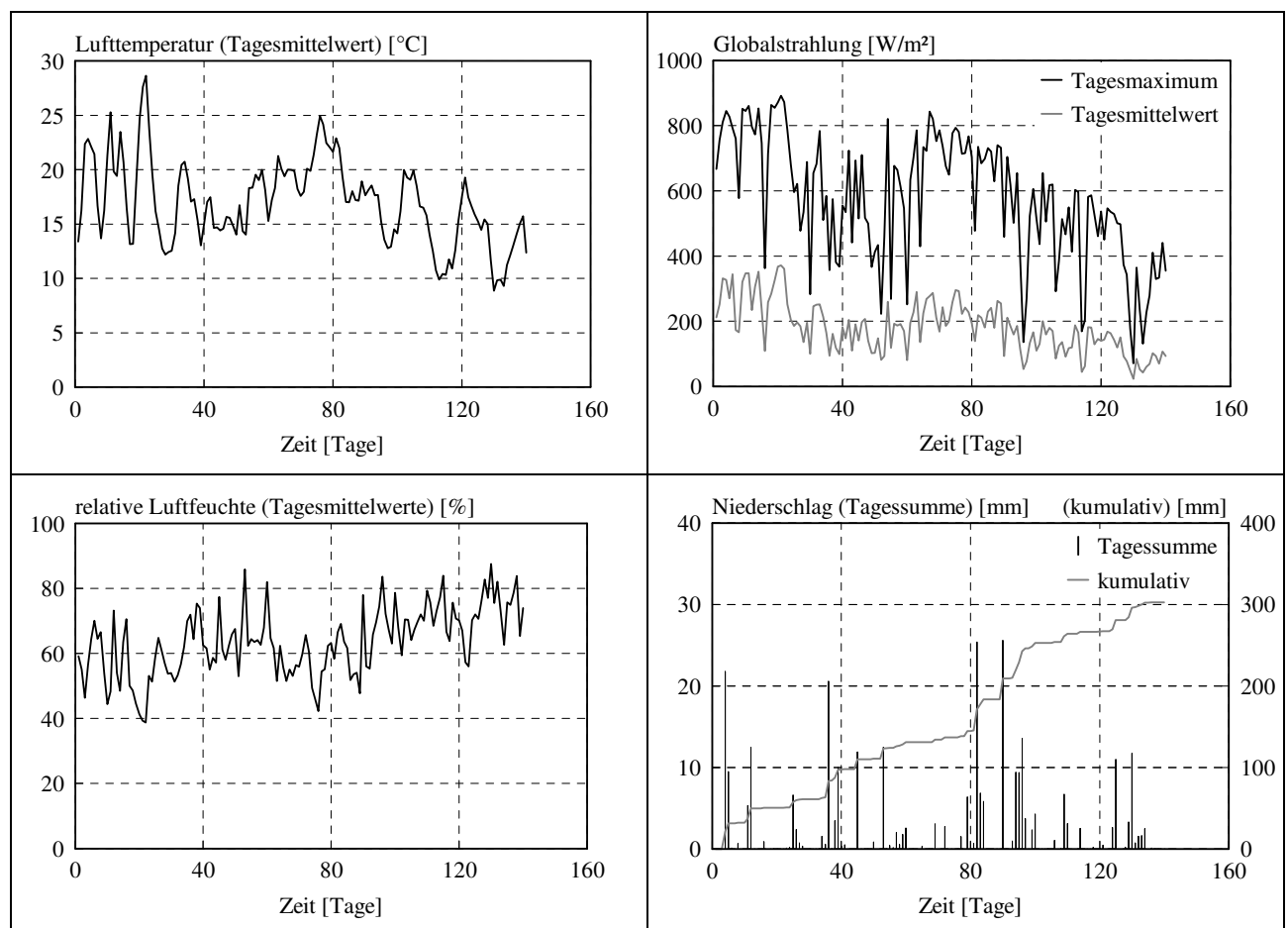


Abb. 17: Lufttemperatur, Globalstrahlung, Luftfeuchte und Niederschläge während der Konditionierung von anoxischem Sediment in Schüttung im Freiland von Mai bis Oktober 2001 (Quelle: Wetterstation des Instituts für Troposphärenforschung Leipzig)

Wassergehalt im Sediment und Sickerwasser

Bei der Konditionierung frisch gebaggerter Sedimente in Schüttung zeigte sich ein deutlicher Einfluß der Pflanzen. In allen Behältern trocknete das Sediment durch einfache Evaporation (zu beobachten im Sediment ohne Pflanzen). Die Pflanzen entzogen dem Sediment zusätzlich Wasser durch Transpiration, wobei *Phalaris arundinacea* effektiver war als die spontan aufkommende Vegetation. Der Wassergehalt des bepflanzten Sediments nahm deshalb viel schneller ab als im Sediment ohne Bewuchs (Abb. 18). Im Gegensatz zur Evaporation, bei der das Wasser nur an der Sedimentoberfläche verdunstet, wird das Wasser durch die Transpiration der Pflanzen auch aus größerer Sedimenttiefe gefördert. Innerhalb 20 Wochen wurde das Sediment von *Phalaris arundinacea* vollständig durchwurzelt. Bei großer Schütthöhe könnte der Effekt der Pflanzen noch deutlicher sein. Infolge der Abnahme des Wassergehaltes schrumpfte das Sedimentvolumen und die Schütthöhe verringerte sich. Der Anstieg des Wassergehaltes nach 80 Tagen wurde durch reichliche Niederschläge verursacht.

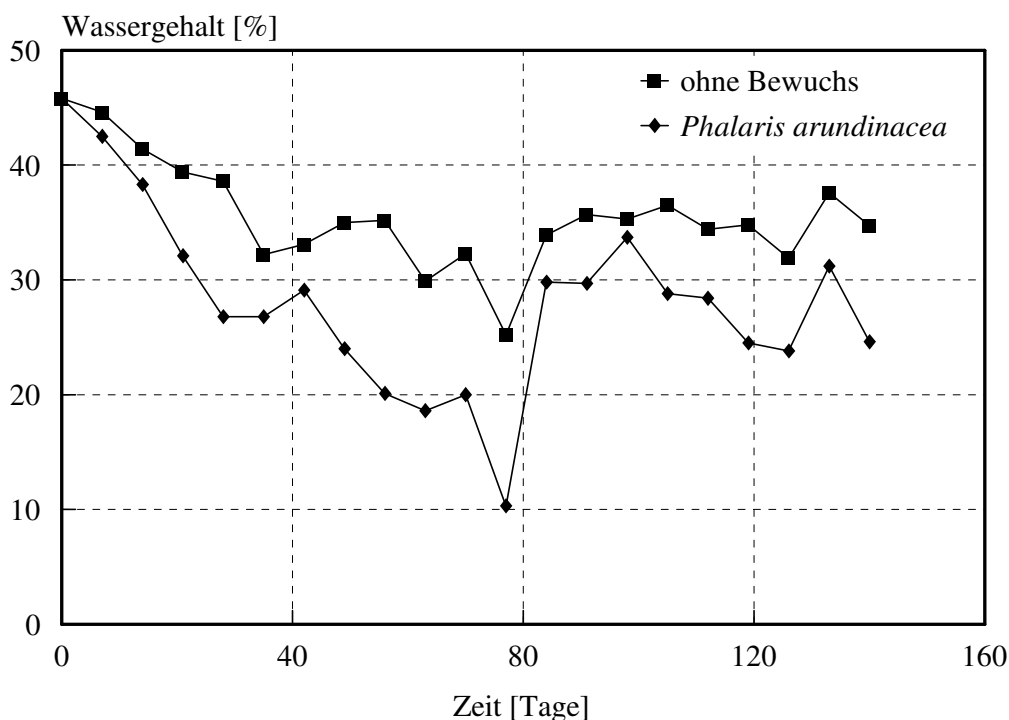


Abb. 18: Wassergehalt des Sediments während der Konditionierung von anoxischem Elsterbecken-Sediment in Schüttung im Freiland mit *Phalaris arundinacea* bzw. ohne Bewuchs

Sickerwasser bildete sich vor allem innerhalb der ersten Wochen, solange das Sediment noch sehr feucht war. Auf dem Sediment siedelnde Pflanzen reduzierten die Menge des gebildeten Sickerwassers deutlich (insgesamt 9,1 Liter beim Sediment mit *Phalaris arundinacea* und 23,4 Liter beim Sediment ohne Bewuchs). Der Bewuchs entzog dem Sediment große Mengen Wasser durch Transpiration, so daß sich Sickerwasser kaum bilden konnte. Außerdem war das bewachsene Sediment insgesamt trockener und wahrscheinlich auch porenreicher, wodurch Niederschläge viel besser als vom unbewachsenen Sediment gebunden wurden.

Redoxpotential

Durch den Wasserentzug entstanden Kanäle und Poren im Sediment, durch die atmosphärischer Sauerstoff in die Sedimentschüttung eindrang. Aufgrund der beschleunigten Entwässerung wurde das bepflanzte Sediment schneller als das unbewachsene Material oxidiert und das Redoxpotential stieg rascher an (Abb. 19).

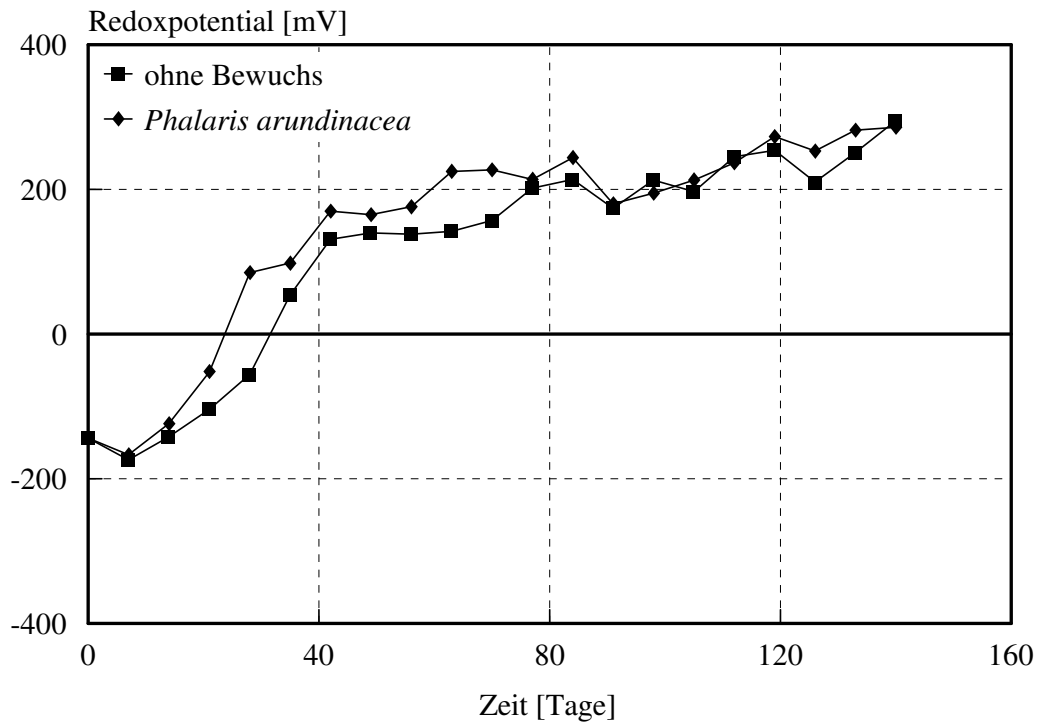


Abb. 19: Redoxpotential des Sediments während der Konditionierung von anoxischem Elsterbeken-Sediment in Schüttung im Freiland mit *Phalaris arundinacea* bzw. ohne Bewuchs

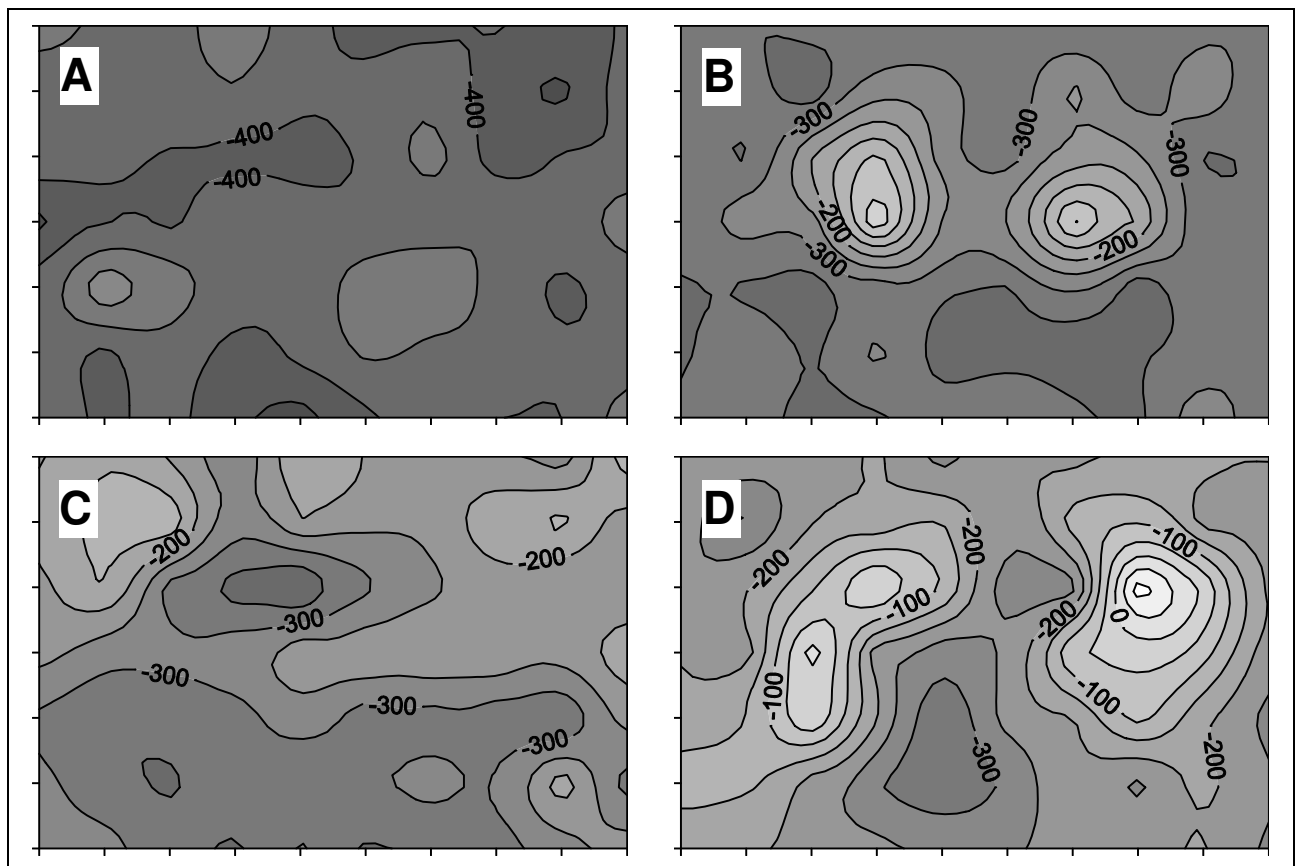


Abb. 20: Redoxpotential der Sedimentschüttung in 0,1 m Tiefe während der Konditionierung von anoxischem Elsterbeken-Sediment in Schüttung im Freiland mit *Phalaris arundinacea* (B und D) bzw. ohne Bewuchs (A und C)

A, B: Messung nach 7 Tagen - bedeckt, 18°C, Globalstrahlung 490 W/m²

C, D: Messung nach 14 Tagen - wolkenlos, 28°C, Globalstrahlung 820 W/m²

Phalaris arundinacea ist in der Lage, über die Wurzeln aktiv Sauerstoff in anoxische Bereiche des besiedelten Substrates zu transportieren [TRESKOW 1991, WIEBNER *et al.* 2002]. Der aktive Sauerstoffeintrag war durch die direkte Messung des Redoxpotentials in der Sedimentschüttung nachweisbar (Abb. 20). Nahe der zwei *Phalaris arundinacea*-Pflanzen war das Sediment deutlich oxischer als in größerer Entfernung (Abb. 20B und 20D) bzw. als im Sediment ohne Pflanzen (Abb. 20A und 20C). Die Messungen zeigen auch die zeitlich fortschreitende Sedimentoxidation; innerhalb von 7 Tagen stieg das Redoxpotential in 0,1 m Tiefe um durchschnittlich 120 mV an. Die Witterung könnte das Redoxpotential zusätzlich beeinflussen, da die Erhöhung der photosynthetisch aktiven Strahlung den erwähnten aktiven Sauerstofftransport steigert [ARMSTRONG *et al.* 1990]. Bei bedecktem Himmel und niedriger Globalstrahlung war das Redoxpotential in der Nähe der Pflanzenwurzeln geringer als bei wolkenlosem Wetter mit hoher Globalstrahlung (Abb. 20).

Schwefel- und Ammoniumoxidation

Der in das Sediment eindringende Sauerstoff oxidierte eine Reihe im Sediment enthaltener Komponenten. Die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} ist ein teils abiotisch, teils mikrobieller Prozeß und änderte die Farbe des Sediments von schwarz zu rotbraun (siehe [ZEHNSDORF *et al.* 2000B, Tafel 11]). Die Oxidation der reduzierten Schwefelverbindungen des Sediments ist an einem starken Anstieg des Sulfatgehaltes der Sedimenteluat zu erkennen (Abb. 21). Aufgrund des intensiveren Sauerstoffeintrags wurden die Schwefelverbindungen im mit *Phalaris arundinacea* bewachsenen Sediment deutlich schneller oxidiert als in der unbewachsenen Sedimentschüttung.

Generell dauerte die Oxidation der reduzierten Schwefelverbindungen in der Schüttung wesentlich länger als in der Suspension, weil die Geschwindigkeit des Oxidationsprozesses nicht nur von der Temperatur, sondern vor allem vom anwesenden Sauerstoff bestimmt wird. Anders als bei der Konditionierung in Suspension (Abschnitt 4.2.1) wird der Sauerstoffeintrag bei der Konditionierung in Schüttung zu einer geschwindigkeitsbestimmenden Größe. Der Sauerstoff muß erst durch Risse in die Schüttung diffundieren bzw. aktiv durch die Pflanzen in das Sediment transportiert werden.

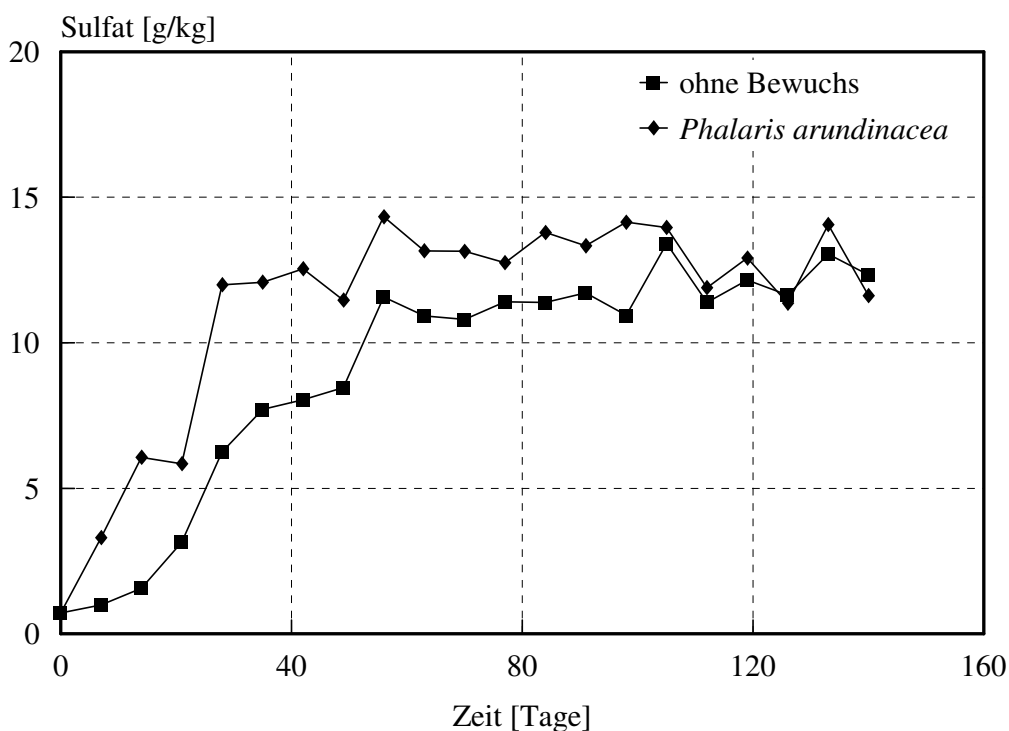


Abb. 21: mobiles Sulfat während der Konditionierung von anoxischem Elsterbecken-Sediment in Schüttung im Freiland mit *Phalaris arundinacea* bzw. ohne Bewuchs (Elution von Sedimentproben nach modifizierter DIN 38414-S4 und Analyse mittels ICP-AES)

Das im Sediment enthaltene Ammonium wurde wie bei der Konditionierung in Suspension mikrobiell zu Nitrat oxidiert (Abb. 22). Die Abnahme des Ammoniumgehaltes im Sediment ist klar zu erkennen. Sie korreliert jedoch nicht mit einer entsprechenden Zunahme des Nitratgehaltes. Das Nitrat wurde teils mit dem Sickerwasser ausgewaschen und teils von den Pflanzen aufgenommen. Weiter ist anzunehmen, daß in den anoxischen Bereichen der Sedimentschüttung mikrobielle Denitrifikationsprozesse abliefen ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$), die einen signifikanten Verlust mineralischer N-Verbindungen zur Folge hatten. Im mit *Phalaris arundinacea* bepflanzten Sediment nahm der Ammoniumgehalt etwas schneller als im unbewachsenen Sediment ab.

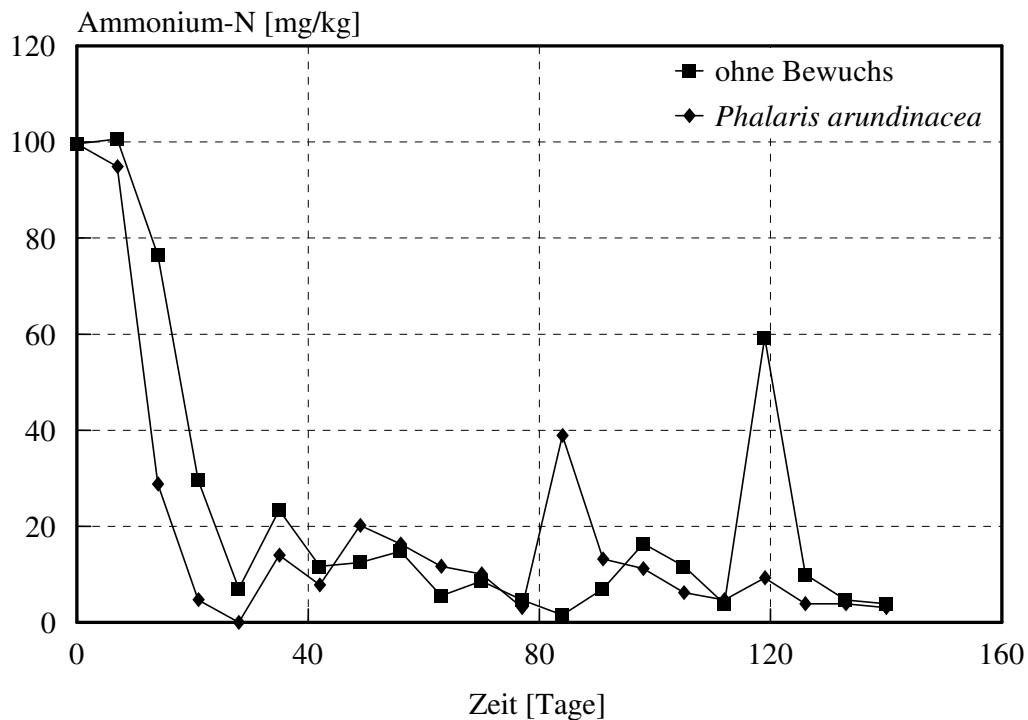


Abb. 22: mobiles Ammonium-N während der Konditionierung von anoxischem Elsterbecken-Sediment in Schüttung im Freiland mit *Phalaris arundinacea* bzw. ohne Bewuchs (Elution von Sedimentproben nach modifizierter DIN 38414-S4 und Analyse mittels IC)

Mobilität der Schwermetalle

Die Oxidation der reduzierten Schwefelverbindungen zu Sulfat und von Ammonium zu Nitrat verringerte den pH-Wert des Sediments (von anfangs 7,4 auf 7,0 bis 6,6) und ließ eine entsprechende Erhöhung der Mobilität toxischer Schwermetalle erwarten. Die Bestimmung der im Porenwasser gelösten Schwermetalle (Extraktion von Sedimentproben mit Wasser und Extraktanalyse mittels ICP-AES) ergab lediglich für Zn Meßwerte, die deutlich oberhalb der Nachweisgrenze des angewandten Analyseverfahrens lagen (Abb. 23). Im Sediment ohne Bewuchs ging etwas mehr Zn in Lösung als im mit *Phalaris arundinacea* bepflanzten Sediment.

Im Vergleich zu vererdetem Kleindalzig-Sediment war die Zn-Mobilität im konditionierten Elsterbecken-Sediment viel geringer, was an der schwächeren Versauerung des letzteren liegen dürfte. Obwohl beide Sedimente aus der Weißen Elster stammten, unterschieden sie sich aufgrund des etwa 30 km auseinanderliegenden Entnahmepunktes.

Die Sedimentversauerung während der Konditionierung hat aber auch einen positiven Effekt. Da die spontane Versauerung die Pufferkapazität des Sediments verringert [LÖSER *et al.* 1999C], wird im Laugungsprozeß zur Entfernung der toxischen Schwermetalle weniger laugendes Agens benötigt.

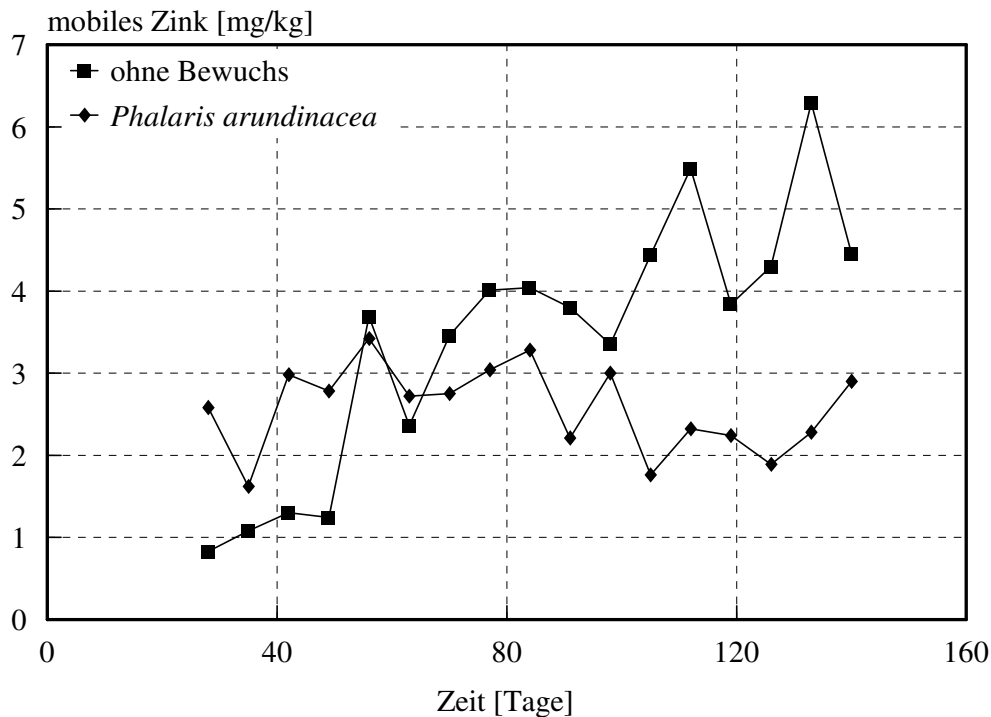


Abb. 23: Mobiles Zink während der Konditionierung von anoxischem Elsterbecken-Sediment in Schüttung im Freiland mit *Phalaris arundinacea* bzw. ohne Bewuchs (Elution von Sedimentproben nach modifizierter DIN 38414-S4 und Analyse mittels ICP-AES)

Strukturveränderung

Sauerstoff, und im Fall bepflanztter Sedimente auch von den Pflanzen in den Wurzelraum abgegebene Exsudate, stimulieren die Entwicklung von Pilzen und Bakterien. Die Pilzhyphe, bakteriell gebildeter Schleim, das die Wurzeln umhüllende Mucigel und die Haarwurzeln der Pflanzen lassen mineralische Partikel miteinander verkitten, wodurch sich größere Aggregate bilden und eine krümelige Struktur entsteht. Dieser Mechanismus der Partikelagglomeration ist für Böden gut untersucht [GIST 1997, KUNTZE *et al.* 1994] und spielt auch bei der Sedimentkonditionierung eine Rolle. In licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen war die beschriebene Aggregatvergrößerung deutlich zu erkennen [ZEHNSDORF *et al.* 2000B, Tafel 12]. Durch den Wasserentzug und die Agglomeration der Sedimentpartikel bildete sich aus dem vormals schlammig-pastösen Flußsediment ein krümelig-erdiges bodenähnliches Material. Die Vergrößerung der Partikel und die Erhöhung des Lückenvolumens verbessern die Wasser- und Luftdurchlässigkeit des Sediments, womit es durch Festbettlaugung saniert werden kann. Die Parameter zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften des Sediments sind also zur Beurteilung des Konditionierungsprozesses besonders wichtig.

Den Ausgangspunkt zur Bewertung der Sedimentpartikel bildete stets die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse und Laserbeugungsspektrometrie). Besonders intensiv wurde die Partikelgrößenverteilung bei der Konditionierung von Kleindalzig-Sediment untersucht [FUSSY 1999, LÖSER *et al.* 1999C, 2001A, 2002C]. Die auf dem Sediment wachsenden Pflanzen haben eine große Bedeutung für die Strukturveränderung. Eine Konditionierung ohne Bewuchs führte nicht zur gewünschten Partikelvergrößerung (Abb. 24). Der in diesem Abschnitt diskutierte Versuch lieferte vergleichbare Ergebnisse (Tab. 5): sowohl der mittlere Durchmesser d_0 als auch der d_{50} -Durchmesser änderten sich nur bei einer Konditionierung mit Pflanzen signifikant, wobei *Phalaris arundinacea* dem Spontانبewuchs etwas überlegen war.

Eine Porenvergrößerung durch die Konditionierung mit Pflanzen war ebenfalls nachweisbar [LÖSER *et al.* 1999C]. Die Porenvergrößerung wird angestrebt, weil nur in den Grobporen und größeren Mittelporen ($> 10 \mu\text{m}$) Wasser- und Luftbewegungen möglich sind [KUNTZE *et al.* 1994].

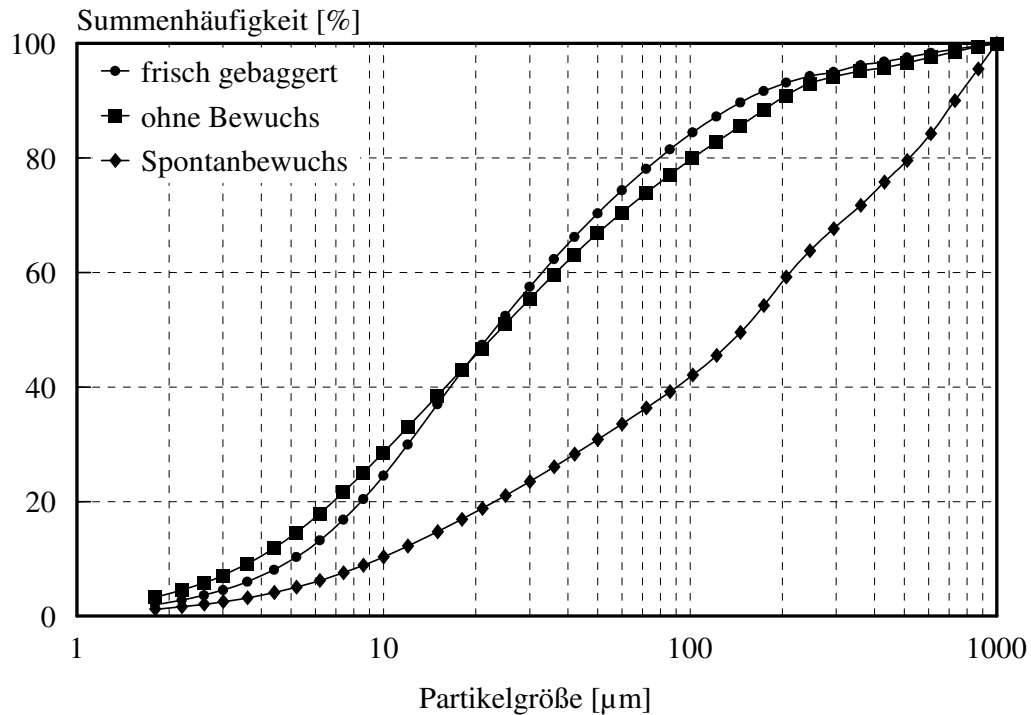


Abb. 24: Partikelgrößenverteilung von Kleindalzig-Sediment im frisch gebaggerten Zustand bzw. nach 6 Monaten Konditionierung in Schüttung im Freiland mit Spontanbewuchs bzw. ohne Bewuchs (aus [LÖSER *et al.* 2002C])

Während der Festbettlaugung sind die Sedimentaggregate durch die Prozeßwasserperkolatation einem mechanischen Streß ausgesetzt, wodurch die Aggregate zerstört und damit die Durchlässigkeit des Festbetts verringert werden könnte. Die Stabilität der gebildeten Aggregate ist deshalb sehr wichtig. Die Aggregatstabilität wurde mit dem Tauchsiebverfahren nach BIRECKI *et al.* [1968] gemessen und nach HARTGE *et* HORN [1989] ausgewertet. Diese Methode basiert auf der Bestimmung der Differenz des gewogenen mittleren Durchmessers ΔGMD bei Trocken- und Naßsiebung. Je instabiler die Partikel sind, um so mehr zerfallen sie bei der Naßsiebung und um so größer ist der ΔGMD -Wert. Die unter der Wirkung der Pflanzen gebildeten Aggregate waren deutlich stabiler (Tab. 5).

Die für die Festbettlaugung besonders wichtige Wasserdurchlässigkeit der Sedimente wurde in einem Perkolator getestet (Details zur Apparatur und Durchführung siehe [ZEHNSDORF 2001]). Das frisch gebaggerte Sediment war praktisch wasserundurchlässig, während die konditionierten Sedimente eine beträchtliche Durchlässigkeit aufwies (Tab. 5). Der Pflanzenbewuchs hatte einen eindeutig positiven Effekt auf die maximale Wasserdurchlässigkeit des konditionierten Sediments.

Tab. 5: Bodenphysikalische Parameter von Elsterbecken-Sediment direkt nach dem Ausbaggern und nach 20 Wochen Konditionierung in Schüttung im Freiland mit *Phalaris arundinacea*, mit Spontanbewuchs bzw. ohne Bewuchs (zur Bestimmung der Parameter siehe [ZEHNSDORF 2001, LÖSER *et* ZEHNSDORF 2002D])

Parameter	Sediment			
	frisch gebaggert	ohne Bewuchs	mit Spontanbewuchs	mit <i>Phalaris arundinacea</i>
d₀ Fraktion 0-2000 µm [µm]	300	290	330	350
d₅₀ Fraktion 0-2000 µm [µm]	100	110	120	178
Aggregatstabilität [mm]	-	2,40	2,04	1,93
Wasserdurchlässigkeit [l/m²/h]	0,2	670	1480	1490

4.3 Kompostierung auf Sedimenten kultivierter Pflanzen

Motivation der Untersuchungen

Nach dem Verfahrenskonzept (Abb. 1) soll das bei der Sedimentkonditionierung anfallende Pflanzenmaterial nach der Ernte kompostiert und der Kompost dem gelaugten Sediment im Revitalisierungsschritt zugesetzt werden. Bei der Kompostierung reduziert sich die Gesamtmasse des kompostierten Materials durch den mikrobiellen Abbau der Organik auf etwa die Hälfte. Die von den Pflanzen während der Konditionierung aus dem Sediment aufgenommenen Schwermetalle bleiben im Kompost enthalten und könnten das gelaugte Sediment im Revitalisierungsschritt wieder kontaminieren. Darin liegt die praktische Bedeutung der Schwermetallaufnahme durch die Pflanzen.

Schwermetallaufnahme durch die Pflanzen

Bezüglich der Schwermetallaufnahme gibt es bei den einzelnen Pflanzenarten große Unterschiede [BROOKS 1998]. So haben einkeimblättrige Pflanzen wie z.B. Gräser im allgemeinen eine geringere Akkumulationsneigung für Schwermetalle als zweikeimblättrige Pflanzen [SAUERBECK 1989]. Durch eigene Untersuchungen an verschiedenen Pflanzenarten, die auf Sediment der Weißen Elster wuchsen, wurde dieser Effekt bestätigt (Tab. 6 und [LÖSER *et al.* 1999C]).

Tab. 6: Schwermetallgehalt von verschiedenen Pflanzen nach 168 Tagen Kultivierung auf Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig (im November 1998 gebaggert)

Pflanze	Schwermetallgehalt [mg/kg]						
	Zn	Ni	Cu	Cd	Cr	Pb	Co
<i>Phragmites australis</i>	86	0,9	5,0	< 0,1	< 0,5	0,2	0,3
<i>Typha latifolia</i>	100	4,5	5,6	< 0,1	< 0,5	< 0,2	1,8
<i>Phalaris arundinacea</i>	130	4,1	7,9	< 0,1	< 0,5	< 0,2	1,2
<i>Salix sp.</i>	340	3,2	9,8	1,6	< 0,5	< 0,2	2,1
<i>Lythrum salicaria</i>	960	6,2	21	4,8	0,7	0,5	4,4

Vergleicht man die Schwermetallgehalte der Pflanzen (Tab. 6) mit dem Schwermetallgehalt des besiedelten Sediments (2223 mg/kg Zn, 136 mg/kg Ni, 146 mg/kg Cu, 8 mg/kg Cd, 231 mg/kg Cr, 140 mg/kg Pb und 28 mg/kg Co), wird deutlich, daß die Metalle unterschiedlich stark aufgenommen wurden. Die Schwermetallaufnahme wird also auch von der Mobilität der Schwermetalle bestimmt. Die Schwermetalle Cr und Pb wurden kaum aufgenommen, die Metalle Cu, Ni, Co und Cd besaßen mittlere Transferraten, und Zn wurde sehr stark akkumuliert (siehe auch [LÖSER *et al.* 1999C]). Weiter wird die Aufnahme vom Absolutgehalt der Schwermetalle im besiedelten Substrat bestimmt.

Besonders viel Schwermetalle wurden im Ampfer-Knöterich (*Polygonum lapathifolium*), der im Spontanbewuchs dominierenden Art, nachgewiesen [FUSSY 1999, LÖSER *et al.* 1999C]. So wurden in den Blättern bis zu 2250 mg/kg Zn und 16 mg/kg Cd gefunden. Die Knöterichgewächse sind dafür bekannt, große Mengen Schwermetalle in der oberirdisch gebildeten Biomasse zu akkumulieren.

Schwermetalleinlagerung in verschiedene Pflanzenteile

Die Einlagerung der Schwermetalle kann aber auch innerhalb der Pflanze stark variieren. Dies zeigte FUSSY [1999] am Beispiel von *Atriplex prostrata*, *Bidens frondosa*, *Polygonum lapathifolium* und *Cannabis sativa* durch eine Analyse des Schwermetallgehaltes einzelner Pflanzenteile. Für Faserhanf (*Cannabis sativa*) ist die Schwermetallverteilung innerhalb der Pflanze in Abbildung 25 dargestellt. Auf dem schwermetallkontaminierten Sediment kultivierte Pflanzen enthielten viel mehr Zn und Cd als der Hanf auf einem unkontaminierten Referenzboden.

Hanf auf Referenzboden		Hanf auf Sediment
Cd < 0.1 Zn = 70	Samen	Cd = 1.4 Zn = 410
Cd = 0.1 Zn = 60	junge Blätter	Cd = 2.0 Zn = 1300
Cd < 0.1 Zn < 20	Fasern	Cd = 5.2 Zn = 1100
Cd < 0.1 Zn < 20	Schäben	Cd = 1.6 Zn = 230
Cd = 0.1 Zn = 40	alte Blätter	Cd = 4.2 Zn = 2600
Cd = 0.1 Zn < 20	Wurzeln	Cd = 2.4 Zn = 480
Cd < 2 Zn = 80	Substrat	Cd = 17 Zn = 2120

Abb. 25: Schwermetallgehalt in verschiedenen Pflanzenteilen von *Cannabis sativa* nach 4 Monaten Kultivierung auf einem unbelasteten Referenzboden bzw. auf Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig (im März 1998 gebaggert; aus [LÖSER *et al.* 2002C])

Saisonale Unterschiede bei der Schwermetalleinlagerung in den Pflanzen

Neben artspezifischen Unterschieden in der Schwermetallaufnahme gibt es bei einigen Pflanzen auch deutliche jahreszeitliche Schwankungen. So erreichen die Gehalte an Zn und Cu in der Biomasse von *Phragmites australis* während der Wachstumsperiode ein Maximum und nehmen dann wieder ab. Zum Ende der Vegetationsperiode werden die Schwermetalle in die Rhizome transportiert und dort eingelagert [LARSEN *et al.* SCHIERUP 1981].

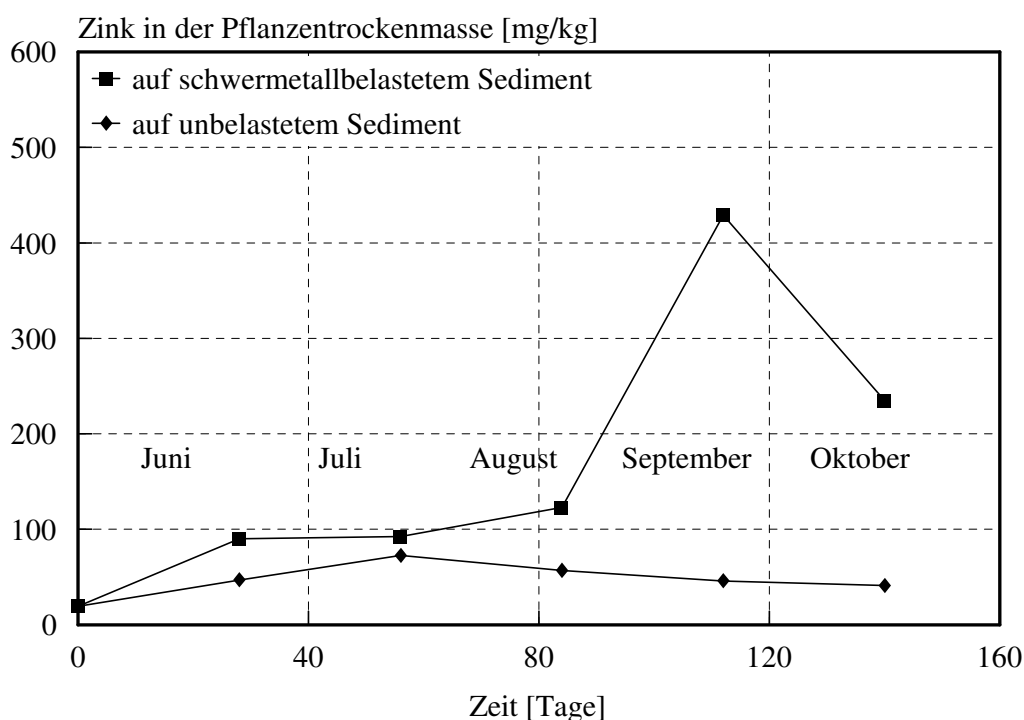


Abb. 26: Zn-Gehalt von *Phalaris arundinacea* auf unbelastetem Sediment (Queis) bzw. auf belastetem Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig (im März 1998 gebaggert)

Die jahreszeitlich bedingte Änderung des Schwermetallgehaltes konnte in eigenen Versuchen auch für *Phalaris arundinacea* nachgewiesen werden (Abb. 26). Auf dem schwermetallkontaminierten Sediment speicherte *Phalaris arundinacea* die Schwermetalle nicht dauerhaft in der Biomasse. Mit dem herbstlichen Welken der Pflanze reduzierte sich der Zn-Gehalt der oberirdischen Pflanzenteile wieder. Wahrscheinlich wurde das Zn in die unterirdischen Pflanzenteile transportiert. Durch einen späten Erntetermin läßt sich offensichtlich der Schwermetallgehalt des Erntegutes vermindern.

Bei der Kultivierung auf unbelastetem Sediment (Material aus einem Teich in Queis bei Leipzig) lagerte *Phalaris arundinacea* nur wenig Zn in der oberirdischen Biomasse ein (Abb. 26). Eine vorübergehende Akkumulation dieses Schwermetalls wie auf dem kontaminierten Sediment wurde nicht beobachtet.

Schwermetallgehalt im kompostierten Pflanzenmaterial

Im allgemeinen geht man davon aus, daß bei der Kompostierung 30 bis 40 % des Kohlenstoffs veratmet werden. KROGMANN [1994] setzt sogar eine durchschnittliche Abbaubarkeit der Pflanzen von 50 % an. Demnach würde sich der Gehalt aller biologisch nicht abbaubaren, immobilisierten Komponenten verdoppeln. Das trifft natürlich auch auf die Schwermetalle zu. Legt man den Zn- und Cd-Gehalt des im Spontanbewuchs dominierenden Ampfer-Knöterich (*Polygonum lapathifolium*) zugrunde, sind Schwermetallgehalte von 4000 mg/kg Zn und 30 mg/kg Cd im Kompost nicht unwahrscheinlich. Diese Werte übertreffen die von der BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST [1992] vorgegebenen Grenzwerte von 400 mg/kg Zn und 1,5 mg/kg Cd bei weitem.

Rekontamination gelaugter Sedimente durch Revitalisierung mit schwermetallhaltigem Kompost

Das bei der Konditionierung anfallende Pflanzenmaterial soll kompostiert und der Kompost dem gereinigten Sediment zur Revitalisierung zugesetzt werden. Da der Kompost unter Umständen große Mengen Schwermetalle enthält, könnte das gelaugte Sediment dabei rekontaminiert werden.

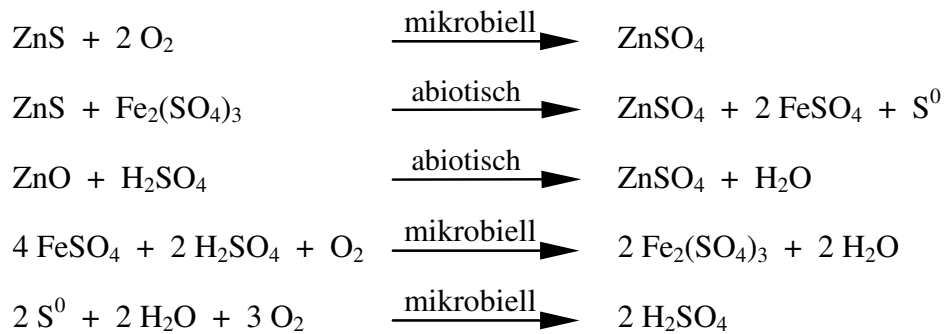
Zur Abschätzung dieser Gefahr sollen Daten aus einem Konditionierungsversuch im Pilotmaßstab (siehe Abschnitt 5.1) mit *Phalaris arundinacea* herangezogen werden. Dieses Gras erwies sich von allen getesteten Pflanzen für die Sedimentkonditionierung als am besten geeignet. In diesem Versuch wurde von einer Sedimentoberfläche von 25 m² Pflanzenmaterial mit 40 kg Trockenmasse geerntet. Bei einem Zinkgehalt von 130 mg/kg enthielt das Gras zum Zeitpunkt der Ernte somit 5,2 g Zink. Die Trockenmasse des konditionierten Sediments betrug dagegen 16.100 kg, und bei einem Zn-Gehalt von 2130 mg/kg enthielt es 34.300 g Zn. Mit dem Pflanzenmaterial wurden nur 0,015 % des im Sediment enthaltenen Zn ausgetragen (absolut gesehen nur 0,3 mg Zn pro kg Sediment). Diese verschwindend kleine Menge würde man dem Sediment bei der Kompostzugabe wieder zuführen.

Selbst wenn man annimmt, daß die geerntete Biomasse überwiegend aus Spontanbewuchs besteht und für die Berechnung der Rekontamination den Zn-Gehalt von *Polygonum lapathifolium* zugrunde legt, ist die wieder eingetragene Zn-Menge im Vergleich zu der durch Laugung entfernten Zn-Menge gering.

Schwermetallentzug aus dem Sediment durch die Pflanzen

Es wird immer wieder diskutiert (z.B. [MCGRATH 1998]), schwermetallkontaminierte Böden durch Bepflanzung zu reinigen (*Heavy Metal Harvesting, Phytoextraction*). Die Berechnungen zum Schwermetallaustrag mit dem Pflanzenmaterial machen jedoch deutlich, daß eine "Schwermetall-ernte" durch Pflanzen bei den vorliegenden Gehalten an toxischen Metallen im Sediment Tausende von Jahren dauern würde und somit aussichtslos ist.

Im folgenden Schema sind die ablaufenden Reaktionen exemplarisch für Zink dargestellt:



In den letzten 10 Jahren wurde die Schwermetallentfernung aus kontaminiertem Boden [GOURDON *et al.* 1995], Klärschlamm [BENMOUSSA *et al.* 1994, BLAIS *et al.* 1992, COILLARD *et al.* 1994A, SHOONER *et al.* 1996, STRASSER *et al.* 1995, TYAGI *et al.* 1993] und aus Baggerschlamm [CALMANO *et al.* 1988, COILLARD *et al.* 1993, COILLARD *et al.* 1994B, SEIDEL *et al.* 1995A, 1995B, 1996, 1998A] durch Bioleaching intensiv untersucht. Die Laugungsversuche wurden jedoch gewöhnlich unter wenig praxisrelevanten Bedingungen durchgeführt. Konkret betrifft das die Laugung in Suspension, ein geringer Feststoffgehalt der Suspensionen, die Verwendung teurer und ökologisch ungünstiger Zusätze wie z.B. FeSO_4 in hohen Konzentrationen, anfängliches Ansäuern und Inokulierung mit *Thiobacillus*-Kulturen.

Im Vergleich zur Laugung mit anderen Mineralsäuren hat die schwefelsaure Laugung eine Reihe von Vorteilen:

- Die kontaminierten Feststoffe enthalten oft größere Mengen Kalk, der unter der Wirkung der Säure in das entsprechende Salz umgewandelt wird. Im Gegensatz zu CaCl_2 und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ist CaSO_4 nur sehr begrenzt wasserlöslich. Wird das gelaugte Material zur Schwermetallentfernung mit Wasser extrahiert, verbleibt ein größerer Teil des gebildeten CaSO_4 im Feststoff, während CaCl_2 und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ weitgehend vollständig ausgetragen werden.
- Die Laugung mit Salzsäure und Salpetersäure stellen rein chemische, abiotische Prozesse dar, während sich bei der schwefelsauren Laugung abiotische und mikrobielle Prozesse sinnvoll ergänzen. Beispielsweise werden sulfidisch gebundene Schwermetalle durch Mineralsäuren kaum angegriffen, aber leicht mikrobiell oxidiert.
- Im Gegensatz zu Salzsäure und Salpetersäure kann man Schwefelsäure verhältnismäßig schnell und in hoher Konzentration mikrobiell erzeugen. Das hat, wie im Folgenden gezeigt wird, einen großen technologischen Vorteil.

Der Beurteilung des Laugungsprozesses dienen eine Reihe physikochemischer Parameter, die den zu behandelnden Feststoff und die wäßrige Phase charakterisieren. Von besonderem Interesse ist die Löslichkeit der im Feststoff enthaltenen Schwermetalle, aber auch die anderer nichttoxischer Metalle. Mehr noch als der Absolutgehalt in der wäßrigen Phase sagt der Anteil gelöster Schwermetalle aus. Es ist aber zu beachten, daß die in Lösung befindlichen Metalle nicht mit den mobilen Metallen identisch sein müssen (siehe hierzu die Ausführungen zur Elution von Feststoffen in Abschnitt 4.0). Weitere Kenngrößen sind der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit der wäßrigen Phase bzw. von Feststoff-Suspensionen. Im Fall der mikrobiellen Laugung ist auch die Schwefel-Speziation von Interesse (Verteilung des Schwefels auf die Komponenten S^0 , Sulfid, Sulfat, Organik-S).

Laugungskinetik

Die Laugungskinetik charakterisiert den zeitlichen Verlauf des Laugungsprozesses. Die schwefelsaure Laugung kann entweder als rein abiotischer Prozeß oder als Bioleaching gestaltet werden (Abb. 28). Bei der abiotischen Laugung wird dem Feststoff Schwefelsäure zugesetzt, die die Schwer-

metalle direkt in Lösung bringt. Der zeitliche Laugungsverlauf wird dann allein von der Wechselwirkung zwischen den matrixgebundenen Metallen und der Schwefelsäure bestimmt. Beim Bioleaching wird die Schwefelsäure dagegen erst mikrobiell erzeugt, womit die Laugungskinetik sowohl von der Kinetik der Säurebildung als auch von der Kinetik des nachfolgenden Löseprozesses bestimmt wird.

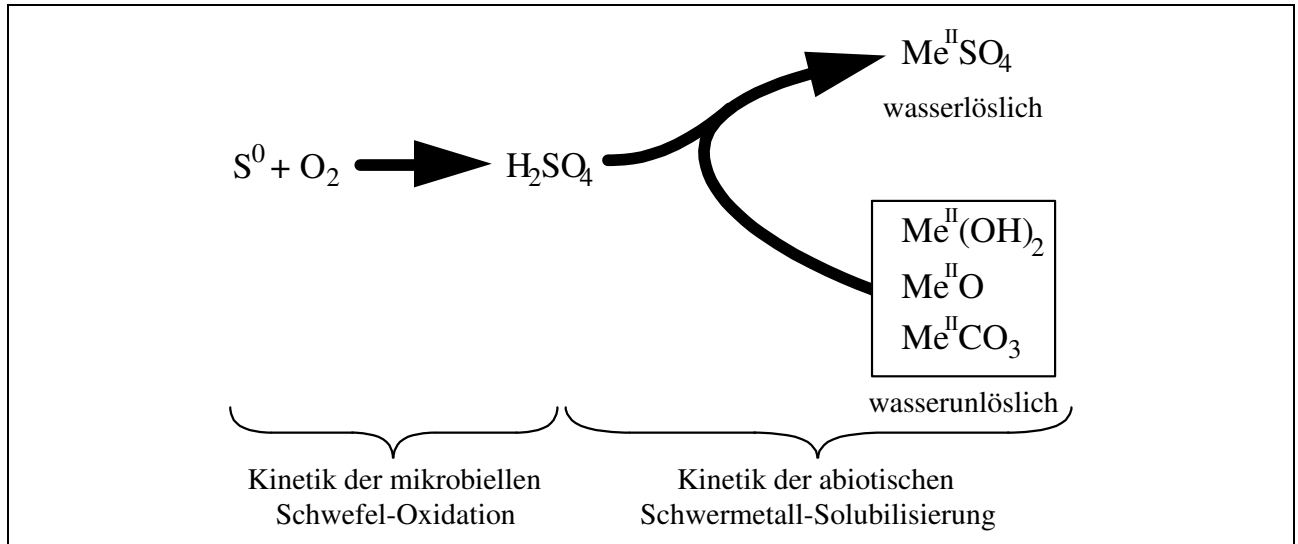


Abb. 28: Die Kinetik der Schwermetall-Solubilisierung im schwefelsauren Laugungsprozess

Suspensionslaugung und Festbettlaugung

Unabhängig davon, ob man den schwermetallkontaminierten Feststoff rein abiotisch oder mikrobiell laugt, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Laugung in Suspension oder Laugung im Festbett. Im Labormaßstab werden Laugungsversuche gewöhnlich in Suspension durchgeführt, weil Schüttelflaschen kostengünstiger und einfacher zu betreiben sind als Perkolatoren. Im technischen Maßstab ist dagegen aus ökonomischen Gründen allein die Festbettlaugung sinnvoll (vergleiche Abschnitt 3).

Zwischen der Laugung in Suspension und der Laugung im Festbett gibt es deutliche Unterschiede (Abb. 29). In der Suspension herrscht weitgehend Homogenität und Transportphänomene spielen nur im mikroskopischen Bereich eine Rolle (Oberflächeneffekte, diffusionsbestimmter Stofftransport durch laminare Grenzschichten). Neben den aus Transportphänomenen im mikroskopischen Bereich resultierenden Gradienten gibt es im Festbett auch noch makroskopische Gradienten, die ihre Ursache in der Existenz nicht durchströmter Feststoffaggregate und im externen Wasserkreislauf haben. Bezüglich des zirkulierenden Wassers verhält sich das Festbett wie ein Rohrreaktor.

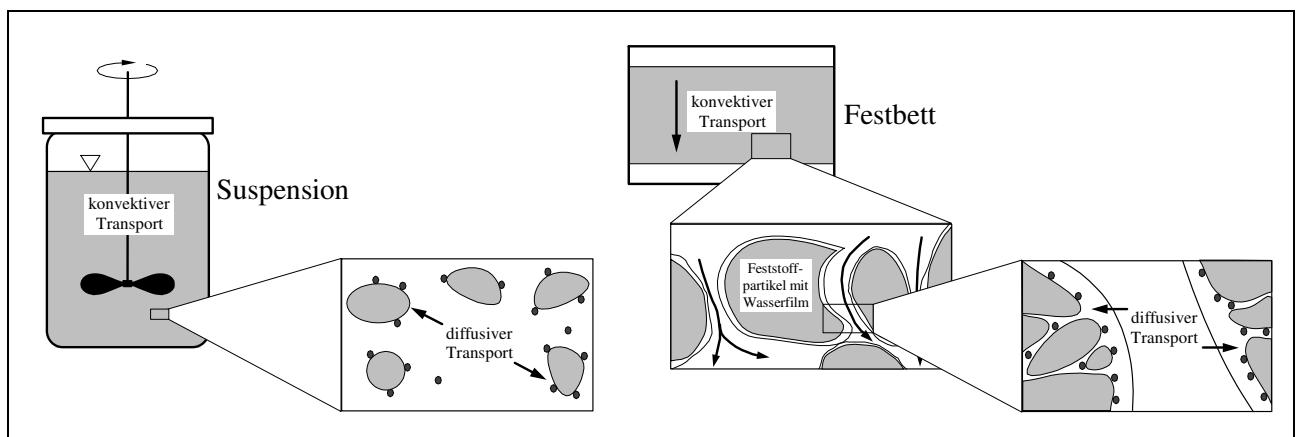


Abb. 29: Laugung in Suspension und Laugung im Festbett

Methodik der Suspensionslaugung

Die Suspensionslaugung erfolgte gewöhnlich im Schüttelkolben (Abb. 30). Der aus Glas bestehende 500-ml-Erlenmeyerkolben wurde in der Regel mit Sediment mit 20 g Trockenmasse (meist Standardsediment) und 200 ml wäßriger Phase (Schwefelsäure oder Wasser), einschließlich des Porenwassers im Sediment, befüllt. Je nach Versuchsziel wurde dem Sediment staubfeiner Schwefel (RAG Additive GmbH, Werk Herten; meist 0,4 g S⁰, mit dem Sediment im Mörser verrieben) und/oder ein Neutralisationsmittel zugesetzt. Bei dem als Standardsediment bezeichneten Material handelte es sich um spontan vererdetes, oxisches Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig (bezüglich Herstellung und Eigenschaften siehe Abschnitt 4.0).

Der Kolben wurde mit einer Kappe verschlossen, die die Verdunstung des Wassers einschränkt, den Gasaustausch aber ermöglicht. Die Laugung erfolgte bei kreisender Bewegung mit 130 min⁻¹ und definierter Temperatur. Bei Temperaturen > 20°C wurden die Verdunstungsverluste durch Wasser ausgeglichen. Der Prozeßverlauf wurde durch wiederholte pH-Wert-Messung und Beprobung der Suspension verfolgt. Die Proben wurden durch Zentrifugation gereinigt und der Kationen- und Sulfatgehalt mittels ICP-AES analysiert. Teils wurde der im Sediment enthaltene elementare Schwefel mit CHCl₃ extrahiert und mittels HPLC analysiert.

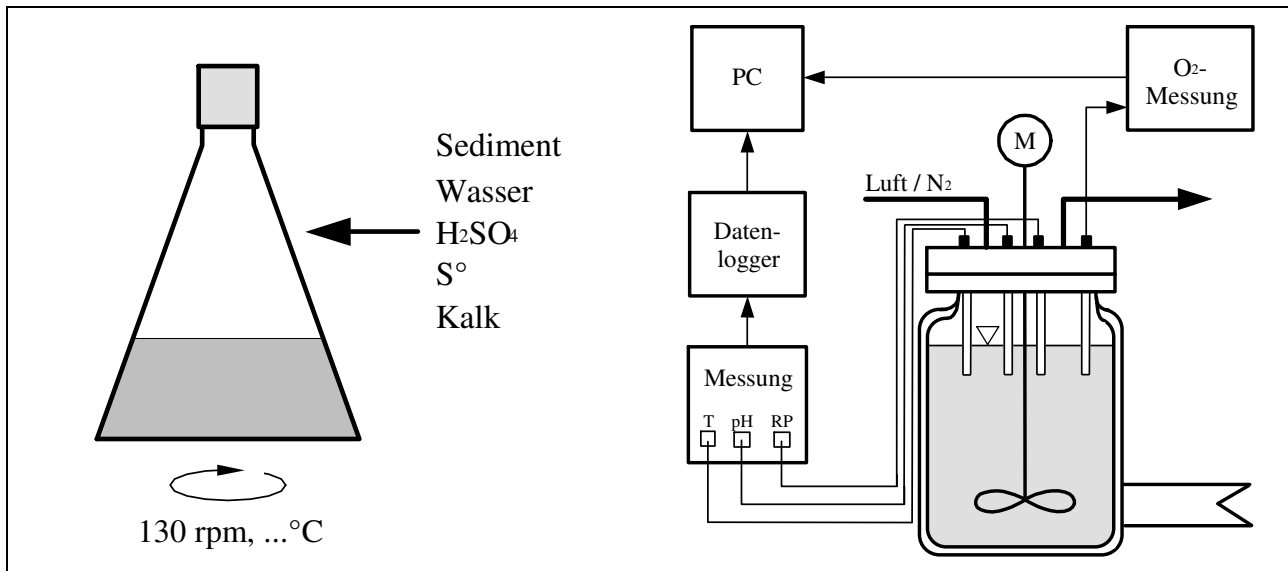


Abb. 30: Suspensionslaugung im Schüttelkolben bzw. im Rührreaktor unter gesteuerten Milieubedingungen (Mikrokosmos)

Wenn ein größeres Reaktionsvolumen benötigt wurde (z.B. bei umfangreicher Probenahme) oder die stetige Messung des Sauerstoffgehaltes und Redoxpotentials erforderlich war, wurde die Suspensionslaugung im Rührreaktor durchgeführt. Das als Mikrokosmos bezeichnete Rührreaktorsystem (UIT, Dresden) bestand aus dem eigentlichen Rührreaktor, der mit umfangreicher Meßtechnik ausgestattet war, dem Meßumformer, Datenlogger und PC (Details siehe [VOIGT 2001]). Der aus Glas gefertigte Reaktor wurde mit Standardsediment mit 200 g Trockenmasse und 2000 ml wäßriger Phase, einschließlich des Porenwassers im Sediment, und 0,4 bis 10 g Schwefel (RAG Additive GmbH, Werk Herten; mit dem Sediment im Mörser verrieben) befüllt.

Die Suspension wurde bei 30°C mit 800 min⁻¹ gerührt und der Reaktor gewöhnlich mit Luft begast. Der pH-Wert, der O₂-Gehalt und das Redoxpotential der Suspension wurden kontinuierlich aufgezeichnet und zusätzlich *off line* gemessen. Zur Kontrolle des Laugungsverlaufs wurden der Suspension wiederholt Proben entnommen, die wie von VOIGT [2001] beschrieben aufbereitet und analysiert wurden.

Methodik der Festbettlaugung

Die Festbettlaugung im Labormaßstab erfolgte in einer als Perkolator bezeichneten Versuchsapparatur (Abb. 31). Aus verfahrenstechnischer Sicht stellt der Perkolator eine Kopplung aus einem Feststoff- und einem Flüssigkeitsreaktor dar. Beide Reaktoren stehen über das im Kreislauf geführte Prozeßwasser in Kontakt. Das Prozeßwasser aus dem Flüssigkeitsreaktor wird über dem Material im Feststoffreaktor verregnet, durchsickert das Festbett und läuft in den Flüssigkeitsreaktor zurück.

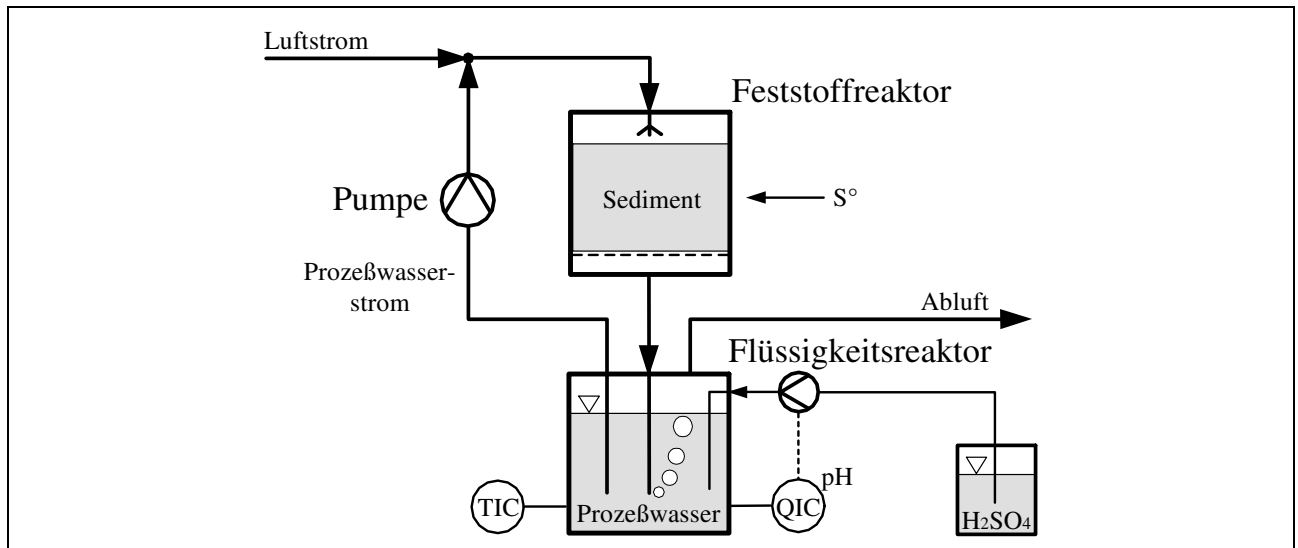


Abb. 31: Perkolatorapparatur zur Festbettlaugung im Labormaßstab

Die aus Glas gefertigten Reaktoren waren zur Thermostatierung (üblicherweise auf 25°C) mit einem Doppelmantel ausgestattet. Der zylindrische Feststoffreaktor mit einem Innendurchmesser von ca. 0,1 m enthielt eine Siebplatte (perforierte Teflonscheibe mit PE-Gaze) zur Lagerung des Feststoffs. Gewöhnlich handelte es sich beim Feststoff um spontan vererdetes Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig mit 1 kg Trockenmasse (siehe Abschnitt 4.0). Bei der mikrobiellen Laugung wurde dem Sediment 20 g/kg elementarer Schwefel zugesetzt (RAG Additive GmbH, Werk Herten).

Der Flüssigkeitsreaktor diente der Lagerung und Konditionierung des im Kreislauf geführten Prozeßwassers. Zu Beginn wurde soviel Wasser in den Reaktor gefüllt, daß die insgesamt im System befindliche Wassermenge (einschließlich des Porenwassers im Sediment) 2 Liter pro kg Sedimenttrockenmasse betrug. Im Falle der abiotischen Laugung war der Flüssigkeitsreaktor mit einer pH-Regelung ausgestattet, die bei einer Sollwertüberschreitung (gemessener pH > Sollwert) mit der Zufuhr von konzentrierter Schwefelsäure in den Reaktor reagierte. Das Prozeßwasser wurde mit einer Peristaltikpumpe im Kreislauf geführt (Ismatec MS Reglo oder Watson Marlow Digital 505 DI; Prozeßwasserstrom variierbar). Im Flüssigkeitsstrom am Ausgang des Feststoffreaktors war ein weiterer pH-Sensor installiert.

Um aerobe Bedingungen zu sichern, wurde ein Luftstrom durch die Schüttung und durch das Prozeßwasser im Flüssigkeitsreaktor geleitet. Der Luftstrom wurde mittels einer Waschflasche wassergesättigt, um Verdunstungsverluste zu vermeiden.

Das Prozeßwasser im Flüssigkeitsreaktor wurde regelmäßig beprobt und mittels ICP-AES analysiert. Nach üblicherweise 42 Tagen Laugung wurde das Festbett 7 Tage lang mit Wasser gewaschen (mit durchschnittlich 150 ml/h), das Waschwasser am Festbettausgang intervallweise gesammelt und mittels ICP-AES vermessen. Am Ende des Versuches wurde der im gewaschenen Sediment verbliebene Rest an Schwermetallen mittels RFA bestimmt. Eine Bilanzierung der gelaugten Schwermetalle erfolgte auf der Basis der Analysen des zirkulierenden Prozeßwassers, der Waschwässer bzw. des Sediments am Versuchsende.

4.4.1 Abiotische Laugung in Suspension

Motivation der Untersuchungen

Um die Reaktionskinetik der Laugung untersuchen zu können, müssen Transportphänomene, die den Prozeßverlauf beeinflussen, weitgehend ausgeschlossen werden. Am besten gelingt dies bei der Laugung in Suspension (vergleiche Abschnitt 4.0). Weitere Vorteile der Suspensionslaugung sind die Homogenität der Reaktionsmischung, eine leichte Realisierbarkeit im Labor (Schüttelkolben), die einfache Beprobung und die große Zahl von möglichen Parallelansätzen.

Beim Bioleaching wird die als laugendes Agens wirksame Schwefelsäure erst mikrobiell erzeugt, womit der Laugungsprozeß eine Überlagerung von zwei Teilprozessen (die Erzeugung der Säure und die Reaktion der Säure mit dem Sediment) darstellt. Um Kenntnisse zur prinzipiellen Laugbarkeit des als Modellmaterial genutzten Kleindalzig-Standardsediments unter schwefelsauren Bedingungen zu erhalten, bietet sich die abiotische Laugung an. Außerdem erhält man Aussagen zur Kinetik der Reaktion zwischen der Schwefelsäure und dem Sediment.

Kinetik der abiotischen Laugung

Die einfachste Form, die Wechselwirkung zwischen Sediment und Schwefelsäure zu untersuchen, besteht darin, das Sediment in Wasser zu suspendieren und dann mit der Säure zu titrieren. Dazu wurde das als Modellmaterial dienende Kleindalzig-Standardsediment in Wasser suspendiert und unter stetigem Rühren mit 1 M H_2SO_4 versetzt. Um eine Aussage zur Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Sediment und Säure zu erhalten, wurde die Schwefelsäure unterschiedlich schnell zudosiert.

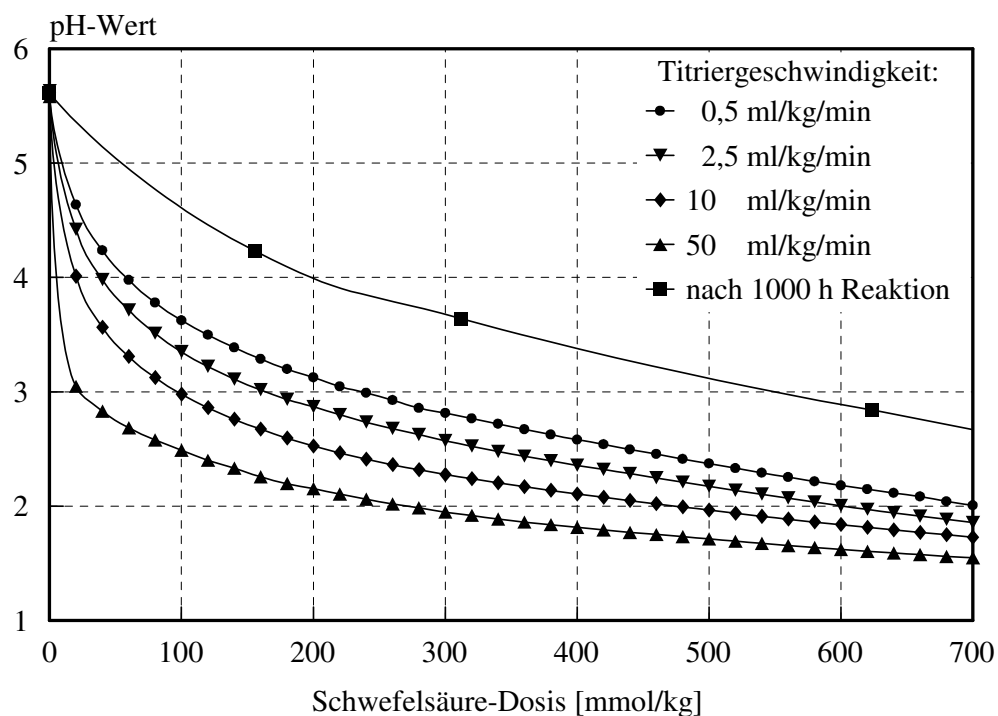


Abb. 32: pH-Wert während der Titration von Kleindalzig-Standardsediment mit Schwefelsäure in gerührter Suspension bei unterschiedlicher Titrationsgeschwindigkeit bzw. im Gleichgewicht (Sediment mit 20 g TS in 200 ml Wasser suspendiert und 1 M H_2SO_4 zudosiert)

Je langsamer die Säure zudosiert wurde, um so länger konnte sie mit den Puffersubstanzen des Sediments reagieren, um so mehr Säure wurde dabei verbraucht und um so höher war der aus einer definierten Säuredosierung resultierende pH-Wert der Mischung (Abb. 32). Die Geschwindigkeit der

Reaktion zwischen der Schwefelsäure und den Puffersubstanzen des Sediments war also relativ gering. Ähnliche Beobachtungen machten auch PASCHKE *et al.* [2001] an Sedimentsuspensionen im pH-geregelten Rührreaktor.

Bei den Reaktanden (H_2SO_4 und Puffersubstanzen) handelt es sich um anorganische Verbindungen, die üblicherweise sehr schnell miteinander reagieren. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß dies nur für Ionenreaktionen in Lösung gilt. Da zumindest ein Teil der Puffersubstanzen schwer wasserlöslich ist (z.B. Hydroxide, Oxide, Karbonate) und nicht nur amorph, sondern auch teils grobkristallin vorliegt, ist die Kontaktfläche zwischen beiden Reaktionspartnern begrenzt und Transportphänomene im mikroskopischen Bereich gewinnen an Einfluß. Je kleiner die Kontaktfläche ist, um länger dauert es, bis der Gleichgewichtszustand, d.h. ein stabiler pH-Wert erreicht wird.

Wenn die Schwefelsäure nur relativ langsam mit dem Sediment reagiert, liegt es nahe, daß es auch eine gewisse Zeit erfordert, die toxischen Schwermetalle des Sediments in Lösung zu bringen. Um die Kinetik der abiotischen, schwefelsauren Schwermetallsolubilisierung zu ermitteln, wurde Kleindalzig-Standardsediment in unterschiedlich konzentrierter Schwefelsäure suspendiert und die Reaktion durch wiederholte Messung des pH-Wertes und Analyse der solubilisierten Schwermetalle (ICP-AES der wäßrigen Phase) verfolgt. Die eingesetzte Säuremenge wurde jeweils auf die in der Suspension vorhandene Sedimenttrockenmasse bezogen und molar angegeben.

Die Reaktion der Schwefelsäure mit dem Sediment bewirkte einen anfangs schnellen und mit fortschreitender Zeit immer langsameren Anstieg des pH-Wertes der Sedimentsuspensionen (Abb. 33). Selbst nach einer Reaktionsdauer von 1000 h war der Gleichgewichtszustand noch nicht ganz erreicht. Je geringer die Menge der in der Reaktionsmischung enthaltenen Schwefelsäure war, um so stärker stieg der pH-Wert insgesamt an.

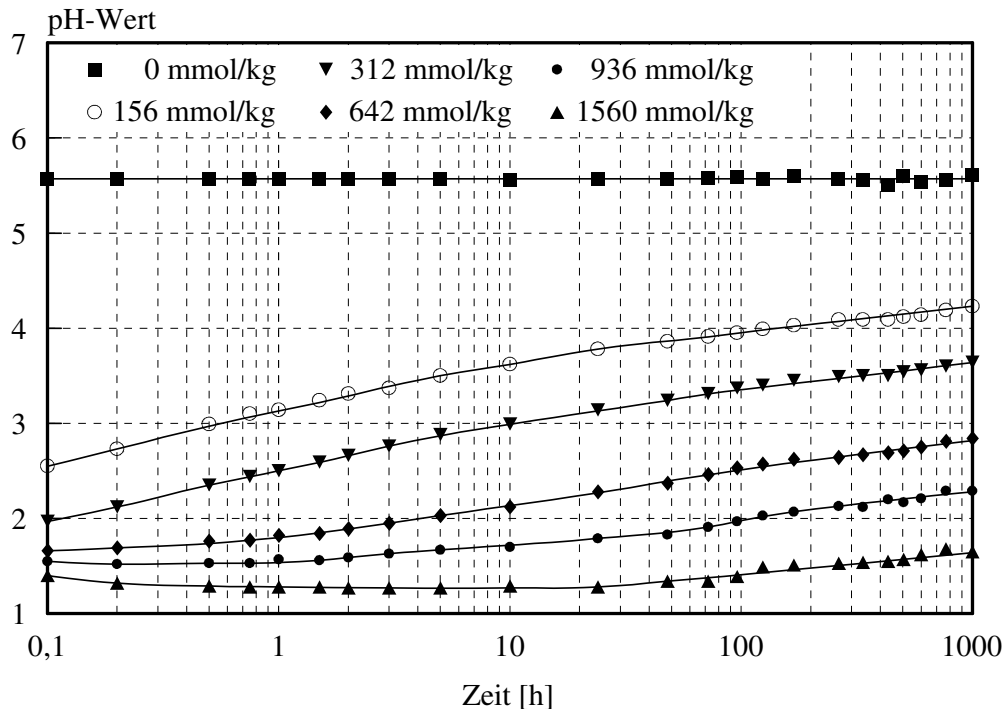


Abb. 33: pH-Wert während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment in unterschiedlich konzentrierter Schwefelsäure (Sediment mit 20 g TS in insgesamt 200 ml Säure im Schüttelkolben bei 20°C)

Der Sulfatgehalt der wäßrigen Phase änderte sich trotz des pH-Anstiegs im Reaktionsverlauf nicht (wenn man einmal vom Reaktionsansatz ohne Säure absieht, bei dem sich Sulfat aus dem Sediment

löste). Dies spricht für einen Kationenaustauschprozeß, in dem die H^+ -Ionen der Schwefelsäure teilweise durch aus dem Sediment stammende Metallionen ersetzt wurden. Der Ionenaustausch zeigt sich auch im zeitlichen Anstieg des Schwermetallgehaltes der Lösung (Abb. 34).

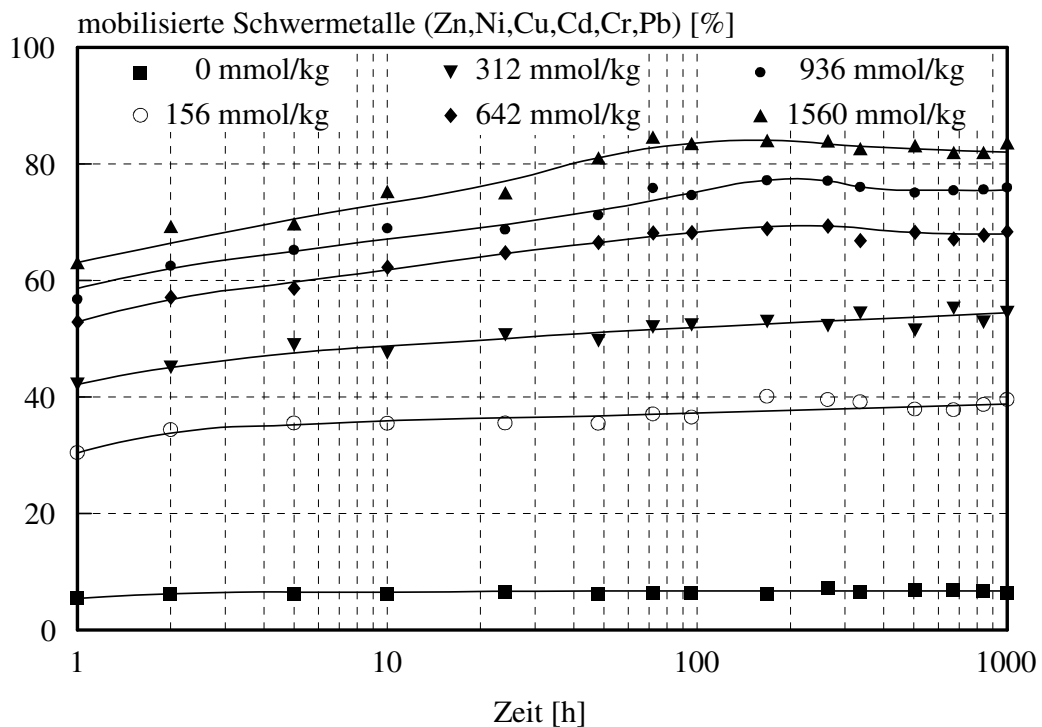


Abb. 34: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standard sediment in unterschiedlich konzentrierter Schwefelsäure (Sediment mit 20 g TS in insgesamt 200 ml Säure im Schüttelkolben bei 20°C)

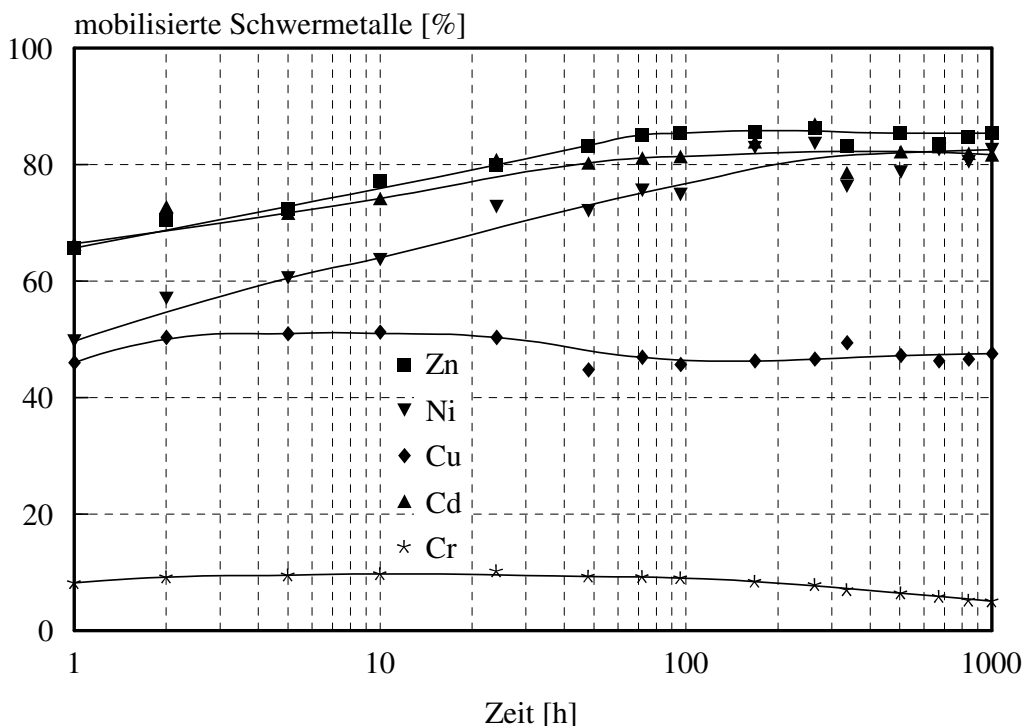


Abb. 35: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standard sediment mit 624 mmol/kg Schwefelsäure (Sediment mit 20 g TS in insgesamt 200 ml 62,4 mM Säure im Schüttelkolben bei 20°C)

In Abbildung 34 ist die Mobilisierung der Metalle als Anteil solubilisierter toxischer Schwermetalle dargestellt. Dazu wurde die Summe der Konzentrationen der 6 wichtigen Schwermetalle Zn, Ni, Cu, Cd, Cr und Pb (Metalle der Klärschlammverordnung [KSVO 1992]) in der Lösung gebildet, der Gehalt auf die eingesetzte Sedimentmasse bezogen und dieser Wert mit dem Gehalt der 6 Schwermetalle im eingesetzten Sediment ins Verhältnis gesetzt. In Abbildung 35 ist die zeitabhängige Mobilisierung der einzelnen Metalle am Beispiel von 624 mmol H_2SO_4 pro kg Sediment aufgeschlüsselt.

So wie der pH-Wert stieg auch der Anteil der solubilisierten Schwermetalle nur allmählich an. Das Lösungsgleichgewicht wurde erst nach einer Reaktionsdauer von 100 h annähernd erreicht (Abb 34). Die differenzierte Betrachtung der Mobilisierungskinetiken der einzelnen Schwermetalle läßt klare Unterschiede erkennen: Zn, Ni und Cd wurden relativ langsam gelöst, während Cu und Cr schnell in Lösung gingen und später wieder teilweise festgelegt wurden (eventuell auf Grund des allmählichen pH-Anstiegs). Weil PbSO_4 kaum wasserlöslich ist, war es in der wäßrigen Phase nicht nachweisbar. Die Gesamtsolubilisierung der 6 Schwermetalle folgt praktisch der Zn-Solubilisierung, weil Zn die mengenmäßig dominierende Kontaminante ist.

Ökonomische Analysen zur biologischen Behandlung Kohlenwasserstoff-kontaminierter Böden in Bioreaktoren haben ergeben, daß eine Behandlungsdauer von 24 h nicht überschritten werden darf, damit diese Verfahren kostendeckend arbeiten (Workshop "Bioreaktoren in der Bodensanierung" an der TU Braunschweig im April 1997). Die in den letzten Jahren stetig gesunkenen Deponiegebühren haben die ökonomischen Randbedingungen für biologische Sanierungsverfahren weiter verschlechtert. Deshalb sind heute noch kürzere Behandlungszeiten als 1997 notwendig. Bei der Behandlung schwermetallbelasteter Sedimente ist die Situation aufgrund des geringen Feststoffgehaltes der Suspension noch ungünstiger. Eine Suspensionslaugung der Weiße-Elster-Sedimente kommt für die Praxis somit keinesfalls in Frage.

Einfluß des Säurezusatzes auf die Schwermetallsolubilisierung

Obwohl die abiotische Suspensionslaugung mit Schwefelsäure aus ökonomischen Gründen nicht in die Praxis umsetzbar ist, kann man mit dieser Methode wertvolle Erkenntnisse zur Effizienz der Laugung erhalten. Die erzielten Ergebnisse sind auf die mikrobielle Laugung übertragbar, weil beim Bioleaching auch mit Schwefelsäure gelaugt wird, die man allerdings mikrobiell aus Schwefel erzeugt (Abb. 28). Ob die Schwefelsäure nun direkt zugesetzt oder mikrobiell erzeugt wird, ändert nichts an der Reaktion der Säure mit dem Sediment.

Je mehr Schwefelsäure dem Sediment zugesetzt wurde, um so höher war der Anteil der nach Gleichgewichtseinstellung solubilisierten Schwermetalle (Abb. 36, Tab. 7, [LÖSER *et al.* 2000D, 2001A]). Die einzelnen Schwermetalle verhielten sich jedoch recht unterschiedlich. Zn, Ni und Cd wurden schon bei einer Säuredosis von 624 mmol H_2SO_4 pro kg Sediment weitgehend gelöst, während es zur Solubilisierung von Cu und Cr höherer Säuredosen bedurfte. Pb wurde wegen der geringen Löslichkeit des PbSO_4 kaum solubilisiert.

Da Zn und Cd die grenzwertüberschreitenden Hauptkontaminanten des untersuchten Sediments darstellen, wäre also eine Säuremenge von 624 mmol/kg vollkommen ausreichend. Größere Säuredosen würden höhere Kosten verursachen, aber keinen Nutzen bringen. Die Säuremenge von 624 mmol/kg würde im Bioleaching-Prozeß aus einer Schwefelmenge von 20 g S^0 pro kg Sediment entstehen.

Neben den toxischen Schwermetallen gingen weitere Kationen in Lösung, von denen Ca, Al und Fe mengenmäßig dominieren (Abb. 37). Der Ca-Gehalt war von der Säuredosis unabhängig, weil das Sediment viel CaSO_4 enthält und die wäßrige Phase somit immer mit Gips gesättigt war. Der Al-Gehalt der wäßrigen Phase stieg mit der Säuredosis stetig an, während Fe erst bei hohen Säuregaben in relevanter Menge in Lösung ging. Das ist von praktischer Bedeutung, weil diese Kationen bei der Prozeßwasseraufbereitung auch gefällt werden müssen und damit zusätzliche Kosten verursachen.

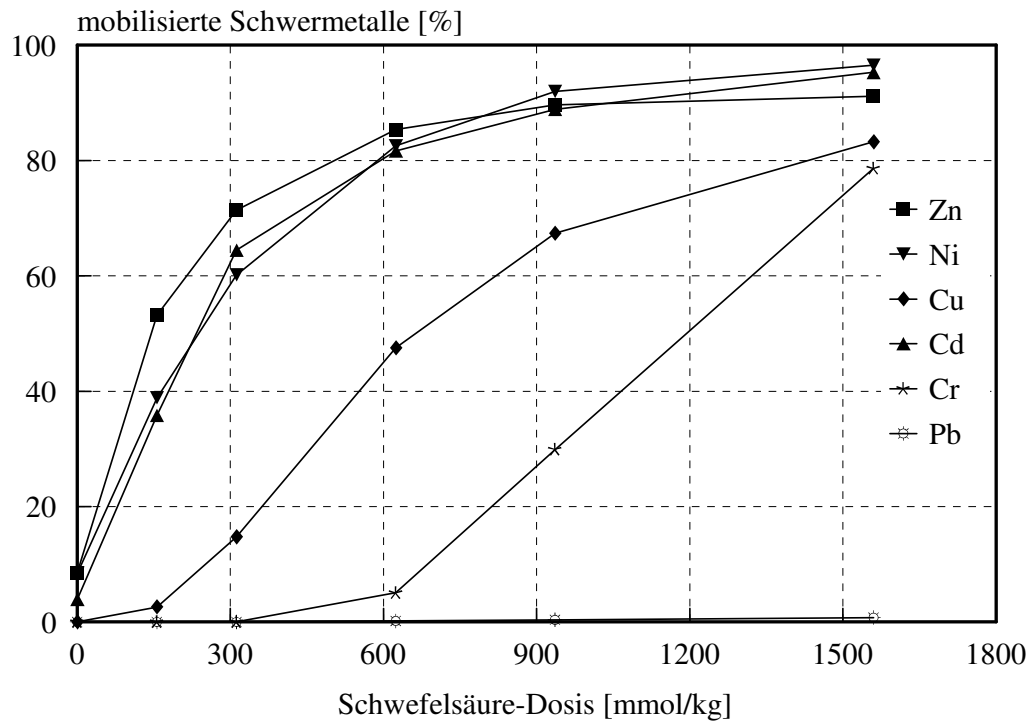


Abb. 36: Anteil solubilisierter Schwermetalle nach 42 Tagen Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standard sediment in unterschiedlich konzentrierter Schwefelsäure (Sediment mit 20 g TS in insgesamt 200 ml Säure im Schüttelkolben bei 20°C)

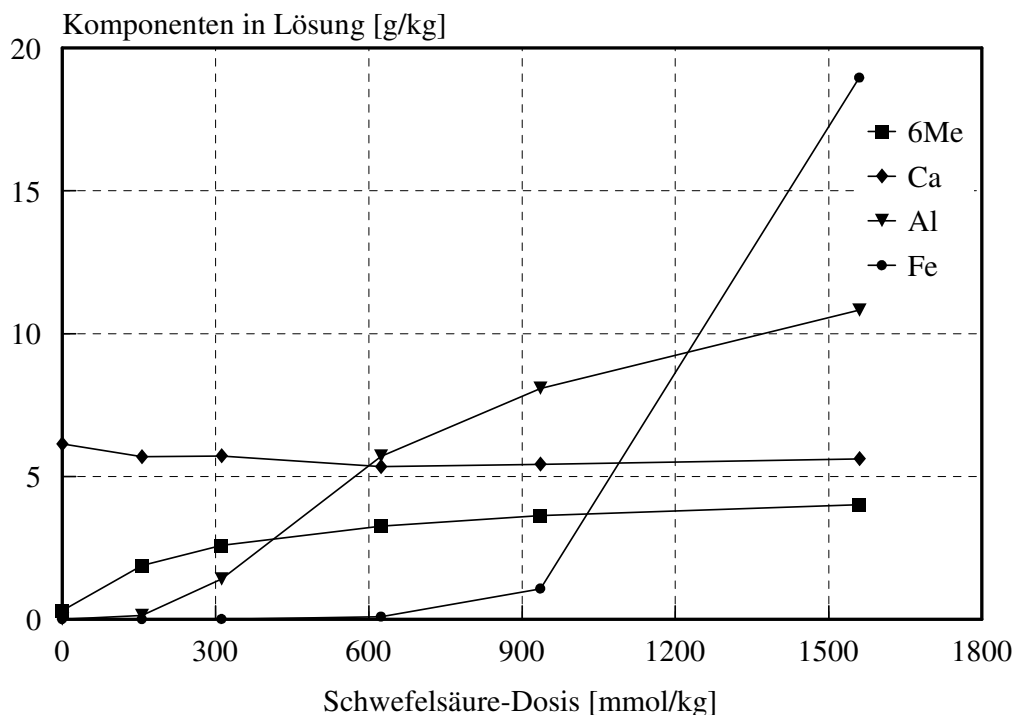


Abb. 37: Schwermetalle, Ca, Al und Fe in Lösung nach 42 Tagen Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standard sediment in unterschiedlich konzentrierter Schwefelsäure (Sediment mit 20 g TS in insgesamt 200 ml Säure im Schüttelkolben bei 20°C)

Tab. 7: pH-Wert, Schwermetalle, andere Kationen und Sulfat in Lösung nach 42 Tagen Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment in unterschiedlich konzentrierter Schwefelsäure (Sediment mit 20 g TS in insgesamt 200 ml Säure im Schüttelkolben bei 20°C)

Meßgröße	nach 42 Tagen Suspensionslaugung mit ... mmol/kg H ₂ SO ₄					
	0	156	312	624	936	1560
pH-Wert	5,61	4,23	3,64	2,82	2,29	1,65
Zn in Lösung [mg/kg]	282	1750	2650	3130	3330	3360
Ni in Lösung [mg/kg]	22,4	103	160	219	244	256
Cu in Lösung [mg/kg]	< 0,8	7,9	44,1	142	202	249
Cd in Lösung [mg/kg]	1,4	12,3	22,1	27,9	30,4	32,6
Cr in Lösung [mg/kg]	< 1,2	< 1,2	< 1,2	24,1	143	376
Pb in Lösung [mg/kg]	< 2,0	< 2,0	< 2,0	5,8	11,6	23,5
Mg in Lösung [mg/kg]	1370	1610	1950	2070	2460	3550
Ca in Lösung [mg/kg]	6140	5690	5720	5340	5430	5620
Al in Lösung [mg/kg]	4,8	133	1410	5710	8080	10800
Fe in Lösung [mg/kg]	3,6	3,0	6,5	92	1070	19000
SO ₄ ²⁻ in Lösung [mg/kg]	20200	23500	35300	63600	85600	156000

Sorption und Schwermetallsolubilisierung

Im schwefelsauren Laugungsprozeß könnten Schwermetalle am Sediment sorptiv gebunden und so der wäßrigen Phase entzogen werden, obwohl sie eigentlich mobil sind. Die Sorption eines Metalls an der Sedimentmatrix wird zunächst von seiner Konzentration in der die Sedimentpartikel umgebenden wäßrigen Phase bestimmt. Wahrscheinlich hat aber auch der pH-Wert einen Einfluß auf die Sorptionseigenschaften der Matrix. Die Sorption der Schwermetalle an der Matrix reduziert natürlich die Menge der solubilisierten Schwermetalle und beeinflusst die Kinetik der Schwermetallentfernung beim Waschen des gelaugten Sediments.

Verändert man im Laugungsprozeß das Verhältnis aus Sedimentmasse und Flüssigkeitsvolumen bei gleichzeitig konstantem pH-Wert, dann sollte sich auch die Menge des an der Matrix sorbierten Metalls ändern. Der Einfluß des Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnisses auf die Metallsolubilisierung wurde am Beispiel der abiotischen Laugung von Kleindalzig-Standardsediment mit Schwefelsäure untersucht. Dazu wurde Sediment mit 0,2 bis 20 g Trockenmasse, 0,5 M Schwefelsäure und Wasser für 7 Tage im Schüttelkolben gemischt und dann die wäßrige Phase mittels ICP-AES analysiert. Die Menge der zugesetzten Säure richtete sich nach dem Sedimentgehalt der Suspension und war so bemessen, daß der pH-Wert aller Mischungen nach 7 Tagen einheitlich 2,7 betrug [LÖSER *et al.* 2001E].

Man kann davon ausgehen, daß nach einer Reaktionsdauer von 7 Tagen das Sorptionsgleichgewicht erreicht ist (siehe oben). Mit steigendem Sedimentgehalt in der Suspension nahm der Schwermetallgehalt in der wäßrigen Phase absolut gesehen stark zu, relativ betrachtet jedoch ab. Das ist leicht an dem mit zunehmender Sedimentmenge abnehmenden Anteil solubilisierter Schwermetalle zu erkennen (Abb. 38) und nur mit Sorptionseffekten zu erklären. Die einzelnen Schwermetalle besitzen jedoch spezifische Sorptionseigenschaften. Cu wurde viel stärker als die anderen Metalle am Sediment gebunden. Der Pb-Gehalt der wäßrigen Phase war praktisch unabhängig von der Sedimentmenge, weil das Sediment viel PbSO₄ enthält, das jedoch nur sehr begrenzt wasserlöslich ist.

Trägt man den Schwermetallgehalt des Sediments (= Anfangsgehalt – solubilierte Menge) in einem Diagramm gegen den Schwermetallgehalt der umgebenden Lösung auf (Abb. 39), dann ergeben sich Kurvenverläufe, die an die Adsorptionsisothermen nach FREUNDLICH erinnern. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß nicht sämtliches nicht in Lösung befindliches Metall auch an der Matrix sorbiert

ist. Eine detaillierte Analyse der Kurvenverläufe deutet eher darauf hin, daß ein Teil der Metalle im Sediment tatsächlich in wasserunlöslichen Verbindungen fixiert und nicht nur sorbiert ist.

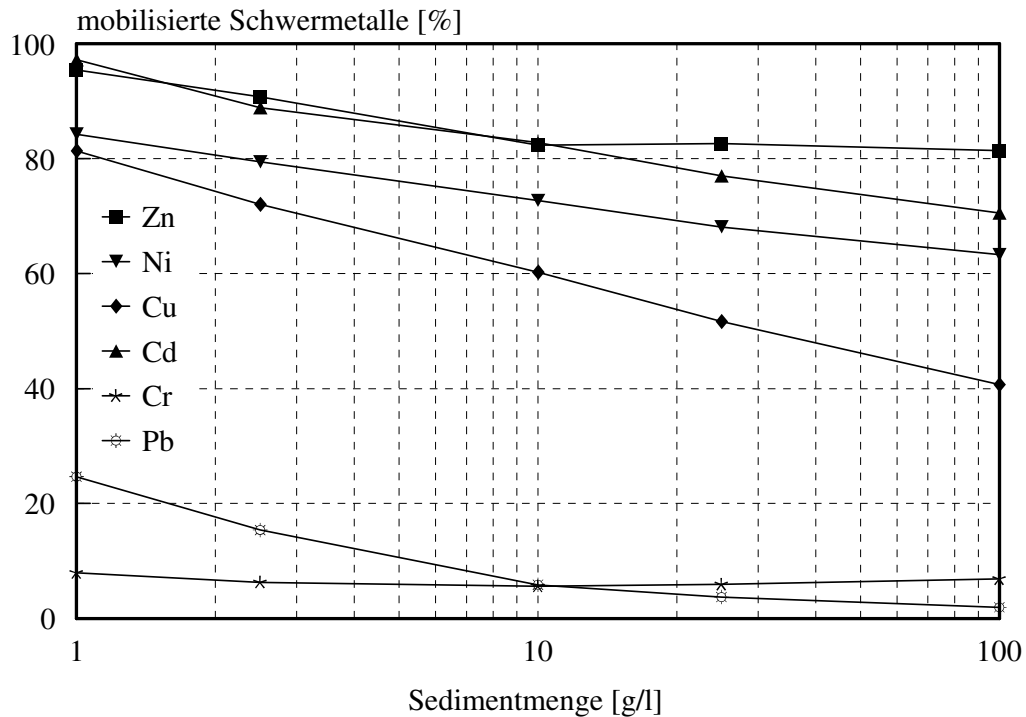


Abb. 38: Anteil solubilisierter Schwermetalle nach 7 Tagen Suspensionslaugung von unterschiedlichen Mengen Kleindalzig-Standardsediment in Schwefelsäure (Sediment mit 0,2 bis 20 g TS in insgesamt 200 ml Säure im Schüttelkolben bei 20°C; nach 7 Tagen pH 2,7)

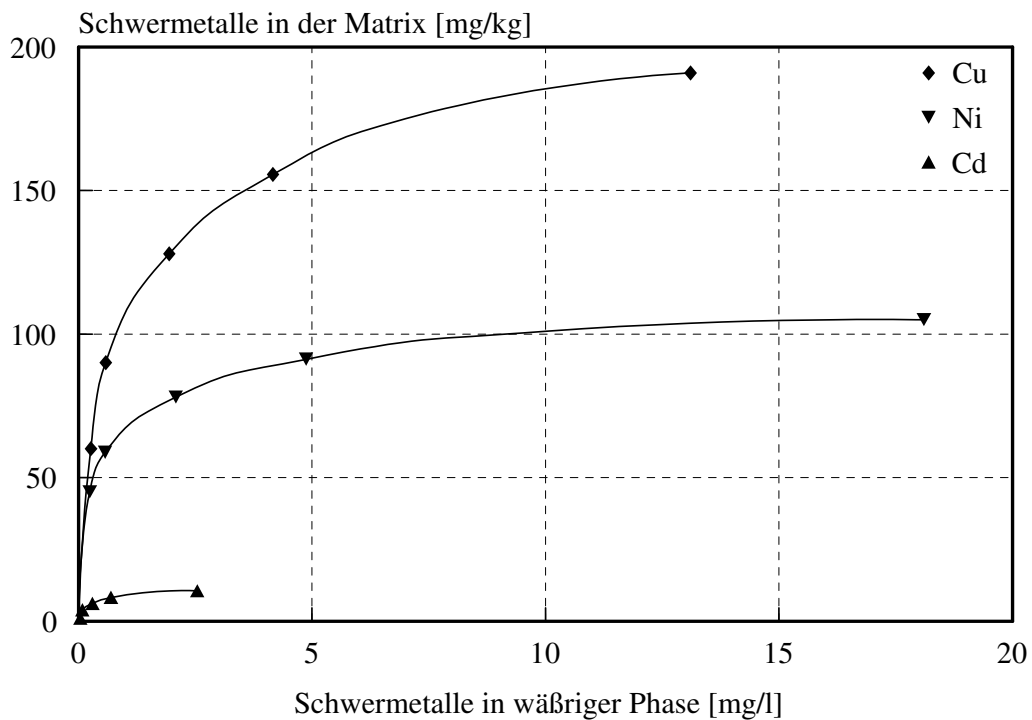


Abb. 39: Schwermetalle in der Sedimentmatrix in Abhängigkeit der Schwermetalle in Lösung nach 7 Tagen Suspensionslaugung von unterschiedlichen Mengen Kleindalzig-Standardsediment in Schwefelsäure (Sediment mit 0,2 bis 20 g TS in insgesamt 200 ml Säure im Schüttelkolben bei 20°C; nach 7 Tagen pH 2,7)

4.4.2 Abiotische Laugung im Festbett

Motivation der Untersuchungen

Bei der abiotischen Suspensionslaugung von Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig mit Schwefelsäure (Abschnitt 4.4.1) wurde bei einer entsprechenden Säuredosierung ein großer Teil der toxischen Schwermetalle in Lösung gebracht, wobei sich das Lösungsgleichgewicht erst nach etwa 100 h einstellte. Die Suspensionslaugung dürfte aber nur wenige Stunden dauern, damit sie im technischen Maßstab wirtschaftlich ist. Eine kostengünstige Alternative zur Suspensionslaugung bildet die Festbettlaugung.

Dieser Abschnitt beschäftigt sich deshalb mit dem Test der abiotischen Festbettlaugung mit Schwefelsäure im Labormaßstab am Beispiel von Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig. Die Festbettlaugung erfolgte in einem sogenannten Perkolator, bei dem die Schwefelsäure mit dem zirkulierenden Prozeßwasser in die Sedimentschüttung eingebracht wird. Ziel der dargestellten Experimente war es, den Einfluß einer Reihe verfahrenstechnischer Parameter auf den Laugungsverlauf zu untersuchen. Die Herkunft und die Eigenschaften des verwendeten Sediments sind in Abschnitt 4.0 und der Aufbau und die Funktionsweise des Laborperkolators sind in Abschnitt 4.4.0 beschrieben.

Einfluß des pH-Wertes des zirkulierenden Prozeßwassers

Um den Einfluß des pH-Wertes des durch die Sedimentschüttung perkulierenden Wassers auf den Laugungsverlauf zu ermitteln, wurden drei Versuche im Laborperkolator durchgeführt, die sich allein im Sollwert des pH-Reglers des Flüssigkeitsreaktors unterschieden. Der zu laugende Feststoff bestand aus abgelagertem Kleindalzig-Sediment mit 1 kg Trockenmasse (Schütthöhe Δh ca. 0,3 m) und der im Kreislauf geführte, auf die Festbettoberfläche bezogene Prozeßwasserstrom betrug $80 \text{ l/m}^2/\text{h}$.

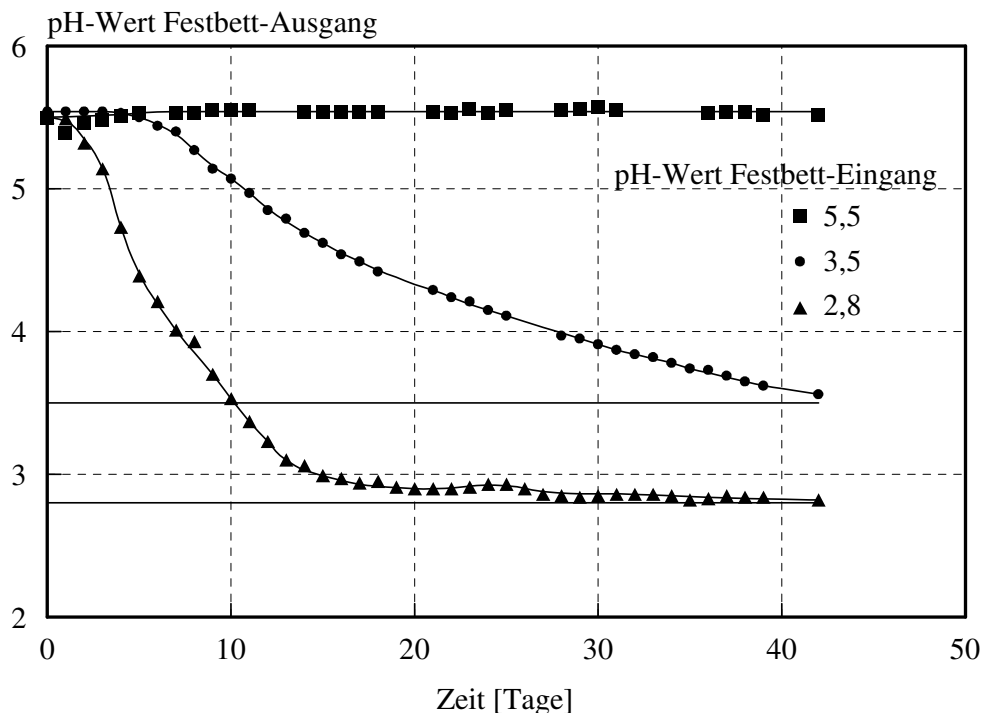


Abb. 40: pH-Wert des Prozeßwassers am Ausgang der Schüttung während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg ; $F = 80 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

Aus ökonomischen Gründen ist man bestrebt, die zur Laugung erforderliche Schwefelsäure schnell in das Festbett einzubringen. Eine Möglichkeit, den Säureeintrag zu beschleunigen, besteht in der Erhöhung des Säuregehaltes des zirkulierenden Prozeßwassers. Zwischen dem Säuregehalt und dem pH-Wert des Prozeßwassers existiert folgende Beziehung: $\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}^+})$. Bei nicht zu hohem Säuregehalt entspricht die Wasserstoffionenaktivität a_{H^+} der Wasserstoffionenkonzentration c_{H^+} . Der Säuregehalt darf jedoch nicht zu hoch bzw. der pH-Wert nicht zu niedrig sein, sonst gehen neben den toxischen Schwermetallen auch andere Komponenten wie Al und Fe in Lösung (siehe Abschnitt 4.4.1). Auf der Basis der Daten in Abschnitt 4.4.1 wurde der pH-Wert auf minimal 2,8 festgelegt.

Je geringer der pH-Wert des zirkulierenden Prozeßwassers war, um so schneller verringerte sich der pH-Wert des Prozeßwassers am Festbettausgang infolge des schnelleren Säureeintrags (Abb. 40). Dies ist auch aus dem direkt gemessenen, auf die Sedimentmasse bezogenen, akkumulativen Säureverbrauch zu erkennen (Abb. 41). Da das verwendete Sediment bereits einen pH-Wert von 5,5 besaß, wurde bei einem Soll-pH-Wert von 5,5 keine Säure zudosiert. Bei einem Sollwert von pH 2,8 war der Säurebedarf des Sediments naturgemäß höher als bei einem Sollwert von pH 3,5 und der Säureeintrag war deshalb auch wesentlich größer.

Je geringer der spezifische Säureeintrag war, um so weniger toxische Schwermetalle wurden auch solubilisiert (Abb. 42). Im Versuch ohne Säurezufuhr (Soll-pH = 5,5) gingen nur die Schwermetalle in Lösung, die ohnehin schon im Sediment mobil waren (ca. 2 % der 6 wichtigen Schwermetalle).

Bei der Festbettlaugung mit einem Soll-pH-Wert von 2,8 wurde der angestrebte Wert nach 42 Tagen Laugung tatsächlich annähernd erreicht (pH des Prozeßwassers am Ausgang des Festbetts 2,82), der Säureverbrauch betrug 48 g/kg und der Anteil der solubilisierten Schwermetalle 64 %. Bei der Suspensionslaugung mit einer Säuredosis von 624 mmol/kg wurden nach 42 Tagen Laugung sehr ähnliche Ergebnisse erzielt: der pH betrug 2,82, die eingesetzte Säuremenge 61 g/kg und die Schwermetallsolubilisierung 68 %. Die vorhandenen Differenzen könnten ein Ergebnis des unterschiedlichen Sedimentmasse-Flüssigkeitsvolumen-Verhältnisses in beiden Versuchen sein (2 bzw. 10 Liter/kg).

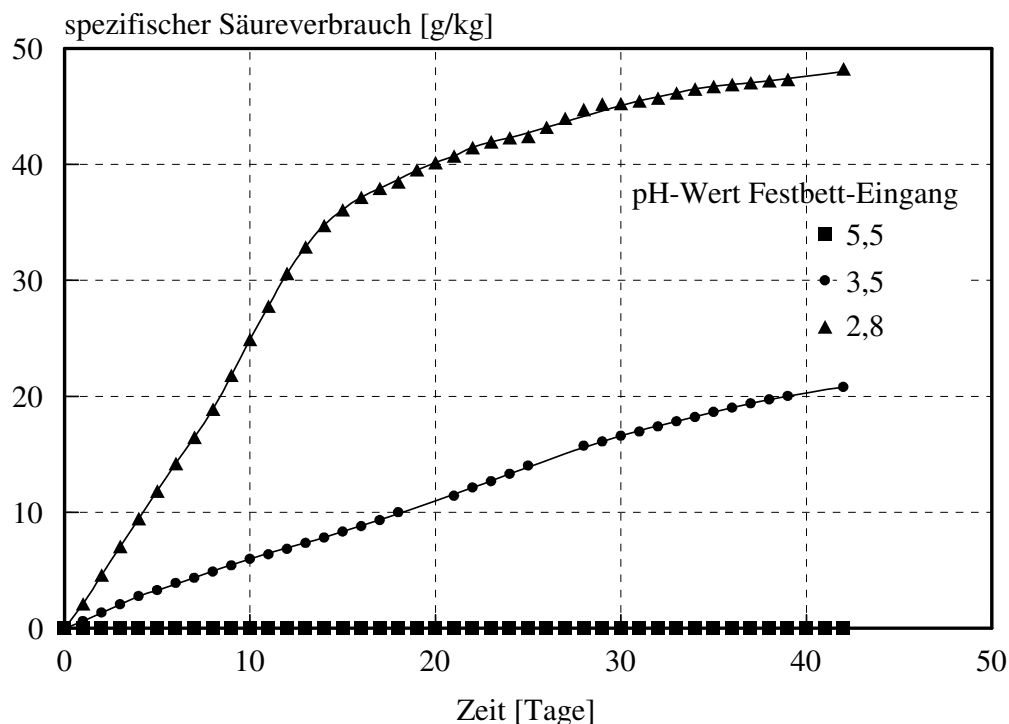


Abb. 41: spezifischer Schwefeläure-Verbrauch während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 80 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

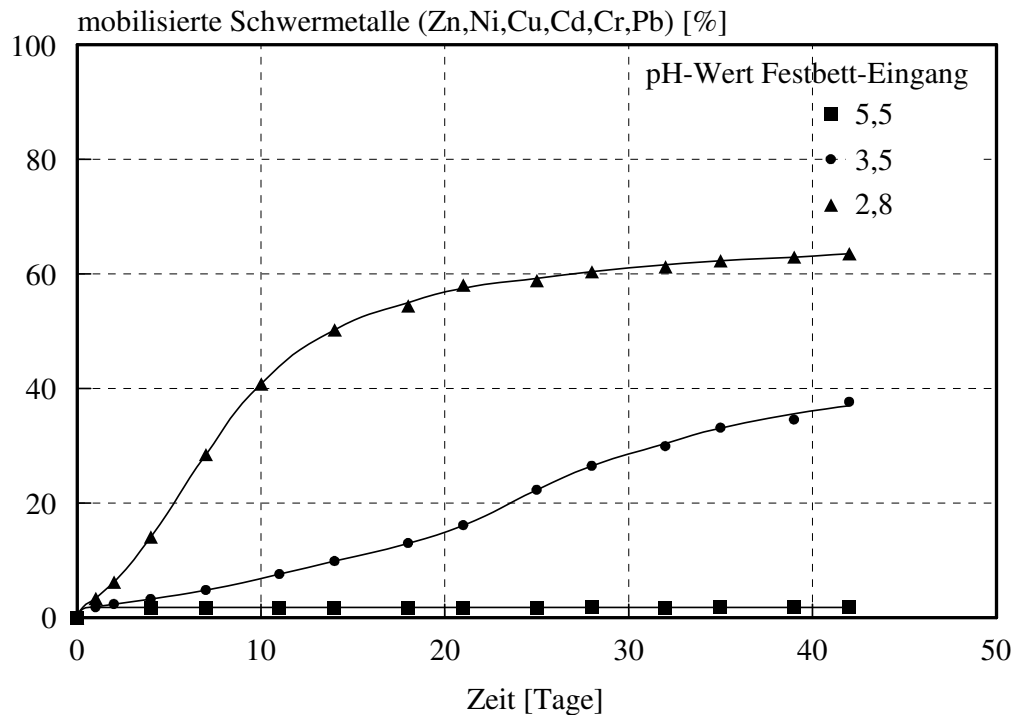


Abb. 42: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 80 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

Einfluß des zirkulierenden Prozeßwasserstromes

Um den Einfluß des durch die Sedimentschüttung perkolierenden Wassers auf den Laugungsverlauf zu ermitteln, wurden drei Versuche im Laborperkolator durchgeführt, die sich allein im Volumenstrom des zirkulierenden Prozeßwassers unterschieden. Der zu laugende Feststoff war abgelagertes Kleindalzig-Sediment mit 1 kg Trockenmasse (Schütthöhe Δh ca. 0,3 m) und der pH-Wert des Prozeßwassers im Flüssigkeitsreaktor wurde auf 2,8 geregelt. Bei diesem pH-Wert werden die toxischen Schwermetalle ausreichend gut gelöst und die Solubilisierung anderer Komponenten hält sich aber in Grenzen (siehe Abschnitt 4.4.1).

Wie bereits dargelegt, soll die zur Laugung erforderliche Schwefelsäure möglichst schnell in das Festbett eingetragen werden. Neben einem niedrigen pH-Wert sollte eine intensive Perkolation des säurehaltigen Prozeßwassers durch die Schüttung den Laugungsprozeß beschleunigen.

Je höher der Perkulationsstrom war, um so intensiver war der Säureeintrag in das Festbett (Abb. 44), um so eher versauerte das Sediment (erkennbar am pH-Wert des Prozeßwassers am Festbettausgang in Abb. 43), um so stärker stieg der Sulfatgehalt des Prozeßwassers an (Abb. 45) und um so rascher wurden die Schwermetalle solubilisiert (Abb. 46).

Bei einem spezifischen Prozeßwasserstrom von $20 \text{ l/m}^2/\text{h}$ war nach 42 Tagen Laugung weder der Säureeintrag ins Sediment noch die Schwermetallsolubilisierung abgeschlossen. Bei einem Strom von $80 \text{ l/m}^2/\text{h}$ war nach 42 Tagen das Gleichgewicht annähernd erreicht. Bei einem Strom von $320 \text{ l/m}^2/\text{h}$ verringerte sich die Wasserdurchlässigkeit des Festbetts infolge der intensiven Perkolation (Verschlammungseffekt) allmählich, nach 3 Tagen war die Permeabilität des Festbetts dann geringer als der Prozeßwasserstrom und die Schüttung überstaute mit Flüssigkeit. Eine Vergrößerung der Triebkraft für den Wassertransport durch die Schüttung durch eine Druckerhöhung im Kopfraum des Feststoffreaktors mittels Druckluft führte nicht zum Erfolg und der Versuch mußte abgebrochen werden. Aufgrund des hohen Organikgehaltes wurde das Sediment durch die Druckerhöhung komprimiert, das Lückenvolumen verringerte sich und die Durchlässigkeit nahm anstatt zu weiter ab.

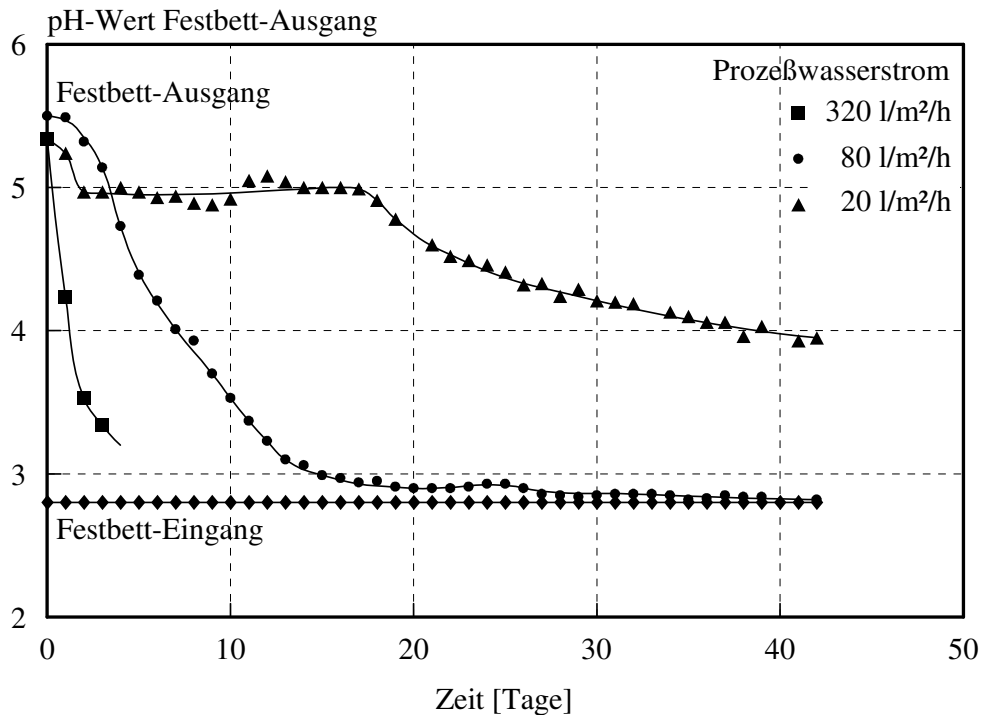


Abb. 43: pH-Wert des Prozeßwassers am Ausgang der Schüttung während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg; pH-Wert am Festbetteingang 2,8; 25°C) (bei $F = 320 \text{ l/m}^2/\text{h}$ überstaute das Festbett nach 3 Tagen und der Versuch wurde abgebrochen)

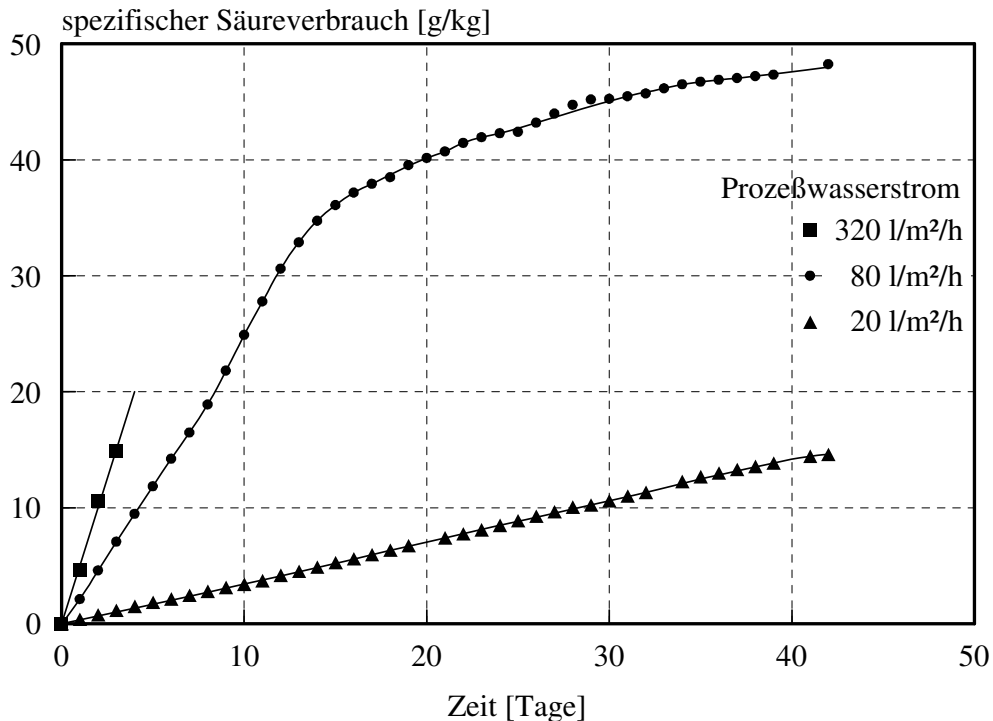


Abb. 44: spezifischer Schwefeläure-Verbrauch während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg; pH-Wert am Festbetteingang 2,8; 25°C) (bei $F = 320 \text{ l/m}^2/\text{h}$ überstaute das Festbett nach 3 Tagen und der Versuch wurde abgebrochen)

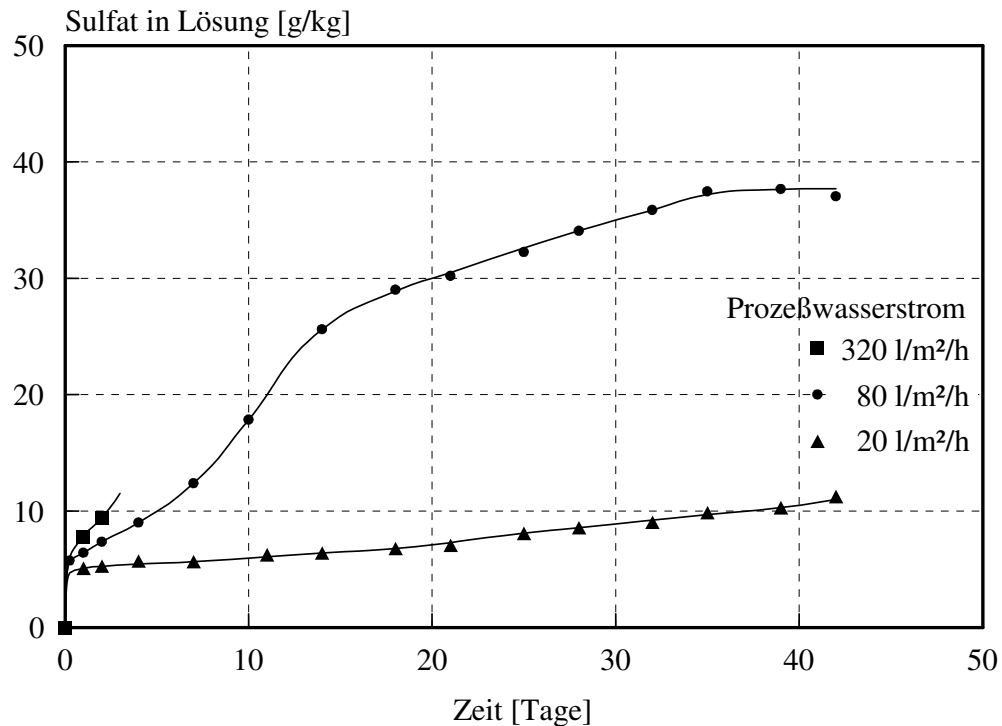


Abb. 45: Sulfatgehalt des Prozeßwassers im Flüssigkeitsreaktor während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg; pH-Wert am Festbetteingang 2,8; 25°C) (bei $F = 320 \text{ l/m}^2/\text{h}$ überstaute das Festbett nach 3 Tagen und der Versuch wurde abgebrochen)

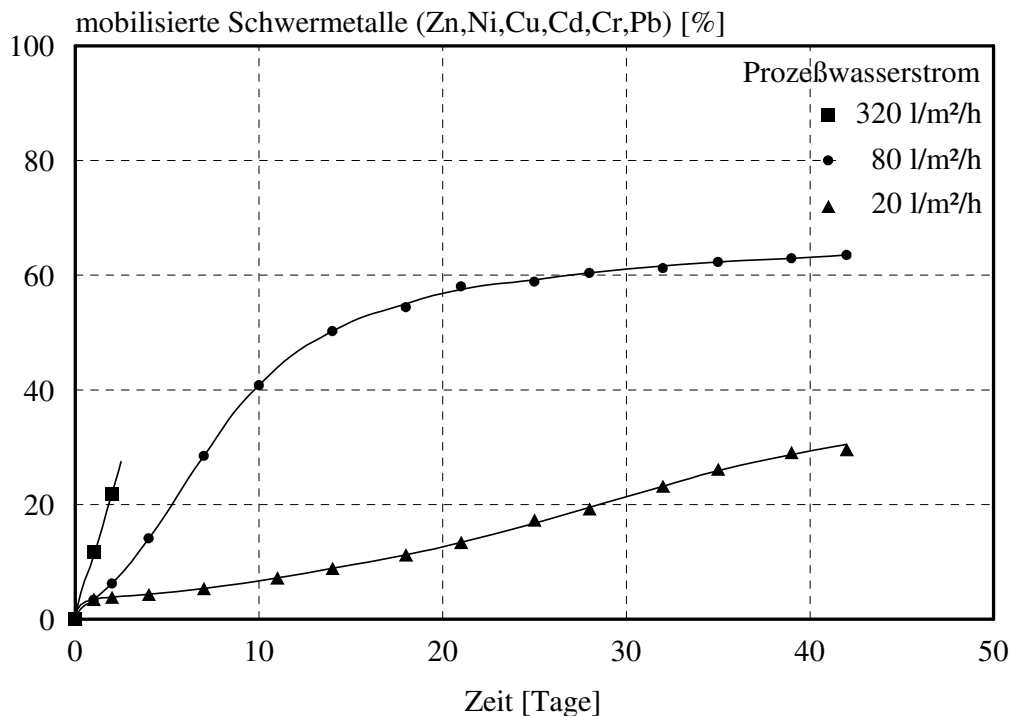


Abb. 46: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg; pH-Wert am Festbetteingang 2,8; 25°C) (bei $F = 320 \text{ l/m}^2/\text{h}$ überstaute das Festbett nach 3 Tagen und der Versuch wurde abgebrochen)

Vergleichbare Laugungsversuche mit einer pH-Regelung des Prozeßwassers auf 3,5 führten zu sehr ähnlichen Ergebnissen [LÖSER *et al.* 1999B].

Einfluß der Festbetthöhe

Um den Einfluß der Festbetthöhe auf den Laugungsverlauf zu ermitteln, wurden drei Versuche im Laborperkolator durchgeführt, die sich nur hinsichtlich der Sedimentmenge und damit auch in der Schütthöhe unterschieden. Der zu laugende Feststoff war abgelagertes Kleindalzig-Sediment mit 1, 2 bzw. 4 kg Trockenmasse (Schütthöhen von ca. 0,3 m, 0,6 m bzw. 1,2 m), der pH-Wert des Prozeßwassers wurde auf 2,8 geregelt und der auf die Festbettoberfläche bezogene Prozeßwasserstrom betrug $F = 80 \text{ l/m}^2/\text{h}$. Bei pH 2,8 ist die Solubilisierung der toxischen Schwermetalle ausreichend stark, und bei einem Strom von $80 \text{ l/m}^2/\text{h}$ wird das Festbett gerade noch nicht überstaut.

Je geringer die Festbetthöhe war, um so schneller wurde die Sedimentschüttung von der Schwefelsäure durchtränkt, um so rascher fiel der pH-Wert des die Schüttung verlassenden Prozeßwassers ab (Abb. 47), um so intensiver war der spezifische Säureverbrauch (Abb. 48), um so rascher stieg der Sulfatgehalt des Prozeßwassers an (Abb. 49) und um so schneller wurden die Schwermetalle solubilisiert (Abb. 50). Die Geschwindigkeit des spezifischen Schwefelsäureverbrauchs und der Metallsolubilisierung verhielt sich annähernd umgekehrt proportional zur Schütthöhe des Sediments. Mit den vorliegenden Daten läßt sich damit leicht abschätzen, wie lange die Festbettlaugung für eine vorgegebene Festbetthöhe unter sonst gleichen Bedingungen dauert.

Nach 42 Tagen war der Laugungsprozeß bei einer Festbetthöhe von 0,3 m fast beendet, bei 0,6 m Höhe war die Laugung noch nicht ganz abgeschlossen und bei 1,2 m Höhe befand sich die Laugung noch in vollem Gange. Dies spiegelt sich in allen dargestellten Meßgrößen wider (Abb. 47 bis 50).

Da die Laugung bei 1,2 m Schütthöhe nur langsam vorankam, wurde dieser Versuch vom sonst üblichen Modus abweichend auf 100 Tage ausgeweitet (Ergebnisse nicht dargestellt; siehe [LÖSER *et al.* 2001F]). Nach 100 Tagen war auch bei dieser Schütthöhe der Gleichgewichtszustand fast erreicht, und die Meßwerte (pH 2,86; 50 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{kg}$; 35 g Sulfat/kg; 72 % solubilisierbare Schwermetalle) entsprachen in etwa denen, die bei den zwei anderen Schütthöhen nach 42 Tagen gemessen wurden.

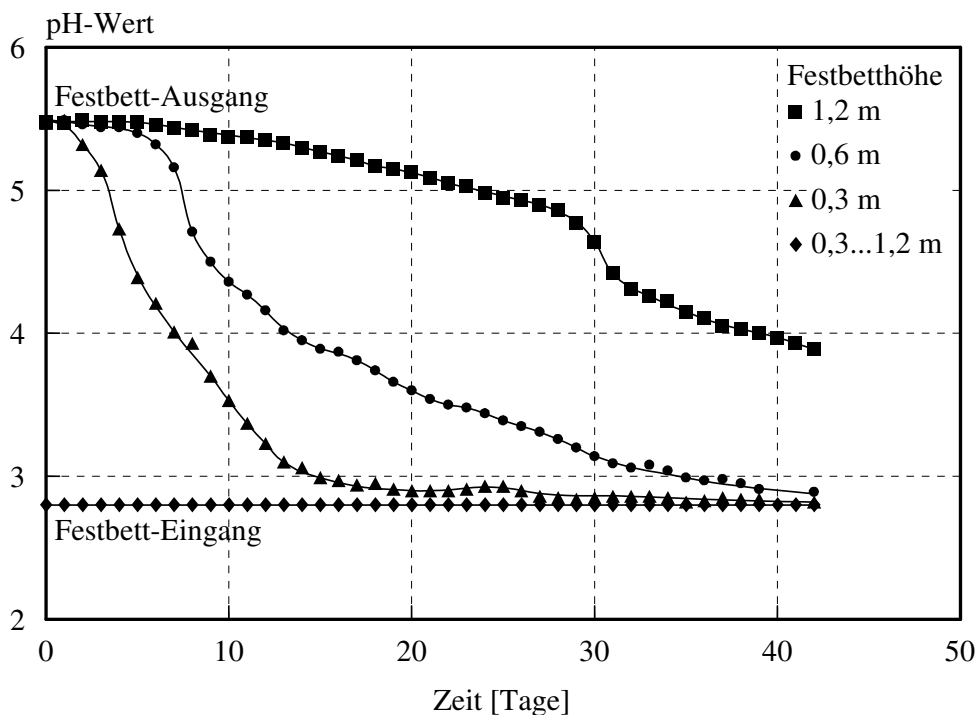


Abb. 47: pH-Wert des Prozeßwassers am Ausgang der Schüttung während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1, 2 bzw. 4 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 80 \text{ l/m}^2/\text{h}$; pH-Wert am Festbetteingang 2,8; 25°C)

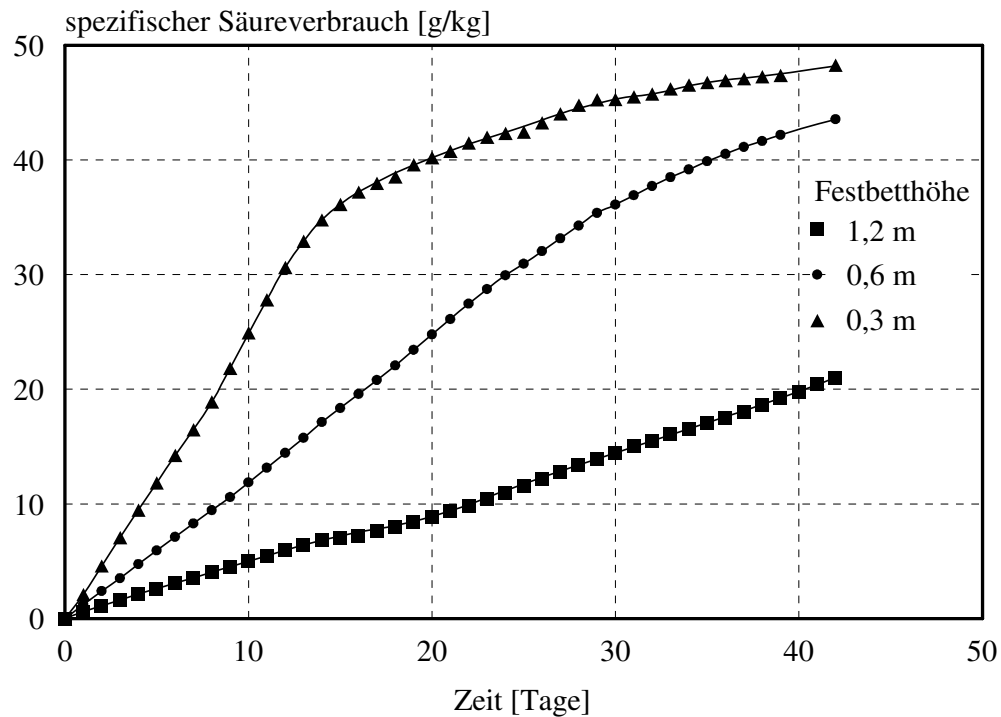


Abb. 48: spezifischer Schwefeläure-Verbrauch während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1, 2 bzw. 4 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 80 \text{ l/m}^2/\text{h}$; pH-Wert am Festbetteingang 2,8; 25°C)

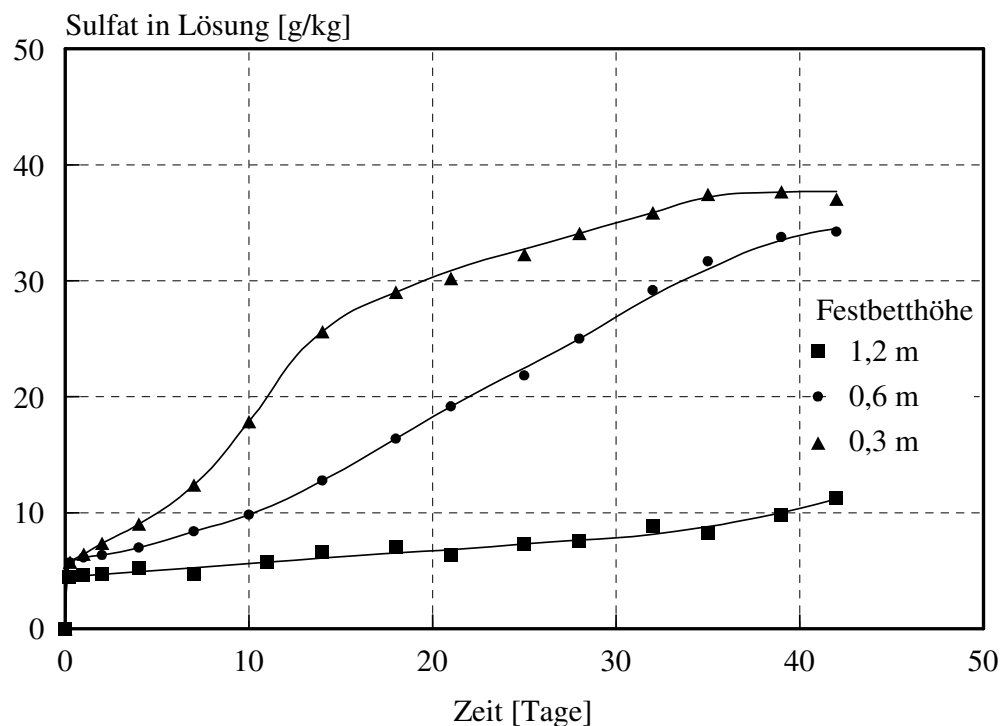


Abb. 49: Sulfatgehalt des Prozeßwassers im Flüssigkeitsreaktor während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1, 2 bzw. 4 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 80 \text{ l/m}^2/\text{h}$; pH-Wert am Festbetteingang 2,8; 25°C)

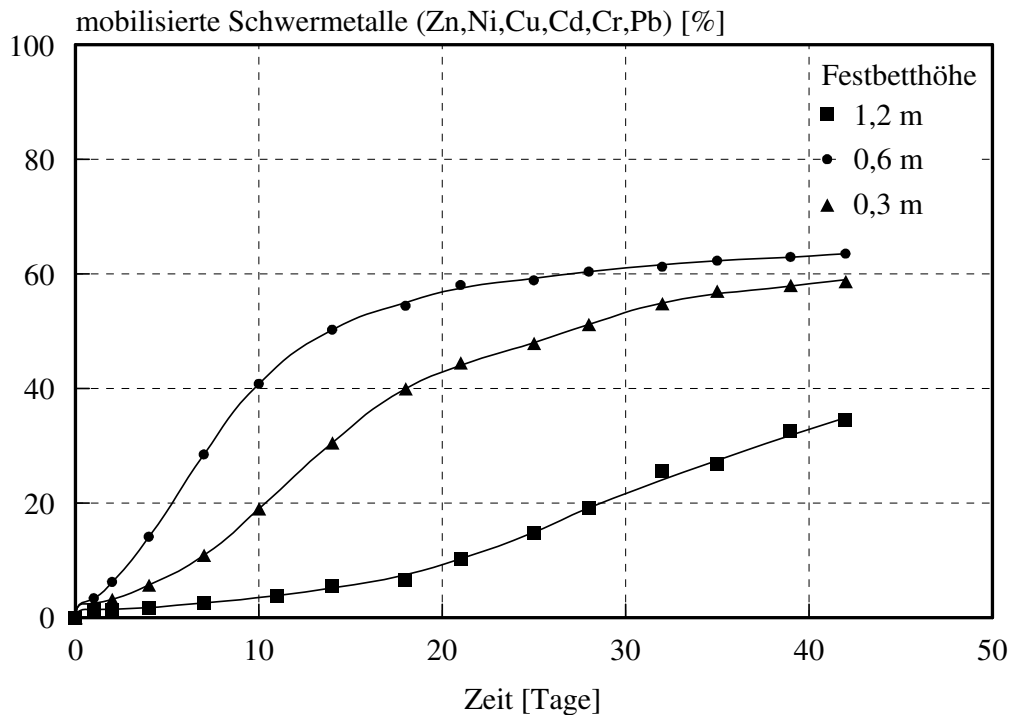


Abb. 50: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit Schwefelsäure im Laborperkolator mit pH-Regelung (Sediment mit 1, 2 bzw. 4 kg TS; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 80 \text{ l/m}^2/\text{h}$; pH-Wert am Festbetteingang 2,8; 25°C)

Bewertung der abiotischen Festbettlaugung

Durch eine geeignete Wahl der einflußnehmenden verfahrenstechnischen Parameter läßt sich die Geschwindigkeit der abiotischen Festbettlaugung beschleunigen, wobei die Parameter jedoch bestimmten Restriktionen unterliegen (Tab. 8). Im Fall des Kleindalzig-Sediments sollte der pH-Wert nicht niedriger als 2,8 sein, damit neben den toxischen Schwermetallen nicht zu viel andere Komponenten in Lösung gehen (siehe Tab. 7), und der Prozeßwasserstrom sollte einen Wert von $80 \text{ l/m}^2/\text{h}$ nicht überschreiten, um eine Überstauung des Festbetts zu vermeiden.

Eine geringe Festbetthöhe wirkt sich zwar beschleunigend auf die Laugung aus, ist aber unwirtschaftlich (die Kosten des Feststoffreaktors werden von der Grundfläche, nicht aber von der Schütthöhe bestimmt). Aus den Daten dieses Abschnitt läßt sich berechnen, daß ein technischer Laugungsprozeß mit Schwefelsäure unter Beachtung obiger Randbedingungen und bei einer praxisüblichen Festbetthöhe von 2 m etwa 180 Tage dauert. Ein solcher Sanierungsprozeß wäre nicht wirtschaftlich.

Tab. 8: Die abiotische Festbettlaugung beeinflussende verfahrenstechnische Parameter, die Wirkung ihrer Veränderung auf die Laugungsgeschwindigkeit und die aus ihrer Veränderung jeweils resultierenden Probleme

Verfahrenstechnischer Parameter	Beschleunigung der Laugung durch ...	aus der Parameter-Änderung resultierende Probleme
pH-Wert des zirkulierenden Prozeßwassers	... Verringung des pH-Wertes	inhomogene Laugung; verstärkte Fe- und Al-Solubilisierung
Volumenstrom des zirkulierenden Prozeßwassers	... Erhöhung des Stromes	Überstauung bei Überschreiten der Permeabilität des Festbetts
Sedimentschütthöhe im Feststoffreaktor	... Verringerung der Schütthöhe	eine geringe Schütthöhe ist ökonomisch ungünstig

4.4.3 Mikrobielle Laugung in Suspension

Motivation der Untersuchungen

Prinzipiell können schwermetallkontaminierte Sedimente sowohl in Suspension als auch im Festbett gelaugt werden. In der Praxis ist aus ökonomischen Gründen jedoch nur die Behandlung im Festbett sinnvoll. Andererseits dauert die direkte abiotischen Festbettlaugung mit Schwefelsäure im technischen Maßstab (d.h. bei nicht zu niedrigem pH-Wert, moderater Prozeßwasserperkolatation und großer Festbetthöhe) zu lange und ist damit nicht wirtschaftlich (vergleiche hierzu Abschnitt 4.4.2). Der hohe Zeitbedarf für die Schwermetallsolubilisierung resultiert aus der durch mehrere Randbedingungen begrenzten Geschwindigkeit des Schwefelsäureeintrages ins Festbett.

Die Festbettlaugung als ein Erfordernis der Praxis auf der einen Seite und die für eine technische Umsetzung viel zu langsam verlaufende abiotische Festbettlaugung auf der anderen Seite bildeten zunächst einen Widerspruch. Die Erkenntnis, daß die Laugungsgeschwindigkeit im Festbett von der Eintragungsgeschwindigkeit der Schwefelsäure bestimmt wird, legt es nahe, die als laugendes Agens wirksame Schwefelsäure nicht von außen in das Festbett einzubringen, sondern die Säure direkt in der Sedimentschüttung mikrobiell zu erzeugen. Zu diesem Zweck soll dem Sediment elementarer Schwefel zugemischt werden, der von den autochthonen Mikroorganismen des Sediments zu Schwefelsäure oxidiert wird, die dann ihrerseits die Schwermetalle in Lösung bringt.

Zunächst erschien es sinnvoll, Grundlagenuntersuchungen zur Kinetik der mikrobiellen Laugung in Suspension durchzuführen. Für reaktionskinetische Untersuchungen eignet sich die Suspensionslaugung wesentlich besser als die Festbettlaugung (Minimierung von Transportphänomenen, Homogenität der Reaktionsmischung, simple Probenahme und Probenaufbereitung, einfache Umsetzung im Labor).

Bezüglich der mikrobiellen Grundlagen des Bioleaching sei auf Abschnitt 4.4.0 verwiesen. Einen Überblick zu den die Aktivität der laugungsaktiven Mikroorganismen beeinflussenden Faktoren gibt SEIER [1999]. Die mikrobielle Laugung wird zunächst von physikalischen Größen wie dem pH-Wert, der Temperatur und dem Redoxpotential bestimmt. Weiter spielt die Konzentration der im Energiestoffwechsel wirksamen Reaktanden eine Rolle (Elektronendonatoren wie reduzierte Schwefelverbindungen und Fe(II) und Elektronenakzeptoren wie molekularer Sauerstoff und teils alternativ Nitrat). Außerdem wird das Wachstum der laugungsaktiven Mikroorganismen von der Verfügbarkeit der zum Biomasseaufbau benötigten Bausteine bestimmt (CO_2 als Kohlenstoff-Quelle, mineralische N-, P- und S-Verbindungen, Spurenelemente). Weiter ist zu berücksichtigen, daß Schwermetalle in höheren Konzentrationen auf die laugungsaktiven Mikroorganismen toxisch wirken können.

Kinetik der mikrobiellen Laugung

Um erste Erkenntnisse zum prinzipiellen Verlauf der mikrobiellen Laugung zu erhalten, wurde eine Reihe von Kulturkolben mit dem als Modellmaterial dienenden Kleindalzig-Standardsediment, Wasser und verschiedenen Mengen Schwefel befüllt und die Mixturen bei 20°C unter Schütteln kultiviert.

Bereits nach zwei Tagen war die Schwefeloxidation durch die autochthonen Bakterien des Sediments an einer deutlichen Abnahme des pH-Wertes zu erkennen (Abb. 51). Der pH-Wert der Suspension ohne Schwefel änderte sich hingegen nicht. Je mehr Schwefel die Suspension enthielt, um so schneller und um so stärker versauerte sie. Die Beeinflussung des initialen pH-Abfalls durch die Schwefeldosis spricht dafür, daß im vorliegenden Fall der Schwefelgehalt und nicht, wie eigentlich erwartet, die im Sediment enthaltenen Mikroorganismen die Geschwindigkeit der Schwefeloxidation bestimmte.

Die zum Versuchsende erreichten pH-Werte stimmten in etwa mit den pH-Werten überein, die in Sedimentsuspensionen mit äquimolaren Mengen Schwefelsäure gemessen wurden (siehe Abschnitt 4.4.1). Beispielsweise würde die vollständige Oxidation von 50 g S^0/kg eine Säuremenge von 153 g

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ bzw. 1,56 mol $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ ergeben; bei 50 g S^0/kg wurden nach 70 Tagen pH 1,72 und mit 1,56 mol $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ nach 42 Tagen pH 1,65 gemessen. Bei der mikrobiellen Laugung resultiert der pH-Wert stets aus der Überlagerung der Schwefelsäurebildung aus Schwefel und dem gleichzeitigen Säureverbrauch durch die Puffersubstanzen des Sediments.

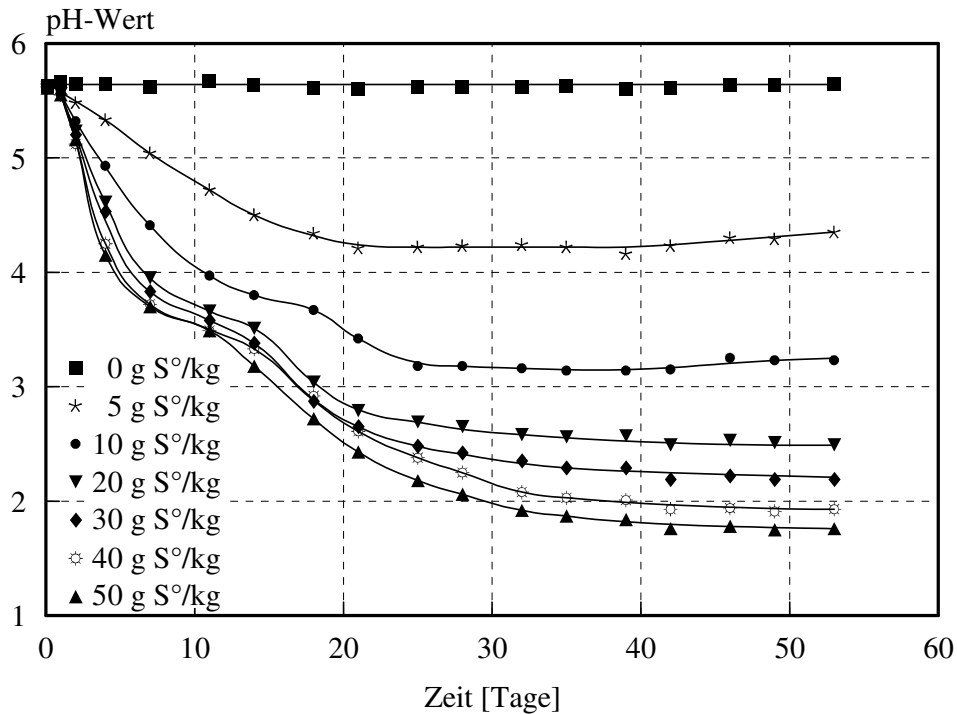


Abb. 51: pH-Wert während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit unterschiedlichen Mengen Schwefel (Sediment mit 20 g TS und 0 bis 1 g S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

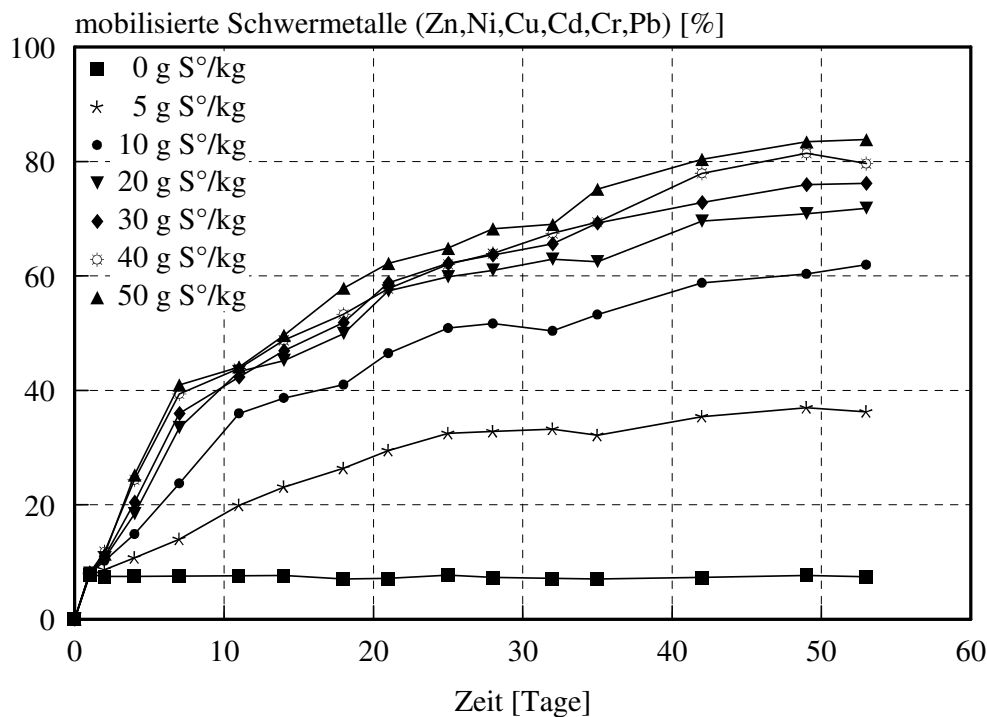


Abb. 52: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit unterschiedlichen Mengen Schwefel (Sediment mit 20 g TS und 0 bis 1 g S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

Zunächst gingen all die Schwermetalle in Lösung, die im verwendeten Sediment bereits mobil waren (Abb. 52). Besonders deutlich ist dies an der Suspension ohne Schwefelzusatz zu erkennen. Durch die mikrobielle Säurebildung wurden dann weitere Schwermetalle solubilisiert und akkumulierten in der wäßrigen Phase der Suspension. Je mehr Schwefel die Suspension enthielt, um so stärker war die Versauerung, um so schneller gingen die Metalle in Lösung und um so größer war der Anteil der am Ende solubilisierten Schwermetalle.

Eine differenzierte Betrachtung der Suspension mit 20 g Schwefel pro kg Sediment zeigt, daß die toxischen Schwermetalle unterschiedlich gut in Lösung gingen (Abb 53). Wie schon bei der abiotischen Laugung beobachtet, wurden bei dieser Menge an laugendem Agens Zn, Cd und Ni zu einem hohen Anteil, Cu nur mäßig und Cr und Pb kaum gelöst.

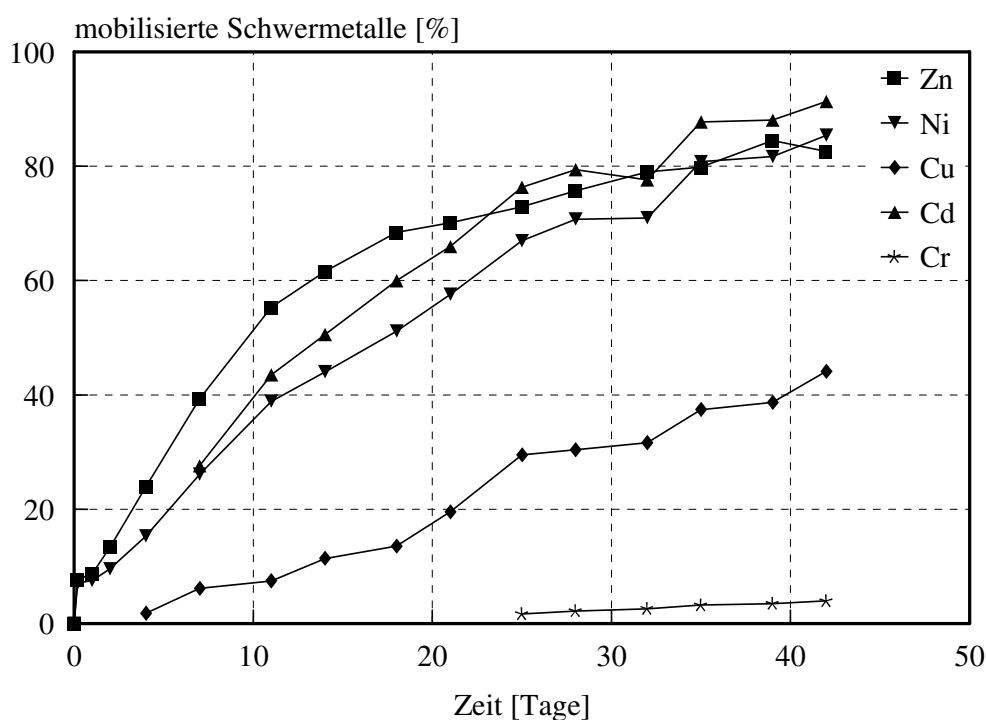


Abb. 53: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit 20 g/kg Schwefel (Sediment mit 20 g TS und 0,4 g S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 25°C)

Kinetik der mikrobiellen S^0 -Oxidation

Die Geschwindigkeit der mikrobiellen Laugung wird vor allem von der Kinetik der Schwefeloxidation und weniger von der Kinetik der Reaktion der gebildeten Schwefelsäure mit den Bestandteilen des Sediments bestimmt (vergleiche die Solubilisierungskinetiken der Suspensionslaugung mit H_2SO_4 bzw. mit S^0 in den Abbildungen 34 und 53). Deshalb wurde eine Reihe von Versuchen zur direkten Messung der Schwefeloxidskinetik durchgeführt.

Die in Abbildung 51 dargestellten Versauerungskinetiken weisen darauf hin, daß die Geschwindigkeit der Schwefeloxidation im Kleindalzig-Sediment nicht von der Anzahl vorhandener Mikroorganismen, sondern von der Menge des Schwefels abhängt. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden Rührreaktoren mit Kleindalzig-Standardsediment mit 200 g TS, unterschiedlichen Mengen elementarem Schwefel und insgesamt 2000 ml Wasser befüllt und die Mixturen bei 30°C gerührt. Die Suspensionen wurden wiederholt beprobt und die Sedimentproben hinsichtlich ihres S^0 -Gehaltes analysiert.

Wie bereits in einem Vorversuch beobachtet (Kultivierung S^0 -haltiger Sedimentsuspension in einer Serie von Schüttelkolben, die jeweils nach einer bestimmten Prozeßdauer komplett analysiert wurden

[SCHÜMICHEN 2002]), war die Geschwindigkeit der Schwefeloxidation zu Beginn am größten und nahm mit fortschreitender Zeit immer mehr ab (Abb. 54). Je höher der Anfangsgehalt an elementarem Schwefel war, um so größer war auch die initiale Geschwindigkeit der S^0 -Oxidation.

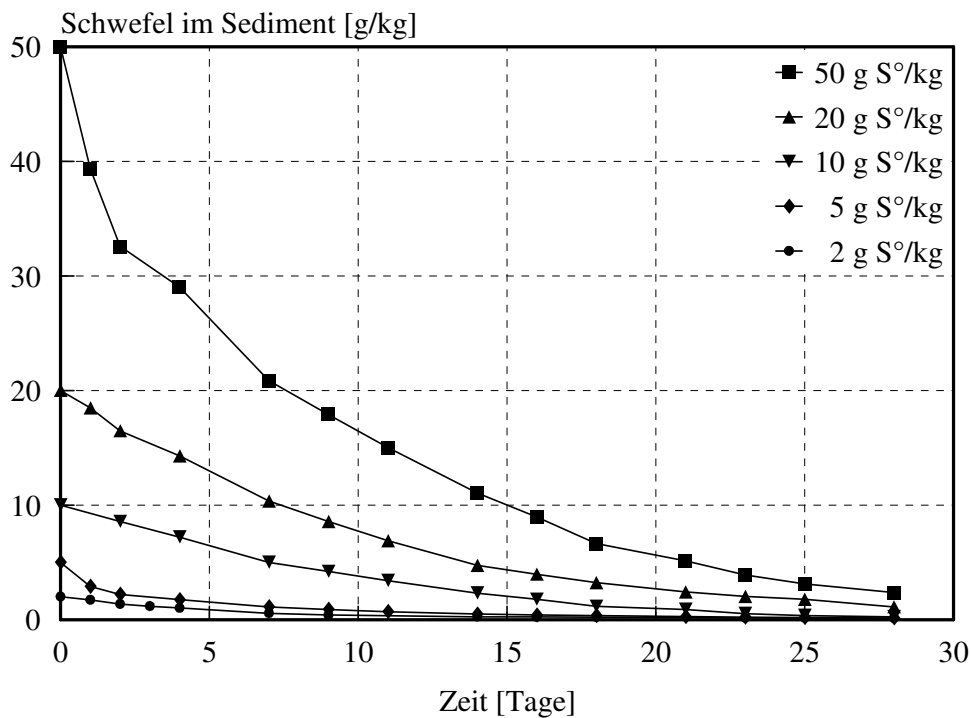


Abb. 54: Schwefelgehalt des Sediments während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit unterschiedlichen Mengen Schwefel (Sediment mit 200 g TS und 0,4 bis 10 g S^0 in insgesamt 2000 ml Wasser im Rührreaktor bei 30°C)

Erklärt werden kann dieses Phänomen damit, daß im vorliegenden Fall die Geschwindigkeit der S^0 -Oxidation nicht von der Anzahl der laugungsaktiven Mikroorganismen im Sediment, sondern von der begrenzten Oberfläche der Schwefelkörner bestimmt wird. Da Schwefel praktisch wasserunlöslich ist, kann er von den schwefeloxidierenden Bakterien nicht aus der wäßrigen Phase aufgenommen werden. Der innige Kontakt zwischen den Bakterien und den Schwefelkörnern ist deshalb von fundamentaler Bedeutung für die mikrobielle Schwefeloxidation. Tenside inhibieren die S^0 -Oxidation, weil die Verringerung der Oberflächenspannung wahrscheinlich die Anlagerung der Bakterien an die Schwefelkörner beeinträchtigt [SEIDEL *et al.* 2000C, 2000D].

Wenn die Oberfläche der Schwefelpartikel ein begrenzender Faktor für die Schwefeloxidation ist, steigt die Geschwindigkeit der Schwefeloxidation mit der Menge des vorhandenen Schwefels. Wird das Volumen und damit auch die Oberfläche der Schwefelkörner durch die mikrobielle Verwertung zunehmend kleiner, nimmt auch die Geschwindigkeit der Schwefeloxidation mit fortschreitender Prozeßdauer immer mehr ab. Um diesen Prozeß zu quantifizieren, wurde ein mathematisches Modell entwickelt. Für die Masse des im Bilanzraum befindlichen elementaren Schwefels gilt:

$$m_{S^0} = \rho_{S^0} \cdot V_{S^0} \quad (1)$$

Nimmt man vereinfachend an, daß die Schwefelkörner kugelförmig sind (das ist nach mikroskopischer Untersuchung annähernd gegeben) und daß sie einen einheitlichen Durchmesser besitzen (tatsächlich besteht der Schwefel aus einem Spektrum 5 bis 100 μm großer Partikel mit einem d_{50} von 31 μm und einem mittleren Durchmesser von 35 μm), dann gilt für das Volumen des Schwefels:

$$V_{S^0} = n_{S^0} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r_{S^0}^3 \quad (2)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Schwefelkörner vollständig von S^0 -oxidierenden Mikroorganismen bedeckt sind und daß die Mikroorganismen mit konstanter Geschwindigkeit in Richtung Kornmittelpunkt vorrücken, gilt:

$$\frac{dr_{S^0}}{dt} = -k \quad (3)$$

Als Lösung dieser Gleichung erhält man $r_{S^0}(t) = r_{S^0}(t=0) - k \cdot t$. Die Verknüpfung dieser Beziehung mit den Gleichungen 1 und 2 ergibt:

$$m_{S^0} = \rho_{S^0} \cdot n_{S^0} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (r_{S^0}(t=0) - k \cdot t)^3 \quad (4)$$

Wenn man den Anfangsradius der Schwefelkörner ausklammert und den dann vor der Klammer stehenden Ausdruck mit der Anfangsmasse ersetzt, erhält man:

$$m_{S^0} = m_{S^0}(t=0) \cdot (1 - k^* \cdot t)^3 \quad \text{mit} \quad k^* = k / r_{S^0}(t=0) \quad (5)$$

Durch Anpassung dieser Modellgleichung an die experimentellen Daten wurde $k^* = 0,0011 \text{ h}^{-1}$ erhalten. Die gemessenen und berechneten Kurvenverläufe zeigen eine gute Übereinstimmung, obwohl die Annahme eines einheitlichen Korndurchmessers eine grobe Vereinfachung darstellt (Abb. 55).

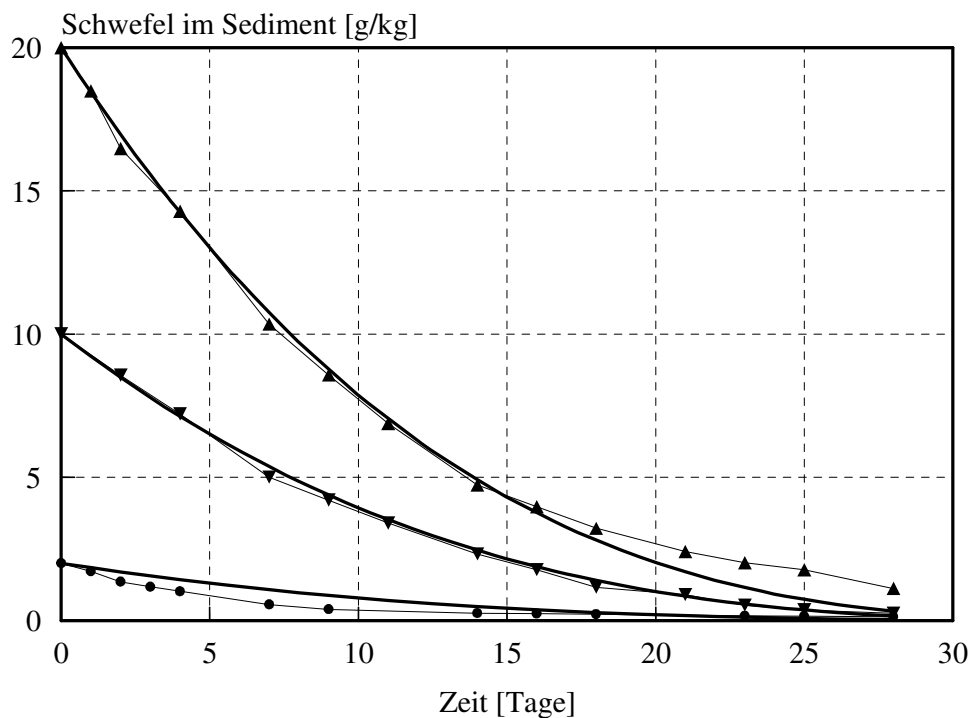


Abb. 55: Vergleich der gemessenen und berechneten Schwefelgehalte im Sediment während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit unterschiedlichen Mengen Schwefel (Meßdaten aus Abb. 54)

Einfluß des Schwefelzusatzes

Um den Einfluß der Menge des zugesetzten Schwefels auf das Laugungsergebnis zu zeigen, wurden die Daten des in Abb. 51 bis 53 dargestellten Versuches weiter ausgewertet.

Je mehr Schwefel die Sedimentsuspension enthielt, um so größer war die nach annähernd vollständiger Schwefeloxidation gefundene Schwermetallsolubilisierung (Abb. 56). Die einzelnen Schwermetalle gingen nicht alle gleich gut in Lösung. Die Metalle Cu und Cr erforderten zu ihrer Solubilisie-

rung wesentlich saurere Bedingungen als Zn, Ni und Cd, während Pb aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit des PbSO_4 kaum mobilisiert wurde. Bei der abiotischen Laugung mit Schwefelsäure verhielten sich die Schwermetalle sehr ähnlich (vergleiche Abb. 36).

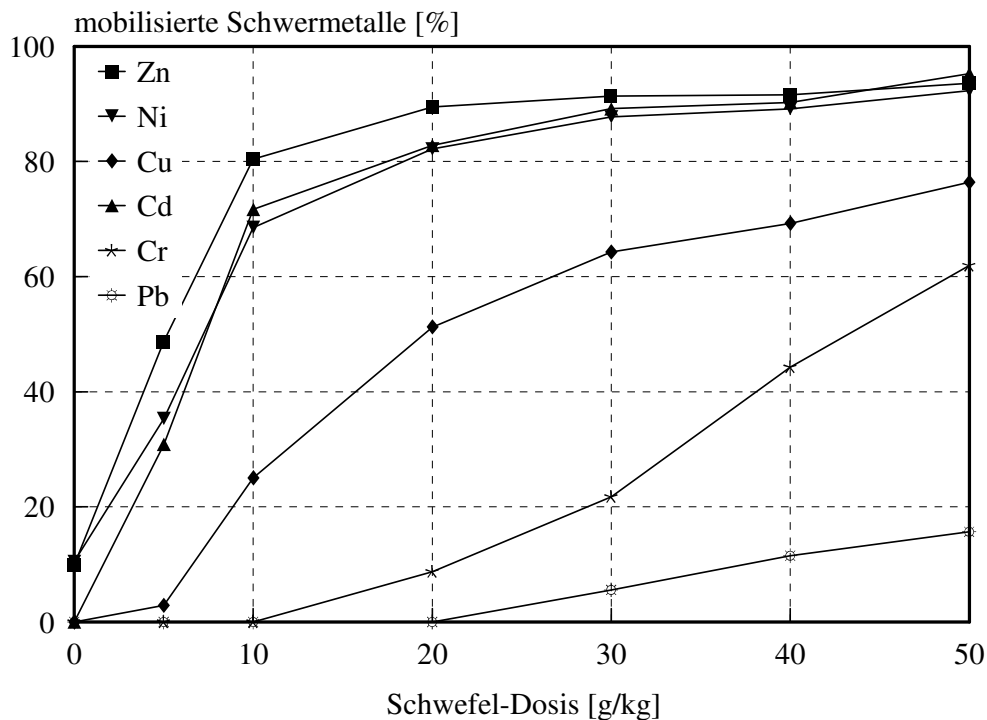


Abb. 56: Anteil solubilisierter Schwermetalle nach 53 Tagen Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit unterschiedlichen Mengen Schwefel (Sediment mit 20 g TS und 0 bis 1 g S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

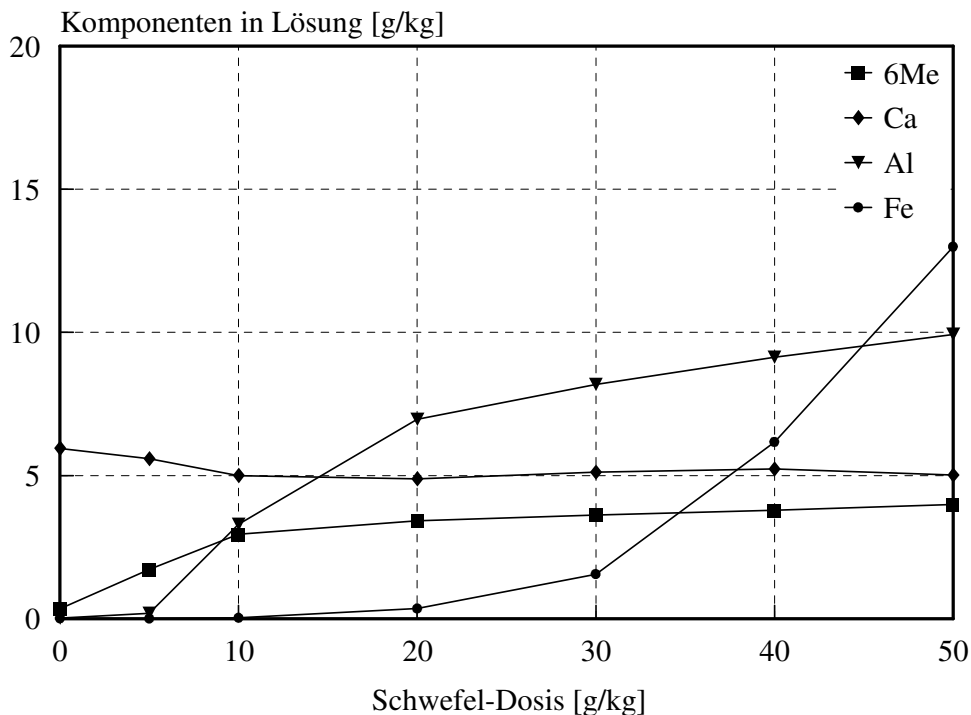


Abb. 57: Schwermetalle, Ca, Al und Fe in Lösung nach 53 Tagen Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit unterschiedlichen Mengen Schwefel (Sediment mit 20 g TS und 0 bis 1 g S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

Die Hauptkontaminanten des Weiße-Elster-Sediments aus der Geschiebefalle Kleindalzig Zn und Cd gehen schon bei einer Schwefel-Dosis von 20 g/kg zu hohen Anteilen in Lösung. Schwefelmengen von mehr als 20 g/kg erhöhen den solubilisierten Anteil des Zn und Cd nur noch wenig (Abb. 56) und lassen die Konzentration des löslichen Fe stark ansteigen (Abb. 57). Weil hohe Schwefeldosen im Fall des Kleindalzig-Sediments den Reinigungseffekt kaum verbessern, die Solubilisierung unerwünschter Komponenten bewirken und unnötige Kosten für den Schwefel verursachen, wurde die Schwefelmenge für alle weiteren mikrobiellen Laugungsversuche auf 20 g/kg festgelegt.

Einfluß des Sauerstoffs

Die laugungsaktiven Mikroorganismen benötigen zur Schwefeloxidation molekularen Sauerstoff, womit der Sauerstoff zum limitierenden Faktor werden und den Prozeßverlauf entscheidend beeinflussen kann. Zur Untersuchung der Wirkung geringer Sauerstoffkonzentrationen auf die Schwefeloxidation wurde ein Rührreaktor mit Kleindalzig-Standardsediment mit 200 g TS, 4 g S⁰ und insgesamt 2000 ml Wasser befüllt und die Suspension bei 30°C gerührt. Nach 24 h aerobem Betrieb wurde der Sauerstoffgehalt der Suspension über die Variation des Sauerstoffgehaltes in der Gasphase auf vorgegebene Werte geregelt. Der Sollwert der Regelung wurde stufenweise alle 1 h erhöht und jeweils nach Erreichen des Gleichgewichts der Sauerstoffgehalt der Gasphase gemessen [VOIGT 2001]. Aus der Differenz des O₂-Gehaltes beider Phasen (Umrechnung der prozentualen auf absolute Werte mittels der O₂-Löslichkeit in Wasser bei 30°C von 7,55 mg/l [OEHME *et* SCHULER 1983]) und dem k_La-Wert des Reaktors von 7,3 h⁻¹ wurde die spezifische Sauerstoffzehrung berechnet.

Der spezifische Sauerstoffverbrauch verringerte sich erst bei einem Sauerstoffgehalt von < 0,05 mg/l (Abb. 58). Damit reagierten die S⁰-oxidierenden Mikroorganismen des Sediments sehr tolerant auf eine Sauerstoffverknappung, was auf ihre hohe Affinität zum Sauerstoff zurückzuführen ist. Der mathematischen Formulierung des substratlimitierten Wachstums von Mikroorganismen dient das MONOD-Modell: $\mu = \mu_{\max} \cdot C_{O_2} / (C_{O_2} + K_{O_2})$ [BERGTER 1983]. Aus der Anpassung des Modells an die Meßdaten (Abb. 58) ergab sich für die Halbsättigungskonstante ein Wert von etwa $K_{O_2} \approx 0,01$ mg/l.

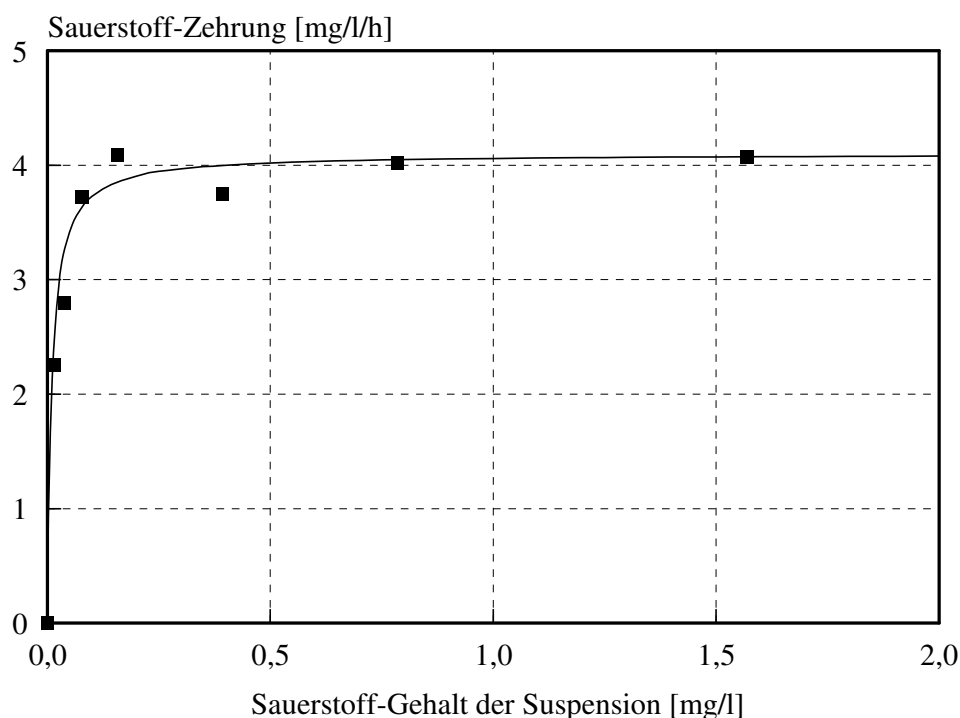


Abb. 58: spezifischer Sauerstoffverbrauch bei definiertem O₂-Gehalt nach 24 h Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit 20 g/kg Schwefel (Sediment mit 200 g TS und 4 g S⁰ in insgesamt 2000 ml Wasser im Rührreaktor mit pO₂-Regelung bei 30°C)

Der Versuch, die Menge des zur Schwefeloxidation benötigten Sauerstoffs in einem Sapromat zu messen, schlug fehl [LÖSER *et al.* 1999D, S.107-109]. Die Kulturkolben des Sapromaten enthalten ein Absorbens für Kohlendioxid, um eine Störung der volumetrischen Sauerstoffmessung durch CO₂-Bildung zu verhindern. Die S⁰-oxidierenden autotrophen Mikroorganismen benötigen aber zum Biomasseaufbau CO₂ als C-Quelle. Der CO₂-Mangel hemmte wahrscheinlich die Schwefeloxidation.

Da die S⁰-oxidierenden Bakterien einen im Verhältnis zur Biomassebildung hohen Stoffdurchsatz im Energiestoffwechsel zeigen (nach KÖHLER *et al.* VÖLGSEN [1998] oxidieren *Thiobacilli* zur Bildung von 1 g Biomasse etwa 7 g S⁰), kann man die CO₂-Reduktion bei der Bilanzierung des Sauerstoffs vernachlässigen und es gilt: $S^0 + 1,5 O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$. Das heißt, zur Oxidation von 1 mol S⁰ werden 1,5 mol O₂ benötigt und man erhält einen Sauerstoffverbrauchsbeiwert von $Y_{O_2/S^0} = 1,5 \text{ g/g}$.

Einfluß der Temperatur

Die Temperatur hat einen entscheidenden Einfluß auf die Schwefeloxidation und damit auch auf die Laugungsgeschwindigkeit. Der Temperaturbereich, in dem die mikrobielle Laugung untersucht wurde, war mit 5 bis 55°C sehr weit gefaßt. Aus Vorversuchen war bekannt, daß die autochthonen S⁰-oxidierenden Mikroorganismen des Kleindalzig-Sediments selbst bei 4°C den Schwefel noch mit meßbarer Geschwindigkeit oxidieren. Andererseits wurde in *pilot scale*-Versuchen (Abschnitt 5.2) eine mikrobiell induzierte Aufheizung des Sediments bis auf 50°C beobachtet. Da die direkte Messung der Temperaturabhängigkeit der S⁰-Oxidation viel zu aufwendig gewesen wäre, wurde der Temperatureinfluß auf die Laugung nur indirekt über die Versauerungskinetik bestimmt.

Die mikrobielle Schwefeloxidation kam für gewöhnlich schnell in Gang; eine "lag-Phase" von mehr als 24 h war nur bei 5 und 10°C zu beobachten (Abb. 59 und 60). Hatte die Versauerung erst einmal eingesetzt, fiel der pH-Wert relativ schnell ab. Im Bereich von 5 bis 35°C nahm die Geschwindigkeit der Versauerung deutlich zu und bei Temperaturen oberhalb 35°C nahm sie wieder ab.

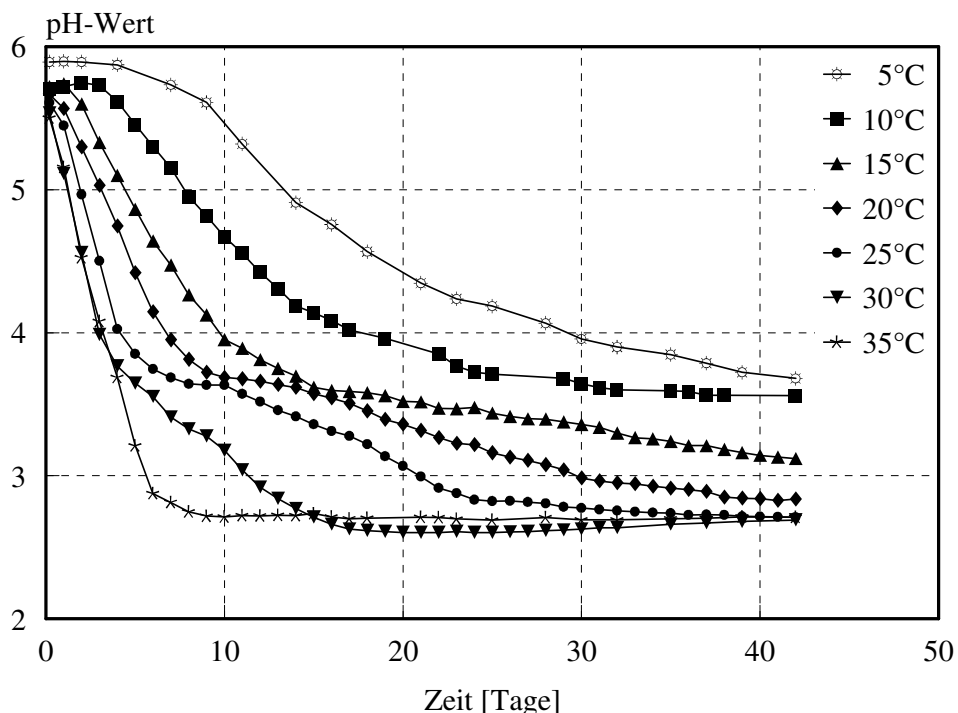


Abb. 59: pH-Wert während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlicher Temperatur (Sediment mit 20 g TS und 0,4 g S⁰ in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben)

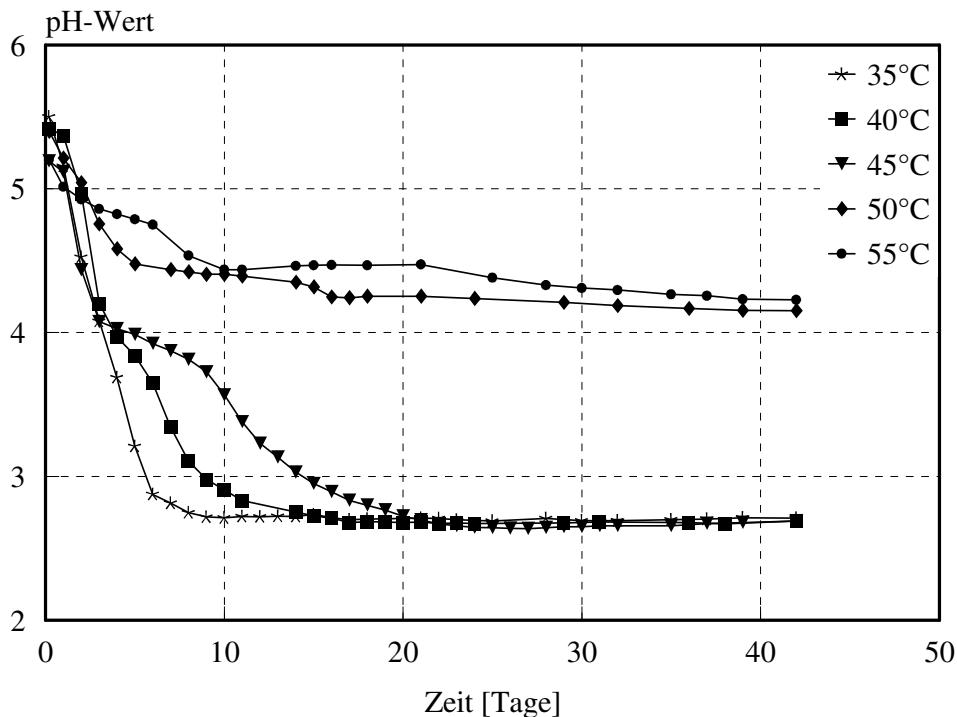


Abb. 60: pH-Wert während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlicher Temperatur (Sediment mit 20 g TS und 0,4 g S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben)

Oberhalb 45°C kam der Laugungsprozeß nach einer kurzen Phase der Versauerung fast vollständig zum Erliegen. Das heißt, niedrige Temperaturen reduzierten die Geschwindigkeit der Schwefeloxidation und hohe Temperaturen hemmten sie. Am schnellsten wurde der Schwefel bei 35°C oxidiert. Nur im Temperaturbereich von 25 bis 45°C wurde der Schwefel innerhalb von 42 Tagen annähernd vollständig umgesetzt und der minimale pH-Wert von 2,7 erreicht.

Die vorübergehende Verzögerung bzw. Stagnation der Versauerung bei Temperaturen von 20 bis 45°C (an einem mehr oder weniger ausgeprägten Sattel der pH(t)-Kurven zu erkennen) kann man auf die Veränderung der Milieubedingungen zurückführen. Die drastische Änderung des pH-Wertes hat sicher auch Auswirkungen auf die Aktivität der Mikroorganismen. Es gibt eine Vielzahl S^0 -oxidierender Bakterienarten, die in sehr unterschiedlichen pH-Bereichen aktiv sind [KÖHLER *et* VÖLSGEN 1998]; einige benötigen stark saure, andere schwach saure Bedingungen, manche sogar ein leicht alkalisches Milieu. Die Veränderung des pH-Wertes könnte zu Verschiebungen in der Mikroorganismenpopulation führen. So beobachteten TYAGI *et al.* [1998] in mit Schwefel versetztem Klärschlamm ein vorübergehendes Auftreten an moderat saure Bedingungen angepaßte Bakterien, die mit zunehmender Versauerung von stärker saure Bedingungen bevorzugenden Bakterien verdrängt wurden. Die Stagnation der Versauerung bei 50 und 55°C könnte auf einen ähnlichen Effekt zurückzuführen sein (eventuell vertragen die stark azidophilen Bakterien im Vergleich zu den moderat azidophilen Bakterien keine hohen Temperaturen).

Die Laugungskinetik (Abb. 61 und 62) korrelierte klar mit der Schwefeloxidation und Sedimentversauerung. Mit steigender Temperatur beschleunigte sich die Solubilisierung der toxischen Schwermetalle und erreichte bei 35°C eine maximale Geschwindigkeit. Im Bereich von 40 bis 45°C war die Laugung zwar langsamer als bei 35°C, erreichte aber den gleichen Endzustand. Bei Temperaturen von 50 und 55°C war die Laugung dann deutlich gehemmt.

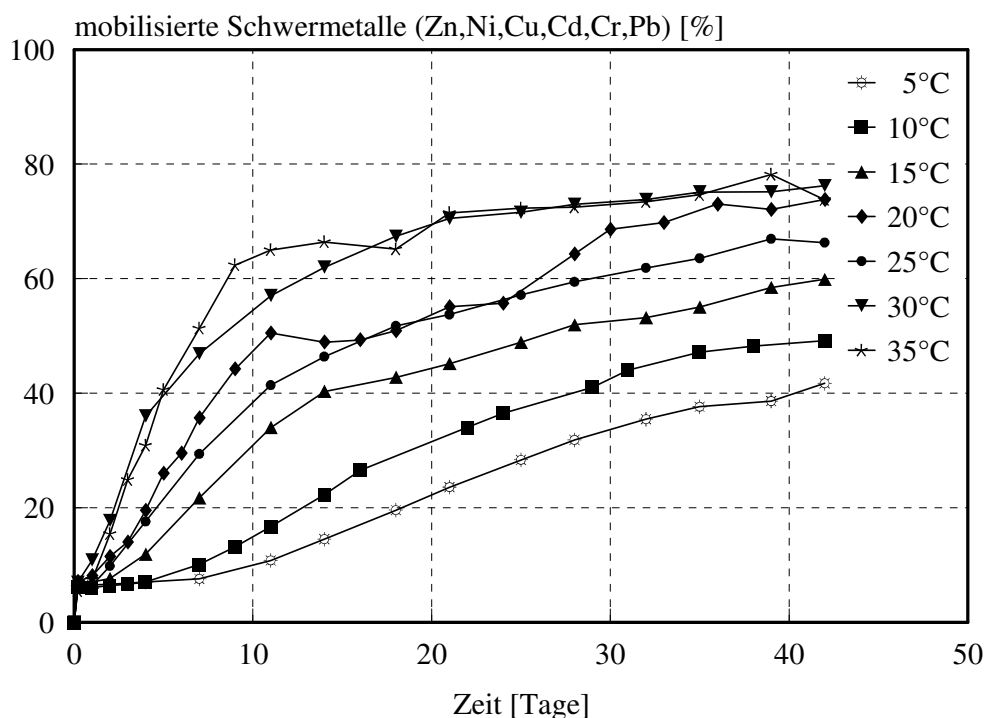


Abb. 61: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standard sediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlicher Temperatur (Sediment mit 20 g TS und 0,4 g S⁰ in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben)

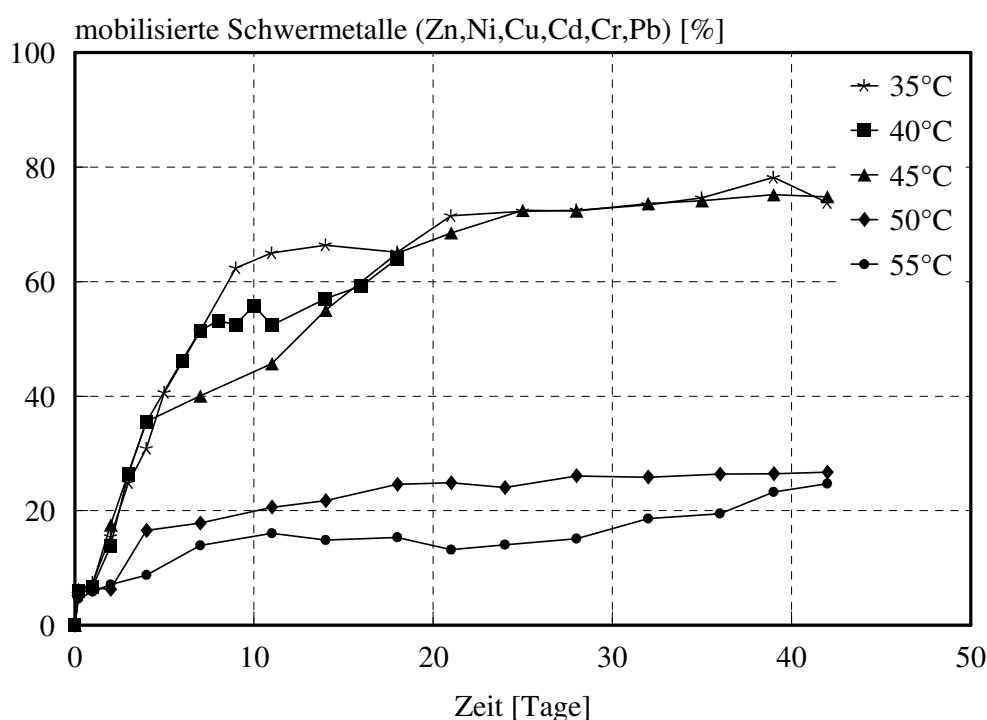


Abb. 62: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standard sediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlicher Temperatur (Sediment mit 20 g TS und 0,4 g S⁰ in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben)

Die Abbildungen 63 und 64 charakterisieren den Zustand nach 42 Tagen Suspensionslaugung (je-
weils Mittelwerte aus mehreren Versuchen). Je höher die Temperatur war, um so geringere Mengen
Restschwefel wurden gefunden. Zwischen 30 und 45°C war der Schwefel praktisch vollständig zu

Sulfat oxidiert. Bei 55 und 50°C war die Laugung durch die hohe Temperatur gehemmt und am Versuchsende nur die Hälfte des zugesetzten Schwefels verbraucht. Die Sulfatbildung, der pH-Wert und die Metallsolubilisierung korrelierten klar mit dem Grad der Schwefeloxidation.

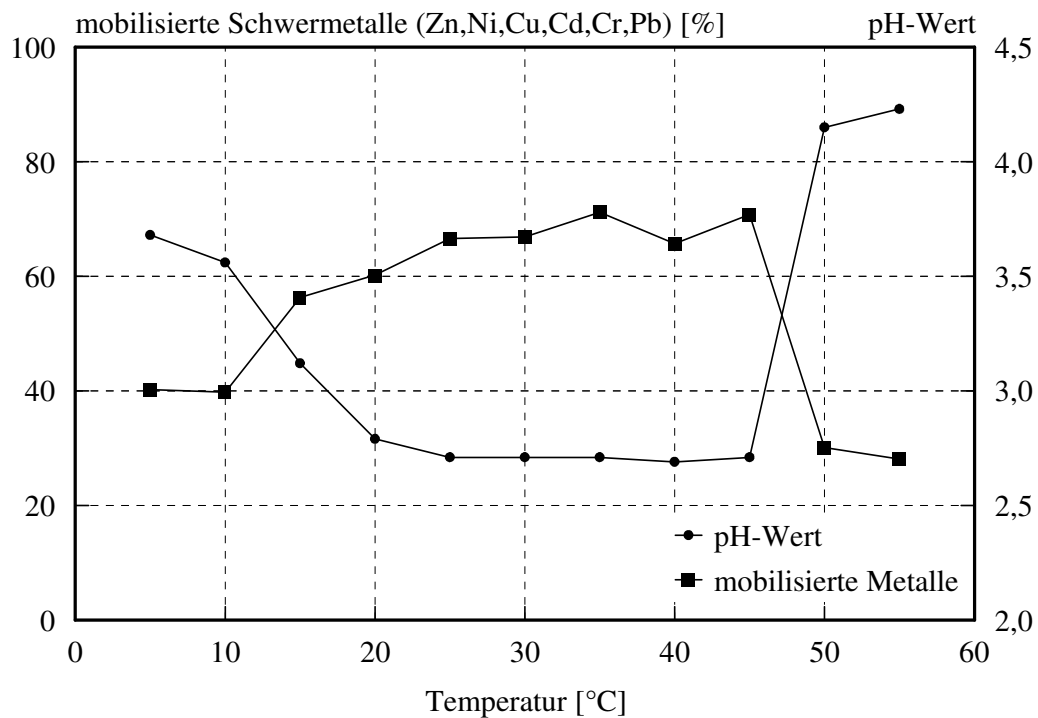


Abb. 63: pH-Wert und Anteil solubilisierter Schwermetalle nach 42 Tagen Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlicher Temperatur (Sediment mit 20 g TS und 0,4 g S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben)

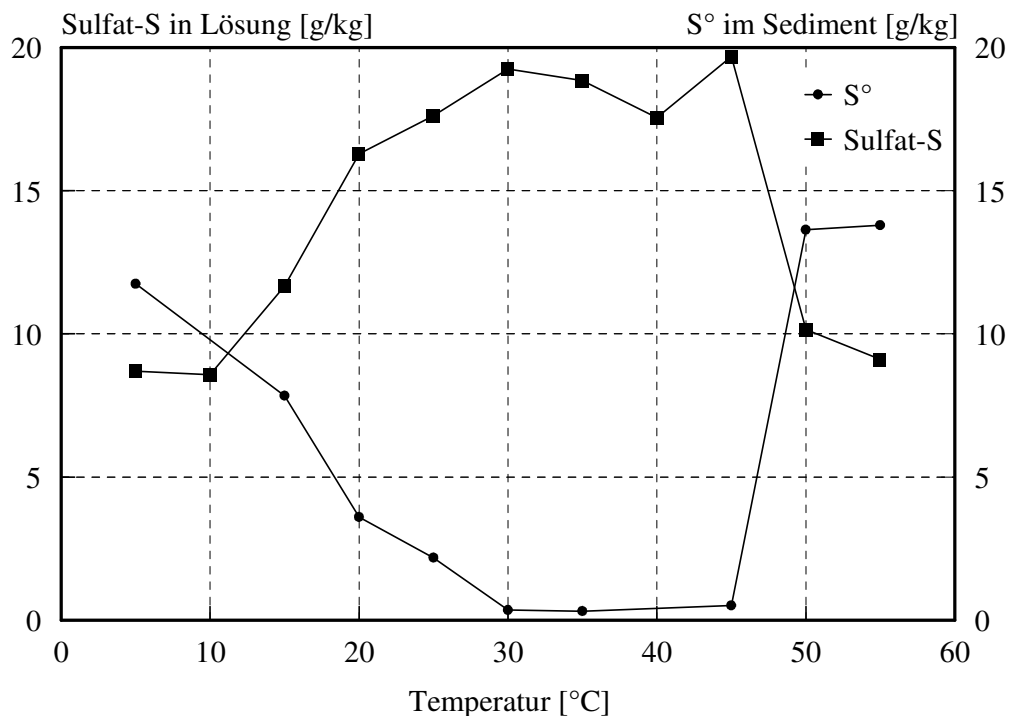


Abb. 64: Schwefelgehalt des Sediments und Sulfat-S in Lösung nach 42 Tagen Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlicher Temperatur (Sediment mit 20 g TS und 0,4 g S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben)

Einfluß des Kalkgehaltes

Neben einer Reihe anderer Faktoren entscheidet auch die Pufferkapazität über die Laugbarkeit eines Sediments. Eine hohe Pufferkapazität resultiert meist aus einem entsprechend großen Kalkgehalt. Viel Kalk enthaltende Sedimente reagieren neutral bis leicht alkalisch und verändern ihren pH-Wert bei Säurezugabe nur wenig, weil die Protonen gemäß $2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ verbraucht werden. Im mikrobiellen Laungsprozeß könnten die S^0 -oxidierenden Mikroorganismen durch die basische Reaktion eines solchen Sediments gehemmt und die gebildete Schwefelsäure vom Kalk gebunden werden. Die gewünschte Versauerung und die Mobilisierung der Schwermetalle bliebe dann aus.

Um den Einfluß der Pufferkapazität eines Sediments auf seine Laugbarkeit zu untersuchen, wurde das an Puffersubstanzen arme Kleindalzig-Standardsediment mit unterschiedlichen Mengen Bernburger Kalk der Körnung $< 63\ \mu\text{m}$ (Details zum Kalk siehe Abschnitt 4.6) und 20 g/kg Schwefel versetzt und dann wie üblich in Suspension gelaugt.

Durch den Kalkzusatz wurde das leicht sauer reagierende Sediment (pH 5,55) schnell neutralisiert (Abb. 65). Kleindalzig-Standardsediment mit Kalk ohne Schwefelzusatz behält diesen pH-Wert bei [LÖSER *et al.* 2000A], nicht aber das Sediment mit dem Schwefel. Die mikrobielle Oxidation des Schwefels wurde durch die Neutralisation offensichtlich nicht gehemmt. Im Vergleich zur Suspensionslaugung ohne Kalk fiel der pH-Wert aber verzögert und auch nicht so stark ab. Je mehr Kalk in der Suspension enthalten war, um so ausgeprägter war dieser Effekt. In der Phase mit kaum abnehmendem pH-Wert wurde die gebildete Schwefelsäure sogleich vom Kalk gebunden. Erst nach der Erschöpfung des Neutralisationsmittels konnte der pH-Wert dann stärker absinken. Je mehr Kalk die Suspension enthielt, um so länger dauerte es, bis dieser Punkt erreicht war. Selbst bei einem Kalkzusatz von 80 g/kg war dies zu beobachten. Allein in der Suspension mit 100 g/kg Kalk wurde die gebildete Säure vollständig gebunden und der pH-Wert verringerte sich nicht. Aus 20 g/kg S^0 entstehen rein rechnerisch 61 g/kg H_2SO_4 , die mit 62 g/kg Kalk reagieren. Die Suspension mit 60 g/kg Kalk besaß deshalb auch zum Versuchsende in etwa den gleichen pH-Wert wie zu Beginn.

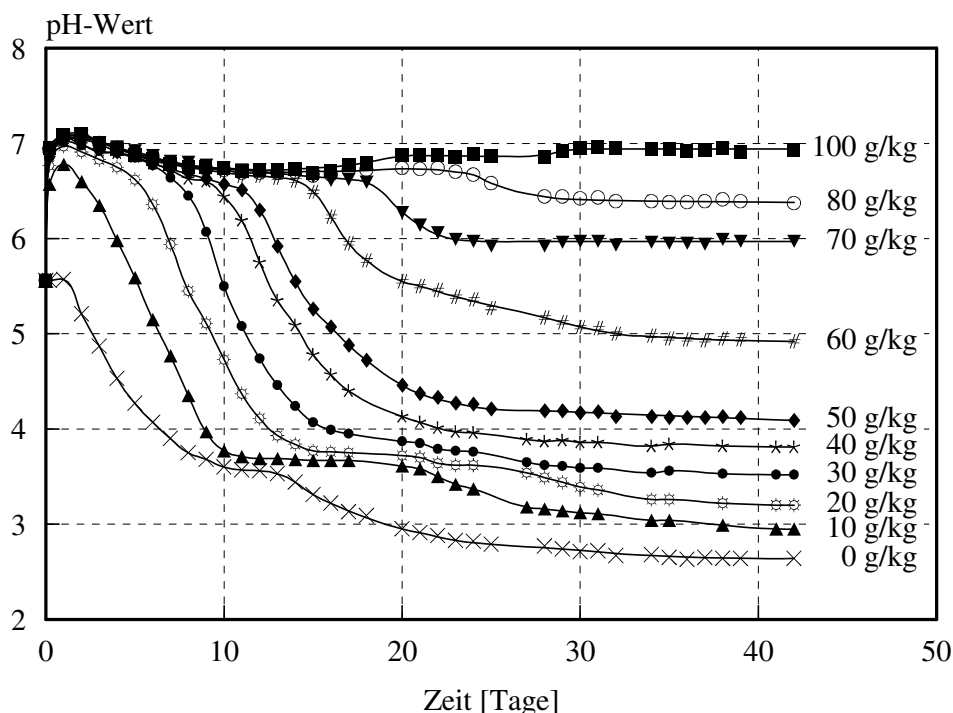


Abb. 65: pH-Wert während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit 20 g/kg Schwefel und unterschiedlichen Mengen Kalk (Sediment mit 20 g TS, 0,4 g S^0 und 0 bis 2 g Bernburger Kalk $< 63\ \mu\text{m}$ in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben)

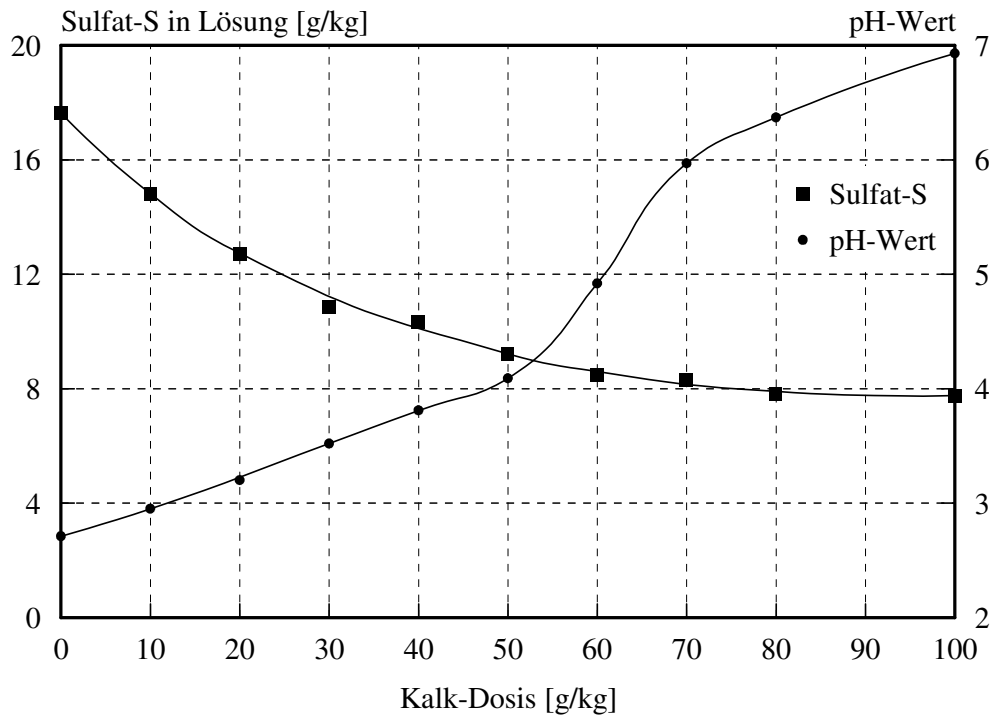


Abb. 66: pH-Wert und Sulfat-Schwefel in Lösung nach 42 Tagen Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit 20 g/kg Schwefel und unterschiedlichen Mengen Kalk (Sediment mit 20 g TS, 0,4 g S^0 und 0 bis 2 g Bernburger Kalk < 63 μm in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben)

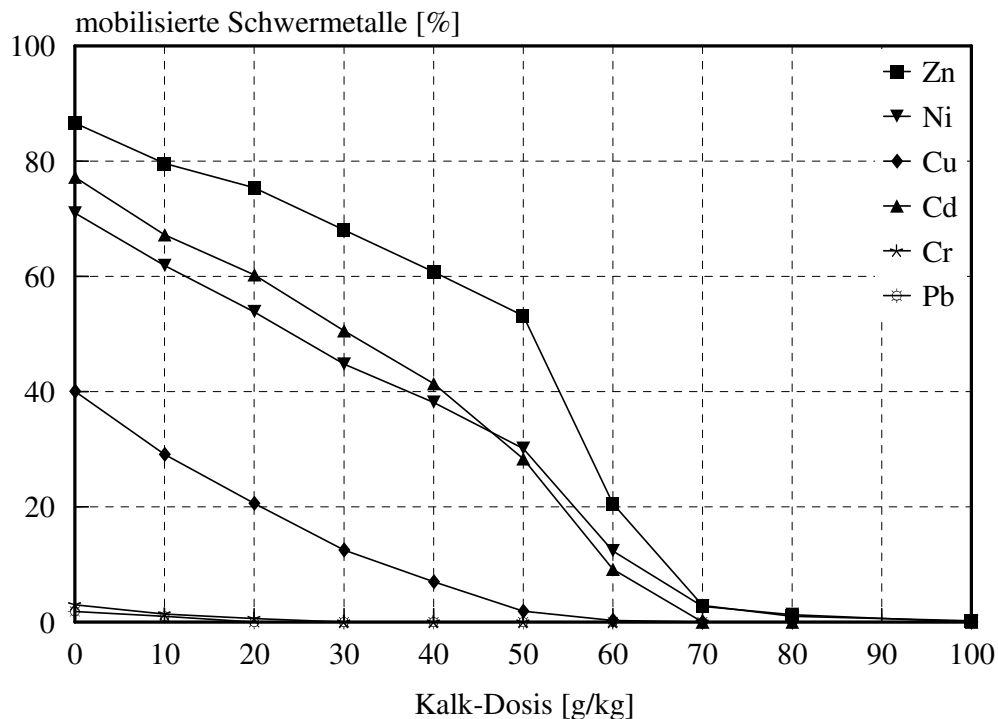


Abb. 67: Anteil solubilisierter Schwermetalle nach 42 Tagen Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit 20 g/kg Schwefel und unterschiedlichen Mengen Kalk (Sediment mit 20 g TS, 0,4 g S^0 und 0 bis 2 g Bernburger Kalk < 63 μm in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben)

Je mehr Kalk dem Sediment zugesetzt wurde, um so größer war die Pufferkapazität der Suspension, um so mehr wurde von der mikrobiell gebildeten Schwefelsäure neutralisiert, um so höher war der pH-Wert am Ende der Laugung und um so weniger Ionen enthielt die wäßrige Phase (Abb. 66 und 67). Die Fixierung eines mehr oder weniger großen Teils der gebildeten Schwefelsäure im Feststoff als gering lösliches CaSO_4 ist leicht an dem mit wachsender Kalkdosierung abnehmenden in Lösung befindlichen Sulfates zu erkennen. Mit steigendem Kalk-Zusatz nahm auch der Anteil der solubilisierten Schwermetalle rapide ab.

Einfluß der Sedimenteigenschaften

Die physikochemischen Eigenschaften eines kontaminierten Sediments entscheiden darüber, ob sich die Schwermetalle mit einem ökonomisch vertretbaren Aufwand durch Laugung entfernen lassen. Um dies zu demonstrieren, wurde eine Reihe von Sedimenten mit unterschiedlichem geologischem Hintergrund charakterisiert (Tab. 9 und 10) und unter identischen Bedingungen mikrobiell gelaugt.

Tab. 9: Herkunft und Eigenschaften der im Laugungsversuch verwendeten Sedimente

Sediment	Herkunft und grundlegende Eigenschaften
Sediment A	Sediment der Röder aus der Talsperre Radeburg nördlich Dresden – oxisches Material aus dem verlandeten östlichen Bereich der Talsperre (Probe 1)
Sediment B	Sediment der Röder aus der Talsperre Radeburg nördlich Dresden – oxisches Material aus dem verlandeten östlichen Bereich der Talsperre (Probe 2)
Sediment C	Sediment aus dem Süßen See westlich Halle/Sa. (Mansfelder Land) – anoxisches Material aus dem Seegrund mit einer Rammkernsonde entnommen
Sediment D	Sediment der Saale aus der Schleuse Meuschau km 113,5 – getrocknetes und auf 2 mm gesiebt Material (Meuschau II in [PASCHKE <i>et al.</i> 2001])
Sediment E	Sediment der Saale aus der Schleuse Planena km 104,4 – getrocknetes und auf 2 mm gesiebt Material (Planena II in [PASCHKE <i>et al.</i> 2001])
Sediment F	Hafenbaggertgut aus der Weser bei Bremen – anoxisches, marin beeinflusstes Material von der Deponie Seehausen in Bremen
Sediment G	Sediment der Weißen Elster aus der Geschiebefalle Kleindalzig südlich Leipzig – anoxische Feinfraktion aus dem Absetzbecken (1998 gebaggert; siehe Abschnitt 4.1)
Sediment H	Sediment der Weißen Elster aus der Geschiebefalle Kleindalzig südlich Leipzig – oxisches Material aus dem Absetzbecken (Standardsediment; siehe Abschnitt 4.0)

Allen Sedimenten gemeinsam war eine beträchtliche anthropogene Schwermetallbelastung und ein hoher Organikgehalt. Welche Schwermetalle im Sediment dominierten, wurde vom Schadstoffeintrag in das jeweilige Gewässer bestimmt. Neben anderen toxischen Schwermetallen traten vor allem Zn, Cd, Hg und As als Hauptkontaminanten in Erscheinung.

Je nach ihrer Vorbehandlung unterschieden sich die Sedimente hinsichtlich des Oxidationsstatus. Die frisch gebaggerten Sedimente C und G bzw. das von einer großräumigen Deponie stammende Sediment F waren anoxisch, besaßen ein negatives Redoxpotential und einen geringen Schwefeloxidaationsgrad. Die bereits längere Zeit an der Luft gelagerten Sedimente A, B und H waren dagegen oxisch (hohes Redoxpotential). Die getrockneten Sedimente (D und E) nahmen in dieser Beziehung eine Zwischenstellung ein.

Entsprechend der geologischen Situation des Herkunftsgebietes wiesen die Sedimente einen sehr unterschiedlichen Kalkgehalt auf. Der Kalkgehalt eines Sediments ist an seinem Ca- und Anorganik-C-Gehalt zu erkennen. Demzufolge waren die Sedimente C bis F ausgesprochen kalkreich und besaßen eine große Pufferkapazität. Die Pufferkapazität wurde durch Titration der Sedimentsuspensionen mit Schwefelsäure abgeschätzt (Abb. 68). Die kalkarmen Sedimente versauerten schon bei einer geringen Säurezugabe, während es bei den kalkreichen Sedimenten für eine vergleichbare pH-Änderung

wesentlich größerer Säuremengen bedurfte. Eine gewisse Ausnahme bildete in dieser Beziehung das anoxische Kleindalzig-Sediment (G), das wenig Kalk enthielt und trotzdem ein relativ hohes Säurebindungsvermögen besaß.

Tab. 10: Physikochemische Charakterisierung der im Laugungsversuch eingesetzten Sedimente

Meßgröße	Meßwert bei Sediment ...							
	Sed. A	Sed. B	Sed. C	Sed. D	Sed. E	Sed. F	Sed. G	Sed. H
Feuchte [%]	41	41	66	-	-	66	75	39
Redoxpotential [mV]	259	263	- 370	143	128	- 259	- 200	250
pH-Wert	5,13	5,50	8,08	7,52	7,58	7,56	7,18	5,75
Organik [%]	25,3	19,2	11,4	15,9	17,2	14,5	19,6	20,9
Gesamt-C [%]	12,3	8,9	4,8	6,5	9,5	5,0	9,2	10,0
Anorganik-C [%]	0,00	0,00	0,17	0,12	0,33	0,51	0,05	0,00
Ca [mg/kg]	11100	9610	45900	42600	60100	46400	14800	15700
Gesamt-S [mg/kg]	10300	5400	13600	4950	8630	6110	9050	14900
Sulfat-S [mg/kg]	4000	800	< 500	550	1000	< 500	500	9000
Zn [mg/kg]	1750	1120	5448	871	1005	361	2820	3291
Ni [mg/kg]	90	76	43	70	106	41	146	286
Cu [mg/kg]	380	242	785	110	240	99	183	322
Cd [mg/kg]	83	54	13	3	4	< 2	12	36
Cr [mg/kg]	480	289	84	144	200	106	342	515
Pb [mg/kg]	720	406	886	114	124	93	171	312
Hg [mg/kg]	4	3	< 2	< 2	114	< 2	3	< 2
As [mg/kg]	25	23	171	18	19	23	37	42
Σ6Me [mg/kg]	3503	2187	7259	1312	1679	700	3674	4762

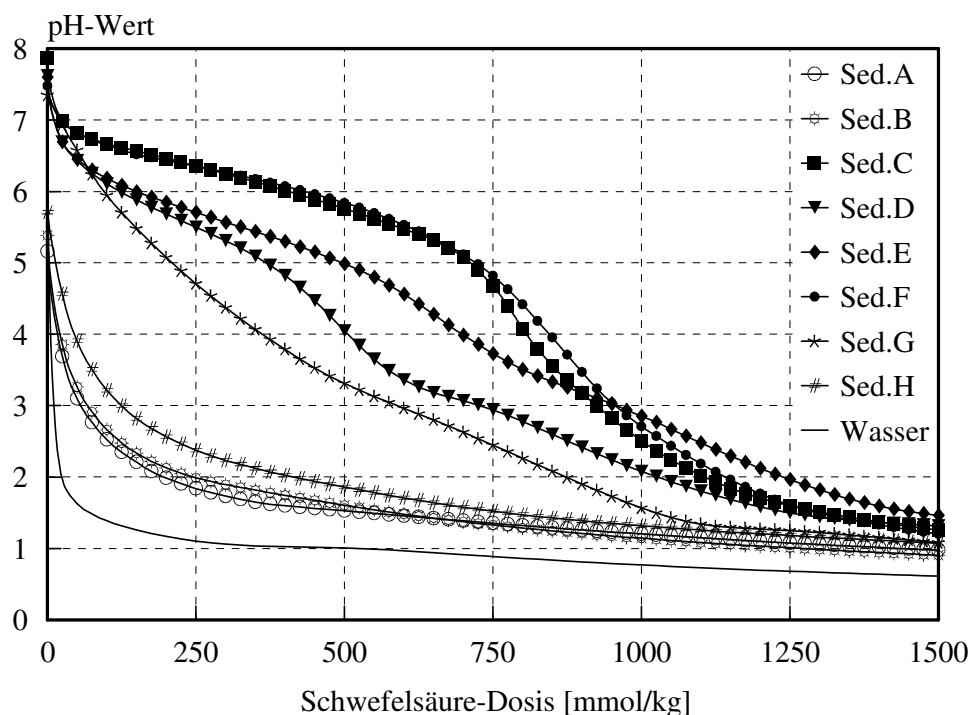


Abb. 68: pH-Wert während der Titration unterschiedlicher Sedimente mit Schwefelsäure in gerührter Suspension zur Beurteilung ihrer Puffereigenschaften (Sediment mit 20 g TS in insgesamt 200 ml Wasser in gerührter Suspension bei 25°C mit 0,2 ml 1 M H₂SO₄/g/h titriert)

Zu Referenzzwecken wurden die Sedimente zunächst ohne Schwefelzusatz gelaugt [LÖSER *et al.* 2001E, S. 71]. Dabei änderte sich der pH-Wert der meisten Sedimentsuspensionen nur wenig. Allein die Sedimente C und G verringerten ihren pH-Wert innerhalb von zwei Tagen um etwa 1,5 Einheiten, da sie größere Mengen reduzierte Schwefelverbindungen enthielten, die unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs schnell zu Schwefelsäure oxidiert wurden. Für das Sediment G wurde dieser Oxidationsprozeß detailliert untersucht (Abschnitt 4.2, [VOIGT 2001]). Nach 42 Tagen reagierten die kalkreichen Sedimentsuspensionen fast neutral (pH 6,7 bis 7,5), die kalkarmen Sedimentsuspensionen aber leicht sauer (pH 4,9 bis 5,7). Durch das Fehlen des laugenden Agens in den Suspensionen ohne Schwefel ging nur ein kleiner Anteil der Schwermetalle in Lösung (Abb. 70). In den kalkreichen, neutral reagierenden Sedimenten waren die toxischen Schwermetalle kaum löslich. Aber in den kalkarmen, leicht versauerten Sedimenten waren die Schwermetalle bereits so mobil, daß von diesen Materialien bei unsachgemäßer Lagerung eine ernsthafte Gefahr für die Umwelt ausgehen würde.

In einer zweiten Versuchsserie wurde den Sedimentsuspensionen als laugendes Agens 20 g/kg S^0 zugesetzt. Der Schwefel wurde von den autochthonen Mikroorganismen der Sedimente innerhalb von 42 Tagen meist weitgehend oxidiert. Nur in den Sedimenten B und C war der S^0 -Restgehalt mit 2,8 bzw. 6,6 g/kg größer als 10 % der eingesetzten S^0 -Menge. In Abhängigkeit vom Kalkgehalt zeigten die Sedimente ein sehr unterschiedliches Versauerungsverhalten (Abb. 69). Die kalkreichen Sedimente C bis F versauerten auf Grund ihres hohen Säurebindungspotentials trotz einer intensiven mikrobiellen H_2SO_4 -Produktion nur wenig (pH am Ende 5,8 bis 7,0), während der pH-Wert der kalkarmen Sedimente sehr schnell abnahm und am Ende im Bereich von 2,2 bei 3,0 lag.

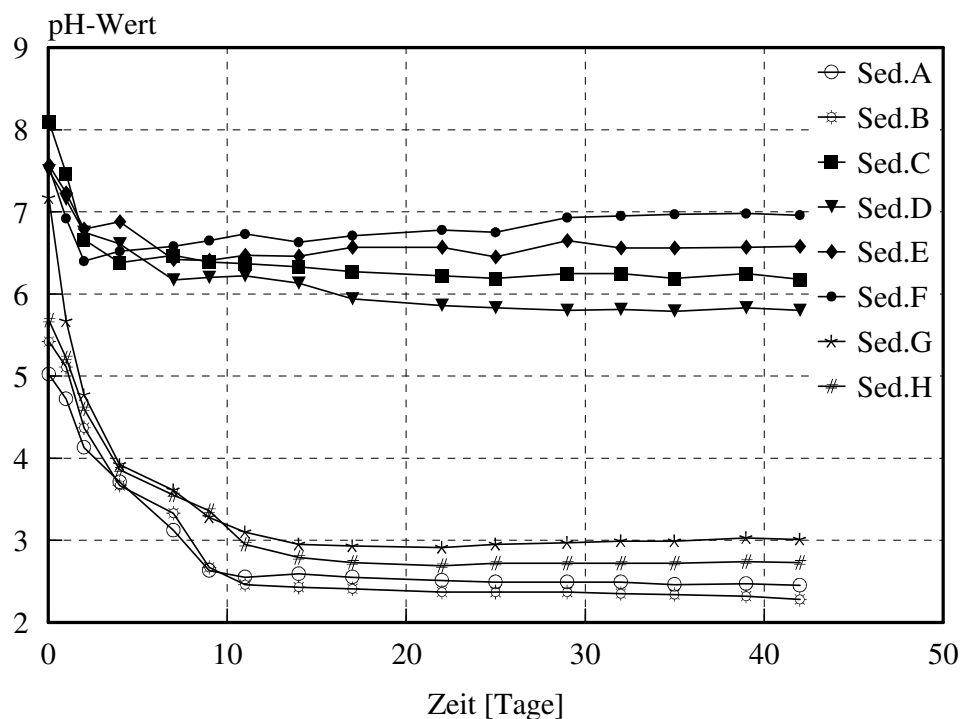


Abb. 69: pH-Wert während der Suspensionslaugung unterschiedlicher Sedimente mit 20 g/kg Schwefel (Sediment mit 20 g TS und 0,4 g S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 30°C)

Im Ergebnis des spezifischen Versauerungsverhaltens der einzelnen Sedimente gab es auch signifikante Unterschiede bei der Schwermetallsolubilisierung. Die toxischen Schwermetalle der kalkreichen Sedimente gingen trotz des Schwefelzusatzes kaum in Lösung, während die Metalle der kalkarmen Sedimente zu einem hohen Anteil solubilisiert wurden (Abb. 70). Eine differenzierte Bewertung der einzelnen Schwermetalle zeigt, daß wie mehrfach für das Kleindalzig-Sediment beobachtet, auch

bei den anderen laugbaren Sedimenten Zn, Cd und Ni relativ gut, Cu mäßig, aber Cr und Pb unter den realisierten Bedingungen kaum in Lösung ging (Abb. 71). Im Fall der Kleindalzig-Sedimente spielte der Oxidationsstatus für den Laugungserfolg keine Rolle; obwohl das anoxische Sediment eine höhere Pufferkapazität besaß (Abb. 68), wurde es ebenso gut wie das oxische Sediment gelaugt, weil es ein gewisses Potential zur Eigenversauerung in Form reduzierter S-Verbindungen mitbrachte.

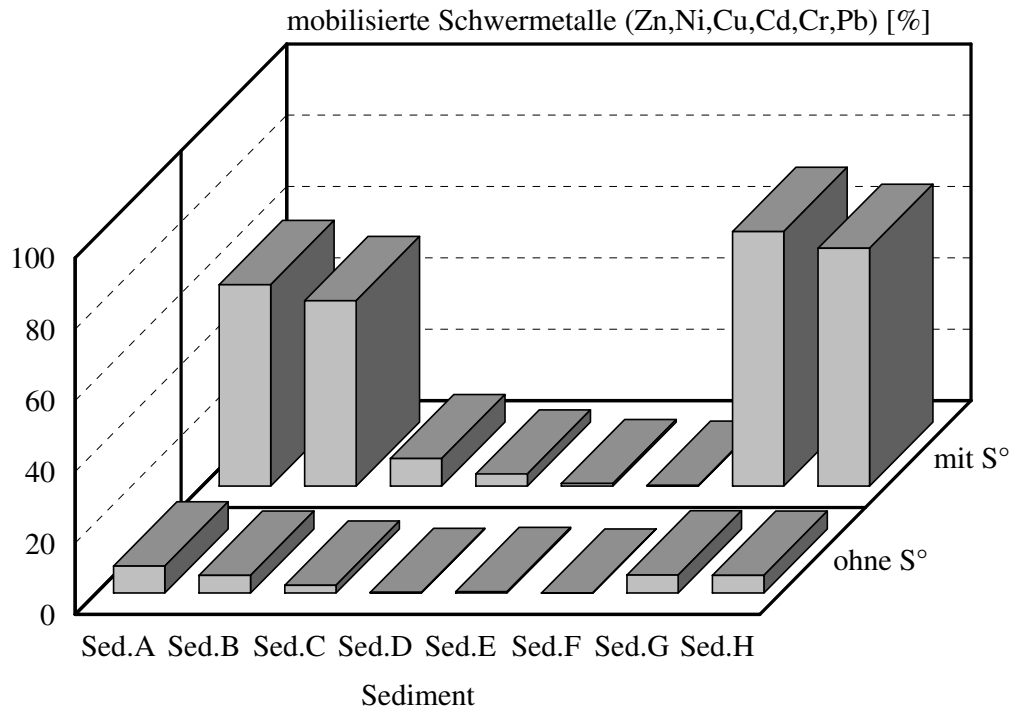


Abb. 70: Anteil solubilisierter Schwermetalle nach 42 Tagen Suspensionslaugung unterschiedlicher Sedimente ohne bzw. mit 20 g/kg Schwefel (Sediment mit 20 g TS und 0 bzw. 0,4 g S⁰ in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 30°C)

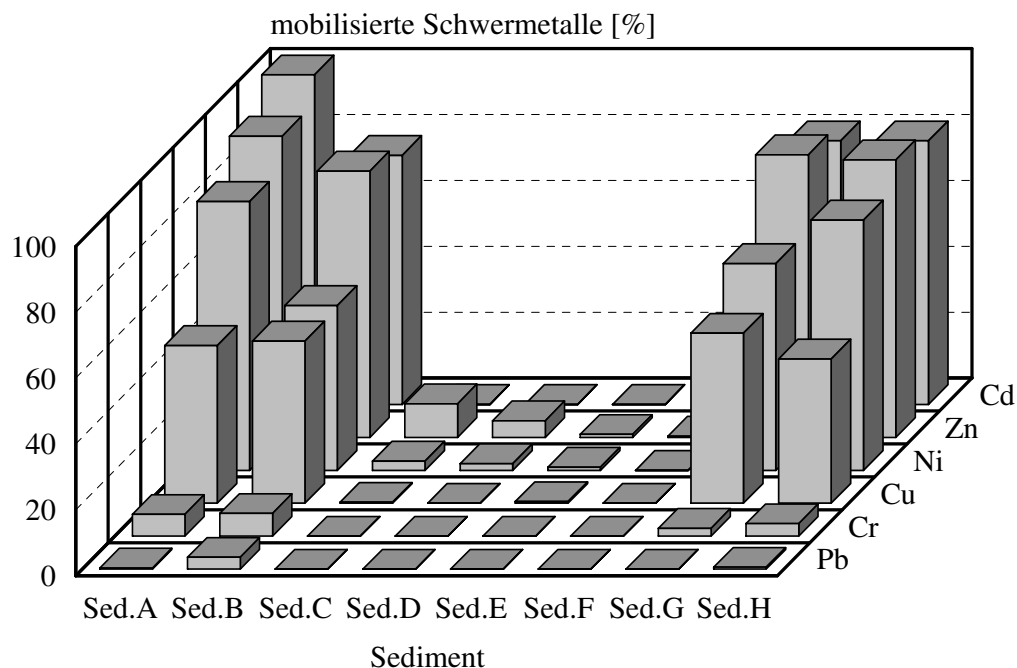


Abb. 71: Anteil solubilisierter Schwermetalle nach 42 Tagen Suspensionslaugung unterschiedlicher Sedimente mit 20 g/kg Schwefel (Sediment mit 20 g TS und 0,4 g S⁰ in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 30°C)

Einfluß des Kohlendioxids

Bei den autochthonen, schwefeloxidierenden Mikroorganismen des Sediments handelt es sich um chemolithoautotrophe Bakterien, die die zur Vermehrung benötigte Energie aus der aeroben Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen gewinnen und den zum Stoffaufbau notwendigen Kohlenstoff aus Kohlendioxid beziehen [KÖHLER *et* VÖLGSEN 1998]. Damit ist Kohlendioxid eine essentielle Komponente zur effektiven Schwefeloxidation. Fehlendes CO_2 reduziert den Energiebedarf der Bakterien und verringert die Geschwindigkeit der mikrobiellen Schwefelsäurebildung. Kohlendioxid muß aber nicht von außen zugeführt werden, weil die heterotrophen Mikroorganismen des Sediments CO_2 in ausreichender Menge aus der im Material enthaltenen Organik produzieren (siehe Abschnitt 5.2).

Bewertung der mikrobiellen Suspensionslaugung

Die Schwermetalle lassen sich entweder direkt mit zugesetzter Schwefelsäure oder indirekt mit elementarem Schwefel laugen. Der dem Sediment zugesetzte Schwefel wird durch die autochthonen Mikroorganismen des Sediments zu Schwefelsäure oxidiert, die ihrerseits die toxischen Schwermetalle in Lösung bringt. Im Abschnitt 4.4.4 wird gezeigt, daß die mikrobielle Festbettlaugung mit Schwefel unter Praxisbedingungen gegenüber der abiotischen Festbettlaugung mit Schwefelsäure große technologische Vorteile besitzt. Zunächst wurde die mikrobielle Laugung aber in Suspension untersucht, um Erkenntnisse zur Kinetik und Effizienz dieses Laugungsprinzips zu gewinnen.

Bei der Suspensionslaugung mit äquimolaren Mengen Schwefelsäure bzw. Schwefel ist der Anteil der solubilisierten toxischen Schwermetalle nach der Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen - das heißt, nach einer ausreichend langen Laugungsphase - praktisch gleich (Abb. 72). Bezüglich der Schwermetallsolubilisierung ist Schwefel also nicht weniger effektiv als eine entsprechende Menge direkt zugegebener Schwefelsäure. Auch andere Komponenten wie z.B. Fe wurden mit H_2SO_4 und S^0 in etwa gleichen Mengen gelöst. Das laugende Agens beeinflusst das Laugungsergebnis also nicht.

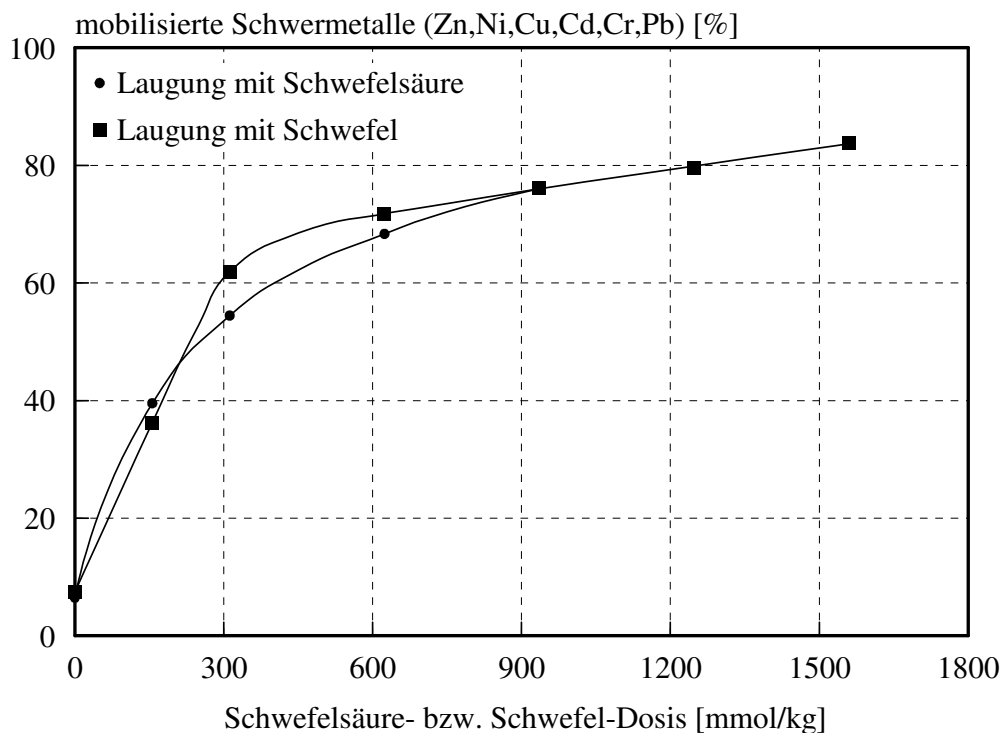


Abb. 72: Anteil solubilisierter Schwermetalle nach längerer Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standard sediment mit Schwefelsäure bzw. Schwefel (Sediment mit 20 g TS und H_2SO_4 bzw. S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

Je mehr Schwefel bzw. Schwefelsäure dem Sediment zugesetzt wurden, um so größer war der Anteil der solubilisierten toxischen Schwermetalle. Aus ökonomischen Gründen und wegen der verstärkten Solubilisierung unerwünschter Komponenten unter stark sauren Bedingungen sollte die Menge des laugenden Agens aber nicht zu groß sein. Für Kleindalzig-Sediment haben sich 20 g/kg S^0 bewährt.

Ein Vergleich der Laugungskinetik beider Prozesse macht auch Unterschiede deutlich (Abb. 73). Bei der Suspensionslaugung mit Schwefelsäure gehen die Schwermetalle relativ schnell (für die technische Anwendung aber zu langsam) in Lösung und das Solubilisierungsgleichgewicht ist nach etwa drei Tagen erreicht. Die mikrobielle Oxidation des Schwefels zu Schwefelsäure erfordert dagegen einige Zeit und die Schwermetalle gehen demzufolge verzögert und nur allmählich in Lösung.

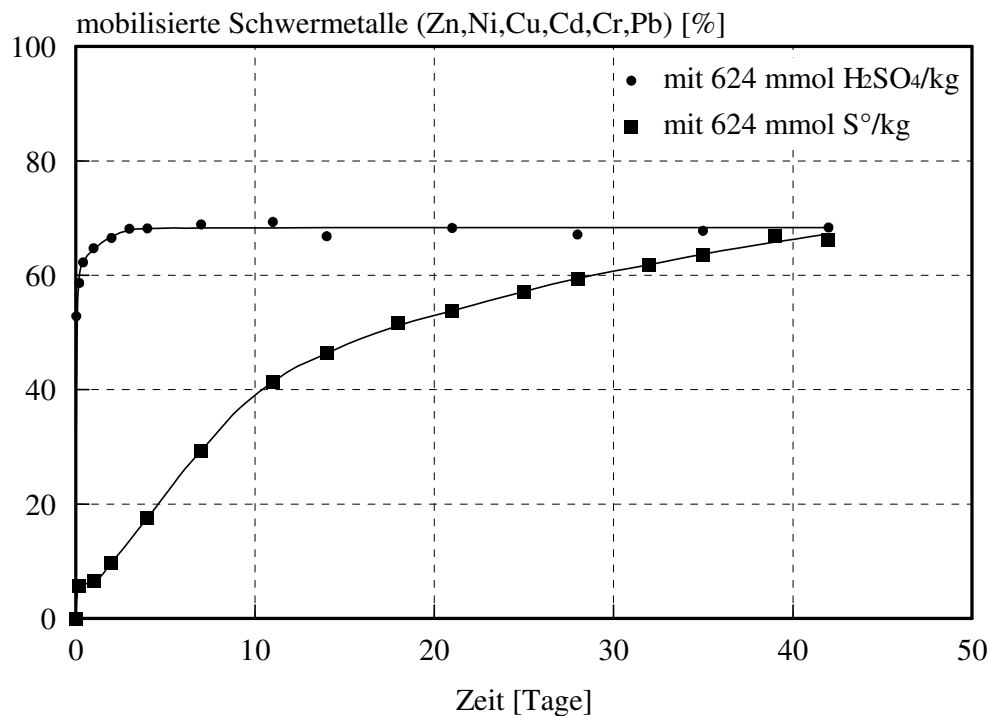


Abb. 73: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Suspensionslaugung von Kleindalzig-Standardsediment mit Schwefelsäure bzw. Schwefel (Sediment mit 20 g TS und 12,5 mmol H_2SO_4 bzw. S^0 in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 25°C)

Die Geschwindigkeit der mikrobiellen Laugung wird in hohem Maße von der Temperatur beeinflusst, womit sich das Bioleaching durch die Wahl der richtigen Temperatur stark beschleunigen läßt. Das Temperaturoptimum der autochthonen S^0 -oxidierenden Bakterien des Kleindalzig-Sediments beträgt 35°C. Bei dieser Temperatur dauert der Laugungsprozeß nur etwa 10 Tage.

Direkten Untersuchungen der Schwefeloxidskinetik zufolge werden die Schwefelkörner nur an der Oberfläche oxidiert. Je größer die Menge und damit auch die Oberfläche des zugesetzten Schwefels war, um so schneller wurde der Schwefel zu Schwefelsäure oxidiert. Die dem Sediment zugesetzte Schwefelmenge wird jedoch von anderen Randbedingungen und der Ökonomie bestimmt. Es bestände jedoch die Möglichkeit, die reaktive Oberfläche durch eine Verkleinerung der Schwefelpartikel zu erhöhen. Beispielsweise könnte man mikrobiell erzeugten Schwefel nutzen, der für gewöhnlich feinkörnig ist und z.B. in großen Mengen als Abfallstoff der Biogasentschwefelung anfällt.

Die Pufferkapazität von Sedimenten beeinflusst ihre Laugbarkeit entscheidend. Prinzipiell sind auch stark gepufferte Sedimente aus Kalkgebieten laugbar, wobei entsprechend viel laugendes Agens zugesetzt werden muß, damit der pH-Wert auf ein für die Metallsolubilisierung ausreichend niedriges Maß absinkt. Dadurch steigen aber die Kosten und der Laugungsprozeß wird unwirtschaftlich.

4.4.4 Mikrobielle Laugung im Festbett

Motivation der Untersuchungen

Die Laugung im Festbett ist ein Erfordernis der Praxis. Versuche zur abiotische Festbettlaugung mit Schwefelsäure im Laborperkolator (Abschnitt 4.4.2) haben gezeigt, daß die vererdeten Sedimente unter diesen Bedingungen prinzipiell laugbar sind. Bei der abiotischen Festbettlaugung wird die als laugendes Agens wirksame Schwefelsäure mit dem im Kreislauf geführten Prozeßwasserstrom in die Sedimentschüttung eingetragen. Je niedriger der pH-Wert und je größer der Strom des zirkulierenden Prozeßwassers war, um so schneller wurde die zur Laugung erforderliche Säure in das Festbett eingebracht. Beide Parameter sind aber Restriktionen unterworfen: das Prozeßwasser darf nicht zu sauer und sein Strom nicht größer als die Durchlässigkeit des Festbetts sein. Die Beschleunigung des Laugungsprozesses durch die Verringerung der Festbetthöhe ist im technischen Maßstab aus ökonomischen Gründen untauglich. Eine kritische Bewertung der abiotischen Festbettlaugung am Beispiel des Kleindalzig-Sediments zeigte, daß die Laugung unter praxisrelevanten Bedingungen viel zu lange dauert, um wirtschaftlich zu arbeiten.

Die Erkenntnis, daß die Laugungsgeschwindigkeit im Festbett von der Geschwindigkeit des Säureintrags bestimmt wird, legte es nahe, die Schwefelsäure nicht von außen in das Festbett einzubringen, sondern die erforderliche Säure in einem mikrobiellen Oxidationsprozeß aus Schwefel in der Sedimentschüttung zu erzeugen. Untersuchungen zur mikrobiellen Suspensionslaugung (Abschnitt 4.4.3) zufolge erfordert die Oxidation des Schwefels zu Schwefelsäure eine gewisse Zeit, die primär von der Reaktionskinetik der mikrobiellen S^0 -Oxidation und weniger von verfahrenstechnischen Parametern bestimmt wurde. Wenn man einmal von möglichen Transportlimitationen und thermischen Effekten absieht, müßte die mikrobielle Laugung im Festbett ortsunabhängig und damit von der Dimensionierung des Festbetts unabhängig sein.

Die theoretisch abgeleiteten, potentiellen Vorteile der mikrobiellen Festbettlaugung sollten zunächst im Labormaßstab durch Messung nachgewiesen werden. Weiter sollte die Wirkung verschiedener Einflußgrößen auf den Laugungsverlauf getestet werden. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von mikrobiellen Laugungsversuchen im Laborperkolator wie in Abschnitt 4.4.0 beschrieben durchgeführt. Bei allen Versuchen kam spontan vererdetes bzw. zielgerichtet konditioniertes Kleindalzig-Sediment (Abschnitt 4.0) zur Anwendung, und als laugendes Agens wurde dem Sediment 20 g/kg S^0 zugemischt. Obwohl sich bei der mikrobiellen Suspensionslaugung eine Temperatur von 35°C als optimal erwiesen hatte, wurde im Festbett gewöhnlich bei 25°C gelaugt.

Verlauf der mikrobiellen Festbettlaugung

Um zunächst eine gewisse Vorstellung von den bei der mikrobiellen Festbettlaugung ablaufenden Prozessen zu erhalten, soll ein unter Standardbedingungen durchgeführter Versuch etwas ausführlicher dargestellt werden. Dazu wurde Kleindalzig-Sediment mit 1 kg Trockenmasse mit 20 g S^0 versetzt, in den Feststoffreaktor gefüllt (Schütthöhe Δh ca. 0,3 m) und bei einem Prozeßwasserstrom von $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$, einem Luftstrom von 5 l/h und 25°C gelaugt.

Wie bei der Suspensionslaugung wurde der Schwefel von den autochthonen Bakterien des Sediments zu Schwefelsäure oxidiert, wodurch der pH-Wert im Festbett relativ schnell abfiel. Die Änderung des pH-Wertes wurde jedoch nicht unmittelbar in der Sedimentschüttung, sondern in dem das Festbett verlassenden Prozeßwasser gemessen (Abb. 74). Die Prozeßwasserzirkulation führte zu einem stetigen Austausch zwischen dem Porenwasser im Sediment und dem Prozeßwasser im Flüssigkeitsreaktor. Bei einem Volumen von jeweils 1 Liter Porenwasser und 1 Liter Prozeßwasser im Flüssigkeitsreaktor und einem Strom von 0,15 l/h wurde die wäßrige Phase im System alle 6,7 h einmal umgewälzt. Aufgrund der im Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit schnellen Umwälzung war der pH-Wert des Prozeßwassers im Flüssigkeitsreaktor und am Festbett-Ausgang fast gleich (Abb. 74).

Nach ca. 20 Tagen war ein minimaler pH-Wert von ca. 2,8 erreicht, die Schwefeloxidation aber noch nicht abgeschlossen. Das ist an einem weiteren Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit und des Sulfat- und Metallgehaltes des Prozeßwassers zu erkennen (Abb. 74 bis 78).

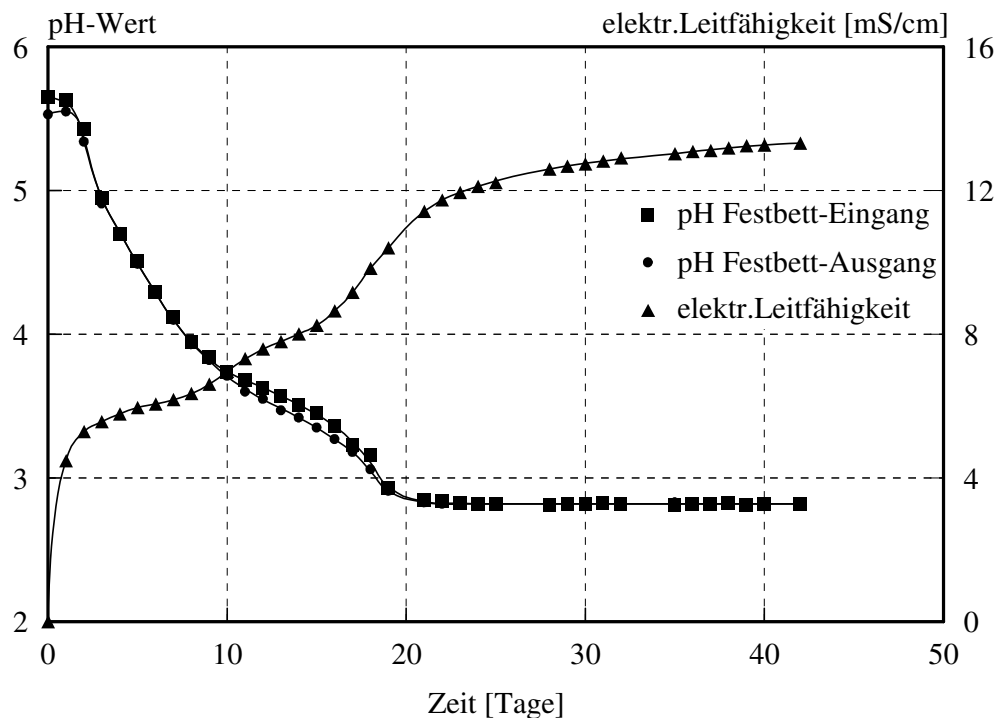


Abb. 74: pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Prozeßwassers während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel im Laborperkolator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

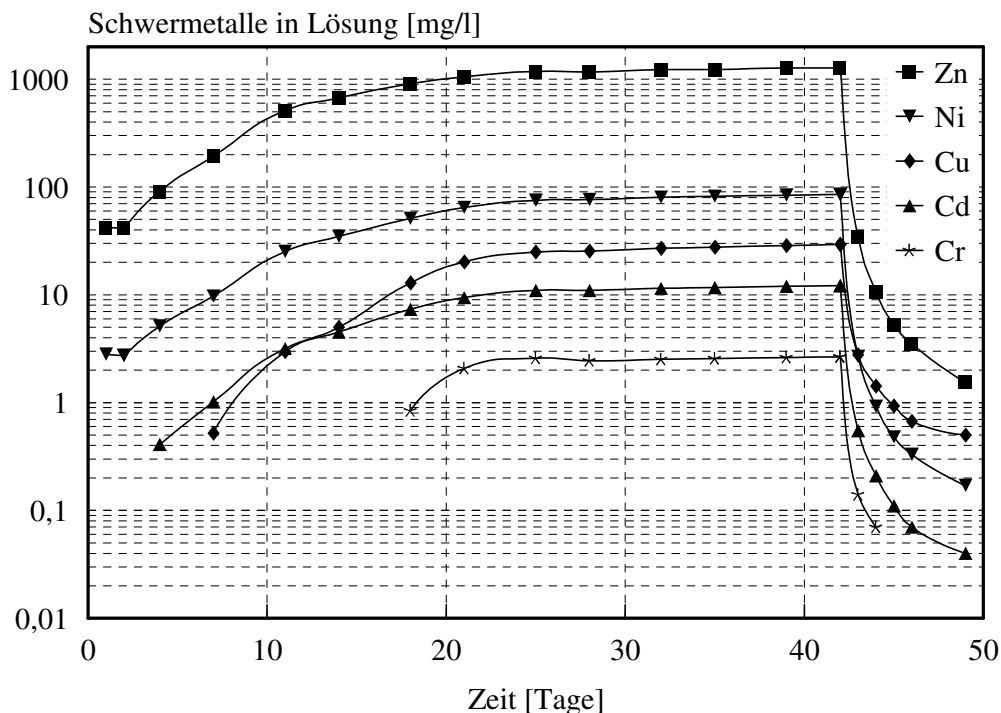


Abb. 75: Schwermetalle im Prozeßwasser des Flüssigkeitsreaktors während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel im Laborperkolator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

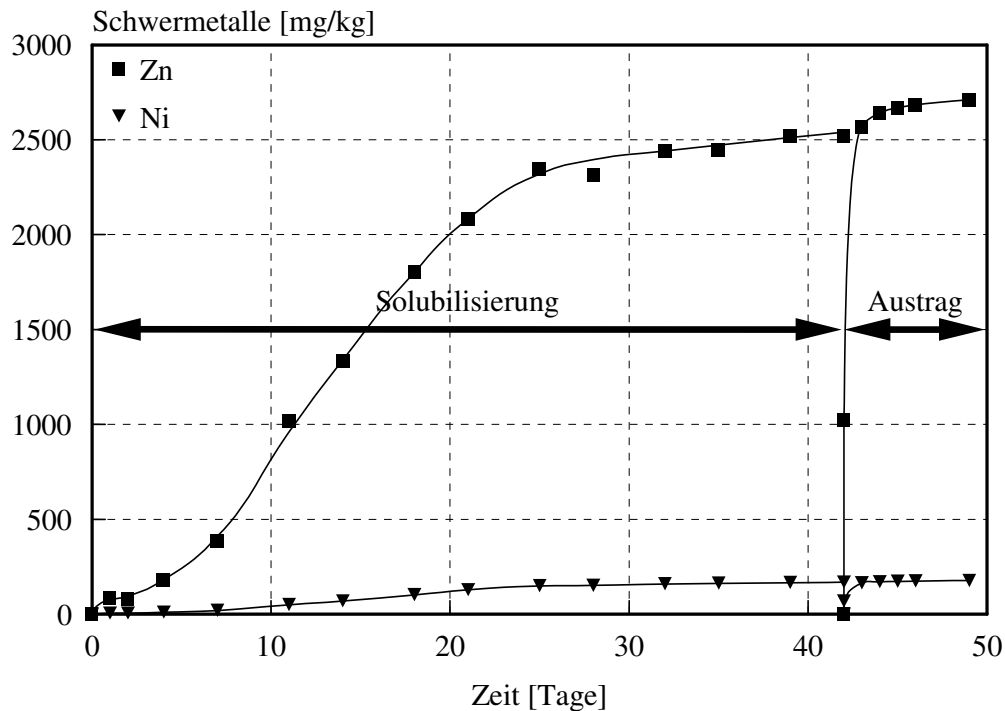


Abb. 76: Schwermetallsolubilisierung während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel im Laborperkolator bzw. Schwermetallaustrag im Waschprozeß (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

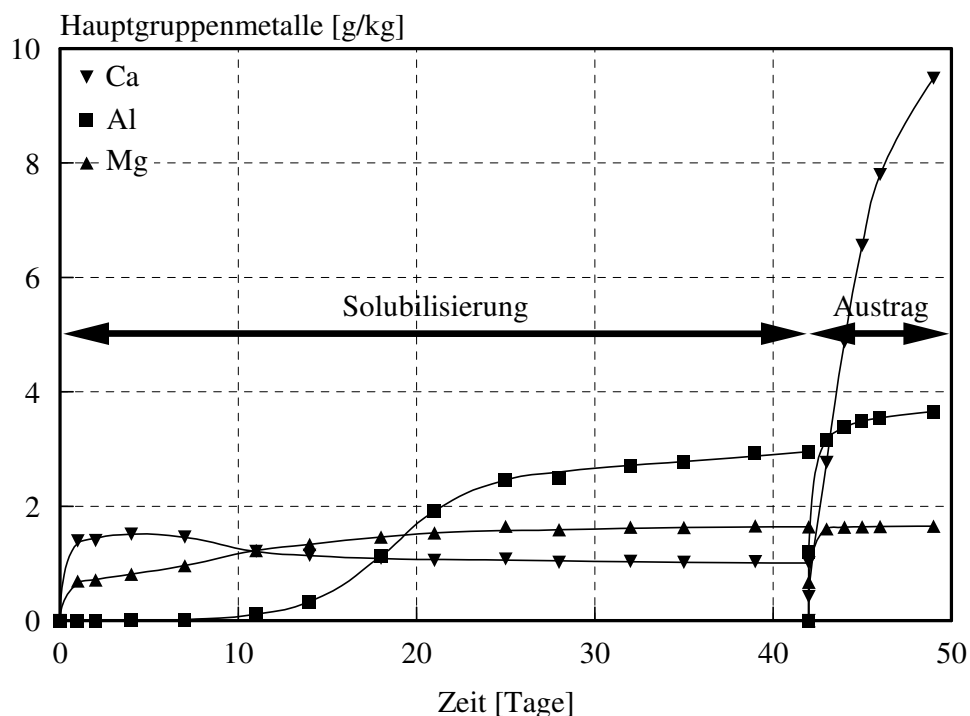


Abb. 77: Metallsolubilisierung während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel im Laborperkolator bzw. Metallaustrag im Waschprozeß (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

Durch die Versauerung des Sediments gingen die Schwermetalle zunehmend in Lösung (Abb. 75). Nach 42 Tagen Laugung wurde das Sediment zur Entfernung der solubilisierten Schwermetalle für 7 Tage mit insgesamt ca. 25 Liter Wasser gewaschen. Der Schwermetallgehalt des aus der Sediment-

schüttung herauslaufenden Waschwassers nahm schnell ab (Abb. 75). Der etwas verzögerte Austrag des Cu ist auf die stärkere Sorption dieses Metalls an der Sedimentmatrix zurückzuführen (vergleiche Abschnitt 4.4.1).

Die Sulfat- und Metallgehalte der wäßrigen Phase wurden in Proben aus dem Flüssigkeitsreaktor gemessen. Es wurde angenommen, daß die Prozeßwasserzirkulation eine stetige Vermischung des im System befindlichen Wassers bewirkt und daß die Meßwerte das gesamte Prozeßwasser repräsentieren. Die Prozeßwassergehalte wurden mit dem Prozeßwasservolumen und der Sedimentmasse im System auf eine spezifische sedimentmassebezogene Solubilisierung umgerechnet (Abb. 76 bis 78). Ebenso wurde aus den Gehalten und Volumina der Waschwässer ein akkumulativer, auf die Sedimentmasse bezogener Austrag ermittelt.

Obwohl es bei der abiotischen Festbettlaugung problematisch war, die Schwefelsäure mit dem zirkulierenden Wasser in das Festbett einzubringen, war es keine Schwierigkeit, die solubilisierten Metalle mit dem Waschwasser aus der Schüttung zu extrahieren. Bereits nach der Passage von etwa 3,5 Litern Waschwasser waren mehr als 90 % der solubilisierten Schwermetalle ausgewaschen (Abb. 76).

Im Gegensatz zum Al veränderten sich die Ca- und Mg-Gehalte des Prozeßwassers während der Laugung nicht wesentlich. Das Sediment enthielt zwar große Mengen CaSO_4 , dessen Löslichkeit in Wasser jedoch sehr begrenzt ist (ca. 2000 mg/l CaSO_4 mit 600 mg/l Ca). Durch den steigenden Sulfatgehalt des Prozeßwassers nahm die CaSO_4 -Löslichkeit während der Laugung weiter ab. Der hohe CaSO_4 -Gehalt des Sediments wird im Waschprozeß offensichtlich (stetiger Austrag von Ca und Sulfat). Die Mobilität des Mg wurde durch die Versauerung des Sediments nur wenig verändert.

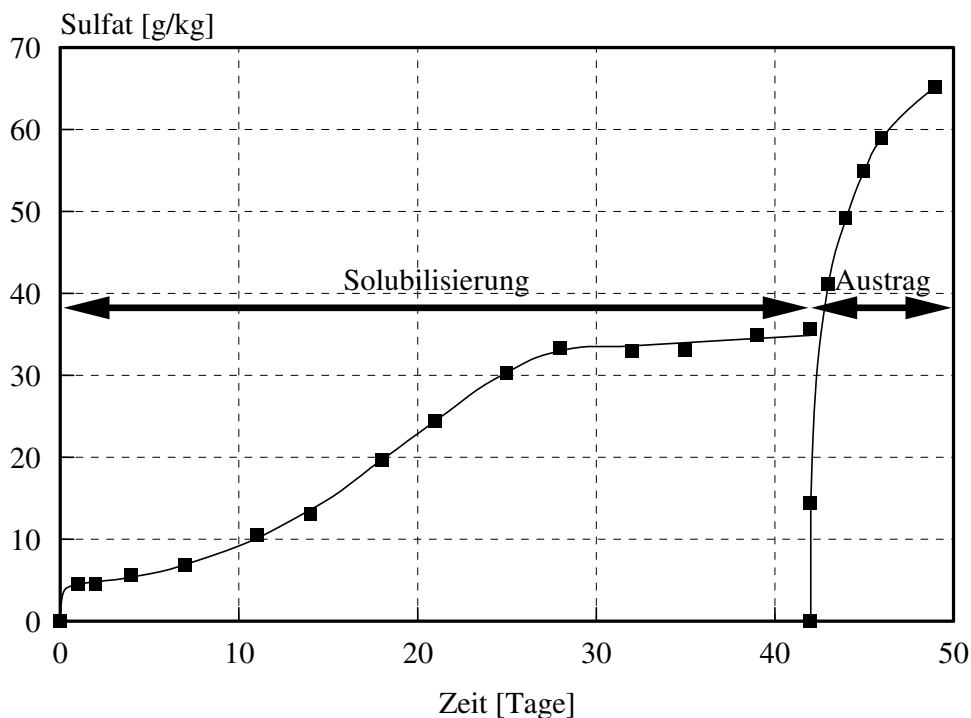


Abb. 78: Sulfat in Lösung während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel im Laborperkolator bzw. Sulfataustrag im Waschprozeß (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

Das zusätzliche Ansäuern des zirkulierenden Prozeßwassers mit Schwefelsäure auf pH 3,5 mit der Absicht, die laugungsaktiven Bakterien des Sediments zu stimulieren, beschleunigte die Laugung nur unwesentlich [LÖSER *et al.* 1999A, 1999B].

Einfluß der Temperatur

Die Temperatur hat einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der mikrobiellen Laugung. Die bei der Suspensionslaugung erzielten Ergebnisse (Abschnitt 4.4.3) sollten für die mikrobielle Festbettlaugung bestätigt werden. Dazu wurde Kleindalzig-Sediment mit 1 kg Trockenmasse mit 20 g S^0 versetzt, in den Feststoffreaktor gefüllt (Schütthöhe Δh ca. 0,3 m) und bei einem Prozeßwasserstrom von $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$, einem Luftstrom von 5 l/h und verschiedenen Temperaturen gelaugt.

Die gewählten Laugungstemperaturen von 10, 20 bzw. 30°C liegen außerhalb des optimalen Bereiches der laugungsaktiven Bakterien im Kleindalzig-Sediment. Bei der Wahl der Laugungstemperaturen wurde in Anlehnung an Erfahrungen aus der biologischen Bodensanierung [ZEHNSDORF *et al.* 1999] davon ausgegangen, daß die Sedimenttemperatur in der Praxis eher niedrig ist und hohe Temperaturen nur durch eine kostenintensive Erwärmung des Sediments erreicht werden können. Bei der Schwefeloxidation wird aber im Sediment zeit- und volumenbezogen viel mehr Wärme produziert als beim biologischen Kohlenwasserstoffabbau im Boden und das Sediment erwärmt sich stark (siehe Pilotversuche in Abschnitt 5.2). Das wurde jedoch erst später festgestellt.

Je höher die Temperatur war, um so schneller versauerte das Sediment durch eine beschleunigte Schwefeloxidation (Abb.79). Dies führte dann zu einer schnelleren Akkumulation des Sulfates und der toxischen Schwermetalle im zirkulierenden Prozeßwasser. Die im Vergleich zur Suspensionslaugung etwas anderen Solubilisierungskinetiken resultieren wohl aus Meßfehlern.

Ähnlich wie bei der Suspensionslaugung gab es auch bei der Festbettlaugung eine vorübergehende Verlangsamung des Versauerungsprozesses, was als eine pH-induzierte Veränderung des Mikroorganismenkonsortiums gedeutet wurde. Bei 10°C kam die Laugung nach Erreichen eines pH-Wertes von 3,6 fast vollkommen zum Erliegen; eventuell war diese Temperatur für die Entwicklung der stärker sauren Bedingungen bevorzugenden Mikroorganismen zu gering. Ähnliches wurde mit S^0 -haltigem Sediment in nicht perkolierter Schüttung bei 4°C beobachtet, wobei der pH-Wert von 3,6 erst nach ca. 100 Tagen erreicht wurde.

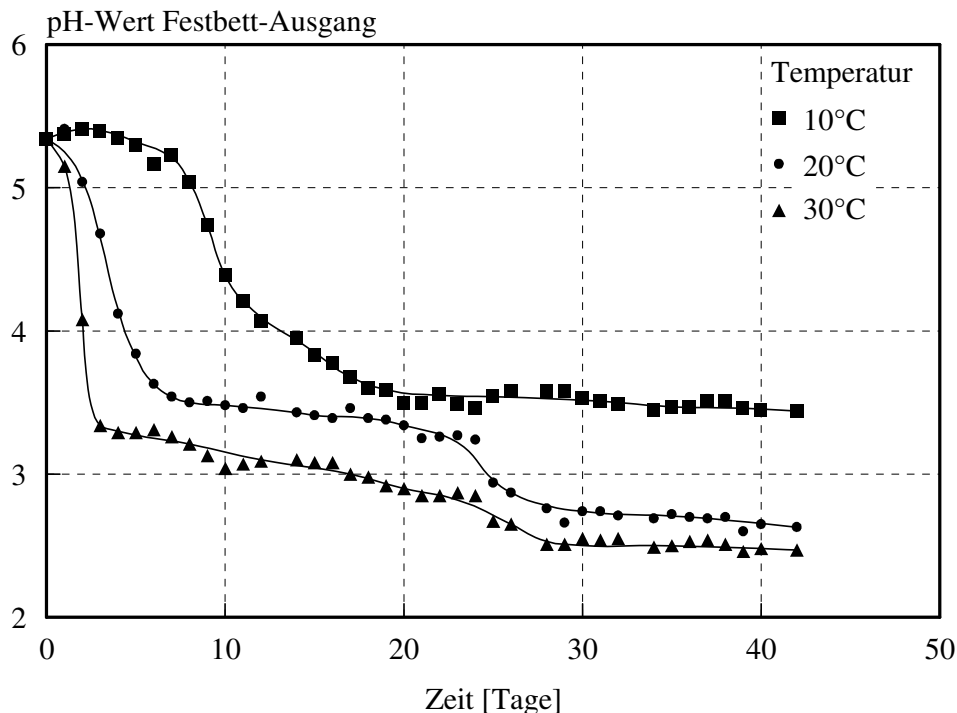


Abb. 79: pH-Wert des Prozeßwassers am Ausgang der Schüttung während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlicher Temperatur im Laborperkulator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$)

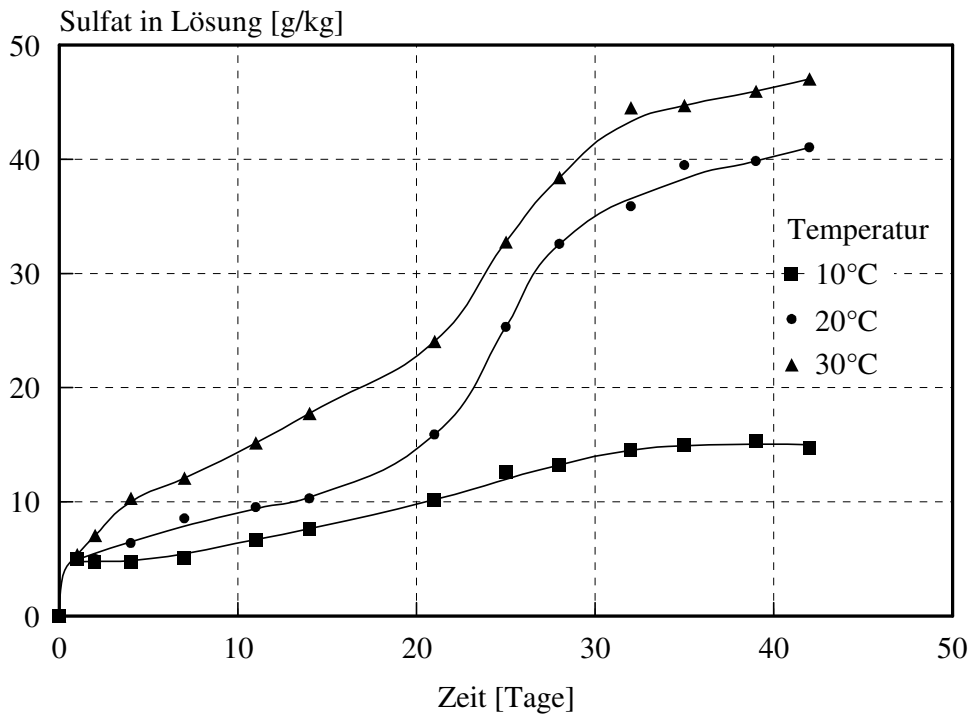


Abb. 80: Sulfat im Prozeßwasser während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlicher Temperatur im Laborperkolator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$)

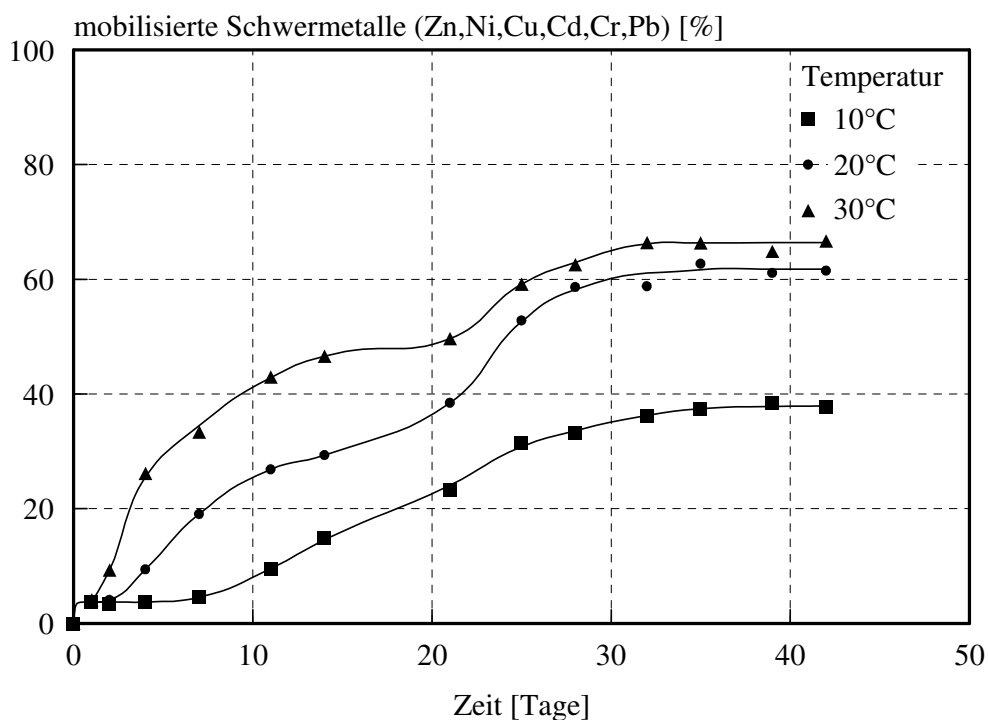


Abb. 81: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlicher Temperatur im Laborperkolator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$)

Einfluß des zirkulierenden Prozeßwasserstromes

Bei der abiotischen Festbettlaugung mit Schwefelsäure war das zirkulierende Prozeßwasser für den Säureeintrag in die Sedimentschüttung essentiell (siehe Abschnitt 4.4.2). Je höher der flächenbezogene Prozeßwasserstrom war, um so schneller erfolgte die Laugung. Bei der mikrobiellen Festbettlaugung wird die Schwefelsäure nicht von außen zugeführt, sondern direkt im Festbett erzeugt. Damit könnte man bei dieser Prozeßführung während der Laugung theoretisch ganz auf die Prozeßwasserzirkulation verzichten, wenn man einmal von einer anfänglichen Befeuchtung des Sediments absieht.

Um den Einfluß der Prozeßwasserperkolations auf die mikrobielle Festbettlaugung zu untersuchen, wurde Kleindalzig-Sediment mit 1 kg Trockenmasse mit 20 g S^0 versetzt, in den Feststoffreaktor gefüllt (Schütthöhe Δh ca. 0,3 m) und bei einem Luftstrom von 5 l/h, einer Temperatur von 25°C und verschiedenen Prozeßwasserströmen gelaugt. Um in allen Versuchen bei der gleichen Sedimentfeuchte zu laugen, wurde zunächst einheitlich mit 20 Liter/m²/h perkoliert bis die Wasserhaltekapazität des Festbetts erreicht war und erstes Sickerwasser austrat (nach etwa 3 h bei einer Sedimentfeuchte von 50 %). Erst dann wurde der versuchsspezifische Perkulationsstrom eingestellt.

Eine direkte Verfolgung des Laugungsprozesses im Festbett war nicht möglich, weil sich im Festbett keine Meßfühler befanden und während der Laugung auch keine Proben aus dem Festbett entnommen wurden. Damit gaben allein die Veränderungen des im Kreislauf geführten Prozeßwassers Auskunft über den zeitlichen Verlauf der Laugung in der Schüttung. Der pH-Wert des Prozeßwassers wurde sowohl am Festbettreaktor-Ausgang als auch im Flüssigkeitsreaktor gemessen, während die Proben für die Analyse mittels ICP-AES nur dem Flüssigkeitsreaktor entnommen wurden.

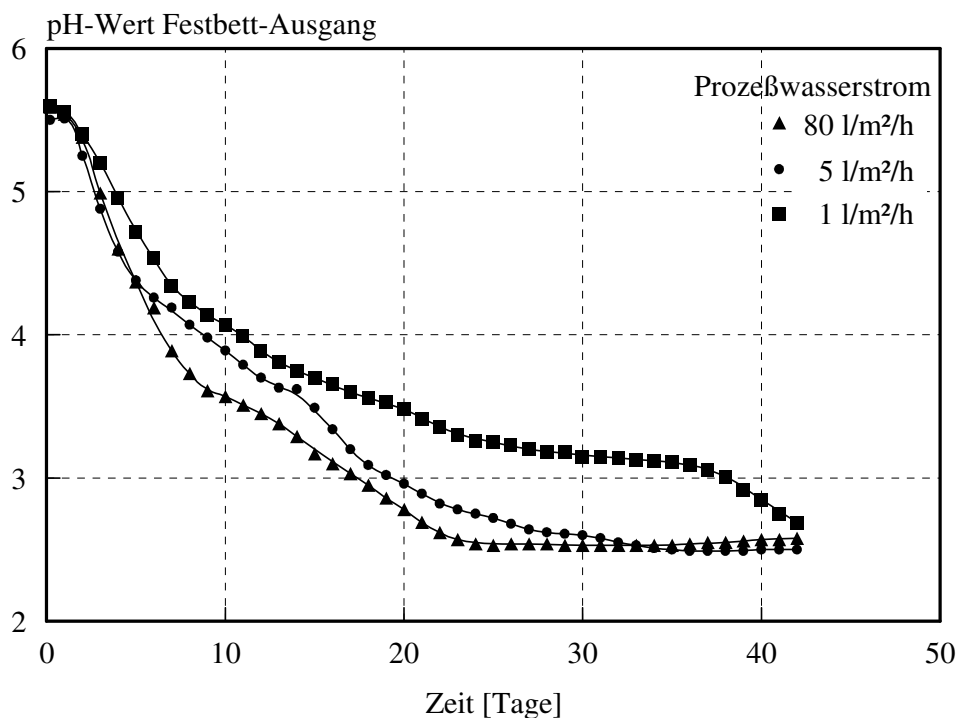


Abb. 82: pH-Wert des Prozeßwassers am Ausgang der Schüttung während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlichen Prozeßwasserströmen im Laborperkolator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; 25°C)

Von den insgesamt 2 Liter Wasser im System befanden sich je 1 Liter Wasser im Festbettreaktor (als Porenwasser des Sediments) und im Flüssigkeitsreaktor. Je kleiner der Perkulationsstrom war, um so langsamer wurde das Wasser zwischen beiden Reaktoren ausgetauscht. Beim größten Strom von 80 Liter/m²/h (600 ml/h) dauerte ein vollständiger Austausch theoretisch 1,66 h, während im Fall des

kleinsten Stromes von 1 Liter/m²/h (7,5 ml/h) dafür 133 h benötigt wurden. Bei einem großen Prozeßwasserstrom wird das Wasser in beiden Reaktoren so intensiv ausgetauscht, daß sich durch räumlich differenzierte Prozesse herausbildende Konzentrationsunterschiede laufend abgebaut werden. Bei einem kleinen Prozeßwasserstrom ist das nicht mehr gegeben und das Prozeßwasser im Flüssigkeitsreaktor gibt nur bedingt (d.h. zeitlich verzögert) Auskunft über das aktuelle Geschehen im Festbett. Gleiches gilt auch für das Sickerwasser am Festbettausgang.

Je kleiner der Prozeßwasserstrom war, um so langsamer fiel der pH-Wert am Festbettausgang und um so mehr wurde die Laugung scheinbar verzögert (Abb. 82 bis 84). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß sowohl das Sulfat in Lösung als auch die solubilisierten Schwermetalle auf der Basis der Analysen des Prozeßwassers im Flüssigkeitsreaktor und der Annahme einer homogenen wäßrigen Phase berechnet wurden. Je kleiner der Perkulationsstrom war, um so weniger repräsentierte das Prozeßwasser im Flüssigkeitsreaktor die gesamte wäßrige Phase im System und um so weniger entsprachen die berechneten Daten dem wirklichen Laugungsverlauf im Festbett. Tatsächlich war die Laugung im Festbett beim kleinsten Perkulationsstrom schon viel weiter fortgeschritten als es die Abbildungen 83 und 84 vorgeben. Die Analyse der gelaugten und gewaschenen Sedimente lieferte einen nahezu identischen Anteil solubilisierter Schwermetalle zwischen 63 und 67 % und einen praktisch einheitlichen S⁰-Restgehalt von 2 bis 4 % der eingesetzten Menge.

In einem von SEIER [1999] durchgeführten Laugungsversuch ohne Prozeßwasserperkolationsstrom veränderte sich das Prozeßwasser im Flüssigkeitsreaktor während Laugung überhaupt nicht, obwohl der Anteil der solubilisierten Schwermetalle am Ende der Laugung 58 % betrug (aus den Daten der Waschwasseranalyse berechnet).

Verglichen mit der abiotischen Festbettlaugung mit Schwefelsäure (Abschnitt 4.4.2) hatte der Perkulationsstrom bei der mikrobiellen Festbettlaugung keinen wirklichen Einfluß auf das Laugungsgeschehen. Die scheinbare Beeinflussung des Laugungsverlaufs beruhte wohl auf einer, mit der Verkleinerung des Perkulationsstromes zunehmenden Inhomogenität der wäßrigen Phase im System.

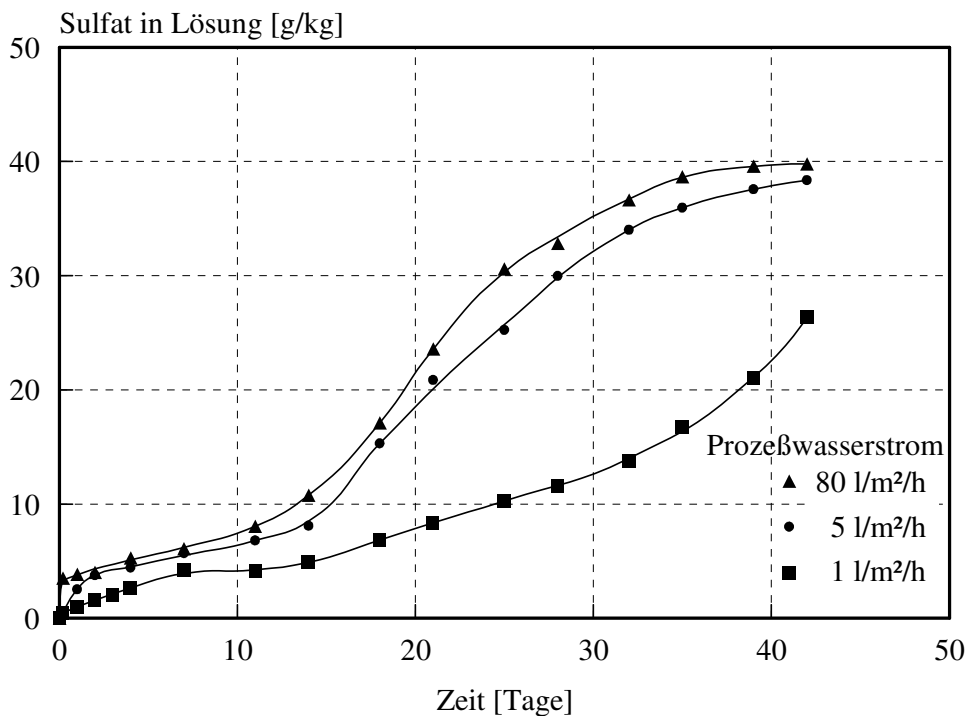


Abb. 83: Sulfat in Lösung während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlichen Prozeßwasserströmen im Laborperkolator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S⁰; insgesamt 2 l Wasser/kg; 25°C)

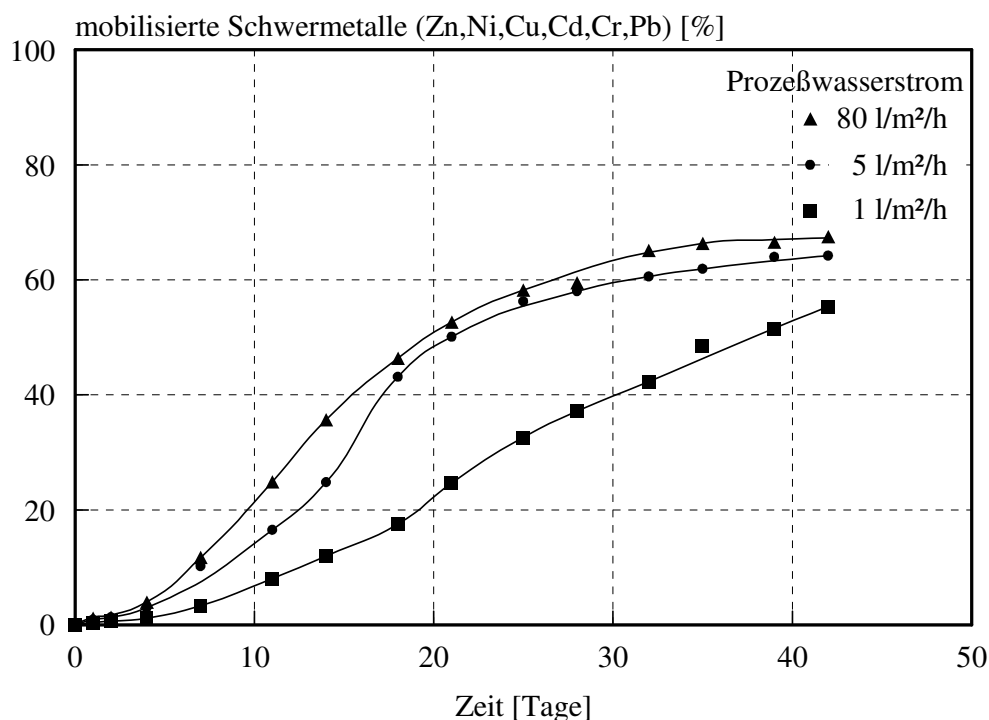


Abb. 84: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Festbettlaugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel bei unterschiedlichen Prozeßwasserströmen im Laborperkolator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S⁰; insgesamt 2 l Wasser/kg; 25°C)

Einfluß der Sedimenteigenschaften

Frisch gebaggertes Sediment ist schlammig-pastös, praktisch undurchlässig und folglich für die Festbettlaugung ungeeignet. Durch vorherige Konditionierung mit Pflanzen kann die Sedimentstruktur jedoch so verändert werden, daß das Material wasser- und luftdurchlässig und damit im Festbett laugbar wird. Um die Laugbarkeit konditionierter Sedimente zu bewerten, wurde für 6 Monaten mit Schilf (*Phragmites australis*) konditioniertes bzw. durch sechsjährige Lagerung im Freien spontan vererdetes Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig unter identischen Bedingungen im Laborperkolator gelaugt. Dazu wurde Sediment mit 1 kg Trockenmasse mit 20 g S⁰ versetzt, in den Feststoffreaktor gefüllt (Schütthöhe Δh ca. 0,3 m) und bei einem Luftstrom von 5 l/h, einer Temperatur von 25°C und einem Prozeßwasserstrom von 20 l/m²/h gelaugt. Konditioniert wurde das 1997 gebaggerte Sediment in einer Pilotversuchsanlage [ZEHNSDORF 1997].

Obwohl die Sedimente der Geschiebefalle Kleindalzig zu unterschiedlicher Zeit entnommen und auf verschiedene Weise vorbehandelt wurden, verlief ihre Laugung sehr ähnlich. Allein im pH-Wert-Verlauf zeigten sich gewisse Abweichungen (Abb. 85), die sich mit Unterschieden in der Pufferkapazität der zwei Sedimente erklären lassen. Während das 1993 gebaggerte und im Absetzbecken zwischengelagerte Sediment 15,7 g/kg Ca enthielt, waren im 1997 gebaggerten und mit Schilf konditionierten Sediment nur 10,6 g/kg Ca enthalten. Der geringere Ca-Gehalt des konditionierten Sediments hatte eine schnellere und etwas stärkere Versauerung zur Folge. Durch den geringeren pH-Wert am Ende der Laugungsphase war dann auch der Sulfatgehalt in der Lösung und der Anteil der solubilisierten Schwermetalle etwas höher (Abb. 86 und 87).

Die mikrobielle Festbettlaugung des 6 Monate konditionierten Sediments verlief also ebenso erfolgreich wie die Laugung des 6 Jahre abgelagerten Sediments. Kleine Unterschiede resultierten allein aus dem zeitlich schwankenden Mineralbestand des Kleindalzig-Sediments. Die etwas geringere Durchlässigkeit des konditionierten Sediments stellte keinen Nachteil dar, weil die Geschwindigkeit der mikrobiellen Festbettlaugung anders als bei der abiotischen Festbettlaugung praktisch unabhängig

vom Perkulationsstrom ist. Beim Bioleaching spielt die Perkolation allein im Waschprozeß zur Entfernung der solubilisierten Schwermetalle eine Rolle. Dafür sind jedoch keine großen Prozeßwasserströme erforderlich (siehe Abschnitt 5.2).

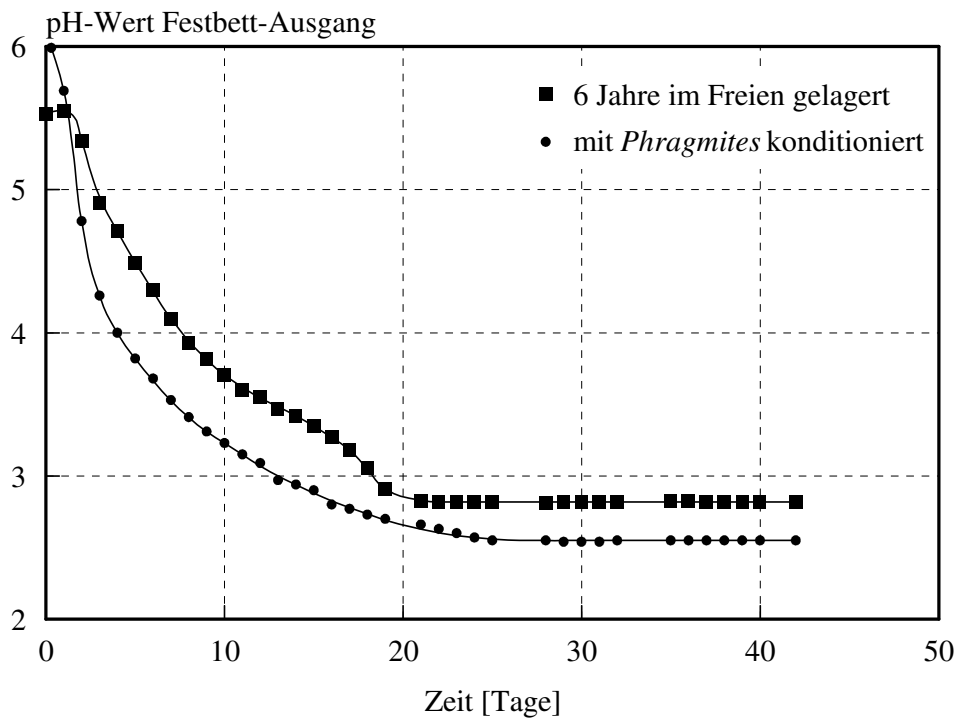


Abb. 85: pH-Wert des Prozeßwassers am Ausgang der Schüttung während der Festbettlaugung von unterschiedlichem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel im Laborperkolator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

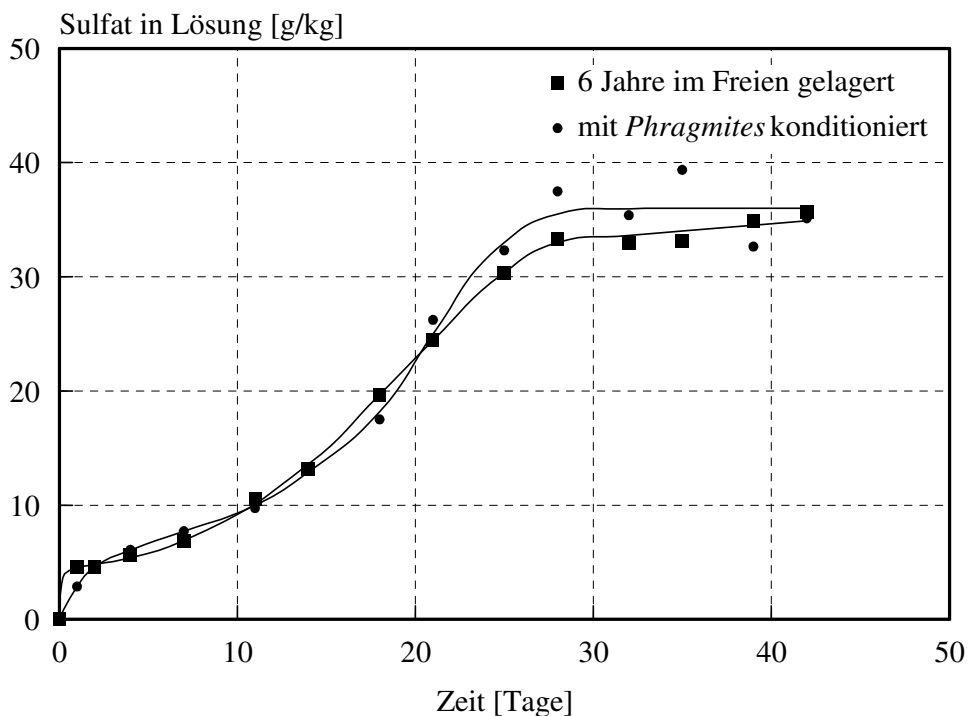


Abb. 86: Sulfat in Lösung während der Festbettlaugung von unterschiedlichem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel im Laborperkolator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

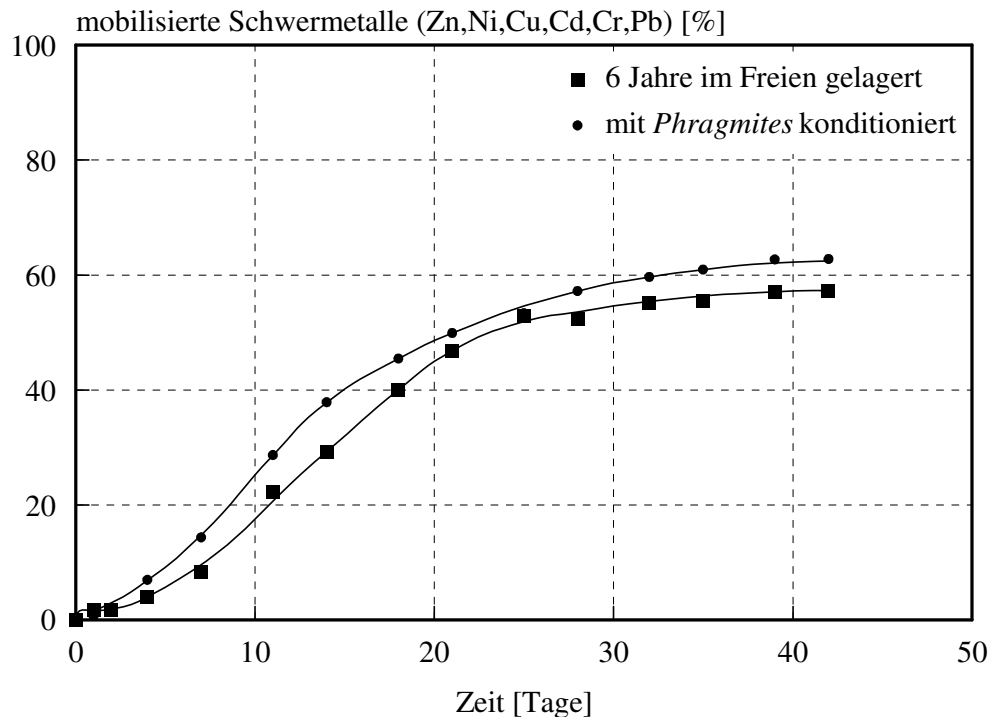


Abb. 87: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Festbettlaugung von unterschiedlichem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel im Laborperkolator (Sediment mit 1 kg TS und 20 g S^0 ; insgesamt 2 l Wasser/kg; $F = 20 \text{ l/m}^2/\text{h}$; 25°C)

Bewertung der mikrobiellen Festbettlaugung

Wenn man die laugungswirksame Schwefelsäure nicht von außen zuführt, sondern aus elementarem Schwefel erzeugt, spielen Transportphänomene nur noch eine geringe Rolle und die Laugungskinetik wird primär von der Mikrobiologie bestimmt. Weil sich die mikrobiellen Prozesse im Festbett und in Suspension nicht wesentlich voneinander unterscheiden, verläuft die Laugung sehr ähnlich (Abb. 88).

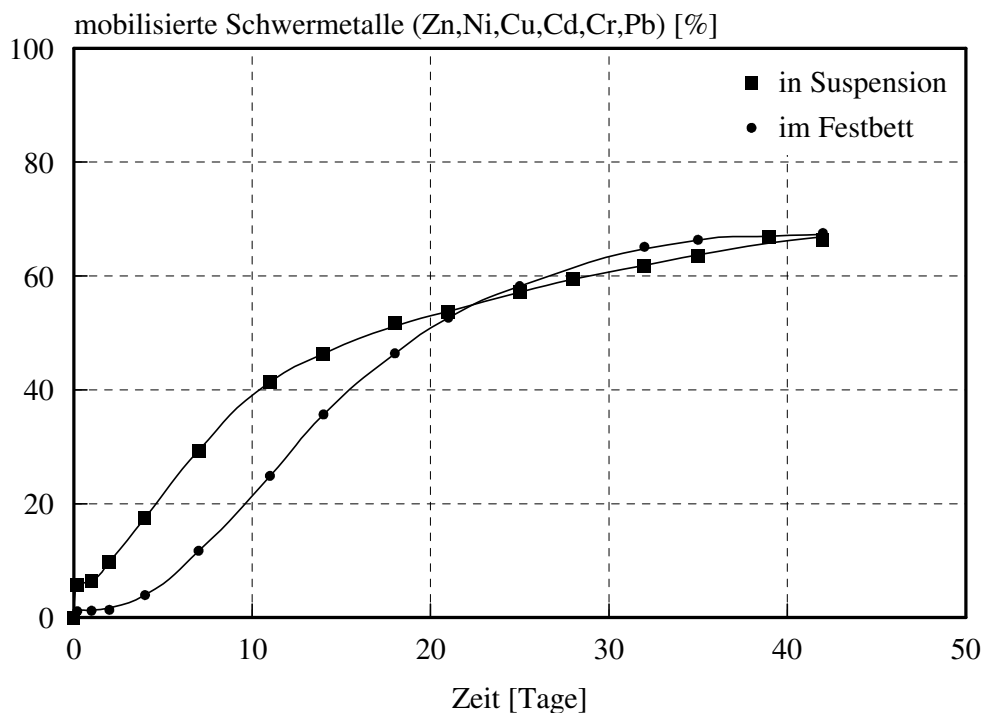


Abb. 88: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Laugung von Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel bei 25°C (im Schüttelkolben bzw. im Laborperkolator)

4.5 Aufbereitung der Prozeßwässer

4.5.1 Alkalisierungsverfahren

Motivation der Untersuchungen

Die Bioleaching-Prozeßwässer sind durch ein breites Spektrum von gelösten Schwermetallen, hohe Sulfatgehalte und niedrige pH-Werte im Bereich von 2 bis 3 charakterisiert. Sie ähneln damit schwermetallbelasteten Sauerwässern aus pyrithaltigen Bergbaumaterialien (*Acid Rock Drainage*). Vor dem Einleiten in den Vorfluter müssen sie entsprechend den Anforderungen der Abwasserverordnung [ABVV 1997] gereinigt werden.

Üblicher Stand der Technik zur Aufreinigung schwermetallhaltiger schwefelsaurer Industrieabwässer sind Fällungsverfahren [HARTINGER 1977, 1985]. Als Fällungsmittel werden Sulfide, Carbonate oder Hydroxide verwendet. Die geringste Löslichkeit haben die Schwermetallsulfide. Die Sulfidfällung ist pH-abhängig und nur schwer zu steuern. Weitere Probleme entstehen durch die Toxizität der sulfidischen Fällungsmittel, niedrige Geruchsschwellenwerte, schlecht sedimentierbare und filtrierbare Fällungsschlämme und die leichte Oxidierbarkeit der Metallsulfide zu löslichen Sulfaten. Aufgrund dieser gravierenden Nachteile wurde auf Untersuchungen zur Aufbereitung der Bioleaching-Prozeßwässer durch Sulfidfällung verzichtet.

Vorrangiges Ziel der Untersuchungen war es, die Alkalisierungsverfahren im Labor- und Pilotmaßstab zu testen. Insbesondere wurde die Effektivität der Fällungsmittel $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH und CaCO_3 bestimmt [SEIDEL *et al.* 2002]. Die Ergebnisse bilden die Basis für die Bewertung des in Abschnitt 4.5.2 vorgestellten elektrochemischen Aufarbeitungsverfahrens [FISCHER *et al.* 2002].

Fällungsversuche im Labormaßstab

Prozeßwasser und Methodik

Das Prozeßwasser für die Untersuchungen zur Fällung im Labormaßstab stammte aus einem Laugungsversuch in der Feldversuchsanlage Kleindalzig. Das Sediment für diesen Versuch wurde 1997 aus der Geschiebefalle gebaggert und für 6 Monate mit Helophyten konditioniert [ZEHNSDORF 1997, LÖSER *et al.* 1999C]. Konditioniertes Sediment mit 17 t Trockenmasse wurde mit einem Zusatz von 2 % Schwefel im perkolierten Festbett gelaugt [SEIDEL 1999D]. Nach 59 Tagen Laugung wurde dem System eine größere Menge Prozeßwasser entnommen (im folgenden mit KD bezeichnet). Der etwas schwankende Metall- und Sulfatgehalt resultiert aus dem Einsatz unterschiedlich gelagerter Chargen.

Die Alkalisierung im Labor erfolgte durch Zugabe des Fällungsmittels zu jeweils 100 ml Prozeßwasser. Teils wurde zusätzlich Fe(II) in Form von 0,1 M FeSO_4 -Lösung zugesetzt. Die Fällungsschlämme wurden für gewöhnlich nach 1 h abzentrifugiert und bei 105°C getrocknet. Die Mengen an Feuchtschlamm und Schlamm Trockensubstanz wurden gravimetrisch erfaßt. Die Metalle und das Sulfat in der wäßrigen Phase wurde mittels ICP-AES analysiert. Der Metallgehalt von Fällungsschlämmen wurde durch Königswasseraufschluß gemäß DIN 38414-S7 und ICP-AES bzw. durch Schmelzaufschluß mit $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt.

In den Fällungsversuchen im Labormaßstab wurden folgende Fällungsmittel getestet:

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Pulverform als sogenanntes Kalkhydrat (Merck) oder suspendiert als sogenannte Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt 18 %, Brenntag GmbH, Mülheim/Ruhr)
- NaOH als 1 M Lösung
- CaCO_3 als Feinkalk (Merck) oder als Bernburger Kalk unterschiedlicher Körnung (Schwenk Zement Bernburg GmbH & Co.KG, Nienburg)

Alkalisierung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Zunächst wurden zur Alkalisierung unterschiedliche Mengen pulverförmiges Kalkhydrat (Merck) ohne bzw. unter Zusatz von 0,01 M Fe^{2+} in Prozeßwasser suspendiert. $\text{Fe}(\text{II})$ soll als Flokkulant wirken sowie $\text{Cr}(\text{VI})$ -Ionen zu leicht fällbarem $\text{Cr}(\text{III})$ reduzieren. In der Praxis wird als Fällungsmittel Kalkmilch verwendet. Kalkmilch ist einfach dosierbar und reagiert wegen der hohen Dispergierung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ schnell. In Laborversuchen wurde deshalb auch die Wirkung technischer Kalkmilch getestet.

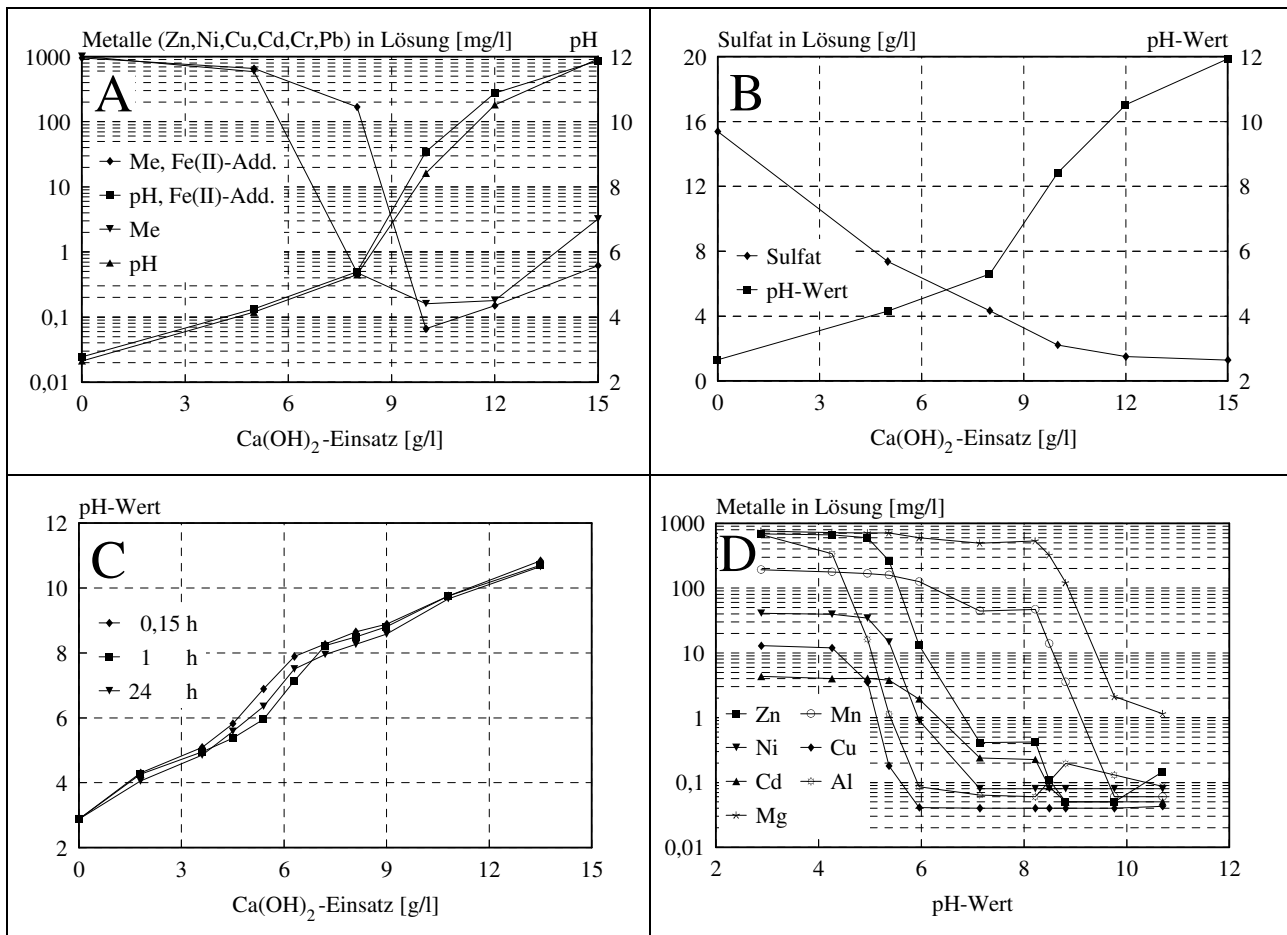


Abb. 89: Prozeßwasser (KD) nach der Alkalisierung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$

- A: pH-Wert und Metallgehalt 1 h nach Fällung mit Kalkhydrat ohne bzw. mit $\text{Fe}(\text{II})$ -Zusatz
- B: pH-Wert und Sulfatgehalt 1 h nach Fällung mit Kalkhydrat
- C: pH-Wert nach unterschiedlich langen Fällungszeiten mit Kalkmilch
- D: Einfluß des pH-Wertes auf die Metallgehalte 1 h nach Fällung mit Kalkmilch

Die Schwermetalle wurden mit Kalkhydrat aus dem Prozeßwasser bei pH 9 bis 11 nahezu vollständig ausgefällt (Abb. 89A). Der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Einsatz betrug dabei 10 bis 12 g/l. Bei pH-Werten > 11 beginnt die Rücklösung von Schwermetallen. Die $\text{Fe}(\text{II})$ -Dosierung verbesserte die Fällung der Schwermetalle bei pH > 9,5 nur geringfügig. Ein positiver Einfluß des $\text{Fe}(\text{II})$ auf die Cr-Entfernung war nicht erkennbar, da das Cr nach Fällung bereits ohne $\text{Fe}(\text{II})$ -Zusatz unter der Nachweisgrenze (0,06 mg/l) lag. Der Sulfatgehalt nahm mit steigender Fällungsmitteldosierung ab (Abb. 89B). Der bei starker Alkalisierung noch vorhandene Restgehalt von 1,6 g/l entspricht der Sättigungskonzentration von CaSO_4 in Wasser.

Die Ergebnisse der Kalkmilchfällung sind in Abbildung 89C und 89D dargestellt. Der Einfluß der Reaktionsdauer auf den pH-Wert bei unterschiedlichen Kalkmilchgaben ist gering (Abb. 89C). Eine Reaktionszeit von 0,5 h ist somit ausreichend. Der optimale pH-Bereich für die Fällung der Schwer-

metalle liegt zwischen 9 und 10 (Abb. 89D). Al wird bereits im Neutralbereich vollständig gefällt. Ab pH 11 beginnt die Rücklösung von Al, Zn und Cu in Form von Hydroxokomplexen.

Alkalisierung mit NaOH

Die Alkalisierung des Prozeßwassers erfolgte mit 1 M NaOH. Der Einfluß des aus unterschiedlichen NaOH-Zugaben resultierenden pH-Wertes auf den Metallgehalt des Prozeßwassers zeigt Abb. 90.

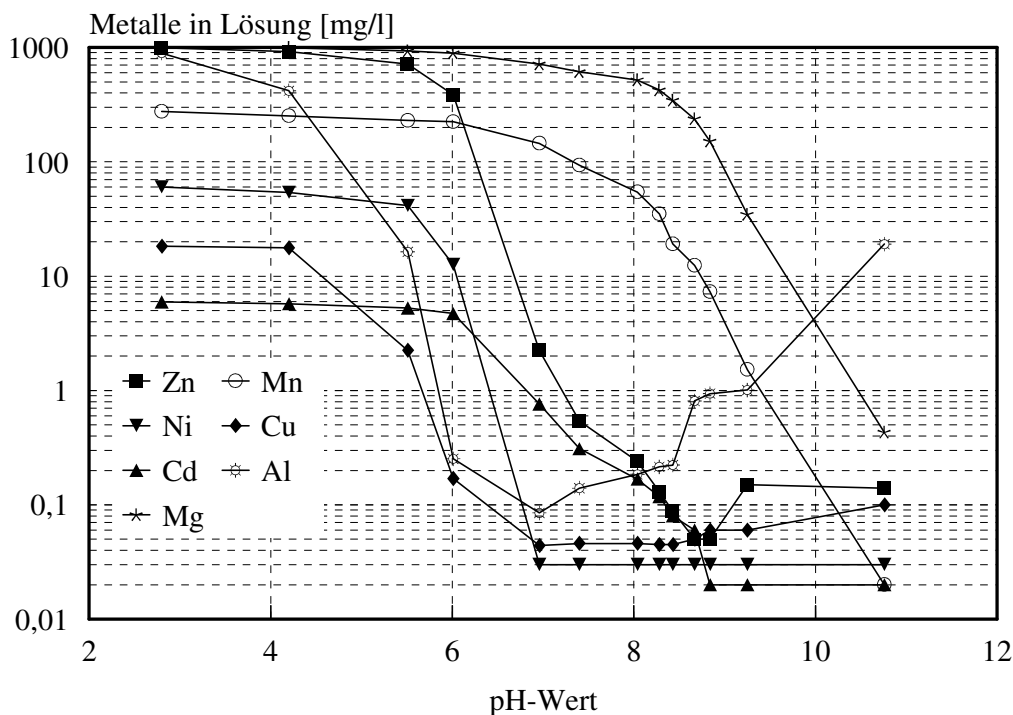


Abb. 90: pH-Wert und Metallgehalt des Prozeßwassers (KD) 1 h nach Alkalisierung mit NaOH

Der optimale pH-Bereich für die Schwermetallfällung mit NaOH liegt zwischen pH 8 und 9. Al wird bereits im Neutralbereich, Mn erst bei pH 9 bis 10 weitgehend gefällt. Bereits ab pH > 9 kommt es zur teilweisen Wiederauflösung der gefällten Hydroxide von Zn, Cu und Al. Das Sulfat verbleibt fast vollständig in der Lösung. Der pH-Wert der alkalischen Suspensionen nimmt bei längerem Stehen infolge der Carbonatbildung durch CO₂-Absorption aus der Luft deutlich ab. Alkalisierte Prozeßwässer sollten daher nicht für längere Zeit an der Luft gelagert werden, um eine Nachfällung bzw. Rücklösung von Schwermetallen zu vermeiden.

Neutralisation mit CaCO₃

Bei der sogenannten Carbonat-Fällung hängt der Metallgehalt in der Lösung vom Löslichkeitsprodukt der Carbonate ab. In der Praxis wird als Fällungsmittel Na₂CO₃ oder ein Gemisch aus Na₂CO₃ und NaOH eingesetzt. Der Abreicherungsgrad an Schwermetallen ist ähnlich wie bei der Hydroxidfällung, eine Reduzierung des Sulfatgehaltes ist beim Einsatz von Na₂CO₃ jedoch nicht möglich.

In Labortests wurde CaCO₃ als kostengünstige Alternative getestet, um die Möglichkeit einer Abtrennung der Hauptfracht der Schwermetalle und des Sulfates aus stark sauren Wässern auszuloten. Als Fällungsmittel diente Feinkalk (Merck) und Bernburger Kalk unterschiedlicher Körnung.

Bei Fällungsmitteldosen von ≥ 8 g/l Feinkalk (Merck) stellte sich nach 24 h Reaktion ein pH-Wert von 7,1 ein (Abb. 91A). Unter diesen Bedingungen wurden Al praktisch vollständig, Cu, Zn, Ni und

Cd zu 99, 98, 96 bzw. 58 %, aber Mn und Mg nicht gefällt (Abb. 91B). Für Zn, Cd und Co wurden die Grenzwerte für industrielle Abwässer nach der Abwasserverordnung überschritten.

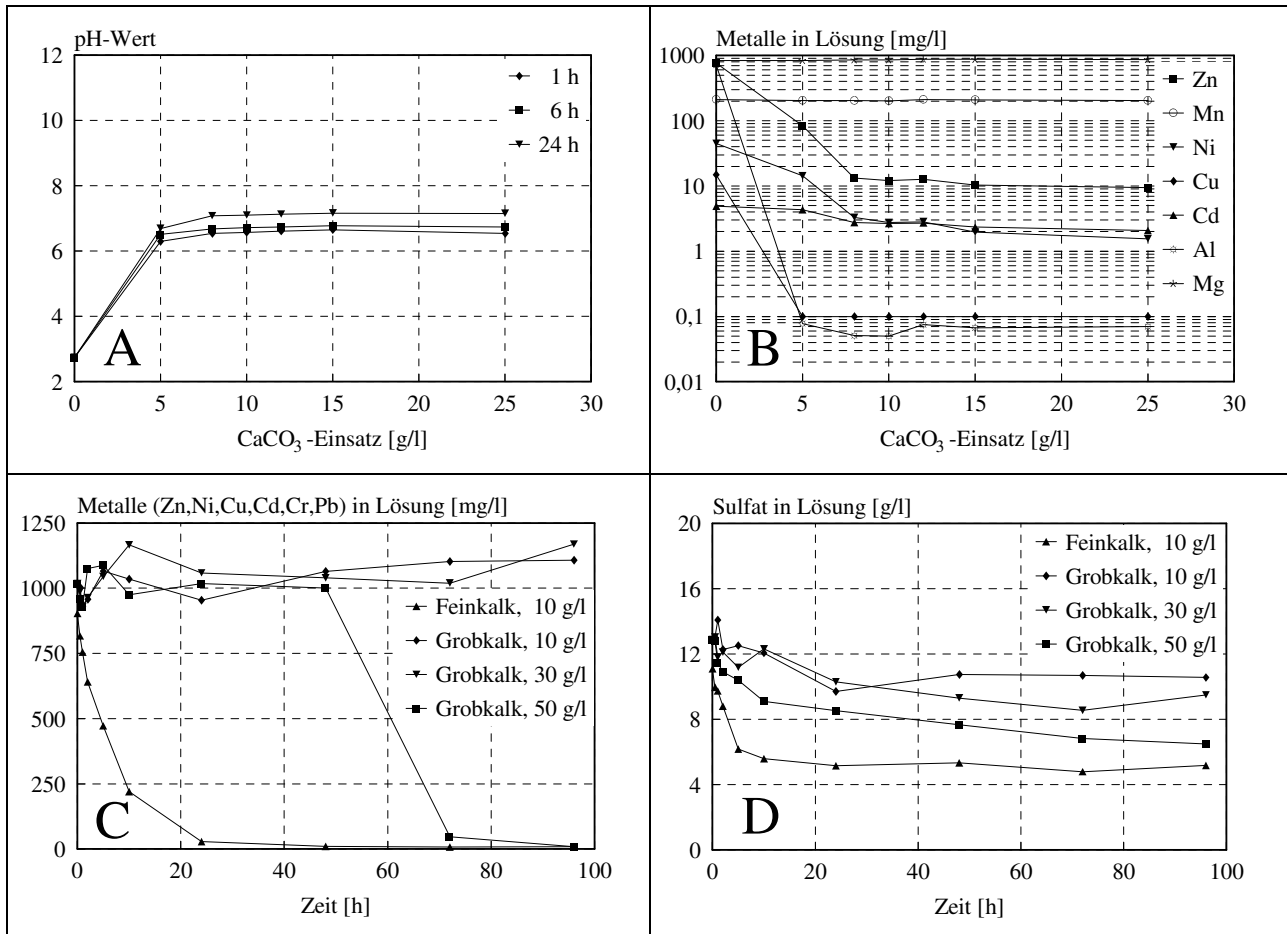


Abb 91: Prozeßwasser (KD) nach der Alkalisierung mit CaCO₃

A: pH-Wert nach unterschiedlich langer Fällung mit Feinkalk (Merck)

B: Metallgehalt 24 h nach Fällung mit Feinkalk (Merck)

C: Metallgehalt nach unterschiedlich langer Fällung mit Bernburger Kalk (Feinkalk: < 63 µm; Grobkalk: 2 bis 3,15 mm)

D: Sulfatgehalt nach unterschiedlich langer Fällung mit Bernburger Kalk (Feinkalk: < 63 µm; Grobkalk: 2 bis 3,15 mm)

Da die Löslichkeit des CaCO₃ im Wasser gering ist, wird die Kinetik der Metallfällung primär von der Geschwindigkeit des Stofftransports an der Phasengrenzfläche bestimmt. Der Einfluß der Körnung des Kalkes auf die Kinetik der Metall- und Sulfatfällung wurde am Beispiel von Bernburger Kalk untersucht. Je feiner das Material war, um so größer war die wirksame Oberfläche und um so schneller wurden die Metalle und das Sulfat gefällt (Abb. 91C und 91D). Beim Einsatz von Grobkalk waren erheblich höhere Dosierungen und längere Reaktionszeiten erforderlich, um annähernd gleiche Abscheidungsgrade für die Metalle zu erreichen. Für die Sulfatfällung war das Gleichgewicht auch nach 4 Tagen noch nicht erreicht.

Menge und Zusammensetzung der Fällungsschlämme

Abbildung 92 zeigt die bei der Alkalisierung von Prozeßwasser mit NaOH, Kalkmilch (nach 0,5 h) und CaCO₃ (nach 24 h) gebildeten Mengen Fällungsschlamm in Abhängigkeit des in den Ansätzen jeweils vorliegenden pH-Wertes. Die Mengenangabe entspricht der Masse des in einem Liter Prozeßwasser enthaltenen und bei 105°C getrockneten Schlammes.

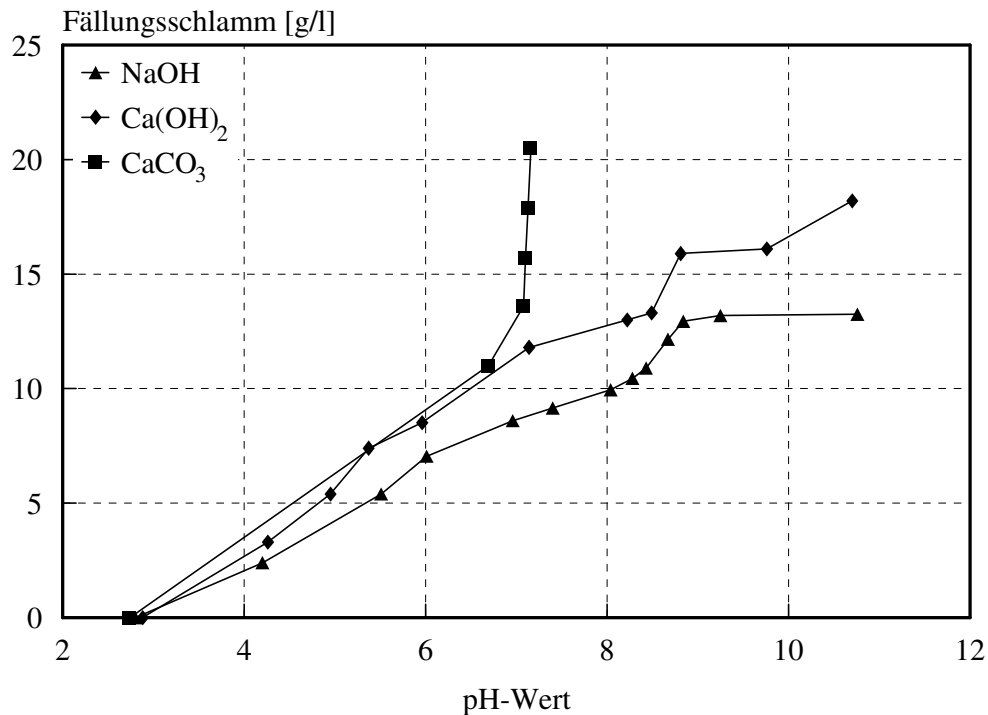


Abb. 92: Menge des Fällungsschlammes in Abhängigkeit des pH-Wertes des Prozeßwassers (KD) nach Alkalisierung mit NaOH, Ca(OH)₂ bzw. CaCO₃

Bei der Alkalisierung mit NaOH fielen bei pH 8 bis 9 zwischen 10 und 13 g/l Schlamm-TS an. Der Schlamm war sehr wasserhaltig und sedimentierte nur langsam. Die Masse des feuchten Schlammes betrug das 16-fache der Trockenmasse, obwohl der Schlamm bereits durch Zentrifugation verdichtet worden war. Diese Beobachtung deckt sich mit Erfahrungen von SCHUSTER *et al.* [1992], wonach beim Einsatz von NaOH voluminöse, schwer sedimentierbare Hydroxidschlämme entstehen.

Bei der Alkalisierung mit Kalkmilch fielen im pH-Bereich von 9 bis 10 etwa 16 g/l Schlamm-TS an. Die Masse des feuchten Schlammes war etwa 10-mal so groß. Einer effektiven Entwässerung der schwermetallhaltigen Gipsschlämme kommt somit aus Kostengründen Bedeutung zu. Eine weitgehende Entwässerung kann in Filterpressen erreicht werden. Für die Entwässerung auf 50 % Restfeuchte werden Preßzeiten von < 1 h angegeben [SCHUSTER *et al.* 1996].

Zur Neutralisation des Prozeßwassers mit CaCO₃ waren 8 g/l Kalk erforderlich. Bei einer optimalen Kalkdosierung fielen 14 g/l Schlamm-TS bzw. 50 g/l feuchtes Produkt an. Eine Überdosierung änderte zwar den pH-Wert nicht, erhöhte aber den Schlammanfall durch unverbrauchten Kalk.

Tabelle 11 enthält die Gehalte ausgewählter Metalle in den Fällungsschlämmen nach der Alkalisierung von Prozeßwasser mit NaOH, Ca(OH)₂ bzw. CaCO₃ unter optimalen Fällungsbedingungen. Die sehr wasserreichen Schlämme aus der NaOH-Fällung enthielten etwa 10 % Schwermetalle und große Mengen gelöster Salze (insbesondere Na₂SO₄). Bei der Fällung mit Ca(OH)₂ und CaCO₃ enthielten die Schlämme 6 bis 7 % Schwermetalle, wobei Zn (4 bis 6 %), Mn (0,3 bis 1,2 %) und Ni (0,2 bis 0,3 %) dominierten. Außerdem war in den Schlämmen viel Al und Mg enthalten. Hauptbestandteil der Schlämme aus der Ca(OH)₂- und CaCO₃-Fällung war Gips (bis zu 70 % CaSO₄).

Tab. 11: Menge und Metallgehalt des Fällungsschlammes 1 h nach der Alkalisierung des Prozeßwassers (KD) mit NaOH, Ca(OH)₂ bzw. CaCO₃

Meßgröße	Art und Dosierung des Fällungsmittels ¹⁾			
	NaOH (1 M Lösung) 8,0 g/l	Ca(OH) ₂ (Kalkhydr., Merck) 10 g/l	Ca(OH) ₂ (Kalkmilch) 10,8 g/l	CaCO ₃ (Feinkalk, Merck) 10 g/l
Schlamm-TS [g/l]	12,0	23,1	15,7	18,9
Zn [mg/kg]	78200	40500	42300	53900
Ni [mg/kg]	4750	2450	2480	3250
Cu [mg/kg]	1600	827	563	432
Cd [mg/kg]	550	208	213	215
Cr [mg/kg]	129	54	52	68
Pb [mg/kg]	41	16	22	28
Co [mg/kg]	674	270	260	357
Fe [mg/kg]	1200	510	460	528
Mn [mg/kg]	22100	11000	12000	3300
Ca [%]	1,4	17,1	21,0	19,7
Al [%]	8,0	3,7	4,1	10,0
Mg [%]	6,9	4,5	4,9	0,7
SO ₄ ²⁻ [%]	24,1	44,4	48,1	37,8

1) Dosierung angegeben als Trockenmasse des Fällungsmittels pro Liter Prozeßwasser

Alkalisierung von Prozeßwässern in der BIOLEA-Pilotanlage

In der Versuchsanlage *BIOLEA* wurden Weiße-Elster-Sedimente aus der Geschiebefalle Kleindalzig durch mikrobielle Festbettlaugung behandelt (siehe Abschnitt 5.2) und die anfallenden schwermetallhaltigen Prozeßwässer durch Alkalisierung mit Kalkmilch aufbereitet. Das näher untersuchte Prozeßwasser (im folgenden als HF bezeichnet) stammte aus dem Versuch HF1/01, bei dem mehrere Jahre abgelagertes Sediment mit 1000 kg TS unter Zusatz von 20 g/kg S⁰ für 42 Tage gelaugt und anschließend mit 10 × 1 m³ Wasser gewaschen wurde [SZEWCZYK 2001, LÖSER *et al.* 2002A].

Das in der Waschphase anfallende schwermetallhaltige Prozeßwasser wurde vor Ort durch Alkalisierung mit Kalkmilch (mit 18 % Ca(OH)₂, Brenntag GmbH, Mülheim/Ruhr) aufbereitet, wobei in jeder Fällung die Wässer zweier Waschzyklen vereinigt wurden. Die Prozeßwässer wurden in einem Rührreaktor mit soviel Kalkmilch versetzt, daß der pH-Wert nach Gleichgewichtseinstellung 9 bis 10 betrug. Dann wurden die wäßrige Phase und der Fällungsschlamm durch Sedimentation voneinander getrennt, das Wasser abgezogen und der Schlamm in einer Kammerfilterpresse weiter entwässert. Die angewandten Analysenverfahren sind bei den Fällungsversuchen im Labormaßstab erläutert.

Die Ergebnisse aus der Alkalisierung der Prozeßwässer sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Der Metall- und Sulfatgehalt des Waschwassers nahm mit zunehmender Zahl der Wäschen stetig ab. Mit Ausnahme von Mn wurden die Schwermetalle stets bis zur Nachweisgrenze der ICP-AES gefällt. Die Grenzwerte nach ABWV [1997, Anhang 40] wurden für alle Schwermetalle unterschritten, wenn man die Richtlinien für die Einleitung industrieller Abwässer zugrundelegt. Diese betragen 2000 µg/l Zn, 500 µg/l Ni, 500 µg/l Cu, 200 µg/l Cd, 500 µg/l Cr bzw. 500 µg/l Pb. Der Sulfatgehalt wurde auf 1600 bis 2000 mg/l reduziert.

Zur Alkalisierung des Waschwassers mit einem Gesamtvolumen von 10 m³ wurden insgesamt 119 kg Kalkmilch mit 21,4 kg Ca(OH)₂ benötigt. Insgesamt fielen 263 kg Feuchtschlamm (Preßrückstände) bzw. 69 kg Schlamm-TS an. Die getrockneten Schlämme enthielten 2 bis 4 % Zn, 0,6 bis 1,2 % Mn, 0,2 bis 0,3 % Ni, sowie bis zu 0,25 % Cu. Bezogen auf die Masse des im Laugungsversuch behandelten Sediments betrug der Anfall an Fällungsschlamm 6,9 %.

Tab. 12: pH-Wert, Metall- und Sulfatgehalt von Prozeßwässern (HF) aus einem Laugungsversuch in der BIOLEA-Pilotanlage Hirschfeld vor und nach der Alkalisierung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Menge des gebildeten Fällungsschlamms (Kalkmilch auf reines $\text{Ca}(\text{OH})_2$ umgerechnet)

Meßgröße	Prozeßwasser vor und nach der Fällung mit Kalkmilch							
	1. + 2. Wäsche		3. + 4. Wäsche		5. + 6. Wäsche		7. + 8. Wäsche	
	5,2 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$		1,8 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$		0,9 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$		1,6 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
pH-Wert	3,4-3,7	9,30	4,2-4,3	9,45	3,9-4,0	9,37	4,3-4,4	10,3
Zn [mg/l]	437	< 0,04	138	< 0,04	43,1	< 0,04	36,2	< 0,04
Ni [mg/l]	31,5	< 0,05	10,1	< 0,05	3,5	< 0,05	3,2	< 0,08
Cu [mg/l]	12,7	0,07	4,8	< 0,04	1,8	< 0,04	2,4	< 0,04
Cd [mg/l]	4,1	< 0,08	1,4	< 0,08	0,54	< 0,08	0,51	< 0,08
Cr [mg/l]	3,2	< 0,05	0,88	< 0,05	0,30	< 0,05	0,42	< 0,05
Pb [mg/l]	0,41	< 0,10	0,11	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,1	< 0,10
Co [mg/l]	4,7	< 0,04	1,5	< 0,04	0,54	< 0,04	0,52	< 0,04
Fe [mg/l]	27,2	< 0,04	5,8	< 0,04	0,49	< 0,04	4,0	< 0,04
Mn [mg/l]	117	0,20	32,8	< 0,02	10,9	0,05	9,6	< 0,02
Ca [mg/l]	288	719	306	882	220	763	147	713
SO_4^{2-} [g/l]	6,15	1,64	2,18	1,97	1,16	1,69	1,20	1,55
Schlamm ¹⁾ [kg/m ³]	-	56,7	-	28,8	-	11,8	-	18,9
Schlamm-TS [kg/m ³]	-	18,0	-	6,2	-	2,1	-	6,3

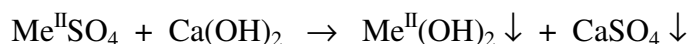
1) Feuchtmasse

Bewertung der Effektivität der Fällungsmittel

Metallentfernung

Abbildung 93 zeigt den Schwermetallgehalt im Prozeßwasser nach der Alkalisierung mit verschiedenen Fällungsmitteln in Abhängigkeit der Menge des eingesetzten Fällungsmittels bzw. des pH-Wertes der wäßrigen Phase nach der Fällung.

Mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden bei pH 9 bis 10 alle hydroxidisch fällbaren Schwermetallionen als schwer lösliche Metallhydroxide bzw. Mischsalze aus der Lösung entfernt. Gleichzeitig wird der überwiegende Teil des Sulfates als Gips ausgefällt:



Durch Adsorption von Metallionen an bereits gebildete Hydroxidflocken wird die Effektivität weiter erhöht. Die Gipsmatrix erleichtert die Sedimentation und Entwässerung der Schlämme. Die Fällung der Schwermetalle mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ war auch auf Prozeßwässer aus Laugungsversuchen im Pilotmaßstab anwendbar und führte zur Unterschreitung der Grenzwerte nach ABVV [1997].

NaOH ist leicht dosierbar, reagiert sofort und führt bei pH-Werten von 8 bis 9 zu nahezu quantitativer Ausfällung der Metalle als Hydroxid (mit Ausnahme von Mn). Abweichungen vom optimalen pH führen zu unvollständiger Fällung bzw. Rücklösung von Schwermetallen. Nachteilig ist ferner die Bildung voluminöser Niederschläge, die schlecht sedimentieren und schwer entwässerbar sind.

Bei Neutralisation des Prozeßwassers mit CaCO_3 werden maximal 98 % der Schwermetalle bei vergleichsweise hohem Fällungsmiteinsatz entfernt. Die zulässigen Grenzwerte werden für Zn, Cd und Co in den behandelten Wässern überschritten. Die erforderlichen Reaktionszeiten betragen auch bei der Verwendung der Feinkornfraktion mindestens 24 h und der Schlammanfall ist hoch. Der Einsatz von CaCO_3 als Fällungsmittel ist folglich nicht effektiv.

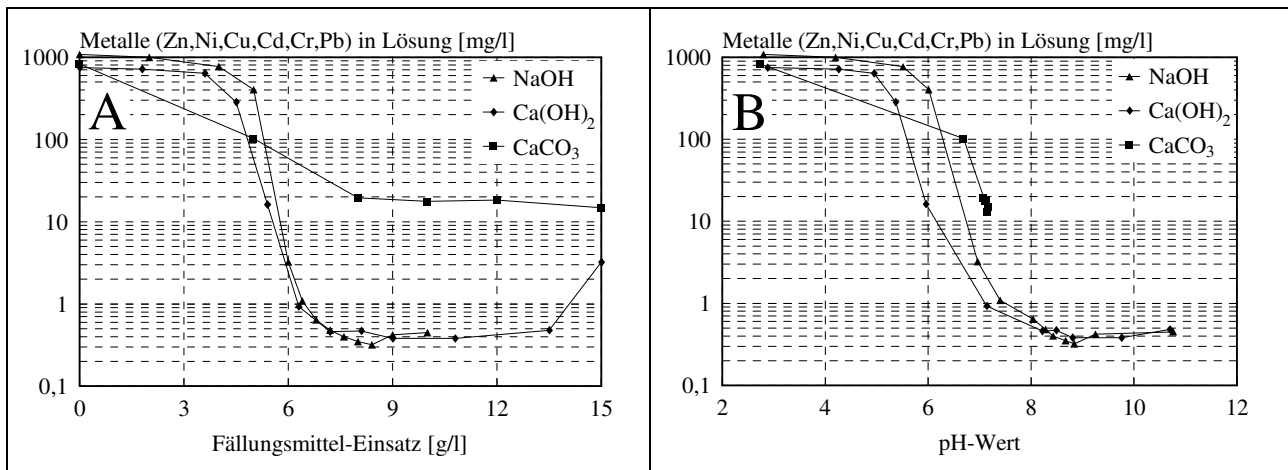


Abb. 93: pH-Wert und Metallgehalt des Prozeßwassers (KD) 1 h nach Alkalisierung mit unterschiedlichen Mengen verschiedener Fällungsmittel

Sulfatentfernung

Bei Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde der Sulfatgehalt im Prozeßwasser durch die Fällung als Gips auf 1,5 bis 2 g/l reduziert (Abb. 94). Nach HARTINGER [1985] sind mit diesem Fällungsmittel bei einem pH-Wert von 8 minimal 1,4 g/l Sulfat erreichbar. Eine weitere Reduzierung der Sulfatkonzentration auf 400 bis 600 mg/l, wie sie für industrielle Abwässer angestrebt wird, ist durch mehrstufige Fällung möglich, z.B. mit Calciumaluminaten nach dem Ettringit-Fällungsverfahren [SCHUSTER *et al.* 1996]. Die mehrstufige Behandlung ist jedoch mit einem erheblichen Kostenaufwand verbunden.

Mit CaCO_3 konnte der Sulfatgehalt auf minimal 5,6 g/l reduziert werden. Bei der Alkalisierung mit NaOH verbleibt das Sulfat vollständig in Lösung (die leichte Abnahme in Abb. 94 beruht auf einem Verdünnungseffekt durch Fällung mit 1 M NaOH). Da Na^+ -Ionen eingetragen werden, erhöht sich zusätzlich die Salzfracht des Abwassers.

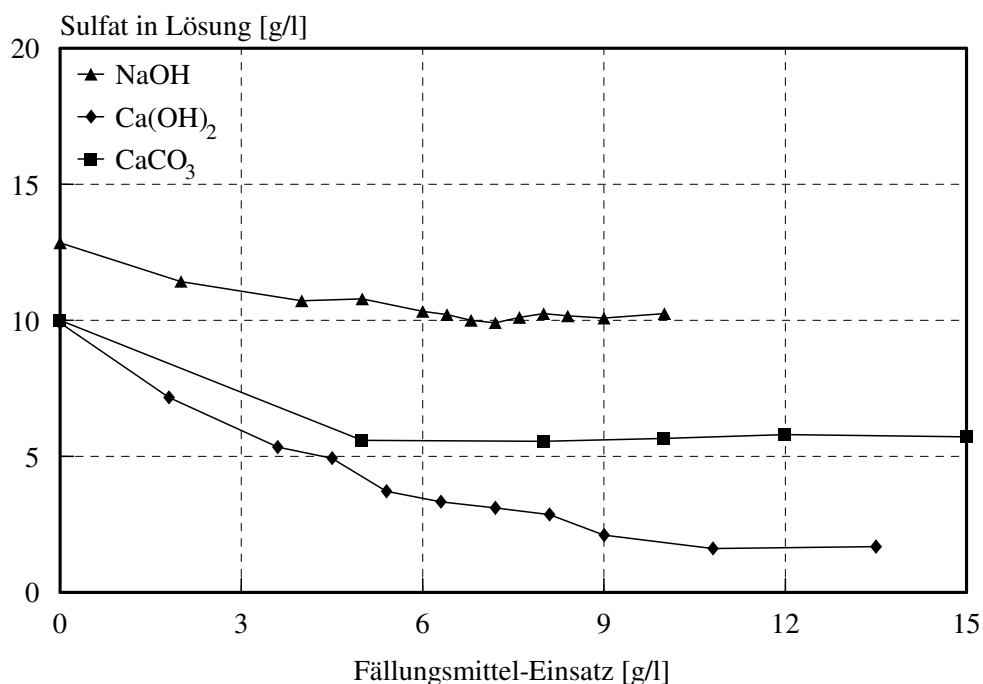


Abb. 94: Sulfatgehalt des Prozeßwassers (KD) 1 h nach Alkalisierung mit unterschiedlichen Mengen verschiedener Fällungsmittel

Fällungsschlämme

Bei der Alkalisierung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fallen je kg gefälltes Sulfat 1,8 kg Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) an. Beispielsweise sind bei einer Reduzierung des Sulfatgehaltes im Prozeßwasser von 15,83 auf 2,22 g/l etwa 24,4 g/l ausgefallter Gips zu erwarten. Hinzu kommen die gefällten Metallhydroxide bzw. deren Mischsalze und Hydrate. In Tabelle 13 sind der aus der Reduzierung der Sulfatkonzentration berechnete Gipsanfall und die Menge des gebildeten Fällungsschlammes gegenübergestellt. Der tatsächliche Schlammanfall weicht teils deutlich von der berechneten Gipsmenge ab, insbesondere bei niedrigem Sulfatgehalt des Prozeßwassers.

Tab. 13: pH-Wert und Sulfatgehalt diverser Prozeßwässer nach der Alkalisierung mit verschiedenen Fällungsmitteln, berechnete Gips-Bildung und tatsächlicher Schlammanfall

Parameter	Prozeßwasser				
	KD	KD	KD	HF 1 + 2 ¹⁾	HF 3 + 4 ¹⁾
Fällungsmittel	Kalkhydrat	Kalkmilch	NaOH	Kalkmilch	Kalkmilch
Fällungsmittelmenge [g/l]	10,0	10,8 ²⁾	8,0	5,2 ²⁾	1,8 ²⁾
pH-Wert nach Fällung	8,42	9,76	8,83	9,30	9,45
SO_4^{2-} vor Fällung [g/l]	15,83	8,63	12,85	6,15	2,18
SO_4^{2-} nach Fällung [g/l]	2,22	1,61	10,25	1,64	1,97
Gipsanfall ³⁾ [g/l]	24,4	12,6	-	8,1	0,4
Schlamm-TS [g/l]	23,1	15,7	12,2	18,0	6,2

1) Prozeßwasser aus einem Laugungsversuch in der *BIOLEA*-Pilotanlage (1. und 2. bzw. 3. und 4. Waschung)

2) 18 %ige Kalkmilch auf reines $\text{Ca}(\text{OH})_2$ umgerechnet

3) aus der Änderung des Sulfatgehaltes im Prozeßwasser als $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ berechnet

Bei der Alkalisierung mit NaOH war der Anfall an Fällungsschlamm nur ca. 25 % niedriger als mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - eine Folge des Einschlusses von Salzen in den voluminösen Hydroxydschlämmen und der Bildung stabiler Hydratkomplexe.

Unabhängig vom verwendeten Fällungsmittel enthielten die Schlämme 5 bis 10 % Schwermetalle (überwiegend Zn und Mn) sowie größere Mengen Ca, Al und Mg (Tab. 11). Die stoffliche Verwertung der Fällungsschlämme ist deshalb nicht wirtschaftlich. Sie müssen als Sonderabfall entsorgt werden. Einer Reduzierung des Schlammanfalls im Alkalisierungsverfahren kommt daher aus Kostengründen große Bedeutung zu.

4.5.2 Elektrochemisches Verfahren

Motivation der Untersuchungen

Elektrochemische Verfahren sind eine weitere Möglichkeit zur Aufbereitung schwermetallbelasteter Wässer. Sie haben die spezifischen Vorteile der selektiven Abscheidung der Metalle, der Reduzierung der Menge an Abfallschlamm und der Rückgewinnung von Säure. Elektrolytische Verfahren werden bei der Reinigung industrieller Abwässer bereits angewendet [LANGENFELD 1993]. Verfahrensansätze zur Säureextraktion von schwermetallbelasteten Böden und elektrochemischer Aufbereitung der schwermetallhaltigen Prozeßwässer wurden von THÖMING *et al.* [1995, 1996], STICHNOTHE *et al.* [1999] und CALMANO *et al.* [2001] beschrieben.

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Wasserchemie und chemische Wassertechnologie (Doz. Dr. habil. R. Fischer) und dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (Doz. Dr. habil. D. Rahner) der TU Dresden erfolgten Versuche zur Schwermetallabreicherung aus Prozeßwässern in einer Membranelektrolysezelle [FISCHER *et al.* 2002]. Ziel war es, das Verhalten ausgewählter Schwermetalle im Anoden- und Kathodenraum der Zelle zu untersuchen und die Elimination der Schwermetalle in Abhängigkeit des verwendeten Elektrodenmaterials und der Stromdichte zu quantifizieren. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurde ein zweistufiges Aufbereitungsverfahren in einer modular aufgebauten Labormodellzelle getestet, in der die Hauptfracht der Metalle kathodisch abgeschieden und die Lösung anschließend anodisch nachbehandelt wurde.

Einstufige Elektrolyse in einer Membranelektrolysezelle

Aufbau der Membranelektrolysezelle und Versuchsdurchführung

Das Gehäuse der Membranelektrolysezelle (238 mm × 118 mm × 50 mm) bestand aus Teflon und enthielt zwei auswechselbare Elektroden (Elektrodenfläche je 100 cm²). Elektroden aus Edelstahl, Blei, Kohle und platinisiertem Titanblech wurden in unterschiedlicher Kombination eingesetzt. Flachdichtungen aus chemikalienbeständigem Vitonmaterial dienten als Abstandhalter. Der Anoden- und Kathodenraum der Elektrolysezelle mit einem Volumen von 100 ml waren durch eine Kationenaustauschermembran (Nafion) voneinander getrennt. Damit konnten die an den Elektroden ablaufenden Prozesse gesondert zu untersucht werden. Gewöhnlich wurde in jedem Versuch eine neue Membran eingesetzt. Beide Elektrodenräume waren mit je zwei Schlauchanschlüssen ausgestattet, um die Zelle kontinuierlich betreiben zu können.

Verwendet wurde das mit KD bezeichnete, in Abschnitt 4.5.1 näher beschriebene Prozeßwasser aus einem Feldversuch zur mikrobiellen Festbettlaugung. Der Volumenstrom durch die Elektrodenräume betrug jeweils 100 ml/h. Die an den Elektroden angelegte Spannung richtete sich nach der gewünschten Stromdichte. Für ausgewählte Schwermetalle wurde zunächst die Eliminationskinetik aufgenommen, indem am Zellenausgang über eine längere Zeit wiederholt Proben entnommen wurden. Die Proben wurden mittels ICP-AES analysiert. Aus Analysendaten, die näherungsweise dem Gleichgewicht entsprachen, und dem Metallgehalt des eingesetzten Prozeßwassers wurde der Anteil eliminerter Schwermetalle berechnet. Zum Versuchsende wurde die Elektrolysezelle demontiert, der im Anoden- und Kathodenraum abgelagerte Feststoff gesondert entnommen und seine Zusammensetzung nach Königswasseraufschluß mittels ICP-AES bzw. nach Schmelzaufschluß mit Li₂B₄O₇ mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) analysiert.

Voruntersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode und Transientenmessungen

Wichtige qualitative und quantitative Informationen zum Ablauf elektrochemischer Prozesse an den Elektroden liefert die Stromdichte-Potential-Kurve (SPK). Wird die SPK-Messung unter definierten hydrodynamischen Bedingungen durchgeführt, läßt sich zusätzlich der Einfluß von Transportprozes-

sen beurteilen. Die im Prozeßwasser vorhandenen Ionen liegen in einem Konzentrationsbereich vor, in dem der Einfluß von Diffusionsprozessen auf die elektrochemischen Vorgänge noch relativ groß ist. Solche diffusionsbestimmten Prozesse lassen sich gut an der rotierenden Scheibenelektrode untersuchen, indem die SPK unter potentiostatischen Bedingungen aufgenommen wird. Die erzwungene konvektive Strömung durch Rotation der Elektrode führt zur Ausbildung eines stationären Konzentrationsprofils an der Elektrodenoberfläche.

Zur Ermittlung der Potentiallage der verschiedenen Redoxreaktionen wurde die SPK an einer Goldelektrode mit $0,034 \text{ cm}^2$ Oberfläche bei einer Rotationsgeschwindigkeit 2000 min^{-1} aufgenommen. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 10 mV/s . Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode.

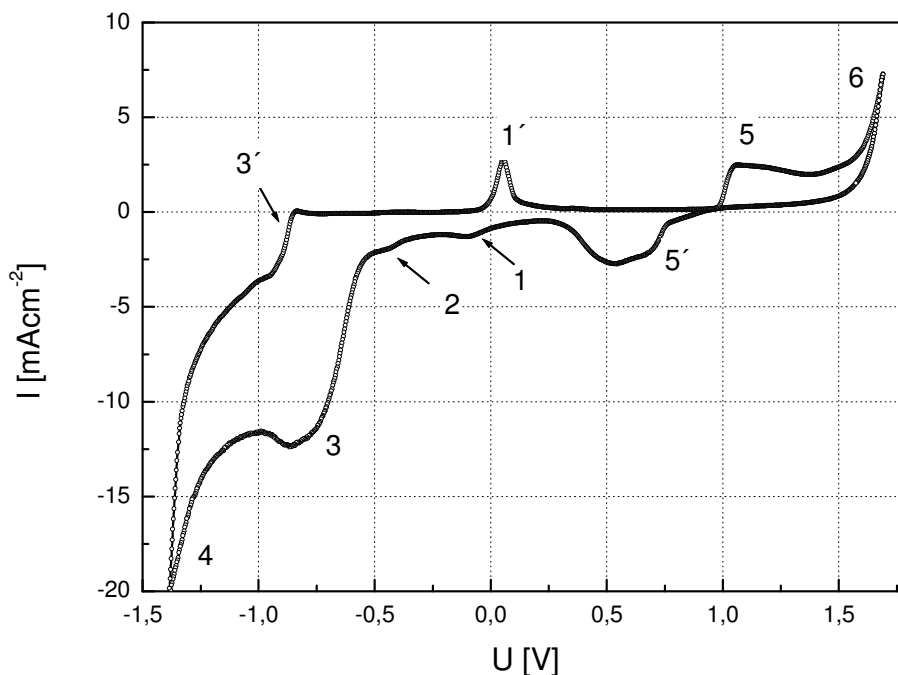


Abb. 95: Strom-Spannungs-Kurve des Prozeßwassers (KD) an einer rotierenden Goldelektrode bei 2000 min^{-1} (Bezugssystem: gesättigte Kalomelektrode)

Ausgehend vom Ruhepotential von ca. $0,2 \text{ V}$ wurde die SPK zunächst in kathodischer Richtung verfolgt (Abb. 95). Im Potentialbereich 1 verläuft neben der Sauerstoffreduktion die Cu-Abscheidung. Im Bereich 2 ist dann die Abscheidung von Cd, Fe und Ni thermodynamisch möglich. Im Potentialbereich 3 entspricht der hohe Diffusionsgrenzstrom der Reduktion von Zn, bis es schließlich im Bereich 4 zur Wasserstoffentwicklung kommt. Im Rücklauf wird im Bereich 3' nur eine geringe Zn-Auflösung beobachtet. Vermutlich haftet das gebildete Zn schlecht auf der Elektrodenoberfläche. Eine eindeutige Metallauflösung wird hingegen im Bereich 1' für Cu beobachtet. Bei anodischer Polarisation beginnt bei ca. $+1 \text{ V}$ im Bereich 5 die Oxidation von Mn(II) zu Mn(IV). Daran schließt sich die Sauerstoffentwicklung an (Bereich 6). Im Rücklauf wird das relativ festhaftende Mn(IV)-oxid zu Mn(II) reduziert (Bereich 5').

Eine erhöhte Konvektion führt an den Elektroden zu einem erhöhten Stoffumsatz. Bei einer elektrolitischen Metallabscheidung muß deshalb ein Optimum zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Verweilzeit gefunden werden.

Kinetik der Schwermetallelimination in der Membranelektrolysezelle

Zur Untersuchung der Schwermetallelimination in der Membranelektrolysezelle wurden Elektrodenpaare aus Edelstahl, Blei und Kohle, sowie Materialkombinationen (Kathode aus Edelstahl und Anode aus Blei bzw. platinierter Titanblech) eingesetzt. Kinetische Untersuchungen zum Eliminationsverhalten der verschiedenen Schwermetalle dienten zur Ermittlung des Gleichgewichtszustandes zwischen mobiler Phase und den Elektroden. Die relativ lange Zeit bis zur Einstellung des Fließgleichgewichtes von bis zu 4 h resultiert aus der Wechselwirkung der Lösung mit den abgeschiedenen Feststoffen in den Elektrodenräumen und der Rückvermischung in der Zelle (Abb. 96).

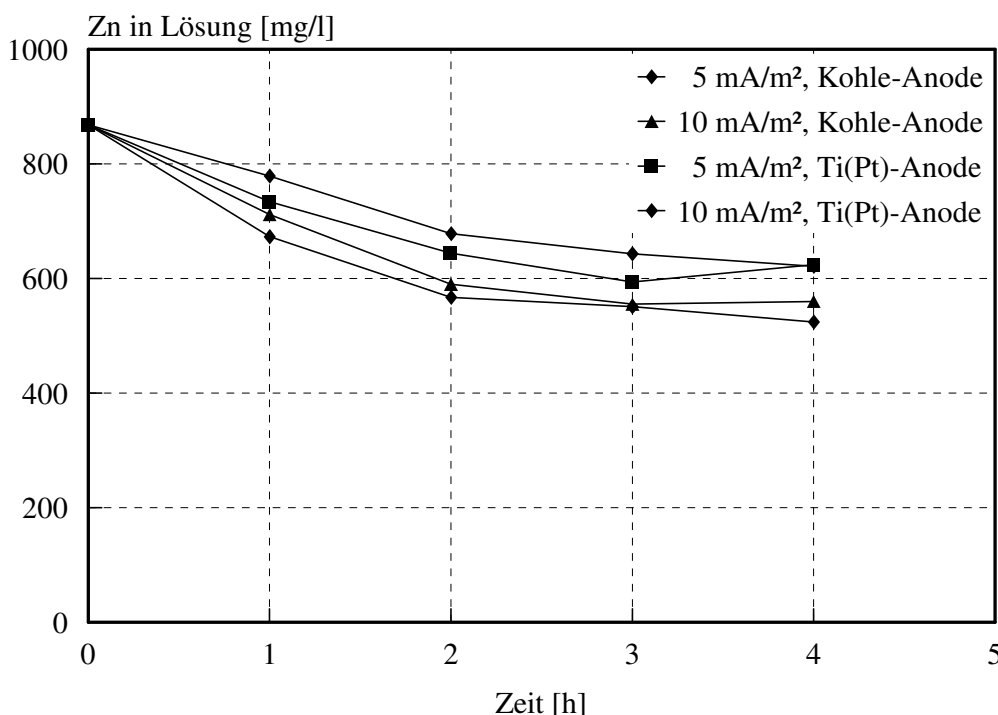


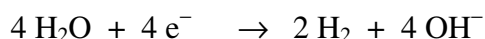
Abb. 96: Zn-Gehalt des Prozeßwassers (KD) nach Passage des Kathodenraumes der Membranelektrolysezelle bei unterschiedlichen Stromdichten in Abhängigkeit der Zeit und des Anodenmaterials bei Stromdichten von 5 und 10 mA/cm² (Kathode aus Kohle bzw. Edelstahl)

pH-Wert

Der pH-Wert sank bei allen Versuchen im Anodenraum erwartungsgemäß relativ unabhängig von der angelegten Stromdichte von pH 2,7 auf pH 1,4. Das ist mit der Bildung von Protonen infolge der Wasserzersetzung zu erklären:



Im Kathodenraum wurde zunächst eine Erhöhung des pH-Wertes gemessen. Sie resultiert aus der Produktion von Hydroxidionen an der Kathode gemäß:



Im weiteren Versuchsverlauf wurden Protonen aus dem Anodenraum über die Kationenaustauschermembran in den Kathodenraum eingetragen, was wiederum einen pH-Abfall im Kathodenraum zur Folge hatte.

Schwermetallelimination im Gleichgewicht

Die Schwermetallelimination soll an Hand der Gleichgewichtswerte diskutiert werden. In Tabelle 14 sind alle Versuchsergebnisse, angegeben als prozentuale Schwermetallelimination, in Abhängigkeit der Stromdichte und des eingesetzten Elektrodenmaterials zusammengestellt.

Tab. 14: Elimination von Schwermetallen aus Prozeßwasser (KD) bei Passage des Kathoden- bzw. Anodenraumes der Membranelektrolysezelle in Abhängigkeit des Elektrodenmaterials und der Stromdichte (Gleichgewichtszustand; $I = 0,5$ bis 2 A; $A = 100$ cm²)

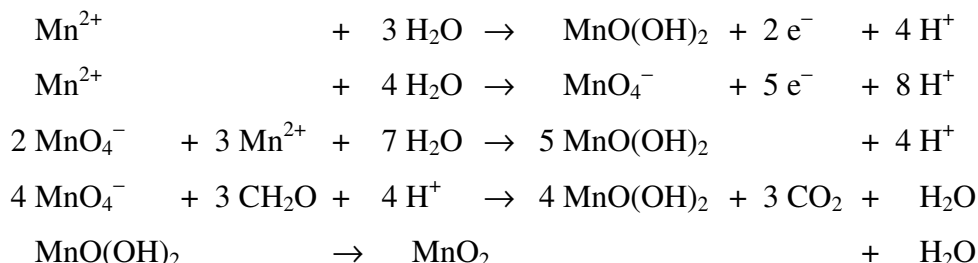
Elektrodenmaterial / Stromstärke / Raum ¹⁾	Schwermetallelimination [%]							
	Zn	Ni	Cu	Cd	Cr	Co	Fe	Mn
Kathode: Edelstahl – Anode: Edelstahl								
I/A = 5 mA/cm² KR:	4	– ²⁾	14	2	27	< 1	– ²⁾	9
AR:	34	– ²⁾	32	35	– ²⁾	32	– ²⁾	79
I/A = 10 mA/cm² KR:	16	– ²⁾	21	17	20	2	– ²⁾	35
AR:	59	– ²⁾	45	59	– ²⁾	42	– ²⁾	98
I/A = 20 mA/cm² KR:	30	– ²⁾	37	25	< 1	< 1	– ²⁾	31
AR:	66	– ²⁾	40	69	– ²⁾	32	– ²⁾	96
Kathode: Blei – Anode: Blei								
I/A = 5 mA/cm² KR:	22	13	55	35	49	2	< 1	2
AR:	23	32	31	32	29	44	< 1	20
I/A = 10 mA/cm² KR:	45	22	52	64	36	15	13	< 1
AR:	30	40	39	39	40	33	2	8
I/A = 20 mA/cm² KR:	16	18	52	39	39	13	18	2
AR:	50	52	51	53	29	70	57	6
Kathode: Kohle – Anode: Kohle								
I/A = 5 mA/cm² KR:	54	< 1	64	73	51	7	7	2
AR:	30	30	53	49	18	37	12	8
I/A = 10 mA/cm² KR:	16	11	47	34	45	17	10	< 1
AR:	65	47	46	52	27	50	21	6
I/A = 20 mA/cm² KR:	22	31	42	23	51	17	2	11
AR:	65	65	59	64	36	36	33	18
Katode: Edelstahl – Anode: Kohle								
I/A = 5 mA/cm² KR:	13	7	17	9	37	8	44	3
AR:	28	27	30	32	2	37	21	62
I/A = 10 mA/cm² KR:	6	10	34	12	58	20	62	11
AR:	49	49	50	47	23	56	39	80
Katode: Edelstahl – Anode: Ti(Pt)								
I/A = 5 mA/cm² KR:	9	13	30	9	42	1	39	3
AR:	28	28	34	33	5	35	24	34
I/A = 10 mA/cm² KR:	21	5	43	23	41	11	39	9
AR:	43	41	41	41	19	46	24	48

¹⁾ AR = Anodenraum, KR = Kathodenraum

²⁾ Metalleintrag durch Elektrodenauflösung

Beim Einsatz von Edelstahlelektroden wurden die Schwermetalle Cd, Cu, Mn, Zn und Co im Kathodenraum in der Größenordnung von 10 bis 40 % eliminiert, wobei erwartungsgemäß bei größeren Stromdichten eine höhere Elimination zu beobachten war. Die Metalle wurden mit Ausnahme von Mn und vermutlich Co elementar abgeschieden. Mn fällte als Mn(OH)₂ im Kathodenschlamm aus.

Im Anodenraum wurden je nach Stromdichte Cd zu 35 bis 70 %, Cu zu 30 bis 45 %, Zn zu 30 bis 70 %, Co zu 30 bis 40 % und Mn zu 80 bis 98 % aus der wäßrigen Phase entfernt. Die Ursache dieses Phänomens liegt nicht in der Metallabscheidung an der Anode, sondern darin begründet, daß Mn(II) anodisch zu Mn(IV) bzw. Mn(VII) oxidiert wird. Die Bildung von Permanganat war an einer Violettفärbung des Prozeßwassers erkennbar. Permanganat reagiert im sauren Milieu mit Reduktionsmitteln zu feinverteiltem MnO_2 . Als Reduktionsmittel kommen vor allem nicht umgesetztes Mn(II) und in geringerem Umfang gelöste organische Substanzen in Frage:



Bei der Bildung von MnO_2 werden die genannten Schwermetalle aus der Lösung mitgefällt.

Im Fall von Edelstahlelektroden wurde im Prozeßwasser aus dem Anodenraum für Fe, Cr und Ni eine Konzentrationserhöhung beobachtet. Der Schwermetallaustrag war um so größer, je höher die Stromdichte war. Dieser Effekt ist auf eine anodische Auflösung des Edelstahls zurückzuführen. Parallel dazu kam es auch zu einer Konzentrationserhöhung dieser Metalle im Kathodenraum infolge eines Ionendurchtritts durch die Kationenaustauschermembran.

Um die Auflösung des Edelstahls zu umgehen, wurde Blei als Anoden- und Kathodenmaterial eingesetzt. Die Versuche wurden unter gleichen Bedingungen wie bei den Edelstahlelektroden durchgeführt. Die Schwermetalle Cd, Cu, Zn und Cr wurden im Kathoden- und im Anodenraum etwa in der gleichen Größenordnung von 30 bis 60 % eliminiert. Dagegen wurden Fe, Mn, Co und Ni im Anodenraum im wesentlichen durch Mitfällung an Braunstein entfernt.

Bei der Verwendung von Kohlelektroden wurden Cd und Zn bei geringen Stromdichten vor allem im Kathodenraum, bei höheren Stromdichten bevorzugt im Anodenraum eliminiert. Cu wurde in beiden Elektrodenräumen in etwa gleichem Maße abgereichert. Fe, Mn, Co und Ni wurden im Anodenraum mäßig, im Kathodenraum aber nur bei hohen Stromdichten in nennenswerter Menge eliminiert.

Aus Tabelle 14 geht hervor, daß Elektroden aus Kohle im Vergleich zu Edelstahl und Blei am besten geeignet sind, um die Schwermetalle aus dem Prozeßwasser zu entfernen, abgesehen von der Mn-Entfernung, die am besten an den Edelstahlelektroden funktionierte. In der Regel ist die Schwermetallelimination um so größer, je höher die Stromdichte ist, sofern nicht durch Änderung in der Wasserstoffüberspannung Beeinflussungen auftreten. Die Metalle Fe, Mn, Zn, Co, Ni und Cd wurden vor allem bei höheren Stromdichten im Anodenraum abgeschieden, wobei als wesentlicher Eliminationsmechanismus die Mitfällung an feinverteiltem MnO_2 wirkte.

In ergänzenden Versuchen wurde platinisiertes Titanblech bzw. Kohle als Anode in Kombination mit Edelstahl als Kathode getestet. Alle anderen Parameter wie Durchfluß, Elektrodenoberfläche und Stromdichte blieben unverändert. Bei beiden Elektrodenkombinationen und Stromdichten von 5 bzw. 10 mA/cm^2 wurde im Kathodenraum nur eine relativ geringe Abscheidung von 10 bis 20 % Cd, 2 bis 10 % Mn, 5 bis 20 % Zn, 1 bis 20 % Co und 5 bis 15 % Ni gemessen. Im Gegensatz dazu waren die Eliminationen von 40 bis 60 % Fe, 20 bis 40 % Cu und 40 bis 60 % Cr beträchtlich. Im Anodenraum lag die Elimination bei allen untersuchten Schwermetallen mit Ausnahme von Cr dagegen in der Größenordnung von 30 bis 50 % und für Mn sogar bei 80 %. Bei den Elektrodenkombinationen bestand die anodische Elimination ebenfalls in der Sorption der Schwermetalle an gebildetem Braunstein.

In der Membranelektrolysezelle abgeschiedene Feststoffe

Zum Versuchsende wurde der im Anoden- und Kathodenraum abgelagerte Feststoff hinsichtlich des Gehaltes relevanter Elemente gesondert analysiert (Tab. 15).

Tab. 15: Zusammensetzung der aus Prozeßwasser (KD) im Kathoden- bzw. Anodenraum der Membranelektrolysezelle abgeschiedenen Feststoffe in Abhängigkeit des Elektrodenmaterials (Anode und Kathode aus jeweils gleichem Material; $I/A = 10 \text{ mA/cm}^2$; nach 4 h)

Komponente	Gehalt im Feststoff [%]					
	im Anodenraum			im Kathodenraum		
	Edelstahl	Blei	Kohle	Edelstahl	Blei	Kohle
Zn	3,3	7,1	11,3	9,7	13,1	12,8
Ni	1,8	0,42	0,57	1,2	0,53	0,54
Cu	0,16	0,17	0,24	0,22	0,38	0,34
Cd	0,02	0,04	0,07	0,06	0,13	0,11
Cr	1,3	0,01	0,02	0,08	0,03	0,03
Pb	0,0	29,4	0,15	0,0	0,86	0,02
Fe	27,6	0,29	0,34	2,7	0,30	0,29
Mn	1,9	2,3	2,4	1,8	1,6	2,1
Mg	1,8	5,2	9,4	8,0	6,0	7,8
Ca	0,36	0,29	1,4	3,2	3,1	4,5
Al	5,3	6,7	10,3	9,8	12,3	10,2
Sulfat	15,7	6,5	14,5	16,7	9,2	4,2
Glühverlust	22,2	24,7	33,3	29,2	35,9	34,0

Die absolute Feststoffmenge ist im Kathodenraum wegen des höheren pH-Wertes größer als im Anodenraum. Ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Feststoffs von 20 bis 35 % bestand aus Kristallwasser.

Die abgeschiedenen Feststoffe enthielten in beiden Elektrodenräumen bis zu 12 % Al und 9 % Mg. Da auch relativ viel Sulfat im Feststoff gefunden wurde, liegt die Vermutung nahe, daß das Al als basisches Aluminiumsulfat $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ gefällt wurde. Ein gewisser Ca-Gehalt deutet auf eine teilweise Ausfällung von CaSO_4 hin.

Die anodische Auflösung der Elektroden aus Edelstahl und Blei manifestiert sich in erhöhten Gehalten an Fe, Cr, Ni bzw. Pb im Feststoff. Diese Schwermetalle gelangen durch die Kationenaustauschermembran in den Kathodenraum und werden auch dort im abgelagerten Feststoff wiedergefunden. Der Feststoff im Kathodenraum bestand zu einem relativ hohen Anteil aus Zn und Mn. Hauptkomponenten des Feststoffs im Anodenraum waren Mn in Form von MnO_2 , Al als basisches Sulfat und Mg. Sie fungierten als Sorptionsmittel für Zn, Ni und Cu.

Eine Massenbilanz unter Einbeziehung des Zellenein- und -austrags und der an den Elektroden und den Dichtungen fixierten Feststoffe konnte nicht erstellt werden, da es nicht gelang, den in der Zelle abgelagerten Feststoff vollständig zu gewinnen. Außerdem wurde auch Feststoff während der Elektrolyse aus der Zelle ausgetragen.

Schlußfolgerungen

Die Schwermetalle wurden aus dem Prozeßwasser bei Passage der Elektrodenräume in der Membranelektrolysezelle nur teilweise eliminiert. Erschwerend wirkten sich der niedrige pH-Wert des Prozeßwassers, das breite Spektrum und der überwiegend unedle Charakter der abzutrennenden

Metalle aus. Kohle und platinisiertes Titan zeigten bei den getesteten Stromdichten eine gute anodische Beständigkeit. Edelstahl und Blei gingen anodisch in Lösung und sind als Anodenmaterial somit wenig geeignet. Hinsichtlich der Hauptkomponenten Zn, Mn und Ni erwiesen sich die Kombinations-elektroden als geeignet, die Schwermetalle aus der wäßrigen Phase abzureichern. Eine wichtige Voraussetzung für den praktischen Einsatz ist, daß die in der Elektrolysezelle abgeschiedenen Feststoffe ausgeschleust werden können und daß sich das Verblocken der Membran verhindern läßt.

Ein Vorteil der elektrochemischen Elimination von Schwermetallen gegenüber den Fällungsprozessen besteht darin, daß die Behandlung unter Beibehaltung des sauren Charakters des Prozeßwassers erfolgt. Das an Schwermetallen abgereicherte Wasser könnte somit wieder in den Waschprozeß zurückgeführt werden. Da Ca elektrochemisch nicht abgeschieden wird, bleibt der Ca-Gehalt stets im Bereich der CaSO_4 -Löslichkeit. Damit wird ein Auswaschen von Gips aus dem Feststoff und der Anfall von Gipsschlamm bei der abschließenden Neutralisation des Prozeßwassers reduziert.

Zweistufige Elektrolyse in einer Mehrkammer-Umlaufapparatur

Eine praxisnahe Möglichkeit zur Aufbereitung der Prozeßwässer besteht darin, zunächst einen Teil der Metalle kathodisch abzutrennen und das Prozeßwasser nachfolgend anodisch zu behandeln, um weitere Metalle zu eliminieren und das Wasser mit Schwefelsäure anzureichern. Das Wasser könnte dann in den Waschprozeß zurückgeführt werden. Ein solcher kontinuierlich führbarer zweistufiger Prozeß wurde in einer Mehrkammer-Umlaufapparatur simuliert.

Aufbau der Mehrkammer-Umlaufapparatur und Versuchsdurchführung

Zur Versuchsdurchführung diente eine Elektrolyseapparatur der Firma Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH. Die Apparatur ist modular aufgebaut, wodurch Zellenvarianten mit zwei bis sechs Kammern realisiert werden können. Abbildung 97A zeigt den kompletten Versuchstand mit allen sechs Umlaufsystemen.

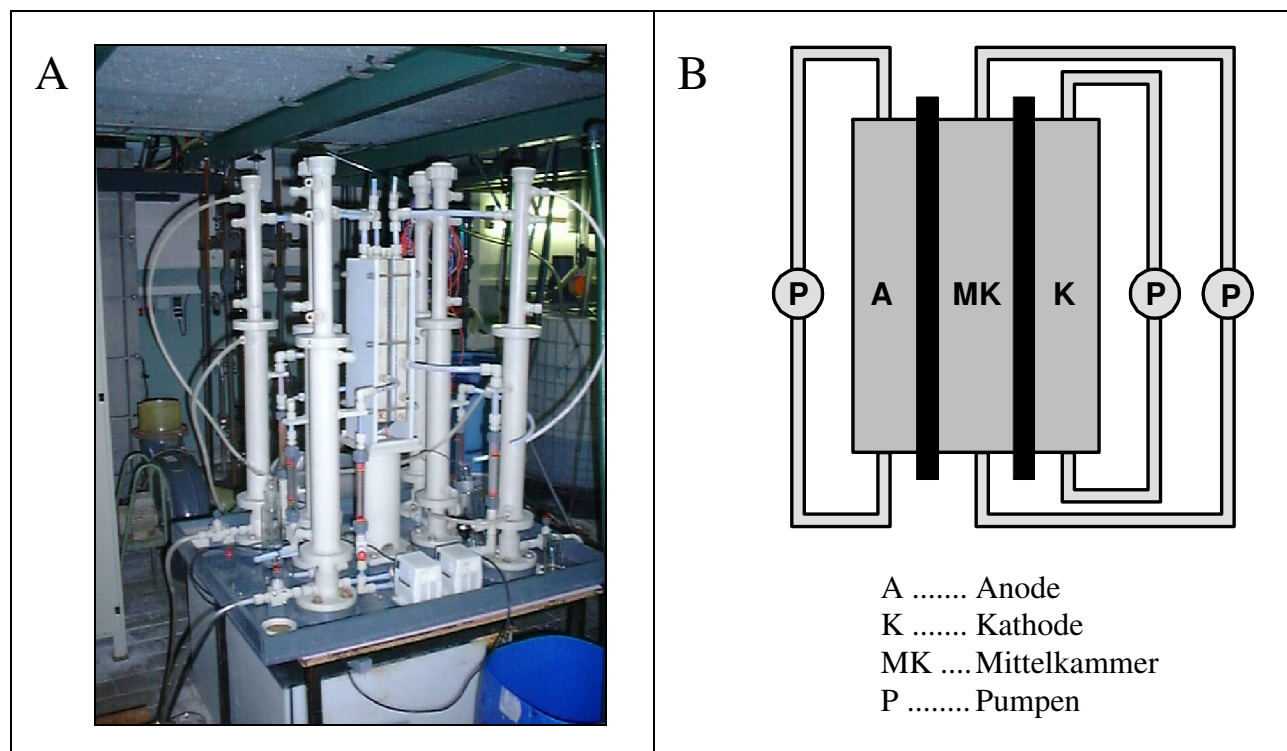


Abb. 97: Mehrkammer-Umlaufapparatur (A) und schematischer Aufbau der Labormodellzelle (B) zur zweistufigen elektrochemischen Behandlung von Prozeßwässern

Im einfachsten Fall erhält man eine mittels Ionenaustauschermembran zweigeteilte, aus Anoden- und Kathodenkammer bestehende Zelle. Die zusätzlichen Mittelkammern können wie die beiden Elektrolysekammern über je ein Umlaufsystem von Elektrolyt durchströmt werden. Sie bieten die Möglichkeit, die An- und Abreicherung der Wasserinhaltsstoffe durch die Ionenaustauschermembranen zu quantifizieren. Für die Versuche wurde die in Abbildung 97B dargestellte Variante der Labormodellzelle (LMZ) mit einer Mittelkammer eingesetzt. Dabei wurde die Mittelkammer lediglich als mit Prozeßwasser gefüllte „Pufferkammer“ genutzt, um den Stofftransport durch die Membranen besser zu ordnen zu können.

In Stufe 1 wird das Prozeßwasser kathodisch elektrolysiert. Dabei verschiebt sich der pH-Wert durch freiwerdende OH^- -Ionen zu höheren Werten. Dadurch kommt es neben der metallischen Abscheidung edler Metalle zur Ausfällung von Metallhydroxiden.

In Stufe 2 wird das kathodisch behandelte Prozeßwasser nach Abtrennung der Niederschläge anodisch elektrolysiert, wobei es wieder zur pH-Absenkung durch Säurebildung kommt. Gleichzeitig werden weitere Schwermetalle durch Sorption an anodisch gebildetem Mn(IV) -oxid eliminiert. Der Transport von Kationen durch die Ionenaustauschermembran in den Kathodenraum stellt einen zusätzlichen Prozeß der Schwermetallabreicherung dar.

Ziel der Versuche war es, die prinzipielle Realisierbarkeit des zweistufigen Aufarbeitungsverfahrens zu testen. Es wurden zwei Versuche durchgeführt:

Versuch 1: Die Kathoden- und Mittelkammer wurden mit originalem Prozeßwasser und die Anodenkammer mit alkalisiertem Prozeßwasser (mittels NaOH alkalisiert) gefüllt.

Versuch 2: Die Kathoden- und Mittelkammer wurden mit originalem Prozeßwasser und die Anodenkammer mit dem Katholyt aus Versuch 1 gefüllt.

H_2SO_4 -Konzentration und pH-Wert

In Tabelle 16 sind die H_2SO_4 -Konzentration und der pH-Wert im Anoden- und Kathodenraum sowie in der Mittelkammer in Abhängigkeit der Zeit zusammengefaßt. Kathodisch wurde der Schwefelsäuregehalt von 3 bis 4 auf etwa 1 g/l abgereichert, wobei sich der pH-Wert auf 4 bis 5 erhöhte. Anodisch wurde der Schwefelsäuregehalt dagegen auf 6 bis 7 g/l erhöht, wodurch der pH-Wert auf 1,5 bis 1,7 sank. In der Mittelkammer blieb der Säuregehalt nahezu unverändert.

Tab. 16: Zellenspannung, H_2SO_4 -Konzentration und pH-Wert im Anoden- und Kathodenraum sowie in der Mittelkammer der Labormodellzelle bei zweistufiger Elektrolyse von Prozeßwasser (KD) in Abhängigkeit der Zeit (Stromstärke 1 A)

Versuch / Versuchsdauer	Zellen- spannung [V]	Anodenraum		Mittel- kammer	Kathodenraum	
		H_2SO_4 [g/l]	pH-Wert	H_2SO_4 [g/l]	H_2SO_4 [g/l]	pH-Wert
Versuch 1: 0 h	15,0	0,4	9,58	3,9	3,9	2,81
2 h	20,5	3,9	-	3,1	2,1	-
4 h	30,4	5,1	-	3,0	1,2	4,18
5,5 h	30,5	7,6	1,51	3,0	1,2	4,25
Versuch 2: 0 h	19,8	1,1	2,55	3,6	3,4	2,81
2 h	27,4	4,3	-	3,1	2,1	4,08
4 h	24,5	6,3	1,70	3,1	1,6	4,13

Abreicherung ausgewählter Schwermetalle

Ausgegangen wurde von durchschnittlichen Analysenwerten des im Kathodenraum und in der Mittelkammer (Versuch 1) eingesetzten Prozeßwassers. Die Abreicherung in % wurde nach Abschluß der kathodischen Behandlung (Versuch 1) sowie nach der anschließenden anodischen Behandlung dieser Lösung (Versuch 2) für jedes einzelne Metall getrennt und für die Summe aller Metalle errechnet. Außerdem wurde die Abreicherung durch die Ausfällung mit Natronlauge bei pH 10 zum Vergleich herangezogen (Anolyt Versuch 1). Die gerundeten Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tab. 17: Abreicherung der Schwermetalle nach kathodischer und anodischer Behandlung von Prozeßwasser KD in der Labormodellzelle bzw. zum Vergleich bei Fällung mit NaOH

Versuch / Parameter	Metall								
	Zn	Ni	Cu	Cd	Cr	Pb	Fe	Mn	Summe
Ausgangsgehalt [mg/l]	1100	68	20	4,8	1,2	0,3	10,6	312	1317
Versuch 1:									
Gehalt im Katholyt [mg/l]	248	53	1,3	0,3	0,4	0,1	6,3	262	571
Abreicherung [%]	78	22	94	94	67	67	41	16	57
Versuch 2:									
Gehalt im Anolyt [mg/l]	10,1	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,4	1,5	12,3
Abreicherung [%]	99	99	99	100	100	100	96	99	99
NaOH-Fällung:									
Gehalt im Wasser [mg/l]	0,5	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	1,0
Abreicherung [%]	100	100	99	100	100	67	99	100	100

Kathodisch wurde bereits die Hauptmenge der Metalle abgeschieden, obwohl der angestrebte pH-Wert von 9 bis 10 bei weitem nicht erreicht wurde. Überraschend groß war die im Anodenraum zu beobachtende weitere Metallabreicherung. Dafür war sowohl die Bildung von Mn(IV)-oxid, als auch die Abreicherung durch die Austauschermembran in die Mittelkammer und von dort wieder in den Kathodenraum verantwortlich. Offensichtlich traten mehr Schwermetalle von der Mittelkammer in den Kathodenraum als vom Anodenraum in die Mittelkammer über.

Die Ergebnisse der Versuche in der Labormodellzelle zeigen, daß es durch eine zweistufige Elektrolyse prinzipiell möglich ist, die Schwermetalle aus den Prozeßwässern weitgehend zu entfernen und die Wässer in den Waschprozeß zurückzuführen. Für eine mögliche kontinuierliche Prozeßführung wurde eine erste Konzeption erarbeitet [FISCHER *et* RAHNER 2001].

4.6 Revitalisierung gelaugter Sedimente

4.6.0 Grundlagen der Revitalisierung

Ziel der Verfahrensentwicklung war es, den Metallgehalt von schwermetallbelasteten aquatischen Sedimenten soweit zu reduzieren und die physikochemischen Eigenschaften so zu modifizieren, daß das Material nicht deponiert werden muß, sondern nach der Behandlung in den Stoffkreislauf zurückgeführt werden kann. Die Schwermetalle sollen durch mikrobielle Festbettlaugung vom kontaminierten Sediment abgetrennt werden.

Entsprechend des in Abbildung 1 dargestellten Verfahrenskonzeptes durchläuft das Sediment im Sanierungsprozeß mehrere Prozeßstufen. In den einzelnen Prozeßstufen ändern sich die Sedimenteigenschaften nachhaltig (Abb. 98). So verbessert sich durch den Konditionierungsprozeß (Vererdung) nicht nur die Struktur des Sediments, sondern mikrobielle Oxidationsprozesse lassen das Material versauern, wodurch die Schwermetalle teilweise in Lösung gehen (Abschnitt 4.2). Im anschließenden Laugungsprozeß wird dem Sediment Schwefel zugesetzt, der von den autochthonen Mikroorganismen zu Schwefelsäure oxidiert wird, die ihrerseits die Schwermetalle solubilisiert (Abschnitt 4.4). Im nachfolgenden Waschprozeß werden die mobilisierten Schwermetalle dann mit Wasser weitgehend aus dem Sediment extrahiert.

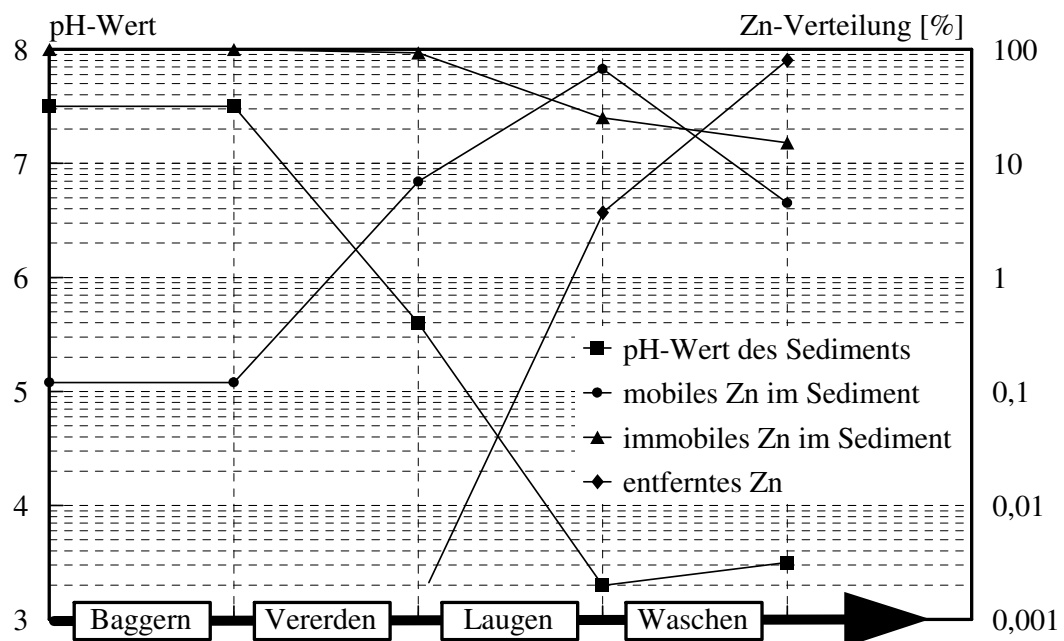


Abb. 98: Änderung der Sedimenteigenschaften in den einzelnen Prozeßstufen des Sanierungsverfahrens (aus [LÖSER *et al.* 2000A]; modifiziert)

Das gelaugte und gewaschene Sediment stellt auf Grund seiner physikochemischen Eigenschaften ein für Bodenlebewesen und Pflanzen lebensfeindliches Medium dar. Insbesondere ist es gekennzeichnet durch:

- eine stark saure Reaktion (nach dem Waschen pH-Wert ca. 3,5)
- im Porenwasser gelöste toxische Schwermetalle (durch Waschen nur unvollständig entfernt)
- im Porenwasser gelöstes Aluminium (in höheren Konzentrationen wirkt Al phytotoxisch [WALLNÖFER *et al.* 1995])
- Reste von elementarem Schwefel (Gefahr der erneuten Versauerung durch die weiterlaufende mikrobielle Oxidation [LÖSER *et al.* 2000A])

- eine für Böden untypische Mikroorganismenzusammensetzung (es dominieren laugungsaktive autotrophe Bakterien)
- kaum makroskopisches Bodenleben
- eine ungünstige Struktur (durch die intensive Perkolation des Waschwassers)
- eine Verarmung an pflanzenverfügbaren mineralischen Nährstoffen (insbesondere an N).

Bevor das gelaugte Sediment als bodenähnliches Substrat z.B. bei Rekultivierungsmaßnahmen eingesetzt werden kann, müssen seine physikochemischen und biologischen Eigenschaften nachhaltig verändert werden. Dieser als Revitalisierung bezeichnete Prozeß bildet den letzten Teilschritt des Sanierungsverfahrens. Zur Revitalisierung wird dem gelaugten Sediment ein Neutralisationsmittel und Kompost zugesetzt (Tab. 18). Das zusätzliche Untermischen von Xylit, einer faserigen Braunkohle mit geringem Inkohlungsgrad, hatte nur einen marginalen Effekt [LÖSER *et al.* 2001D].

Tab. 18: Revitalisierung von gelaugten Sedimenten durch einen Zusatz von Neutralisationsmitteln und Kompost

Zusatz	Ziel des Zusatzes
Neutralisationsmittel	→ Anhebung des pH-Wertes auf bodentypische Werte → Verhinderung der erneuten Versauerung durch mikrobielle Oxidation des Restschwefels im Sediment (Depot- und Pufferwirkung) → Festlegung mobiler toxischer Schwermetalle → Festlegung des Aluminiums
Kompost	→ Zufuhr von bodentypischen heterotrophen Mikroorganismen → Anreicherung mit makroskopischem Bodenleben → Strukturverbesserung → Sorption noch mobiler toxischer Schwermetalle → Zufuhr von pflanzenverfügbaren mineralischen Nährstoffen → Verwertung des bei der Konditionierung anfallenden Pflanzenmaterials

Zunächst wurden Vorversuche zur Revitalisierung in Suspension durchgeführt (Abschnitt 4.6.1), bevor die Revitalisierung unter praxisnahen Bedingungen - das heißt in Schüttung - untersucht wurde (Abschnitt 4.6.2). Zur Bewertung des Revitalisierungserfolgs ist es unzureichend, nur die stofflichen und physikochemischen Parameter wie den pH-Wert und die Schwermetallmobilität zu betrachten (siehe hierzu Abschnitt 4.0). Deshalb wurde das Verhalten der revitalisierten Sedimente auch im Kleinlysimeter untersucht, um den Einfluß der natürlichen Witterung auf verschiedene Sedimente über einen längeren Zeitraum zu testen (Abschnitt 4.6.2). Daneben wurden die Sedimente einer umfangreichen ökotoxikologischen Bewertung unterzogen (Abschnitt 4.6.3). Detailliert sind die Untersuchungen zur Revitalisierung in [LÖSER *et al.* 2000E] und [LÖSER *et al.* 2001D] dargestellt.

4.6.1 Revitalisierung in Suspension

Motivation der Untersuchungen

Wie bereits in Abschnitt 4.6.0 dargelegt, müssen die Eigenschaften des gelaugten und gewaschenen Sediments nachhaltig verändert werden, bevor es als bodenähnliches Substrat zum Einsatz kommen kann. Die wichtigste Maßnahme der Revitalisierung besteht in der Neutralisation, um den pH-Wert auf einen bodentypischen Wert anzuheben und noch im Sediment enthaltene mobile toxische Metalle festzulegen. Unter Praxisbedingungen wird das Neutralisationsmittel dem gelaugten Sediment direkt zugesetzt. Bevor Revitalisierungsversuche in Schüttung durchgeführt wurden, mußte zunächst die Art, Körnung und Menge des einzusetzenden Neutralisationsmittels optimiert werden. Diese Voruntersuchungen erfolgten in Suspension, weil sich der Einfluß von Transportphänomenen auf die Neutralisationsreaktion dabei auf Grenzflächeneffekte reduziert und sich das Gleichgewicht schnell einstellt. Außerdem erleichtert die Homogenität der Mischung die Messung physikochemischer Größen und die repräsentative Probenahme.

Methodik der Revitalisierung in Suspension

Die Revitalisierungsversuche in Suspension wurden mit 1993 aus der Geschiebefalle Kleindalzig gebaggertem, für mehrere Jahre im Freien zwischengelagertem und mit einem Zusatz von 2 % S^0 in der BIOLEA-Anlage gelaugtem Sediment durchgeführt (siehe Abschnitt 5.2). Zur Revitalisierung wurde jeweils Sediment mit 20 g Trockenmasse in 200 ml Wasser (einschließlich des Porenwassers im Sediment) suspendiert. Dann wurde ein Neutralisationsmittel definierter Körnung und Menge zugesetzt und das Gemisch mit 130 min^{-1} bei 20°C geschüttelt. Damit bei der Neutralisation gebildetes Kohlendioxid entweichen kann, wurde der Kolben erst nach einer Reaktionsdauer von 3 Tagen mit einer Kappe verschlossen, die zwar die Verdunstung einschränkt, aber einen gewissen Gasaustausch zuläßt. Die Neutralisationskinetik wurde durch wiederholte Messung des pH-Wertes der Suspension verfolgt. Zum Versuchsende wurde die wäßrige Phase mittels ICP-AES analysiert.

Verwendete Neutralisationsmittel

Als Neutralisationsmittel wurden Bernburger Kalk, Ostrauer Dolomit und Rügener Schlämmkreide getestet. Ihre jeweilige geologische Entstehung spiegelt sich in der stofflichen Zusammensetzung und Körnigkeit wider [LÖSER *et al.* 2000E]. Das jeweils benötigte Korngrößenspektrum (gewöhnlich 0 bis $63 \mu\text{m}$) wurde durch Trockensiebung gewonnen.

Bernburger Kalk wurde von der Schwenk Zement Bernburg GmbH & Co.KG (Nienburg/Saale) bezogen. Der Bernburger Kalk wird von marinen Ablagerungen des unteren Muschelkalkes gebildet, die regionalgeologisch dem suberzynen Becken angehören. Der relativ hohe Mg-Gehalt weist auf eine partielle Dolomitisierung des Kalkes hin (33,8 % Ca und 2,2 % Mg). Ein gewisser Anteil silikatischer Komponenten ist am Si- und Al-Gehalt zu erkennen (2,8 bzw. 1,1 %).

Ostrauer Dolomit wurde von der Ostrauer Kalkwerke GmbH (Ostrau/Sachsen) erhalten. Aus seinem Ca- und Mg-Gehalt von 21 % bzw. 12,6 % läßt sich berechnen, daß das Material fast ausschließlich aus dem Mineral Dolomit besteht. Dolomit ist ein Doppelsalz aus Magnesium- und Calciumkarbonat ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). Silikatische Bestandteile spielen nur eine untergeordnete Rolle (1,7 % Si, 0,3 % Al). Verglichen mit der durchschnittlichen Zusammensetzung sedimentär gebildeter Carbonate [TÜRKIAN *et al.* WEDEPOHL [1961] enthält der Ostrauer Dolomit deutlich erhöhte Zn- und Pb-Gehalte.

Rügener Schlämmkreide wurde vom Kreidewerk Rügen GmbH (Sassnitz) in einer Körnung $< 63 \mu\text{m}$ bezogen. Die Rügener Schlämmkreide geht auf marine Ablagerungen des Maastricht zurück. Die Rügener Keide besteht hauptsächlich aus fossilen Resten mariner Kleinstorganismen (Nanoplankton), deren überlieferte Hartteile aus Calzit aufgebaut waren. Der Ca-Gehalt ist demzufolge hoch und der

Mg-Gehalt gering (39,8 bzw. 0,2 %). Da die Kreide keine Produkte einer prähistorischen Gesteinsverwitterung enthält, spielen silikatische und tonige Komponenten keine Rolle (0,7 % Si, 0,14 % Al). Da die Schlammkreide aus mikroskopisch kleinen Kalkpartikeln besteht, ist sie im Vergleich zu den anderen Neutralisationsmitteln sehr porös und besitzt eine große innere Oberfläche.

Der Chemismus und die Porosität der Neutralisationsmittel hat einen großen Einfluß auf ihre Reaktivität und ihr Säurebindungskapazität. Um dies zu demonstrieren, wurden jeweils 10 g Neutralisationsmittel der Körnung < 63 µm in 200 ml Schwefelsäure suspendiert und der pH-Wert in regelmäßigen Abständen gemessen [LÖSER *et al.* 2000E]. Am schnellsten reagierte die Rügener Kreide (sie besitzt eine große innere Oberfläche) und am langsamsten der Ostrauer Dolomit (das Mineral Dolomit reagiert mit Mineralsäuren wesentlich langsamer als Calcit). Dafür besaß der Ostrauer Dolomit die höchste Säurebindungskapazität, weil der molare Basengehalt von Dolomit ca. 8 % größer ist als der von Calcit.

Einfluß der Körnung des Neutralisationsmittels

Der Einfluß der Körnung des Neutralisationsmittels auf die Revitalisierung wurde am Beispiel von Bernburger Kalk untersucht. Das gelaugte und gewaschene Sediment reagierte stark sauer (pH-Wert der Suspension ohne Kalk 3,5). Je feiner der Kalk, um so größer war die wirksame Oberfläche und um so schneller wurde das gelaugte Sediment neutralisiert (Abb. 99). Alle Fraktionen der Korngröße < 630 µm reagierten wesentlich schneller als die zwei größeren Fraktionen. Im technischen Revitalisierungsprozeß sollte zumindest im Fall von Bernburger Kalk nur Material mit Partikeln < 630 µm zum Einsatz kommen. Die feinste, kommerziell verfügbare Fraktion des Bernburger Kalkes besteht aus Partikeln < 200 µm.

Durch die pH-Erhöhung wurden die mobilen toxischen Schwermetalle ausgefällt und waren am Ende der Neutralisation in der wäßrigen Phase nicht mehr analytisch nachweisbar. Allein Fe und Mn waren etwas löslich, was jedoch wegen der geringen Toxizität beider Metalle ohne Belang ist.

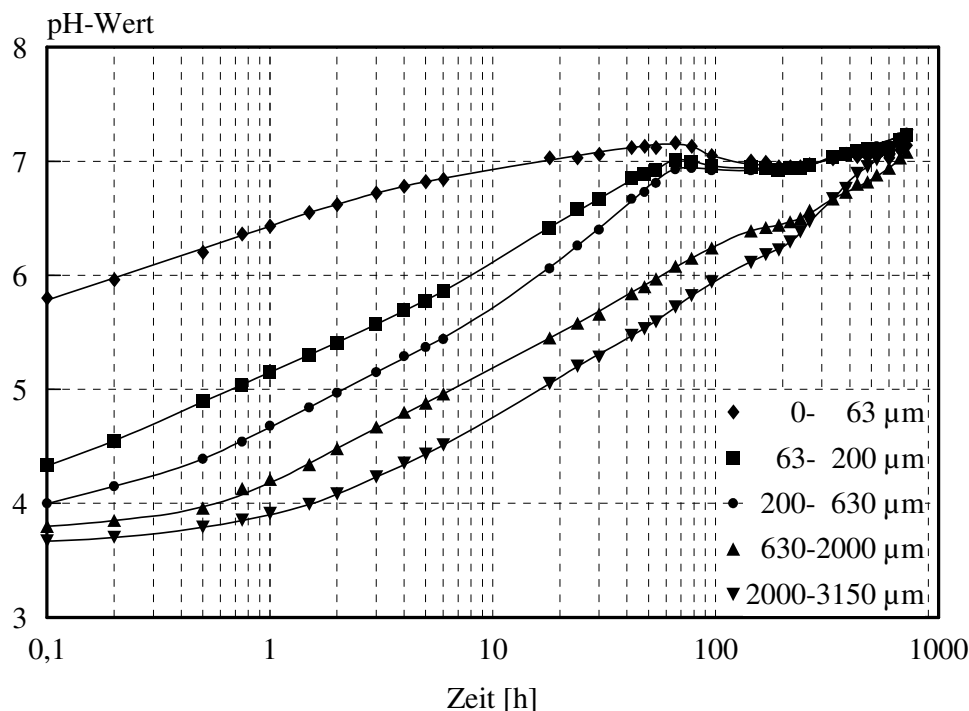


Abb. 99: pH-Wert während der Revitalisierung von mikrobiell gelaugtem Sediment mit Bernburger Kalk unterschiedlicher Körnung in Suspension (Sediment mit 20 g TS und 1 g Bernburger Kalk in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

Einfluß der Menge des Neutralisationsmittels

Der Optimierung der dem gelaugten Sediment zuzusetzenden Neutralisationsmittelmenge kommt große praktische Bedeutung zu. Aus ökonomischen Gründen sollte die Menge gering sein. Andererseits muß der pH-Wert des Sediments auf bodentypische Werte angehoben und müssen noch mobile toxische Schwermetalle festgelegt werden.

Die zeitliche Änderung des pH-Wertes der Sedimentsuspensionen liefert Informationen zur Reaktionskinetik des Neutralisationsprozesses (Abb. 100 bis 102). Obwohl die drei untersuchten Neutralisationsmittel in gleicher Körnung zum Einsatz kamen, zeigten die pH-Verläufe deutliche Unterschiede. Wie schon bei der Reaktion zwischen den Neutralisationsmitteln und Schwefelsäure festgestellt, reagierte die Rügener Kreide mit dem gelaugten Sediment am schnellsten und der Ostrauer Dolomit am langsamsten. Die Rügener Kreide besitzt aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche eine hohe Reaktivität, und Dolomit wird von Mineralsäuren nur langsam angegriffen.

Je mehr Neutralisationsmittel die Suspension enthielt, um so schneller und stärker stieg der pH-Wert zunächst an. Insbesondere bei kleinen Neutralisationsmittelmengen nahm der pH-Wert nach dem Durchlaufen eines Maximums wieder etwas ab, was auf spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Sediment und dem Neutralisationsmittel zurückzuführen ist. Aus dem nach einer Reaktionsdauer von 100 h gemessenen pH-Wert könnte man folgern, daß eine Neutralisationsmittelmenge von 30 g/kg vollkommen ausreichend ist, um den pH auf Werte > 6 anzuheben.

Später fiel der pH-Wert nochmals stark ab, um nach ca. 20 Tagen endlich einem stabilen Wert zuzustreben. Je geringer die Neutralisationsmittelmenge war, um so niedriger war der am Ende gemessene pH-Wert der Suspension. Der zweite pH-Abfall resultiert aus der mikrobiellen Oxidation des Restschwefels im Sediment (ca. 2,8 g/kg S^0). Das ist deutlich am pH-Verlauf der Sedimentsuspensionen ohne Neutralisationsmittel zu erkennen, in denen der pH-Wert von 3,5 auf 2,8 abfiel. Aus den nach 30 Tagen gemessenen pH-Werten ist zu schließen, daß dem gelaugten Sediment zur nachhaltigen Neutralisation mindestens 40, besser aber 50 g/kg Neutralisationsmittel zugesetzt werden sollten.

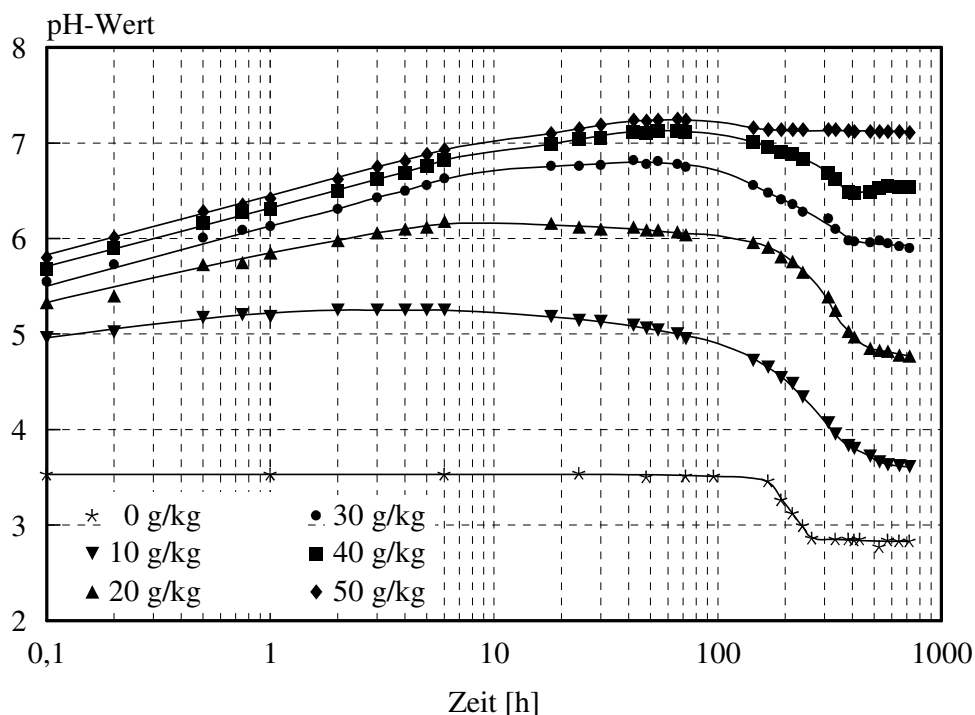


Abb. 100: pH-Wert während der Revitalisierung von mikrobiell gelaugtem Sediment mit unterschiedlichen Mengen Bernburger Kalk in Suspension (Sediment mit 20 g TS und 0 bis 1 g Bernburger Kalk < 63 µm in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

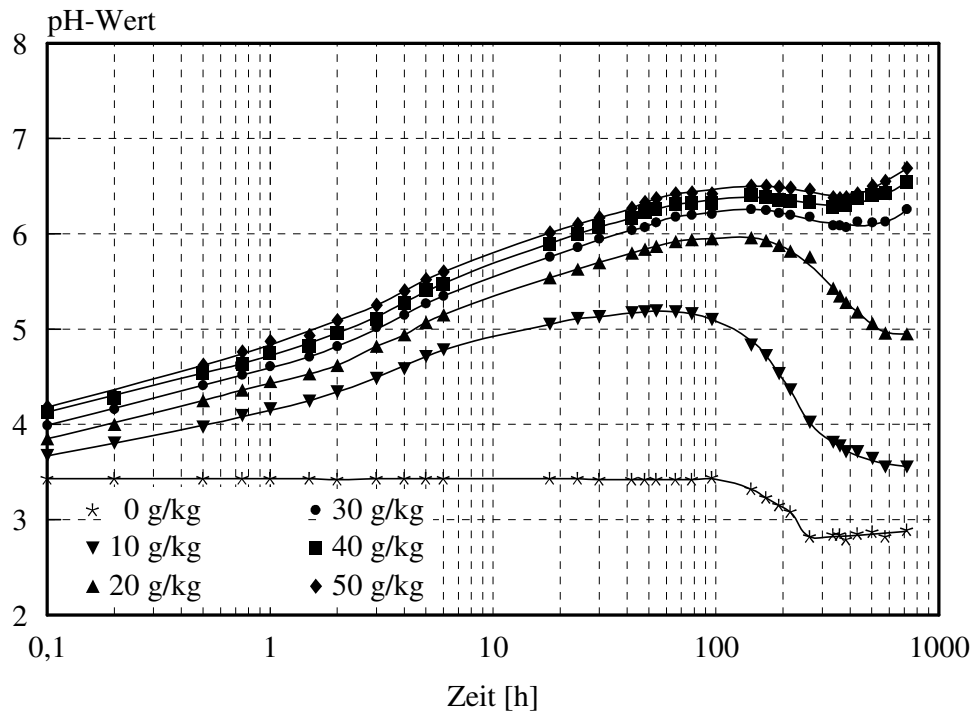


Abb. 101: pH-Wert während der Revitalisierung von mikrobiell gelaugtem Sediment mit unterschiedlichen Mengen Ostrauer Dolomit in Suspension (Sediment mit 20 g TS und 0 bis 1 g Ostrauer Dolomit < 63 μm in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

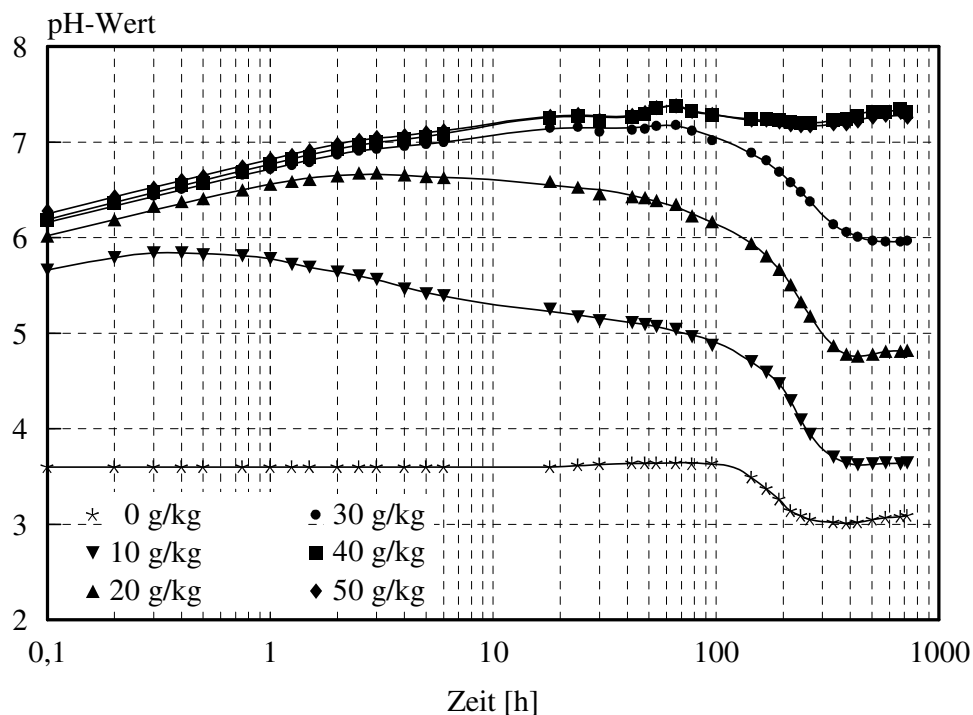


Abb. 102: pH-Wert während der Revitalisierung von mikrobiell gelaugtem Sediment mit unterschiedlichen Mengen Rügener Kreide in Suspension (Sediment mit 20 g TS und 0 bis 1 g Rügener Schlämmerkide < 63 μm in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

Der pH-Wert des Sediments ist zwar ein bedeutendes, aber nicht das einzige Kriterium für eine erfolgreiche Revitalisierung. Mindestens ebenso wichtig ist die Mobilität der nach der Laugung im Sediment noch verbliebenen toxischen Schwermetalle. Neben den Schwermetallen sind aber auch

andere mobile Anionen und Kationen von Bedeutung. Am Ende des Revitalisierungsversuches wurde deshalb der Kationen- und Sulfatgehalt der wäßrigen Phase bestimmt. In den Abbildungen 103 bis 105 sind die auf die Sedimentmasse bezogenen Meßwerte beispielhaft für Zn, Ni, Al und Mg dargestellt.

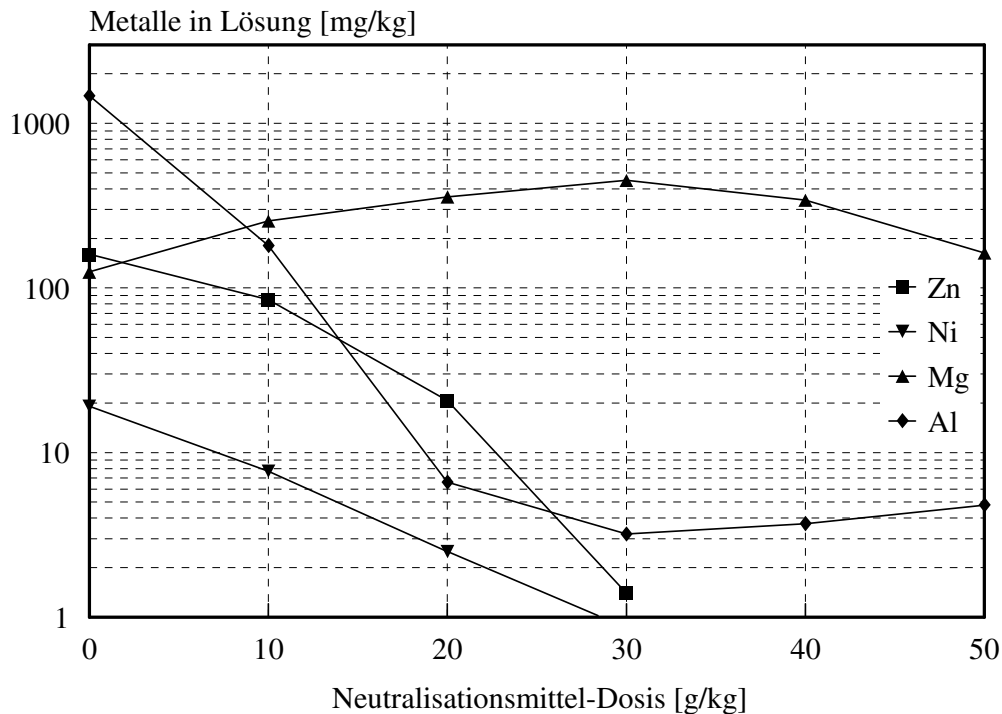


Abb. 103: Metalle in Lösung nach 30 Tagen Revitalisierung von mikrobiell gelaugtem Sediment mit unterschiedlichen Mengen Bernburger Kalk in Suspension (Sediment mit 20 g TS und 0 bis 1 g Bernburger Kalk < 63 µm in insgesamt 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

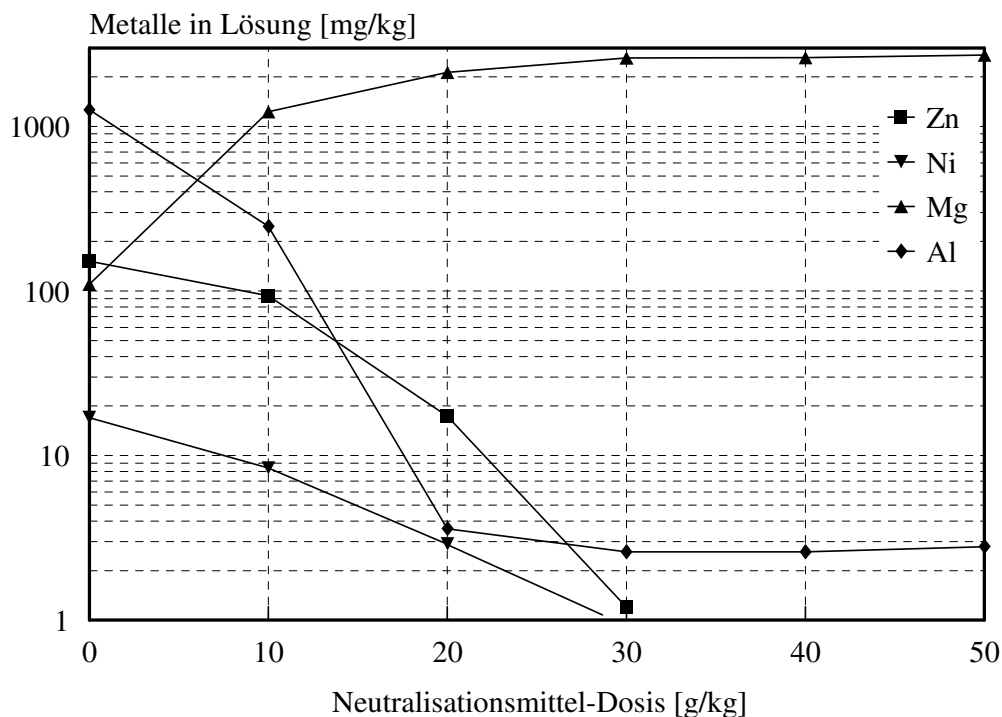


Abb. 104: Metalle in Lösung nach 30 Tagen Revitalisierung von mikrobiell gelaugtem Sediment mit unterschiedlichen Mengen Ostrauer Dolomit in Suspension (Sediment mit 20 g TS und 0 bis 1 g Ostrauer Dolomit < 63 µm in insges. 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

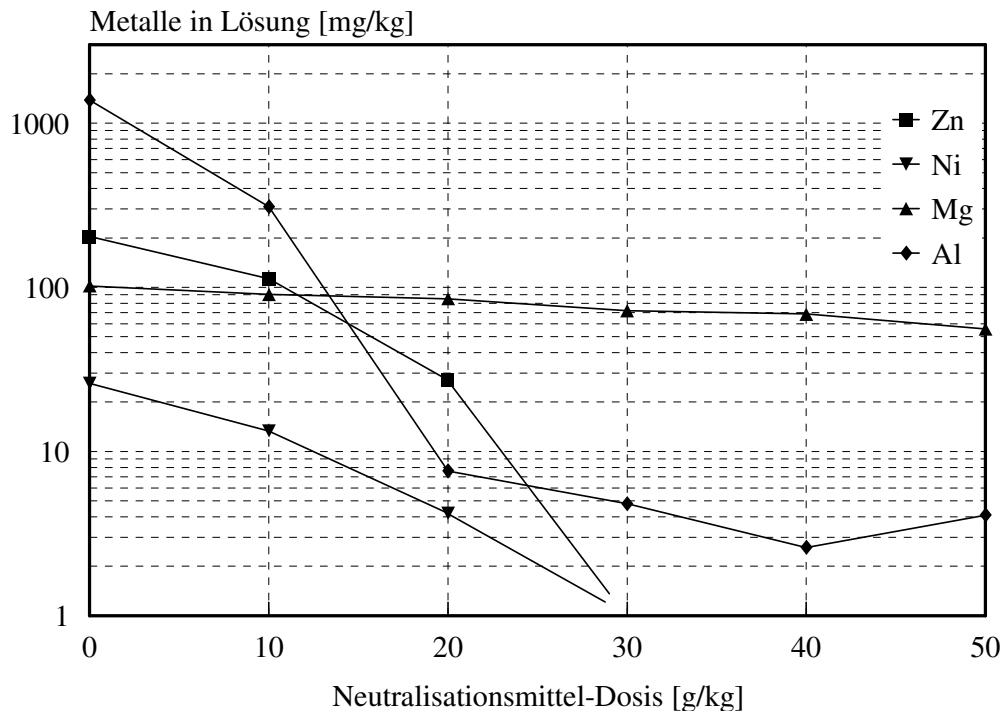


Abb. 105: Metalle in Lösung nach 30 Tagen Revitalisierung von mikrobiell gelaugtem Sediment mit unterschiedlichen Mengen Rügener Kreide in Suspension (Sediment mit 20 g TS und 0 bis 1 g Rügener Schlämmerkide < 63 µm in insg. 200 ml Wasser im Schüttelkolben bei 20°C)

Das gelaugte und gewaschene Sediment enthielt an mobilen Metallen ca. 70 mg/kg Zn, 10 mg/kg Ni, 10 mg/kg Cu, 280 mg/kg Al und 50 mg/kg Mg. Durch die mikrobielle Oxidation des Restschwefels fiel der pH-Wert innerhalb von 30 Tagen von 3,5 auf 2,8 ab und die Mobilität der Metalle nahm zu. Der Gehalt an löslichen Metallen betrug dann durchschnittlich etwa 170 mg/kg Zn, 20 mg/kg Ni, 40 mg/kg Cu, 6 mg/kg Cr, 3 mg/kg Cd, 1400 mg/kg Al und 110 mg/kg Mg.

Steigende Neutralisationsmittelmengen führten zu einer verstärkten Immobilisierung der toxischen Schwermetalle (Abb. 103 bis 105). Bereits bei einer Neutralisationsmittelmenge von 20 g/kg lagen die Gehalte von Pb, Cu, Cd und Cr unter der Nachweisgrenze der ICP-AES [LÖSER *et al.* 2000E], während Ni und Zn erst bei einer Menge von 30 g/kg nahe bzw. unter der Nachweisgrenze lagen.

Neben den Schwermetallen wurde durch die Neutralisation auch das in höheren Konzentrationen phytotoxisch wirkende Al ausgefällt. So reduzierte sich die Menge des mobilen Al durch den Zusatz von ≥ 30 g/kg Neutralisationsmittel auf etwa 5 mg/kg.

Das Mg zeigte ein abweichendes, vom verwendeten Neutralisationsmittel abhängiges Verhalten. Im Fall der Rügener Kreide nahm die Menge des löslichen Mg mit steigenden Neutralisationsmittelmengen leicht ab. Beim Bernburger Kalk erhöhte sich die Mg-Mobilität mit steigenden Kalkmengen, erreichte bei 30 g/kg ein Maximum von 450 mg/kg und nahm dann wieder ab. Besonders kritisch war die Situation beim Ostrauer Dolomit; je mehr Dolomit dem Sediment zugesetzt wurde um so stärker stieg die Menge des mobilen Mg an und erreichte bei einem Zusatz von 50 g/kg einen Wert von 2700 mg/kg Mg. Die starke Zunahme des mobilen Mg ist mit dem hohen Mg-Gehalt im Dolomit zu erklären; Entsprechend $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2$ bilden sich bei der Neutralisation große Mengen MgSO_4 und CaSO_4 . Das CaSO_4 ist nur begrenzt in Wasser löslich und wird zu einem Bestandteil des Sediments, während MgSO_4 sehr gut wasserlöslich ist.

Insgesamt betrachtet ist Ostrauer Dolomit für die Revitalisierung gelaugter Sedimente wenig geeignet. Rügener Kreide führte zwar zum besten Resultat, ist aber deutlich teurer als Bernburger Kalk.

4.6.2 Revitalisierung in Schüttung

Motivation der Untersuchungen

Untersuchungen zur Revitalisierung in Suspension (Abschnitt 4.6.1) haben gezeigt, daß mikrobiell gelaugtes Sediment durch geeignete Zusätze neutralisiert werden kann und daß die Schwermetalle durch die pH-Erhöhung immobilisiert werden. Unter Praxisbedingungen soll das Sediment jedoch nicht in Suspension, sondern in Schüttung revitalisiert werden. Da der Stofftransport in ruhenden Schüttungen allein durch Diffusion erfolgt, muß mit einem zeitlich verzögerten Prozeß gerechnet werden. Es erschien deshalb notwendig, die aufgewählten Ergebnisse aus der Revitalisierung in Suspension an Schüttungen zu überprüfen. Zuerst wurde gelaugtes Sediment unter definierten Laborbedingungen revitalisiert. Dann wurde das Verhalten revitalisierter Sedimente unter dem Einfluß der natürlichen Witterung über einen längeren Zeitraum im Kleinlysimeter getestet.

Revitalisierung in Schüttung unter Laborbedingungen

Wie bei der Revitalisierung in Suspension wurde auch bei diesem Versuch 1993 aus der Geschiebefalle Kleindalzig gebaggertes, für mehrere Jahre im Freien gelagertes und mit einem Zusatz von 2 % S^0 in der Pilotanlage *BIOLEA* mikrobiell gelaugtes Sediment verwendet, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Konkret wurde Sediment mit 4 kg Trockenmasse in einen 10-Liter-Eimer gefüllt, mit 50 g/kg Bernburger Kalk der Fraktion 0 bis 200 μm (Schwenk Zement Bernburg GmbH & Co.KG) versetzt, der Ansatz von Hand durchmischt und der Eimer mit einem Deckel verschlossen bei 20°C gelagert. Ein zweiter Ansatz enthielt zusätzlich 30 g/kg auf 20 mm abgesiebten Kompost (Rösl GmbH, Liemena). Verdunstungsverluste wurden durch eine entsprechende Wasserzugabe ersetzt. Um die physikochemischen Veränderungen in der Schüttung zu erfassen, wurden Feststoffproben in Anlehnung an DIN 38414-S4 für 1 h mit Wasser eluiert, der pH-Wert der Suspension gemessen und die wäßrige Phase mittels ICP-AES analysiert.

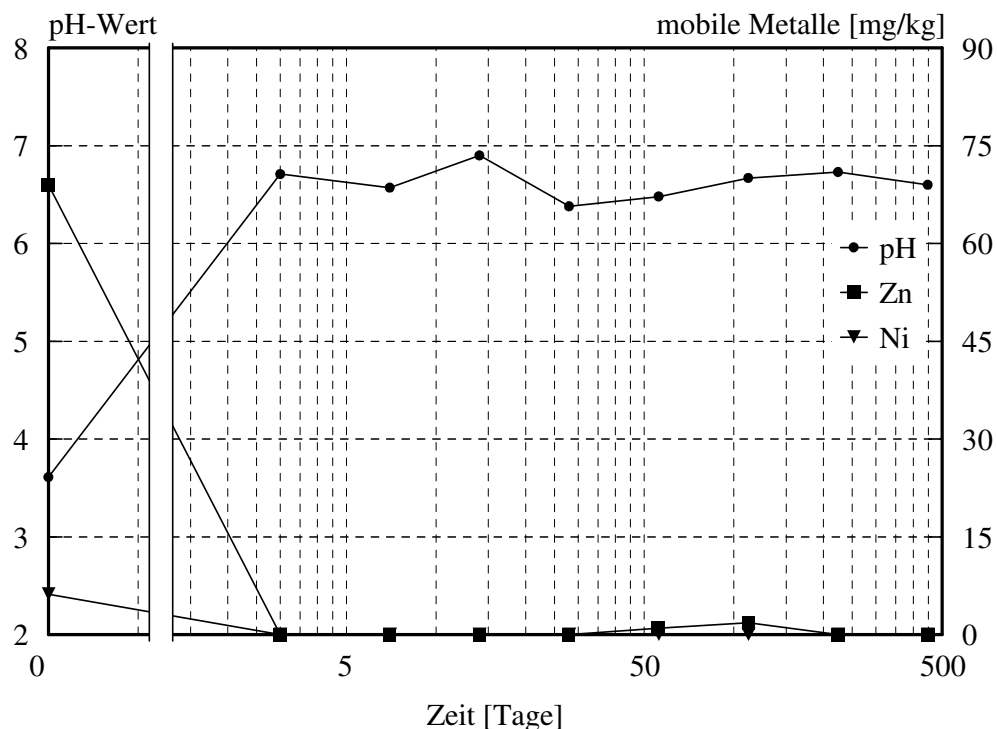


Abb. 106: pH-Wert und mobile Schwermetalle während der Revitalisierung von gelaugtem Sediment mit Bernburger Kalk in Schüttung unter Laborbedingungen (Sediment mit 4000 g TS und 200 g Bernburger Kalk < 200 μm im Eimer bei 20°C)

Bei Revitalisierungsversuchen in Suspension wurden drei verschiedene Neutralisationsmittel auf ihre Reaktivität und ihr Immobilisierungsvermögen für Schwermetalle getestet (Abschnitt 4.6.1). Die höchste Reaktivität und das beste Bindungsvermögen besaß Rügener Schlämmkreide, dicht gefolgt von Bernburger Kalk. Ostrauer Dolomit reagierte deutlich träger mit dem gelaugten Sediment und es bildeten sich große Mengen leichtlösliches MgSO_4 . Bei der Auswahl des Neutralisationsmittels spielen in praxisnahen Untersuchungen auch ökonomische Aspekte eine Rolle. Weil Bernburger Kalk im Test nicht wesentlich schlechter abschnitt als Rügener Kreide, aber kostengünstiger ist, fiel die Wahl auf Bernburger Kalk.

Je geringer die Korngröße war, um so schneller reagierte das Neutralisationsmittel mit dem gelaugten Sediment. Allerdings kommen für praxisrelevante Untersuchungen nur kommerziell verfügbare Fraktionen in Frage. Die in den Revitalisierungsversuchen in Schüttung verwendete, feinste Kalkmehlsorte der Schwenk Zement Bernburg GmbH & Co.KG hatte eine Korngröße von $< 200 \mu\text{m}$.

Eine hohe Reaktivität des Neutralisationsmittels ist für die Revitalisierung in Schüttung von großer Bedeutung, da die überschüssigen Protonen im Porenwasser des gelaugten Sediments allein durch Diffusion zu den Kalkpartikeln transportiert werden. Eine feine Verteilung (kurze Transportwege) und eine große spezifische Oberfläche des Neutralisationsmittels beschleunigen die Reaktion.

Der pH-Wert des gelaugten, mit Kalk versetzten Sediments hatte bereits zum Zeitpunkt der ersten Analyse nach 3 Tagen einen bodentypischen Wert erreicht (Abb. 106). Durch eine wiederholte Analyse des Materials wurde die Nachhaltigkeit der Neutralisation nachgewiesen. Im Beobachtungszeitraum von 450 Tagen änderte sich der pH-Wert nicht signifikant; die leichten Schwankungen sind auf nicht zu vermeidende Inhomogenitäten der Mischung zurückzuführen. Durch einen gewissen Kalküberschuß wurde die erneute Versauerung infolge der Oxidation des Restschwefels verhindert.

Durch den pH-Anstieg wurden die im Porenwasser gelösten, toxischen Schwermetalle und auch Al weitestgehend ausgefällt. Bereits nach 3 Tagen Revitalisierung lag der Schwermetallgehalt der Sedimenteluat unter der Nachweisgrenze der ICP-AES (Abb. 106). Nach 450 Tagen Revitalisierung wurde das Eluat zusätzlich mit der wesentlich empfindlicheren AAS analysiert. Mit Ausnahme von Cd unterschritten alle toxischen Schwermetalle die Zuordnungswerte Z0 der LAGA [1996]. Der Cd-Gehalt des Eluates lag aber mit ca. $3 \mu\text{g/l}$ immer noch unter dem für Z1.2 geltenden Grenzwert. Das zusätzliche Untermischen von Kompost hatte keinen nennenswerten Einfluß auf den pH-Wert und die Schwermetallimmobilisierung [LÖSER *et al.* 2001D].

Ein gewisses Problem bildet der hohe Gipsgehalt von länger im Freien abgelagertem Weiße-Elster-Sediment, der auch durch die Laugung nicht wesentlich verändert wird. Im Elutionstest löst sich ein Teil des Gips, das Eluat ist mit CaSO_4 gesättigt und enthält ca. 1500 mg/l Sulfat, womit der Z2-Wert der LAGA überschritten wird. Der hohe Salzgehalt des Eluates - eine weitere Folge der Gipsfracht im Sediment - hat eine entsprechend hohe elektrischen Leitfähigkeit zur Folge, die über dem Z2-Grenzwert liegt. Inwieweit die LAGA in diesem Punkt überhaupt auf das Sediment anwendbar ist, bleibt fraglich. Schließlich ist der Gips als ein natürlicher, von der Schwermetallbelastung vollkommen unabhängiger Bestandteil des oxischen Sediments zu betrachten.

Revitalisierung in Schüttung unter dem Einfluß der natürlichen Witterung

Es ist geplant, das gelaugte und revitalisierte Sediment als bodenähnliches Substrat im Freien auszubringen (z.B. auf Rekultivierungsflächen ehemaliger Braunkohle Tagebaue). Um das Langzeitverhalten von gelaugtem und auf verschiedene Weise revitalisiertem Sediment unter praxisnahen Bedingungen abzuschätzen, wurden Kleinlysimeter verwendet. Im Lysimeter lagerte eine geringmächtige Sedimentschicht auf einer Drainage, um die Verhältnisse, wie sie im Sediment nach dem Ausbringen auf einem wasserdurchlässigen Sandboden herrschen, zu simulieren. Zu Vergleichszwecken wurde neben den revitalisierten Sedimenten auch ungelauhtes Ausgangsmaterial und gelaugtes, aber nicht revitalisiertes Sediment zum Einsatz gebracht. Von besonderem Interesse war dabei die Veränderung der

physikochemischen Sedimenteigenschaften, die sich auf dem Sediment spontan entwickelnde Vegetation und die Schadstoffverfrachtung mit dem Sickerwasser.

Jedes Kleinlysimeter bestand aus einem 20 Liter fassenden Eimer, der im Boden mit einem Stutzen ausgestattet war, der den Eimer über einen Ablaufschlauch mit einem Sickerwassersammelbehälter verband (Abb. 107). Der Eimer enthielt eine Drainageschicht aus inerten Porzellankugeln, die mit PE-Flies abgedeckt waren. In den detailliert dargestellten Lysimeterversuchen wurden folgende Sedimente bzw. Sediment-Zuschlagstoff-Gemische eingesetzt (jeweils Sediment mit 8 kg TS):

- A) Sediment 1993 aus der Geschiebefalle Kleindalzig gebaggert und für mehrere Jahre im Freien gelagert ohne Zusätze
- B) Sediment unter A) mit 2 % S^0 in der Pilotanlage *BIOLEA* gelaugt ohne Zusätze
- C) Sediment unter B) mit 50 g/kg Bernburger Kalk < 200 μm
- D) Sediment unter B) mit 50 g/kg Bernburger Kalk < 200 μm und 30 g/kg Kompost

Weiter wurde im Kleinlysimeter die Wirkung von Ostrauer Dolomit getestet. Die Versuchsansätze entsprachen den unter C) und D) aufgeführten Mischungen, außer daß anstatt des Kalkes 50 g/kg Ostrauer Dolomit der feinsten kommerziell vertriebenen Körnung < 90 μm eingesetzt wurde. Da sich der Dolomit aus mehreren Gründen (siehe oben) als wenig geeignet erwies, sind die erzielten Ergebnisse nur sehr auszugsweise dargestellt. Bezüglich Details sei auf [LÖSER *et al.* 2001D] verwiesen.

Die Kleinlysimeter wurden befüllt und dann im Freiland für mehrere Monate der natürlichen Witterung ausgesetzt (Dezember 1999 bis Juli 2000; Details siehe [LÖSER *et al.* 2001D]). In 30-Tage-Intervallen wurde das Sickerwasser entnommen und die Sedimentschüttung beprobt und beide analysiert. Außerdem wurde die sich auf dem Sediment spontan entwickelnde Vegetation charakterisiert.

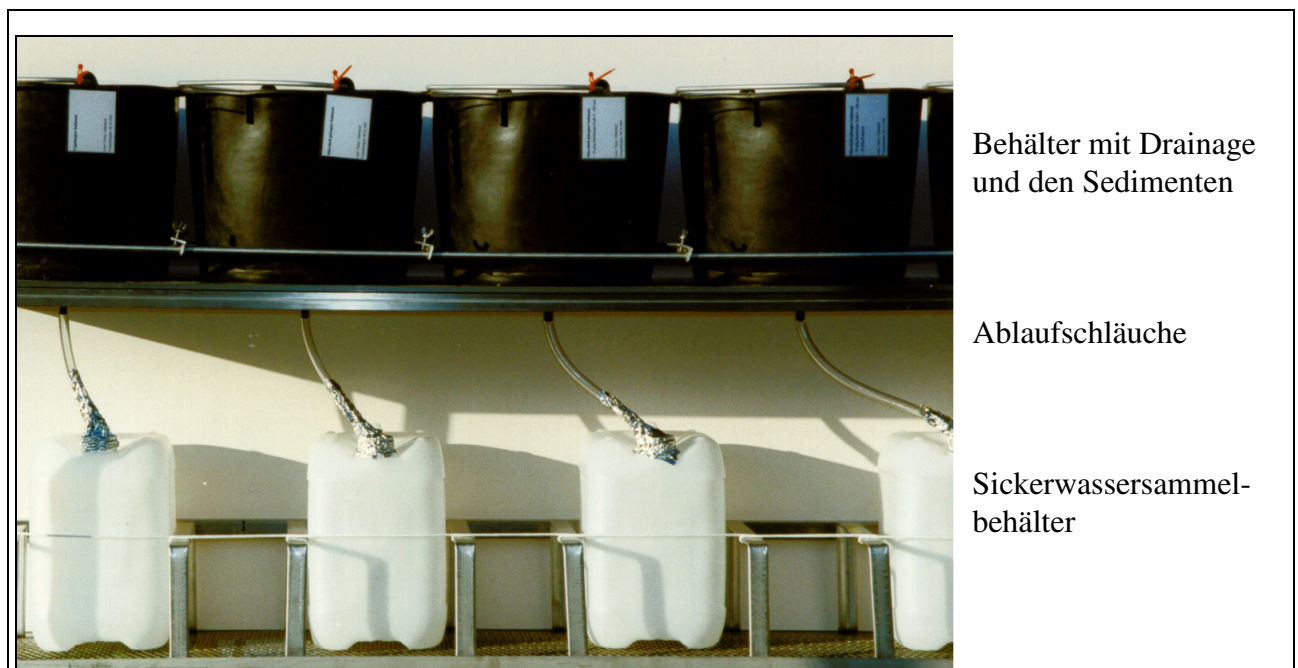


Abb. 107: Detail der Kleinlysimeteranlage zur Revitalisierung verschiedener Sedimente in Schüttung im Freiland

Wasserbilanz

Im Versuchszeitraumes von 210 Tagen betrug die Niederschlagsmenge insgesamt 278 mm (Abb. 108). Sickerwasser bildete sich jedoch nur innerhalb der ersten 120 Tage. Später war die Verdunstung höher als die Niederschlagsmenge, weil die Umgebungstemperatur stetig zunahm (Abb. 108) und weil zur einfachen Evaporation noch die Transpiration der sich entwickelnden Pflanzen hinzu-

kam. Um eine Schädigung der Vegetation durch Wassermangel zu vermeiden, wurden die Sedimentschüttungen ab dem 140. Tag mit deionisiertem Wasser gegossen. Innerhalb der ersten 120 Tage betrug die Niederschlagsmenge pro Lysimeter 13,9 Liter. Im gleichen Zeitraum bildeten sich aber nur 10,4 Liter Sickerwasser. Die Differenz von 3,5 Litern entspricht dem verdunsteten Wasser.

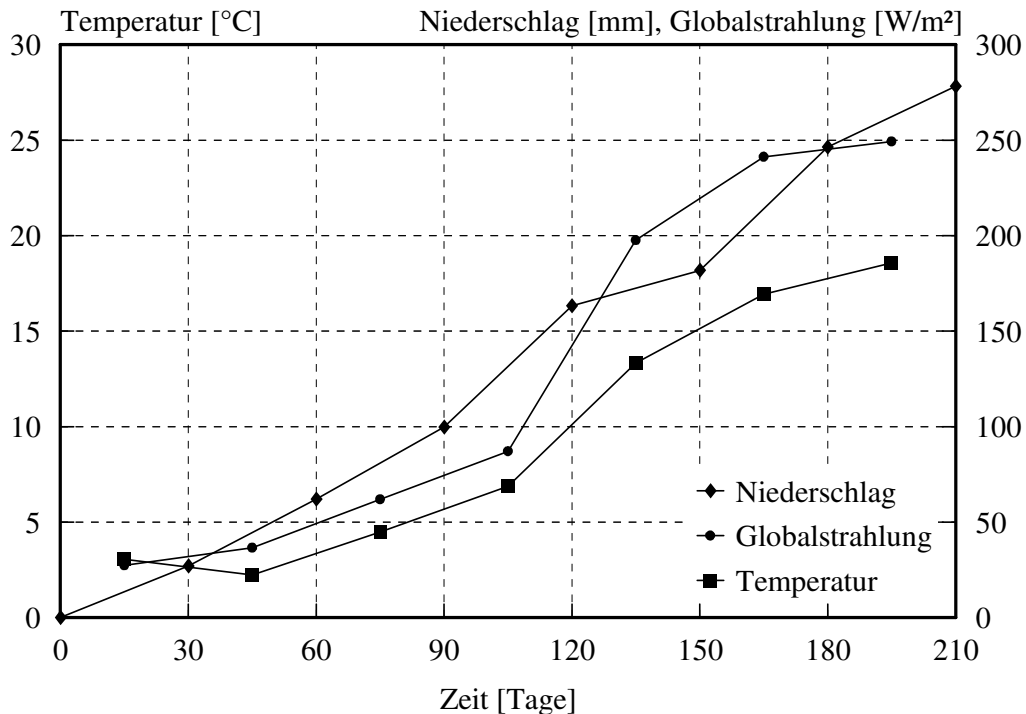


Abb. 108: Temperatur, akkumulative Niederschlagsmenge und Globalstrahlung während der Revitalisierung verschiedener Sedimente in Schüttung im Freiland (30-Tages-Mittel; ca. 500 m entfernt mit der Wettersation im Institut für Troposphärenforschung Leipzig gemessen)

Entwicklung der Vegetation

Aufgrund der niedrigen Temperaturen entwickelten sich innerhalb der ersten 60 Tage keine Pflanzen auf dem Sediment. Nach 90 Tagen zeigten sich erste Keimlinge, deren Zahl sich in den darauffolgenden 30 Tagen stark erhöhte. Nach 120 Tagen nahm die Anzahl der Pflanzen infolge von Starkregen, gegenseitiger Beschattung und Fraßschädlingen wieder ab.

Die spontan auftretende Vegetation entwickelte sich aus dem natürlichen Samenpotential des Sediments (erkennbar am vorgefundenen Artenspektrum). Erstaunlich ist, daß die Samen während der Laugung des Sediments keinen Schaden genommen haben.

Das gelaugte und anschließend revitalisierte Sediment bildete einen wesentlich besseren Standort für Pflanzen als das ungelagte bzw. gelaugte, jedoch nicht revitalisierte Material (Abb. 109). Auf dem unbehandelten Sediment entwickelten sich deutlich weniger Pflanzen als auf den revitalisierten Sedimenten. Die wenigen, auf dem gelaugten, aber nicht revitalisierten Sediment keimenden Pflanzen gingen stets nach kurzer Zeit wieder ein, so daß dieses Material während der gesamten Versuchsdauer praktisch pflanzenfrei war. Für die schlechten Wachstumsbedingungen auf dem unbehandelten bzw. auf dem gelaugten, aber nicht revitalisierten Sediment waren der niedrige pH-Wert und der hohe Gehalt löslicher Schwermetalle verantwortlich. Das ungelagte Sediment bot Gräsern gute Bedingungen, während auf dem revitalisierten Sediment vor allem Kräuter wuchsen (Abb. 109). Durch die Düngewirkung des zusätzlich eingemischten Kompost entwickelten sich die Pflanzen kräftiger und der Pflanzenbestand war insgesamt dichter.

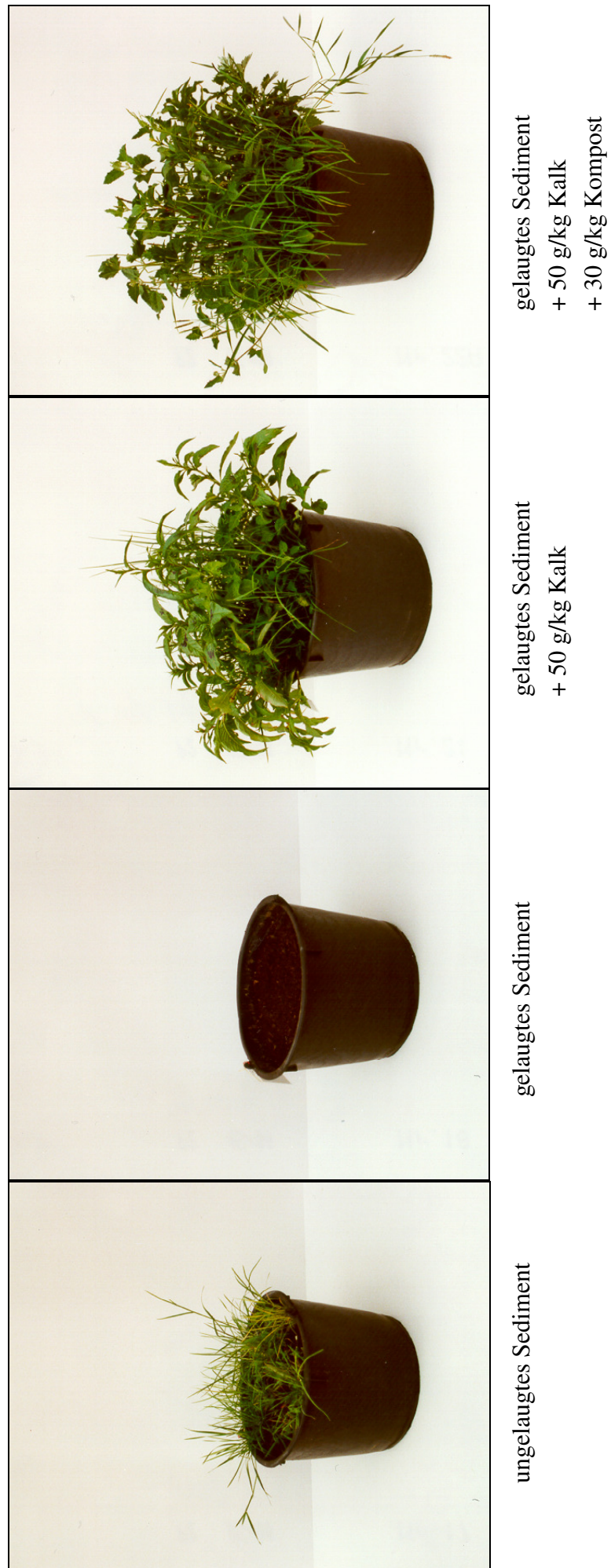


Abb. 109: aus dem natürlichen Samenvorrat spontan entwickelter Bewuchs nach 165 Tagen Revitalisierung verschiedener Sedimente in Schüttung im Kleinsystem (Sediment mit 8 kg TS und teils 400 g Bernburger Kalk < 200 µm und 240 g Kompost im Freiland)

Eigenschaften der Sickerwässer

Wie oben bereits in Zusammenhang mit der Wasserbilanz erläutert, bildeten sich Sickerwässer nur innerhalb der ersten 120 Tage. Später war die Verdunstung dann aufgrund gestiegener Temperaturen höher als die Niederschlagsmenge.

Der pH-Wert der Sickerwässer änderte sich innerhalb des Untersuchungszeitraumes von 120 Tagen kaum, wurde aber in hohem Maße vom Sediment bestimmt. Das Sickerwasser aus dem ungelaugten Originalsediment war mit pH 6,0 leicht sauer und das Sickerwasser aus dem gelaugten Sediment mit pH 3,25 stark sauer. Durch den Zusatz von Bernburger Kalk zum gelaugten Sediment stieg der pH des Sickerwassers schnell auf Werte um 7,5 an. Ostrauer Dolomit reagierte viel träger, wodurch der pH-Wert des Sickerwassers langsamer und weniger stark zunahm [LÖSER *et al.* 2001D].

Die aus den einzelnen Lysimetern austretenden Sickerwässer unterschieden sich deutlich in ihrem Metall- und Sulfatgehalt. Aus den Gehalten und Volumina der Sickerwässer und der Sedimentmasse im Lysimeter wurden spezifische Schadstoffausträge berechnet ($\Delta m_{i,S} = C_{i,L} \cdot V_L / m_S$). Die Summierung der einzelnen Austräge innerhalb der 30-Tages-Intervalle ergab dann den Gesamtaustrag der Komponente i für den betrachteten Zeitraum.

In Abbildung 110 ist der sedimentmassebezogene Schadstoffaustrag am Beispiel von Zn dargestellt. Für alle anderen toxischen Schwermetalle war der Austrag deutlich geringer (Tab. 19). Aus dem ungelaugten und gelaugten, aber nicht revitalisierten Sediment wurden mit den Sickerwässern große Mengen Zn ausgetragen, wobei sich die Austragsintensität mit der Zeit nicht wesentlich änderte. Durch die Kalkzugabe wurden die löslichen Schwermetalle im gelaugten Sediment schnell festgelegt und Sickerwässer enthielten nur noch Spuren der toxischen Schwermetalle.

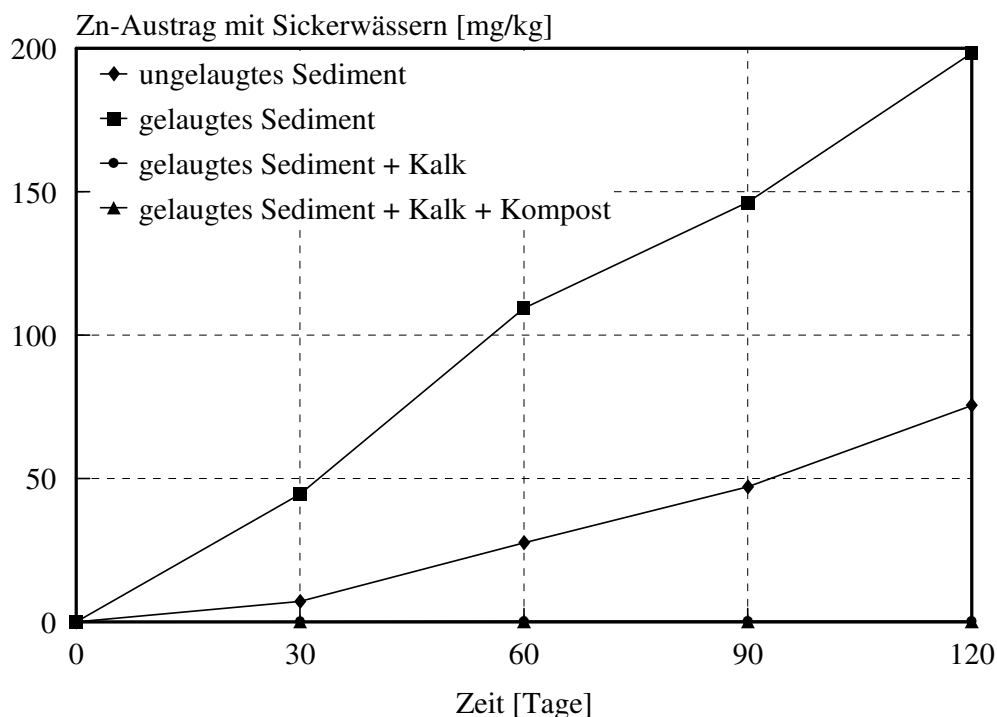


Abb. 110: akkumulativer Zn-Austrag mit Sickerwässern während der Revitalisierung verschiedener Sedimente in Schüttung im Kleinlysimeter (Sediment mit 8 kg TS und teils 400 g Bernburger Kalk < 200 µm und 240 g Kompost im Freiland)

Innerhalb von 120 Tagen wurden mit dem Sickerwasser vor allem Zn und Ni aus dem ungelaugten Sediment herausgewaschen. Daneben enthielt das Sickerwasser auch noch große Mengen Ca, Mg, Sulfat und Nitrat. Der hohe Anionengehalt resultiert aus der mikrobiellen Oxidation reduzierter

Schwefelverbindungen zu Sulfat und von Ammonium zu Nitrat im vorangegangenen Vererdungsprozeß. Aus den hohen Schadstoffausträgen ergibt sich, daß das ungelaugte Sediment nicht ohne geeignete Sicherungsmaßnahmen abgelagert werden darf, um eine Kontamination des Grundwassers zu verhindern.

Aus dem gelaugten Sediment wurden noch mehr Schwermetalle ausgetragen, weil sie zum einen bei der Waschung nur unvollständig entfernt und zum anderen durch die erneute Versauerung aufgrund der Oxidation des Restschwefels weiter mobilisiert wurden (siehe Abschnitt 4.6.1). In allen Ansätzen nahm der S^0 -Gehalt innerhalb 210 Tagen von 2,8 auf $\leq 0,1$ g/kg ab. Neben Zn und Ni traten aber auch Cu, Cd, Cr und Mn im Sickerwasser auf. Sehr auffällig war die stark erhöhte Löslichkeit des in höheren Konzentrationen phytotoxisch wirkenden Al [WALLNÖFER *et* ENGELHARDT 1995]. Gepaart mit dem hohen Kationenaustrag enthielt das Sickerwasser viel Sulfat. Nitrat spielte dagegen keine Rolle, da es bereits im Waschprozeß nahezu vollständig aus dem Sediment entfernt wurde.

Tab. 19: innerhalb von 120 Tagen mit Sickerwässern aus den Kleinlysimetern ausgetragene Metalle und Anionen (auf die Sedimentmasse bezogener Austrag; bei Sedimenten mit Kalk- bzw. Dolomit-Zusatz jeweils Berechnung von Mittelwerten aus den einzelnen Ansätzen)

Komponente	Austrag mit dem Sickerwasser [mg/kg]			
	ungelaugtes Sediment	gelaugtes Sediment ohne Zusatz	gelaugtes Sediment + Kalk	gelaugtes Sediment + Dolomit
Zn	75	200	0,2	6,2
Ni	4,4	23	0,2	1,4
Cu	< 0,1	16	< 0,1	< 0,1
Cd	0,2	3,1	< 0,1	< 0,1
Cr	< 0,1	1,9	< 0,1	< 0,1
Pb	< 0,2	0,7	< 0,2	< 0,2
Mn	0,3	36	1,1	20
Mg	680	140	88	1330
Ca	500	530	690	570
Al	0,5	1200	0,4	0,4
Sulfat	1430	4960	850	3370
Nitrat	680	4	33	32

Durch den Kalkzusatz wurden die Schwermetalle größtenteils ausgefällt und das Sickerwasser enthielt kaum noch toxische Schwermetalle (Tab. 19, Abb. 111). Die Festlegung der Schwermetalle im Sediment war ein progressiver Prozeß; nach 90 Tagen lag der Gehalt aller toxischer Schwermetalle unter der Nachweisgrenze der ICP-AES. Der Effekt des zusätzlich untergemischten Kompost auf den Metallaustrag war marginal, da der Hauptteil der Metalle bereits durch den Kalk ausgefällt wurde und die Metallsorption an der zugesetzten Organik keine Rolle spielte (Abb. 111). Obwohl bei der Neutralisation große Mengen $CaSO_4$ gebildet wurden, enthielt das Sickerwasser nur relativ wenig Ca und Sulfat, da die Wasserlöslichkeit von $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ gering ist.

Dem gelaugten Sediment zugesetzter Ostrauer Dolomit reagierte deutlich träger, das Sediment wurde langsamer neutralisiert und mit dem Sickerwasser wurden mehr toxische Schwermetalle ausgetragen als bei der Revitalisierung mit Bernburger Kalk [LÖSER *et al.* 2001D]. Das betraf vor allem die Metalle Zn und Ni, aber auch der Mn-Austrag war beträchtlich (Tab. 19). Chemisch betrachtet ist Dolomit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, wodurch bei der Neutralisation nicht nur $CaSO_4$, sondern auch eine äquimolare Menge $MgSO_4$ entsteht. Im Vergleich zu Gips ist $MgSO_4$ aber gut wasserlöslich und das Sickerwasser enthält viel mehr Mg und Sulfat als bei der Revitalisierung mit Kalk (Tab. 19).

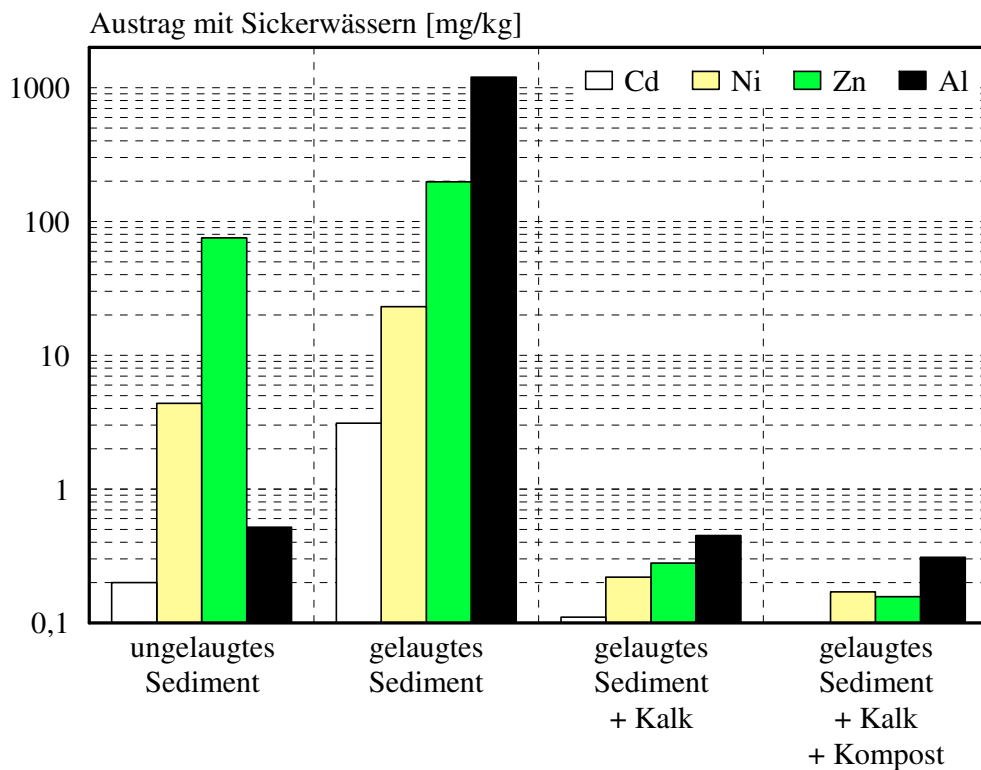


Abb. 111: Metallaustrag mit Sickerwässern innerhalb von 120 Tagen Revitalisierung verschiedener Sedimente in Schüttung im Kleinlysimer (Sediment mit 8 kg TS und teils 400 g Bernburger Kalk < 200 µm und 240 g Kompost im Freiland)

Mobilität der Schwermetalle im Sediment

Im Zusammenhang mit der späteren Nutzung des gelaugten und revitalisierten Sediments interessiert weniger die Schadstofffreisetzung während der Revitalisierung, sondern vor allem die Einhaltung gesetzlich vorgeschriebener Grenzwerte eluierbarer Komponenten für das revitalisierte Material. Deshalb wurden den Lysimetern regelmäßig entnommene Proben einer modifizierten Elution nach DIN 38414-S4 für 1 h unterworfen (nur kurzzeitige Elution, um die während der Elution ablaufenden Reaktionen zu minimieren). Zum Ende des Versuches nach 210 Tagen wurde zusätzlich für 24 h eluiert und das entstehende Eluat mit der wesentlich empfindlicheren AAS analysiert.

Der pH-Wert der suspendierten Sedimente war ähnlich wie der pH-Wert der Sickerwässer. Das ungelagte Sediment reagierte mit pH 5,8 leicht und das gelaugte Sediment mit pH 3,45 stark sauer. Durch die Revitalisierung mit Bernburger Kalk stieg der pH-Wert des Sediments schnell an und erreichte bereits nach 30 Tagen einen konstanten Wert von ca. 6,75. Bei der Revitalisierung mit Dolomit dauerte die Gleichgewichtseinstellung viel länger und der pH-Wert war am Ende mit pH 6,4 auch deutlich niedriger [LÖSER *et al.* 2001D].

Die Änderung der Schwermetallmobilität durch Revitalisierung ist in Abbildung 112 beispielhaft für Zn dargestellt. Ni verhielt sich sehr ähnlich, und die anderen toxischen Schwermetalle lagen meist unter der Nachweisgrenze der ICP-AES, wenn man einmal vom gelaugten Sediment absieht. Obwohl aus dem ungelagten Sediment beträchtliche Mengen Zn mit dem Sickerwasser ausgetragen wurden, änderte sich die Zn-Mobilität im Sediment kaum (Nachlösung von anfangs noch immobilem Zn). Im Fall des gelaugten Sediments reduzierte der Sickerwasseraustrag dagegen die Zn-Mobilität. Nach Kalkzusatz lag die Zn-Mobilität bereits nach 30 Tagen unter bzw. nahe der analytischen Nachweisgrenze. Bei der Revitalisierung mit Dolomit nahm die Zn-Mobilität deutlich langsamer ab [LÖSER *et al.* 2001D]. Einer Zn-Bilanz zufolge beruhte die abnehmende Mobilität bei der Revitalisierung auf einer Immobilisierung und nicht auf dem Austrag mit den Sickerwässern [LÖSER *et al.* 2001D].

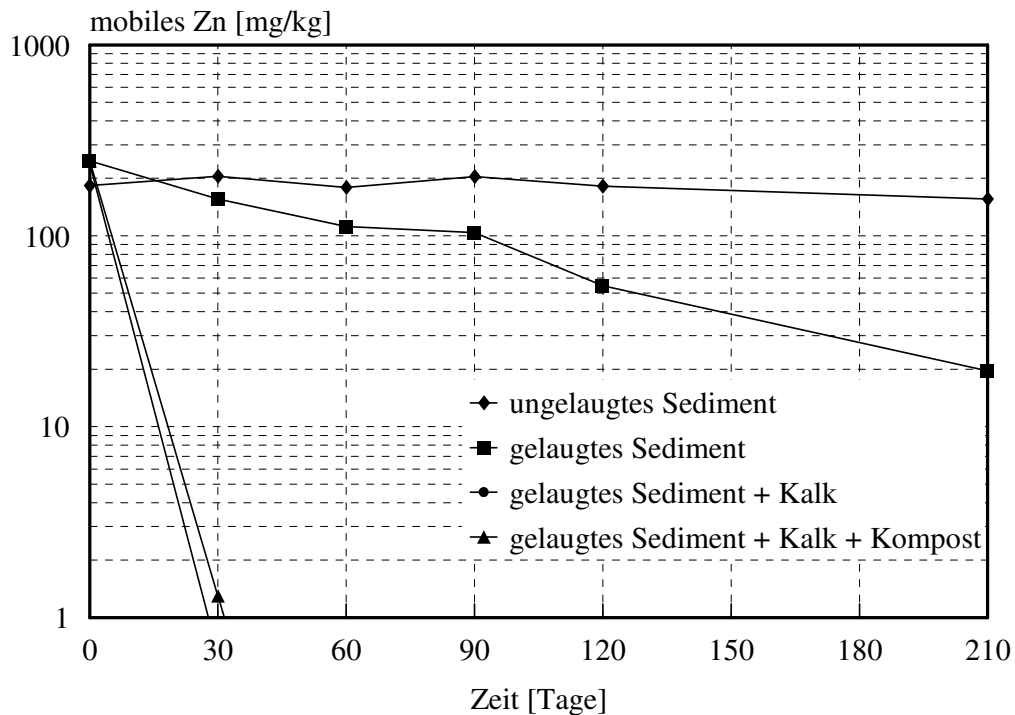


Abb. 112: mobiles Zn während der Revitalisierung verschiedener Sedimente in Schüttung im Kleinlysimer (Sediment mit 8 kg TS und teils 400 g Bernburger Kalk < 200 μm und 240 g Kompost im Freiland; Elution nach DIN 38414-S4 für 1 h und Analyse mittels ICP-AES)

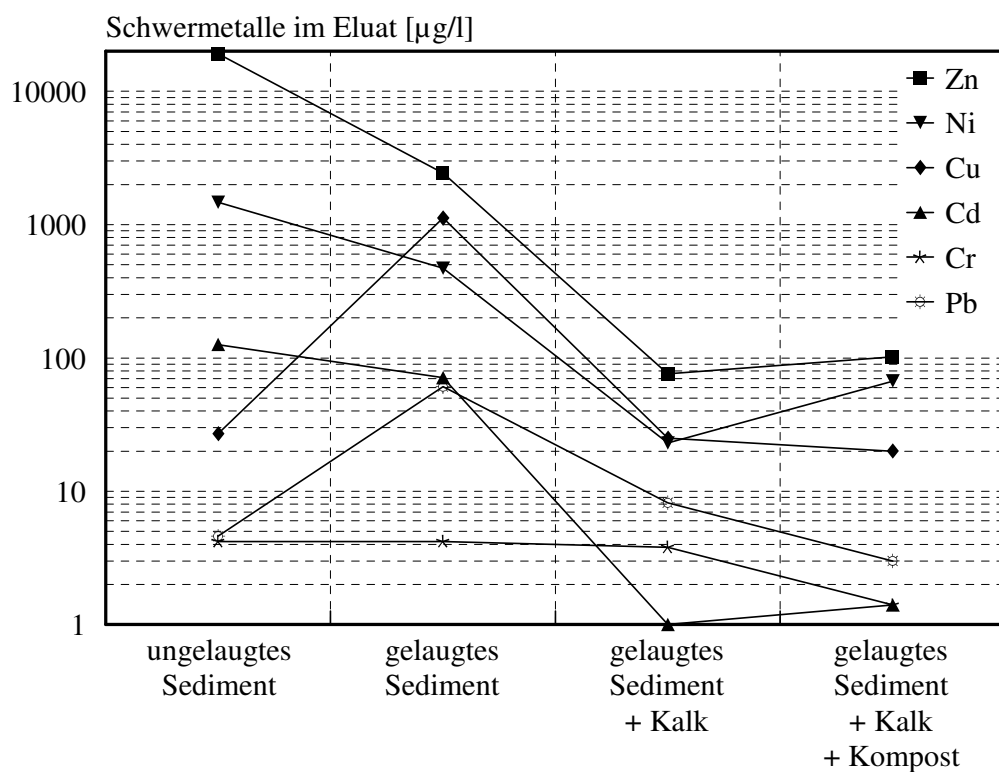


Abb. 113: mobile Schwermetalle nach 210 Tagen Revitalisierung verschiedener Sedimente in Schüttung im Kleinlysimer (Sediment mit 8 kg TS und teils 400 g Bernburger Kalk < 200 μm und 240 g Kompost im Freiland; Elution nach DIN 38414-S4 für 24 h und Eluat-Analyse)

Bei der Revitalisierung mit Bernburger Kalk wurden die Z0-Werte für Schwermetalle nach LAGA [1996] erfüllt (Abb. 113), womit keine Beschränkungen für die Art der weiteren Nutzung bestehen.

4.6.3 Toxizitätstests

Motivation der Untersuchungen

Während der Passage der einzelnen Prozeßstufen des Sanierungsverfahrens verändern sich die physikochemischen Eigenschaften des Sediments und damit auch seine Ökotoxizität. Da das gelaugte und revitalisierte Sediment als bodenähnliches Substrat zum Einsatz kommen soll, wurden die Sedimente aus den einzelnen Prozeßstufen des Verfahrens nicht nur physikochemisch charakterisiert, sondern auch hinsichtlich ihrer Lebensraumfunktion für Pflanzen überprüft (Bewertung der Pflanzenentwicklung auf Sedimentschüttungen in Abschnitt 4.6.2). Im folgenden soll das Sediment aus den einzelnen Prozeßstufen mittels standardisierter Testverfahren (Phytotoxizitäts- und Leuchtbakterientest) ökotoxikologisch bewertet werden.

Überblick zu Ökotoxizitätstests für Böden

Es gibt eine ganze Reihe für Böden entwickelte Testmethoden [ALEF 1994, DECHEMA 1995, FENT 1998], die sich jedoch prinzipiell auch auf andere Feststoffe wie z.B. Sedimente anwenden lassen:

- Mikrobielle Tests (z.B. Messung von Bodenatmung, Substratabbau, Ammoniumbildung, Nitrifikation und der Aktivität spezifischer Enzyme)
- Wachstumstests mit höheren Pflanzen (Schadbilder, Längenwachstum und Biomassebildung auf dem Testboden im Vergleich zu Pflanzen auf einem Referenzboden)
- Grünalgentest (Hemmung des Wachstums von bestimmten Grünalgenarten durch Bodeneluate)
- Leuchtbakterientest (Hemmung der Lumineszenz von *Vibrio fischeri* durch Bodeneluate)
- Daphnientest (Hemmung der Beweglichkeit von Daphnien durch Bodeneluate)
- Regenwurmtest (Bestimmung der Mortalität im Testboden)
- Fischttest (Bestimmung der lethalen Wirkung von Bodeneluat auf bestimmte Fischarten)

WOLF [2000] bewertete die einzelnen Methoden hinsichtlich ihrer Praktikabilität und Aussagekraft. Sämtliche mit Tieren durchgeführten Tests unterliegen der Anzeigepflicht. Aus den aufgeführten Testmethoden wurde der Wachstumstest mit höheren Pflanzen und der Leuchtbakterientest ausgewählt. Das gereinigte Sediment soll als bodenähnliches Substrat eingesetzt werden, womit seine Wirkung auf Pflanzen von großer Bedeutung ist. Und der Leuchtbakterientest ist einer der am weitesten verbreiteten Tests. Außerdem sind beide Tests im Vergleich zu den anderen Testmethoden relativ leicht ausführbar.

Sedimente im Leuchtbakterientest

In diesem Test wird der inhibierende Effekt von Schadstoffen - im konkreten Fall die mit Wasser aus Weiße-Elster-Sedimenten der Geschiebefälle Kleindalzig eluierten Komponenten - auf die vom Energiestoffwechsel abhängige Erzeugung von Lumineszenzlicht durch das Bakterium *Vibrio fischeri* untersucht. Es wird davon ausgegangen, daß die Leuchtintensität um so stärker abnimmt, je toxischer und konzentrierter die im Testgut enthaltenen wasserlöslichen Schadstoffe sind.

Die Durchführung des Leuchtbakterientests ist ausführlich in [LÖSER *et al.* 2001D] beschrieben. Dabei wurden verschiedene Sedimente und ein Referenzsubstrat (Gartenkompost) nach der modifizierten DIN 38414-S4 für 24 h mit Wasser eluiert, die Eluate durch Zentrifugation gereinigt und im Toxizitätstest entsprechend DIN 38412-34 eingesetzt. Die ursprünglich für Böden entwickelte sogenannte "Fraunhofer-Vorschrift" [ANONYMUS 2000] war auf die teils sehr wasserhaltigen Sedimente nicht anwendbar [LÖSER *et al.* 2001D]. Die Elution nach der "Fraunhofer-Vorschrift" zielt auf einen hohen Schadstoffgehalt im Eluat, um die im Porenwasser herrschenden Bedingungen zu simulieren [KÖRDEL *et al.* 1999]. Die stärkere Schadstoffverdünnung im S4-Eluat mußte hingenommen werden.

Die höchste Toxizität zeigte das unter Stickstoff eluierte anoxische Sediment, obwohl das Eluat neutral reagierte und keine relevanten Mengen toxischer Schwermetalle enthielt. Da der Hemmeffekt bei der Elution unter Luft geringer war, könnte die Toxizität des anoxischen Sediments mit seinem Gehalt an freiem Sulfid zusammenhängen, das während der aeroben Elution oxidiert wurde.

Durch längere Lagerung im Freien vererdetes Sediment war laut Testergebnis nicht toxisch (keine Hemmung der Leuchtbakterien), obwohl es mit pH 5,7 eine leicht saure Reaktion zeigte und von allen getesteten Sedimenten den höchsten Gehalt an mobilem Zn und Ni aufwies.

Gelaugtes Sediment hemmte die Leuchtbakterien im Verhältnis zu seinem sehr niedrigen pH-Wert von 3,5 und dem nicht zu vernachlässigenden Gehalt an mobilem Zn, Ni und Cu nur wenig (22 % Hemmung).

Trotz der Revitalisierung des gelaugten Sediments durch einen Zusatz von Bernburger Kalk war keine signifikante Veränderung der Toxizität zu beobachten (18 % Hemmung der Lumineszenz). Obwohl das revitalisierte Sediment eine neutrale Reaktion zeigte und die toxischen Schwermetalle durch die Neutralisation weitestgehend immobilisiert wurden, war die Hemmwirkung fast so hoch wie die des gelaugten, aber nicht revitalisierten Sediments. Daß die zusätzliche Kompostzugabe die Toxizität verringert (laut Test nur noch 6 % Hemmung), ist wenig überzeugend.

Sehr überraschend war, daß der als Referenzboden verwendete Gartenkompost die Lumineszenz der Leuchtbakterien mit 20 % fast so stark wie das gelaugte, nicht revitalisierte Sediment hemmte.

Die mit dem Leuchtbakterientest erzielten Resultate stehen somit in krassem Widerspruch zu den erwarteten Ergebnissen. Die Testergebnisse bestätigten somit die anfänglichen Vorbehalte gegenüber dem Leuchtbakterientest. Der im Test eingesetzte Mikroorganismus *Vibrio fischeri* ist ein im Meerwasser lebendes Bakterium. Seine Verwendung zur ökotoxikologischen Bewertung von Böden und bodenähnlichen Substraten ist daher wenig überzeugend. Bodenmikroorganismen hätten als Testsystem sicher eine größere Aussagekraft. Daß der Toxizitätstest mit *Vibrio fischeri* so weite Verbreitung gefunden hat, scheint weniger sachlich begründet als vielmehr mit der Erhebung zur Standardmethode und der Automatisierbarkeit des Tests zusammenzuhängen (siehe dazu VIGELAHN [1997]).

Sedimente im Phytotoxizitätstest in Topfkultur

Da das revitalisierte Sediment als bodenähnliches Substrat zum Einsatz kommen soll, wurde ein Wachstumstest mit Pflanzen durchgeführt, der zur ökotoxikologischen Bewertung von Böden entwickelt wurde. Mit Phytotoxizitätstests läßt sich die Lebensraumfunktion von Böden als Pflanzenstandort überprüfen.

Der Toxizitätstest wurde im wesentlichen wie in DECHEMA [1995] beschrieben realisiert. Als Testsystem dienten die Bohne (*Phaseolus vulgaris*), die Stoppelrübe (*Brassica rapa*) und der Hafer (*Avena sativa*). Neben revitalisierten Materialien wurden auch Sedimente aus den anderen Prozeßstufen des Verfahrens und ein unbelasteter Referenzboden (Gartenkompost) getestet. Die Substrate wurden in 0,5 l fassende Pflanztöpfe gefüllt und mit den Testpflanzen besät. Kultiviert wurden die Testpflanzen in einem unbeheizten Gewächshaus unter natürlichem Tageslicht bei Temperaturen zwischen 5 und 25°C. Bewertungskriterien waren der Keimerfolg, das Längenwachstum und die Biomassebildung.

Von den durchgeführten Toxizitätstests [FUSSY 1999, LÖSER *et al.* 2000A, 2001D, 2002C, WOLF 2000] soll hier nur ein Versuch stellvertretend dargestellt werden. Der Einfluß der verschiedenen Substrate auf das Pflanzenwachstum war schon allein am äußeren Erscheinungsbild der Pflanzen zu erkennen (Abb. 114). Zur Quantifizierung der Toxizität diente die Sproßlänge (*Phaseolus vulgaris*, *Brassica rapa*) bzw. die Blattspaltenlänge (*Avena sativa*) (Abb. 115) und die gebildete Biomasse (Abb. 116) nach 21 Tagen Kultivierung. Die mit den verschiedenen Testpflanzen erzielten Ergebnisse ähnelten sich sehr.

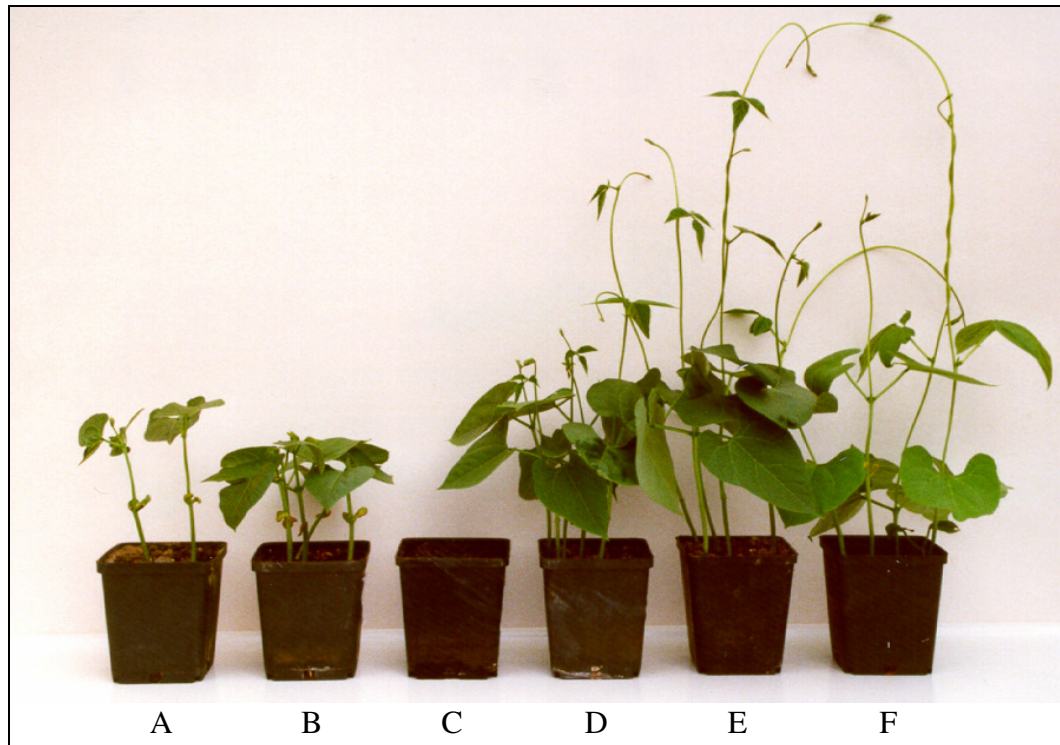


Abb. 114: Toxizitätstest verschiedener Sedimente aus der Geschiebefalle Kleindalzig mit der Bohne (*Phaseolus vulgaris*) 21 Tage nach der Aussaat

- A = anoxisches Sediment (1997 gebaggert)
- B = ungelaugtes Sediment (1993 gebaggert und 6 Jahre im Freien gelagert)
- C = gelaugtes Sediment (Sediment B mit 2 % S^0 in der Versuchsanlage BIOLEA behandelt)
- D = revitalisiertes Sediment (Sediment C nach 14 Tagen mit 50 g/kg Bernburger Kalk < 200 μ m)
- E = revitalisiertes Sediment (Sediment C nach 14 Tagen mit 50 g/kg Bernburger Kalk < 200 μ m und 30 g/kg Kompost)
- F = unbelasteter Referenzboden (Gartenkompost)

Die anoxischen Bedingungen im frisch gebaggerten Sediment hemmten teilweise die Keimung der Samen, wodurch sich auf diesem Material weniger Keimlinge bildeten. Weiter war das Wachstum deutlich verlangsamt (sowohl gestauchte Sproßachsen als auch verminderte Biomassebildung). Ein Grund dafür war sicher die Beeinträchtigung der Wurzelatmung.

Ähnlich schlecht entwickelten sich die Pflanzen auf dem ungelaugten Sediment, welches durch die Oxidation während der Lagerung an der Luft leicht versauert war (pH 5,5) und eine größere Menge mobiler Schwermetalle enthielt (236 mg/kg Zn, 18 mg/kg Ni, 1,2 mg/kg Cd). Das Sediment hatte zwar keine nachteiligen Wirkungen auf die Keimung, ließ aber einen Teil der Keime absterben und beeinträchtigte das Wachstum der überlebenden Pflanzen.

Gelaugtes Sediment ist durch seine saure Reaktion (pH 3,2), den hohen Gehalt an mobilen toxischen Schwermetallen (273 mg/kg Zn, 40 mg/kg Cu, 35 mg/kg Ni, 4,6 mg/kg Cd) und einer beträchtlichen Al-Löslichkeit (1590 mg/kg) lebensfeindlich und hemmt die Pflanzenentwicklung. Nur Hafer keimte auf dem gelaugten Sediment, kümmerde dann aber stark. Die insgesamt geringere Empfindlichkeit des Hafers gegenüber der toxischen Wirkung des Sediments könnte damit zusammenhängen, daß Gräser viel weniger Schwermetalle als Kräutern aufnehmen [SAUERBECK 1989].

Durch die Kalkzugabe wurde das gelaugte Material neutralisiert, mobile Schwermetalle wurden festgelegt und die Pflanzen entwickelten sich gut. Allerdings hatte die Nährstoffarmut des gelaugten Materials (Austrag von Nitrat im Waschprozeß) eine verminderte Biomassebildung zur Folge. Durch das zusätzliche Einmischen von Kompost wurden mineralische Nährstoffe zugeführt (insbesondere Nitrat und K), die eine Pflanzenentwicklung wie auf dem Referenzboden ermöglichten.

Wie eine Analyse der revitalisierten Sedimente vor und nach dem Bewuchs mit den Testpflanzen zeigte, hatten die Pflanzen keine mobilisierende Wirkung auf die Schwermetalle.

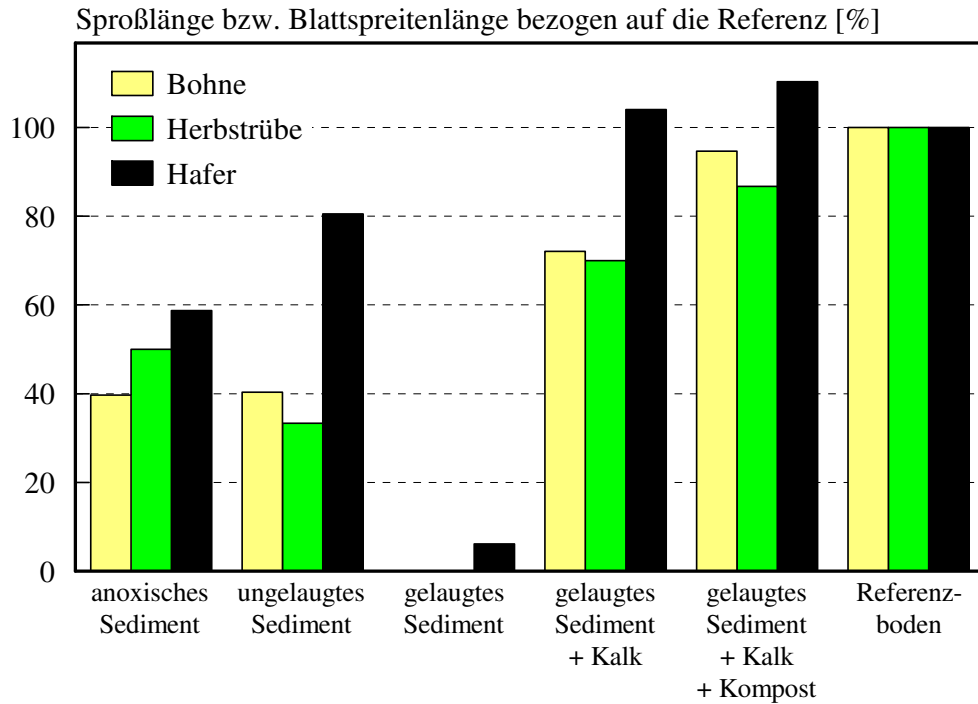


Abb. 115: Sproßlänge der Bohne (*Phaseolus vulgaris*) und Herbstrübe (*Brassica rapa*) bzw. Blattspreitenlänge von Hafer (*Avena sativa*) nach 21 Tagen Kultivierung auf verschiedenen Sedimenten (aus Abb. 25, 28 und 31 in [LÖSER *et al.* 2001D])

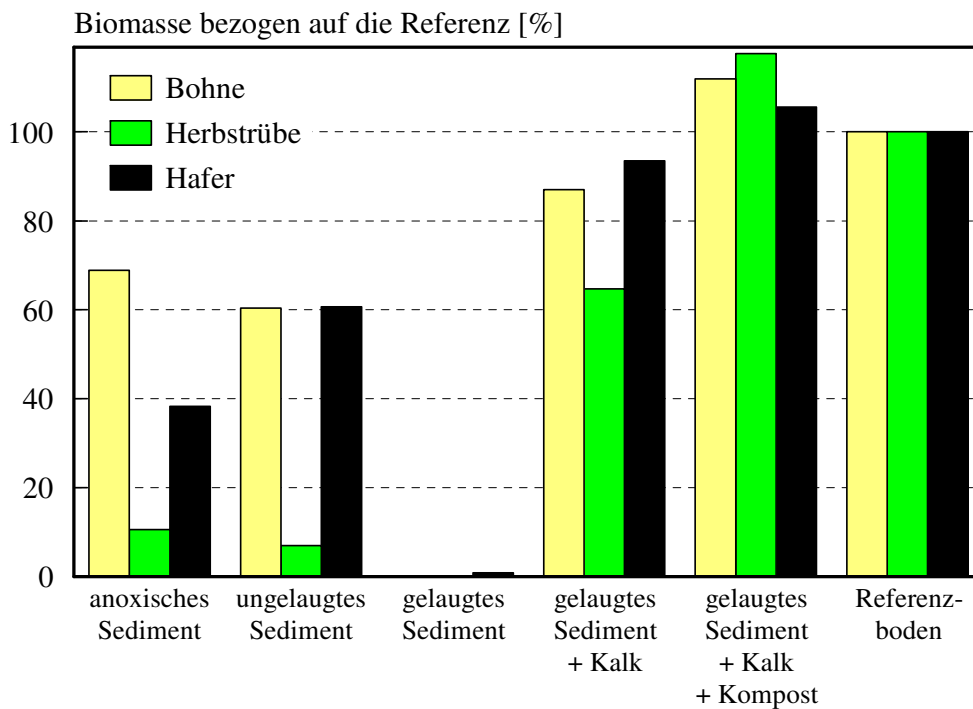


Abb. 116: Biomassetrockensubstanz von Bohne (*Phaseolus vulgaris*), Herbstrübe (*Brassica rapa*) und Hafer (*Avena sativa*) nach 21 Tagen Kultivierung auf verschiedenen Sedimenten (aus Abb. 26, 29 und 32 in [LÖSER *et al.* 2001D])

5 Maßstabsübertragung

5.1 Sedimentkonditionierung in der Pilotanlage SECON

Motivation der Untersuchungen

Laboruntersuchungen zeigten, daß sich die Eigenschaften frisch gebaggter Sedimente durch Bepflanzung mit Helophyten so verändern lassen, daß die Sedimente anschließend im Festbett gelaugt werden können (Abschnitt 4.2.2). Dieser Konditionierungsprozeß sollte unter praxisnahen Bedingungen getestet werden. Insbesondere war es notwendig, eine größere Sedimentschütthöhe zu realisieren, um die mit verschiedenen Pflanzen erreichbaren Konditionierungstiefen zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde die Pilotanlage SECON (*Sediment conditioning*) errichtet, die Schütthöhen von maximal 2 m ermöglicht. Durch eine Fläche von 25 m² pro Versuchsbecken ließ sich zudem die Wirkung von Randeffekten auf den Konditionierungsprozeß vermindern.

Aufbau der Versuchsanlage

Die Anlage bestand aus sechs gleich großen Versuchsbecken aus stahlbewehrtem Gießbeton, die von einer befahrbaren Rampe aus mit Sediment beschickt werden konnten (Abb. 117). Jedes Becken hatte eine Grundfläche von 5 x 5 m und war bis zu 2 m hoch befüllbar. Die Becken waren mit einer PVC-Folie ausgekleidet und enthielten eine 0,25 m mächtige Kiesschicht der Körnung 8/16 mm als Drainage, die mit einem Geotextilvlies abgedeckt war. In je eine Ecke der Becken war ein 2,5 m langes, im oberen Bereich perforiertes Plastikrohr mit 0,4 m Durchmesser vertikal in den Kies eingesetzt, um das Sediment oberflächlich zu entwässern und die Drucklosigkeit der Drainage zu gewährleisten. In der Kiesschicht befindliches Wasser wurde über ein Ablaufrohr nach außen geführt. Die jedes Becken verlassende Wassermenge wurde mit einem Wasserzähler (Minol Messtechnik Lehmann GmbH & Co. KG) erfaßt. Niederschlagsmengen wurden mit einer Wetterstation (Thies GmbH & Co. KG) registriert. Schräg eingebaute Plexiglasrohre dienten der Wurzeluntersuchung der Pflanzen mit Hilfe der Minirhizotronentechnik (Abb. 117).

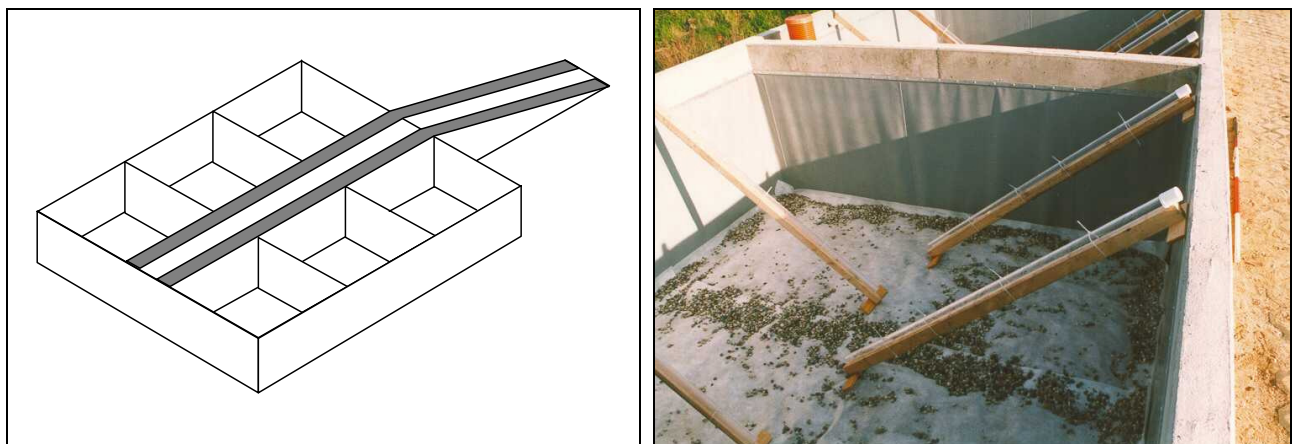


Abb. 117: Die Pilotanlage SECON (links) zur Konditionierung von Sedimenten mit Pflanzen unter Praxisbedingungen in separaten Versuchsbecken (rechts)

Versuchsdurchführung

Im April 1999 wurden vier Behandlungsbecken der Anlage ca. 1,75 m hoch mit frisch gebaggertem Sediment befüllt (Abb. 118). Bei dem verwendeten Material handelte es sich um Weiße-Elster-Sediment, das im November 1998 aus der Geschiebefalle Kleindalzig gebaggert und als Suspension in

Absetzbecken gepumpt wurde, wo es erneut nach der Korngröße sortiert sedimentierte (vergleiche Abschnitt 4.1). Davon kam allein das ca. 70 % Wasser enthaltende, organikreiche, schluffige Material zum Einsatz. Je ein Becken wurde mit Gemeinem Schilf (*Phragmites australis*, Bioplanta GmbH Delitzsch) bzw. Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*, Gärtnerei Barth Dessau) bepflanzt. Die dazu verwendeten Containerpflanzen (9 cm × 9 cm) wurden in einer Dichte von 10 Pflanzen pro m² auf der Sedimentoberfläche verteilt (Abb. 118). Zwei weitere Becken blieben unbepflanzt, wobei eines regelmäßig vom spontan auftretenden Bewuchs befreit wurde.



Abb. 118: Befüllung der Pilotanlage SECON mit anoxischem, schlammig-pastösem Sediment (rechts) und Bepflanzung der Sedimentoberfläche eines Versuchsbeckens mit *Phragmites australis* im April 1999 (links)

Während der gesamten Vegetationsperiode von April bis Oktober 1999 wurde das Sediment alle vier Wochen in jedem Becken an zwei Stellen jeweils über die gesamte Schütthöhe beprobt. Dabei wurde pastöses Sediment mit einer Rammkernsonde und erdiges Material mit einem Riverside-Bohrer entnommen (beide Ø 7 cm von Ejkelkamp Agrisearch Equipment). Aus dem so gewonnenen Material wurden für jedes Becken Mischproben erstellt. Zur Erfassung vertikaler Unterschiede in den physikochemischen Sedimenteigenschaften wurden außerdem aus verschiedenen Tiefen stammende Proben separat analysiert.

Entwicklung des Pflanzenbestandes

Von besonderem Interesse war, welche Pflanzenarten sich auf dem Sediment spontan entwickelten, ob sich die angepflanzten Arten gegen den Spontانبewuchs durchsetzen können, wie tief die verschiedenen Pflanzenarten innerhalb einer Vegetationsperiode die Sedimentschüttung durchwurzeln und ob die Pflanzen durch die Schadstoffe im Sediment geschädigt werden.

Das aus der Geschiebefalle Kleindalzig stammende Weiße-Elster-Sediment enthält viele Pflanzensamen [FUSSY 1999]. Ein Teil dieser Samen keimte und entwickelte sich zu dem in Tabelle 20 aufgeführten Pflanzenbestand. Das Artenspektrum bestand aus typischen Vertretern feuchter Standorte, die an die Bedingungen auf dem Flußsediment gut angepaßt waren.

Da der spontane Bewuchs sich aus den Samen entwickelte und mit 7 Pflanzen pro m² recht lückenhaft war, hatte sich erst nach 20 Wochen eine geschlossene Pflanzendecke ausgebildet. Die spontan aufgekommenen Pflanzen durchwurzeln das Sediment innerhalb von 24 Wochen durchschnittlich 0,45 m und maximal 0,6 m tief.

Die beiden Gräser *Phragmites australis* und *Phalaris arundinacea* wurden als einjährige, in Töpfen vorkultivierte Pflanzen auf dem Sediment ausgebracht. Eine Entwicklung aus dem Samenkorn hätte bei diesen Pflanzen zu viel Zeit benötigt, um das Sediment innerhalb einer Vegetationsperiode zu

konditionieren. Durch die Verwendung vorkultivierter Pflanzen fallen gegenüber der Aussaat zunächst Mehrkosten an. Beide Gräser sind aber ausdauernd (die Rhizome überwintern im Boden) und können somit im folgenden Jahr auf frischem Sediment erneut eingesetzt werden. Für das Pflanzenmaterial fallen damit nur einmalig Kosten an.

Tab. 20: Artenspektrum der während der Sedimentkonditionierung in den Behandlungsbecken der SECON-Anlage kultivierten bzw. spontan aufgekommenen Pflanzen

Pflanzenart		Individuenzahl auf je 25 m ² Fläche mit		
		spontanem Bewuchs	<i>Phragmites australis</i>	<i>Phalaris arundinacea</i>
<i>Alisma plantago-aquatica</i>	Gemeiner Froschlöffel	3	–	–
<i>Atriplex prostrata</i>	Spieß-Melde	10	–	–
<i>Bidens frondosa</i>	Schwarzfrüchtiger Zweizahn	2	2	3
<i>Epilobium hirsutum</i>	Rauhaariges Weidenröschen	7	2	–
<i>Epilobium lamyi</i>	Graugrünes Weidenröschen	2	2	–
<i>Juncus spec.</i>	Binsen	3	–	–
<i>Gnaphalium uliginosum</i>	Sumpf-Ruhrkraut	1	–	–
<i>Lycopus europaeus</i>	Ufer-Wolfstrapp	1	–	–
<i>Lythrum salicaria</i>	Blutweiderich	2	–	–
<i>Phalaris arundinacea</i>	Rohrglanzgras	–	–	250
<i>Phragmites australis</i>	Gemeines Schilf	–	250	–
<i>Plantago major</i>	Breit-Wegerich	1	–	–
<i>Poa nemoralis</i>	Hain-Rispengras	4	–	–
<i>Polygonum lapathifolium</i>	Ampferknöterich	20	8	4
<i>Ranunculus sceleratus</i>	Gift-Hahnenfuß	18	–	2
<i>Rorippa palustris</i>	Gemeine Sumpfkresse	30	–	–
<i>Salix caprea</i> , <i>S. triandra</i>	Saal- u. Mandelweide	30	–	–
<i>Tussilago farfara</i>	Huflattich	10	–	–
<i>Typha angustifolia</i>	Schmalblättriger Rohrkolben	5	–	–
<i>Typha latifolia</i>	Breitblättriger Rohrkolben	28	–	–
<i>Veronica beccabunga</i>	Bachbunge	1	–	–

Da das Sediment zur Bepflanzung nicht betreten werden konnte, wurden die Pflanzenballen einfach auf die Sedimentoberfläche geworfen. Die Wurzelballen sanken fast vollständig in das Sediment ein (Abb. 118), trieben aber unabhängig von ihrer Lage nach wenigen Tagen aus. Beide Gräser wuchsen sehr schnell und unterdrückten den Spontanbewuchs nahezu vollständig (Tab. 20, Abb. 119).

Phalaris arundinacea bildete innerhalb 10 Wochen und *Phragmites australis* innerhalb 12 Wochen einen geschlossenen Bestand. Die Erhöhung der Pflanzdichte von 5 auf 10 Pflanzballen pro m² zeigte nur bei *Phragmites australis* einen positiven Effekt. Bei nur 5 Pflanzen/m² wurde *P. australis* von *Polygonum lapathifolium* vollständig überwachsen [LÖSER *et al.* 1999c]. *P. arundinacea* war dagegen so konkurrenzstark, daß die Steigerung der Pflanzdichte keine Vorteile brachte.

Nach 24 Wochen hatte *Phragmites australis* die Sedimentschüttung ziemlich gleichmäßig 0,45 m tief durchwurzelt. *Phalaris arundinacea* erreichte im gleichen Zeitraum eine durchschnittliche Wurzeltiefe von 0,7 m und war *Phragmites australis* in dieser Beziehung deutlich überlegen. *Phalaris arundinacea* war auch sehr viel robuster als *Phragmites australis*, das von der Mehligigen Pflaumenlaus (*Hyalopterus pruni*) befallen wurde, vergilbte und umknickte [ZEHNSDORF *et al.* 2001]. Die Anfälligkeit von *Phragmites australis* für Blattlausbefall beschrieben auch HOFMANN [1992] und REINHOFER [1998]. Halmbruch ist bei *Phragmites* auf ein Überangebot an mineralischen Nährstoffen, insbesondere an N, zurückzuführen [HOFMANN 1986, 1992, TOBLER 1943].

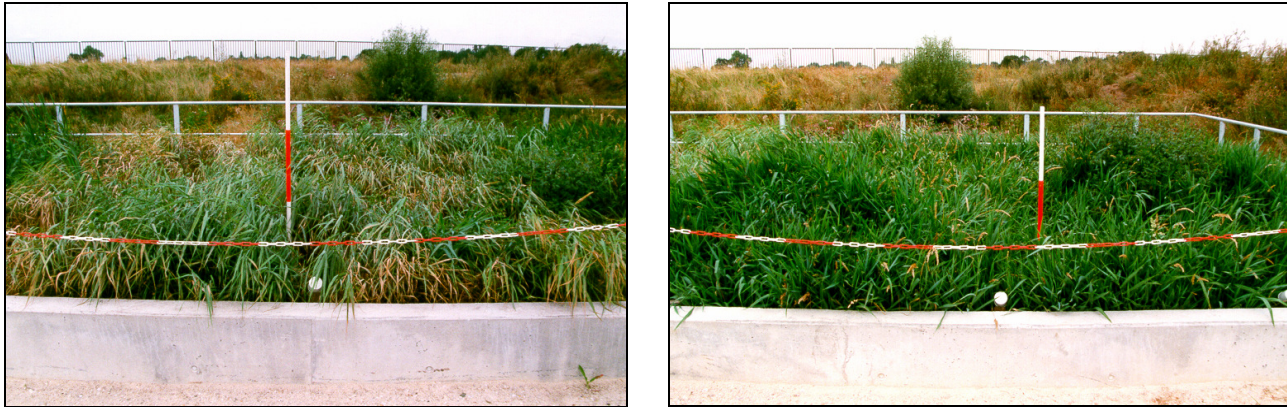


Abb. 119: Pflanzenbestand in zwei Versuchsbecken der Pilotanlage SECON nach 5 Monaten Konditionierung mit *Phragmites australis* (links) bzw. *Phalaris arundinacea* (rechts)

Wasserbilanz

Die Entwässerung des Sediments ist für die Konditionierung von grundlegender Bedeutung. Der Einfluß der Pflanzen auf die Sedimententwässerung läßt sich durch eine Wasserbilanz bestimmen. Der Wassergehalt des Sediments hängt von mehreren Faktoren ab (Abb. 120). Niederschläge erhöhen den Wassergehalt, während der Drainageablauf und die Verdunstung (Evapotranspiration) die Wassermenge in der Sedimentschüttung verringern:

$$V_{\text{Wasser im Sediment}}(t) - V_{\text{Wasser im Sediment}}(t=0) = V_{\text{Niederschlag}}(t) - V_{\text{Drainage}}(t) - V_{\text{Evapotranspiration}}(t) \quad (6)$$

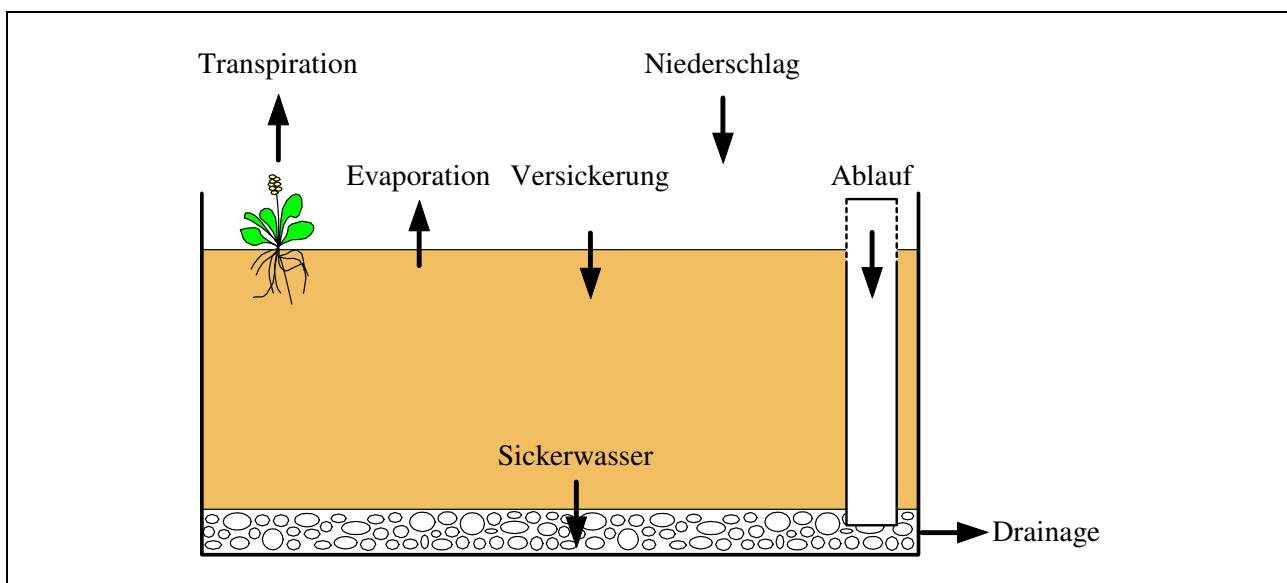


Abb. 120: Wasserzufuhr und Wasserabgabe während der Sedimentkonditionierung in einem Versuchsbecken der SECON-Anlage

Durch regelmäßige Messung der Wassermenge im Sediment (Feuchtebestimmung), des Drainagewasseranfalls (Wasserzähler) und der Niederschlagsmenge (Wetterstation) konnte die Menge des insgesamt verdunsteten Wassers berechnet werden.

Die auf das Sediment fallenden Niederschläge liefen durch den Ablaufschacht in die Drainageschicht oder versickerten im Sediment. Solange das Sediment schlammig-pastös und wasserundurchlässig war, entwässerten die Niederschläge oberflächlich durch den Ablaufschacht und es bildete sich nur wenig Sickerwasser, womit das Drainagewasser ($V_{\text{Drainage}} = V_{\text{Sickerwasser}} + V_{\text{Ablauf}}$) vorwiegend aus

oberflächlich ablaufenden Niederschlägen bestand. Durch zunehmenden Wasserverlust bildeten sich oberflächlich Schrumpfrisse, durch die das Niederschlagswasser dann vollständig versickerte.

Der anfängliche Wassergehalt, die Niederschlagsmenge und auch der Drainageablauf waren bei allen Behandlungsbecken etwa gleich (Tab. 21). Die insgesamt verdunstete Wassermenge (Evapotranspiration) ist die Summe des an der Sedimentoberfläche verdunsteten Wassers (Evaporation) und des von den Pflanzen abgegebenen Wasserdampfes (Transpiration). Unterschiede im Wassergehalt des konditionierten Sediments resultieren demnach aus der vom Bewuchs abhängigen Verdunstung.

Tab. 21: Wassermenge im Sediment, Niederschlagsmenge, Drainagewasseranfall und durch Evapotranspiration abgegebenes Wasser während der Sedimentkonditionierung in der SECON-Anlage

Parameter	Wassermenge je Behandlungsbecken [m ³]			
	ohne Bewuchs	spontaner Bewuchs	<i>Phragmites australis</i>	<i>Phalaris arundinacea</i>
Wasser im Sediment zu Beginn	33,7	34,5	34,5	34,5
Wasser im Sediment nach 24 Wochen	18,1	16,2	17,1	15,3
Niederschlag in 24 Wochen	7,1	7,1	7,1	7,1
Drainageablauf in 24 Wochen	3,3	2,0	3,4	3,8
Evapotranspiration in 24 Wochen	19,4	23,4	21,1	22,5

Anfangs betrug der Wassergehalt des Sediments 68 %, und innerhalb der ersten 12 Wochen nahm die Sedimentfeuchte in allen Becken nahezu einheitlich auf 54 % ab. Während dieser Zeit etablierten sich die Pflanzen auf dem Sediment, die Transpiration spielte noch keine wesentliche Rolle und das Wasser wurde vorrangig durch Evaporation abgegeben.

Nach 16 Wochen war ein Einfluß der Pflanzen auf die Sedimentfeuchte erkennbar. Das mit *Phalaris arundinacea* bepflanzte Sediment war mit einer mittleren Feuchte von 41 % deutlich trockener als das Sediment ohne Bewuchs mit einer durchschnittlichen Feuchte von 46 %. In Oberflächennähe war der Effekt der Bepflanzung mit *Phalaris arundinacea* noch deutlicher (34 % im Vergleich zu 44 % ohne Pflanzen). Gegenüber *Phragmites australis* und dem Spontanbewuchs entwässerte *Phalaris arundinacea* das Sediment in den ersten 16 Wochen deutlich intensiver. Die geringere Transpirationsleistung läßt sich bei *P. australis* auf den starken Schädlingsbefall und beim Spontanbewuchs auf den noch lückenhaften Pflanzenbestand zurückführen.

Innerhalb von 24 Wochen (entspricht in unseren Breiten ungefähr einer Vegetationsperiode) wurde dem Sediment durch die Pflanzen signifikant mehr Wasser entzogen als durch reine Verdunstung. So wurden durch *Phragmites australis* 1,7 m³, durch *Phalaris arundinacea* 3,1 m³ und durch den spontanen Bewuchs 4 m³ mehr Wasser aus dem Sediment entfernt als über die unbewachsene Fläche (Tab. 21). Beim unbepflanzten Becken entspricht die rechnerisch ermittelte Evapotranspiration der reinen Evaporation, da die Transpiration gleich Null ist. Die Transpiration der Pflanzen dagegen läßt sich nicht dadurch berechnen, daß man die Evaporation des pflanzenfreien Beckens von der Evapotranspiration der anderen Becken subtrahiert. Das liegt vor allem daran, daß die Pflanzen die Bodenoberfläche beschatten und einen Windschutz bilden, wodurch sich die Evaporation reduziert [RODEWALD-RUDESCU 1974].

Die geringe Transpirationsleistung von *Phragmites australis* lag vor allem am sich stetig verschlechternden Zustand der Pflanzen infolge Schädlingsbefall, Vergilbung und Halmbruch. Der Wasserentzug durch den Spontanbewuchs war anfangs gering, da sich die Pflanzen erst aus dem Samenkorn entwickeln mußten, später aber durch die große Blattfläche der Kräuter sehr intensiv.

Vergleicht man die Transpiration mit der dem Sediment insgesamt entzogenen Wassermenge (Evapotranspiration), so erscheint der durch die Pflanzen verursachte Effekt gering. Da das konditionierte

Sediment aber einen hohen Feinkornanteil hatte (84 % Ton und Schluff), wurde durch die Kapillarkwirkung laufend Wasser zur Sedimentoberfläche nachgeliefert, wo es evaporierte. Beim untersuchten Sediment erfolgte der Übergang aus dem schlammig-pastösen in den krümelig-erdigen Zustand allerdings in einem sehr engen Feuchtebereich. Dadurch wirkten sich bereits kleine Unterschiede im Wassergehalt deutlich auf die Struktur aus.

Physikochemische Veränderungen des Sediments

Durch den Wasserentzug und den Pflanzenbewuchs entstanden Schrumpfungsrisse, feine Kanäle und Poren im Sediment, durch die atmosphärischer Sauerstoff in die Schüttung gelangte. Die Helophyten besitzen zudem ein Luftleitgewebe in den Stengeln und Wurzeln, durch das sie aktiv Sauerstoff in die anoxischen Bereiche des Wurzelraums transportieren (siehe Abschnitt 4.2.0).

Durch den Sauerstoffeintrag wurden im Sediment enthaltene reduzierte Verbindungen oxidiert (reduzierter S zu Sulfat, Ammonium zu Nitrat und Fe(II) zu Fe(III)), wodurch das Redoxpotential allmählich anstieg. So nahm der Sulfatgehalt des Sediments mit der zeitlich voranschreitenden Durchwurzelung an der Oberfläche beginnend über die gesamte Schüttung zu (Tab. 22). Der Bewuchs stimulierte diesen Prozeß, wodurch der Schwefel im bewachsenen Sediment schneller oxidierte.

Tab. 22: Zeitliches und räumliches Voranschreiten der Schwefeloxidation in der Sedimentschüttung während der Konditionierung (Schwefeloxiationsgrad = $\text{SO}_4\text{-S}$ / Gesamt-S im Sediment)

Zeit [Tage]	Tiefe [m]	Schwefeloxiationsgrad im Sediment [%]			
		ohne Bewuchs	spontaner Bewuchs	<i>Phragmites australis</i>	<i>Phalaris arundinacea</i>
0	–	8	8	8	8
56	0,0	9	18	13	9
	0,5	9	9	10	9
	1,0	9	10	11	10
84	0,0	15	12	16	12
	0,5	12	10	14	10
	1,0	11	10	10	11
112	0,0	30	49	46	49
	0,5	19	21	20	25
	1,0	15	10	18	17
140	0,0	33	60	62	60
	0,5	10	11	21	29
	1,0	26	20	29	34
168	0,0	48	50	65	55
	0,5	34	42	35	31
	1,0	18	25	20	34

Infolge der Sulfat- und Nitratbildung und des Ammoniumverbrauchs versauerte das Sediment und der pH-Wert nahm von anfangs 7,2 auf 6,1 ab. Dadurch wurden die im frisch gebaggerten Sediment wenig mobilen Schwermetalle (im Porenwasser 0,6 mg/kg Zn und < 0,3 mg/kg Ni) im konditionierten Sediment teilweise löslich (ca. 70 mg/kg Zn und 3,5 mg/kg Ni). Die Mobilität des Fe nahm dagegen ab, weil Fe(III)-Verbindungen weniger löslich sind als Fe(II)-Verbindungen.

Unter dem Einfluß der Pflanzen verliefen die physikochemischen Veränderungen im Sediment infolge des vermehrten Wasserentzugs und des größeren Sauerstoffeintrags deutlich schneller und tiefgreifender als ohne einen Bewuchs (Abb. 121). Am stärksten war dieser Effekt bei *Phalaris arundinacea*

ausgeprägt. Durch den Wasserentzug verringerte sich außerdem das Volumen der Sedimentschüttung.

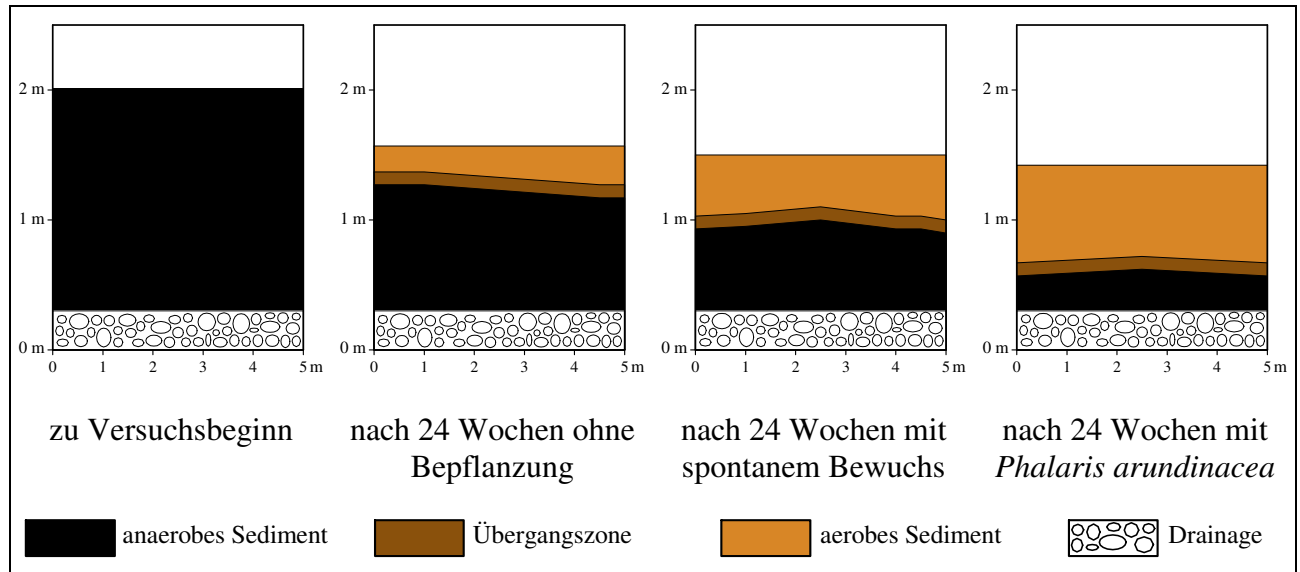


Abb. 121: Veränderung der Sedimentschüttungen innerhalb von 24 Wochen Konditionierung ohne Bewuchs, mit Spontanbewuchs bzw. mit *Phalaris arundinacea* in der SECON-Anlage

Strukturelle Veränderungen des Sediments

Das Hauptziel der Konditionierung besteht in der schnellstmöglichen Herstellung der Wasser- und Gasdurchlässigkeit des Sediments, um das Material durch Festbettlaugung reinigen zu können.

Im Vergleich zu frisch gebaggertem Sediment zeigte das konditionierte Sediment eine deutlich veränderte Sedimentstruktur. Im entwässerten, oxidierten Bereich waren die feinen Sedimentteilchen zu größeren Partikeln verkittet und das vormals schlammig-pastöse Sediment hatte sich in ein krümeliges Material verwandelt. Die Krümelbildung ist nach MÜLLER [1958] vor allem auf mikrobielle Prozesse zurückzuführen, die an günstige Lebensbedingungen für die autochthonen Mikroorganismen gebunden sind und durch Pflanzenbewuchs gefördert werden. Demzufolge besteht eine Beziehung zwischen Wassergehalt, physikochemischen Eigenschaften, Durchwurzelung und der Sedimentstruktur. Die Agglomeration der Sedimentpartikel erhöhte die spezifische Durchlässigkeit des Materials.

Wiederholten Probebohrungen zufolge beschränkten sich die strukturellen Veränderungen auf den durchwurzelten, entwässerten und oxidierten Bereich der Sedimentschüttungen. An der Sedimentoberfläche beginnend erfaßte die Strukturänderung mit der Zeit immer tiefere Sedimentschichten. Diese Beobachtung wurde durch eine nach 24 Wochen über die gesamte Beckentiefe und -breite ausgeführte Grabung bestätigt (vergleiche Abb. 121). In keinem Becken war das Sediment über die gesamte Höhe vererdet, und es existierte noch ein mehr oder weniger mächtiger anoxischer Bereich.

Unter dem Einfluß der Pflanzen war das Sediment stärker entwässert und die aerobe, strukturell veränderte Schicht viel mächtiger. Da die einzelnen Pflanzenarten das Sediment unterschiedlich tief durchwurzelten, variierte auch die Menge des konditionierten Sediments in den einzelnen Becken. Durch *Phalaris arundinacea* waren 64 %, durch den Spontanbewuchs 39 % und durch *Phragmites australis* 31 % des Sedimentvolumens konditioniert, während der Anteil des vererdeten Sediments ohne Bewuchs nur 19 % betrug. Erneute Grabungen im folgenden Frühjahr zeigten, daß sich die Konditionierung im Winter nicht fortsetzte.

5.2 Mikrobielle Festbettlaugung in der Pilotanlage BIOLEA

Motivation der Untersuchungen

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der mikrobiellen Festbettlaugung schwermetallbelasteter Sedimente im Pilotmaßstab. Ziel war es, die im Labor gewonnenen Erkenntnisse (siehe Abschnitt 4.4.4) unter praxisnahen Bedingungen zu überprüfen. Insbesondere sollten praxisrelevante Schütthöhen realisiert und die Laugung in einem für die Praxis typischen großflächigen Festbett simuliert werden. Wenn man einmal von Randeffekten absieht, spielen im großflächigen Festbett allein vertikale Stoff- und Wärme-flüsse eine Rolle. Um diese Verhältnisse nachzubilden, wurde der Festbettreaktor an den Außenwänden wärmeisoliert. Eine weitere Aufgabe bestand darin, zwei verschiedene Waschprozeduren zur Entfernung der solubilisierten Schwermetalle miteinander zu vergleichen. Abschließend wurde die mikrobielle Festbettlaugung in noch größerem Maßstab in der zum Perkolationsystem umfunktionierten SECON-Anlage getestet.

Aufbau der Versuchsanlage BIOLEA

In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner wurde die *pilot scale*-Versuchsanlage BIOLEA (*bioleaching*) auf dem Gelände der Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co. in Hirschfeld bei Freiberg/Sa. in einer speziell dafür gebauten Versuchshalle errichtet. Der Anlagenkomplex bestand aus drei Perkolatorsystemen für die Laugung und Waschung und einer Strecke für die Prozeßwasseraufbereitung (Abb. 122).



Abb. 122: Anlage BIOLEA für Laugungsversuche im Pilotmaßstab auf dem Gelände der Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co. in Hirschfeld bei Freiberg/Sachsen

Jedes Perkolationsystem umfaßte einen Festbettreaktor mit dem zu behandelnden Sediment, einen Flüssigkeitsreaktor zur Lagerung des überschüssigen (nicht im Festbett befindlichen) Prozeßwassers, Pumpen zur Medienförderung und diverse Meßtechnik [LÖSER *et al.* 2000C, 2000F]. Der aus korrosionsfestem Stahl bestehende Feststoffreaktor mit einer Grundfläche von 1 m × 1,5 m und einer Höhe von ca. 2 m war mit einer 1 mm dicken PVC-Folie ausgekleidet und mit einer Drainageschicht ausgestattet. Die Drainage bestand aus einer 15 cm mächtigen Unterschicht aus Kies der Körnung 16/32 mm und einer 5 cm starken Oberschicht aus Kies der Körnung 8/16 mm (Naunhofer Kieswer-

ke GmbH) und war mit einem 1 mm dicken Geotextilvlies abgedeckt. Zur Entwässerung der Drainageschicht und gleichzeitigen Belüftung der Sedimentschüttung wurde eine Peristaltikpumpe vom Typ PX27RST-NK (Ponndorf Gerätetechnik GmbH) genutzt, die saugseitig mit einem in die Drainage ragenden Rohr und druckseitig mit dem Flüssigkeitsreaktor verbunden war. Diese Pumpe eignete sich sehr gut für die Förderung von Gas-Flüssigkeits-Gemischen. Die Seitenwände des Festbettreaktors waren mit Schaumpolystyrolplatten wärmeisoliert (8 cm starkes Dämmmaterial mit der Reaktorwand verschäumt). Als Flüssigkeitsreaktor diente eine mit einem Schraubdeckel gasdicht verschließbare PE-Trommel mit 80 l Fassungsvermögen. Zur Verregnung des Prozeßwassers aus dem Flüssigkeitsreaktor über der Sedimentoberfläche diente eine Peristaltikpumpe (Watson & Marlow) und eine im Festbettreaktor installierte Beregnungseinrichtung. Eine Prozeßsteuerung mittels SPS und der Einsatz von Visualisierungstechnik gestatteten einen weitgehend automatisierten Betrieb.

Durchführung der Laugung in der BIOLEA-Anlage

Eine Menge von ca. 2000 kg erdfeuchtem Weiße-Elster-Sediment aus der Geschiebefalle Kleindalzig wurde durch eine Rüttelsiebanlage geschickt, die mit einem Sieb von 5 bzw. 15 cm $\times$ 5 cm Maschenweite ausgestattet war. Bei Passage der Siebanlage wurden Fremdkörper wie Holz und Steine abgetrennt, das Sediment homogenisiert und größere Sedimentaggregate zerkleinert. Der Aggregatzerfall war vor allem ein Ergebnis der starken Vibration der Siebvorrichtung, so daß die Partikel mehrheitlich bedeutend kleiner als die Siebmaschenweite waren. Nach der Feuchtebestimmung wurde Sediment mit 1000 kg Trockenmasse mittels eines Radladers und einer befahrbaren Waage abgewogen, auf einer PVC-Folie in einer ca. 15 cm starken Schicht ausgebreitet und 20 kg elementarer Schwefel (RAG Additive GmbH, Werk Herten) mit Schaufel und Harke eingearbeitet. Ein Zusatz von 2 % Schwefel hatte sich in Laborversuchen bewährt. Dann wurde das schwefelhaltige Sediment vom Radlader aufgenommen und mittels Schaufel in den Feststoffreaktor eingebaut. Gleichzeitig wurden die Sensoren zur *on line*-Erfassung des Temperaturprofils in der Schüttung installiert. Nach Installation der Beregnungseinrichtung wurde der Feststoffreaktor zur Reduzierung der Verdunstung mit einer PVC-Folie abgedeckt.

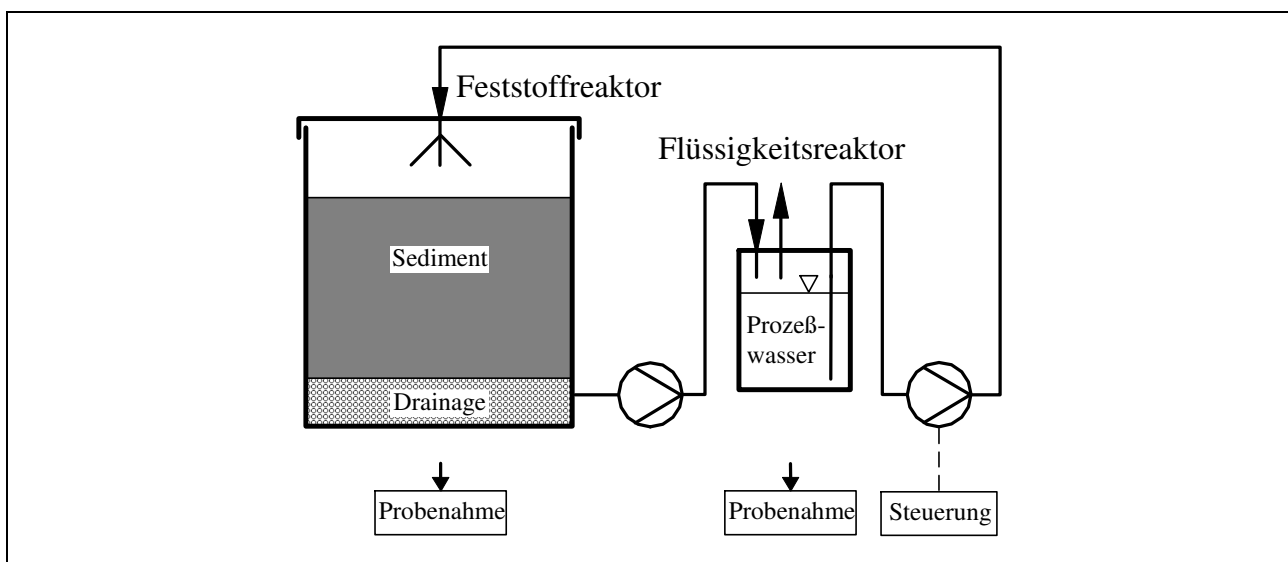


Abb. 123: Medienführung und Probenahme während der mikrobiellen Festbettlaugung von Sediment in der Pilotversuchsanlage *BIOLEA* in Hirschfeld bei Freiberg/Sachsen

Obwohl die Prozeßführung von Versuch zu Versuch etwas variierte, gab es eine Reihe von Gemeinsamkeiten (Abb. 123). Die durchgeführten Experimente gliederten sich stets in die Laugung und den Waschprozeß. In der Laugungsphase wurde das Festbett zur Sicherung aerober Bedingungen per-

manent belüftet. Die Sedimentfeuchte betrug anfangs 30 bis 40 % und wurde durch eine Beregnung des Festbetts nach verschiedenen Regimes auf ca. 50 % erhöht. In einem Teil der Laugungsversuche wurde das Prozeßwasser aus dem Flüssigkeitsreaktor einmal pro Tag über dem Sediment verregnet.

Zur Verfolgung des Laugungsprozesses wurden die Temperatur im Festbett und in der Umgebung und der O₂- und CO₂-Gehalt in der Zu- und Abluft des Systems quasikontinuierlich gemessen und aufgezeichnet und der durch die Anlage geführte Gasstrom mittels Gasuhr bestimmt. Außerdem wurden in regelmäßigen Abständen Prozeßwasserproben aus dem Flüssigkeitsreaktor (nur bei Perkolation) und Sedimentproben aus dem Festbett entnommen. Beprobte wurde das Sediment mittels Riverside-Bohrer (Ejkelkamp Agrisearch Equipment) im Zentrum über die gesamte Höhe der Schüttung.

Zur Ermittlung der Laugungskinetik wurden die Sedimentproben erschöpfend mit Wasser extrahiert und die noch immobilisierten Schwermetalle im extrahierten Feststoff mittels RFA bestimmt. Aus der Differenz zum Anfangsgehalt ergab sich der mobilisierte Anteil. Das mobile Sulfat wurde durch ICP-AES-Analyse der Extrakte bestimmt. Der S⁰-Restgehalt wurde durch CHCl₃-Extraktion originaler Sedimentproben und HPLC-Analyse der CHCl₃-Extrakte ermittelt.

Laugung von abgelagertem Sediment in der BIOLEA-Anlage

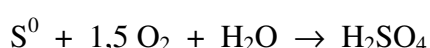
Dieser Laugungsversuch ist in [LÖSER *et al.* 2000F] unter der Bezeichnung HF2/99 ausführlich beschrieben. Das in diesem Versuch verwendete Sediment wurde 1993 aus der Geschiebefalle Kleindalzig gebaggert und für mehrere Jahre in Absetzbecken im Freien abgelagert (siehe Abschnitt 4.0). Die Sedimentschüttung wurde permanent mit 13 Nm³/Tag belüftet und einmal täglich mit dem Inhalt des Flüssigkeitsreaktors beregnet. Alle 2 Tage wurde das Prozeßwasser im Flüssigkeitsreaktor mit Wasser auf ein Volumen von 50 Litern aufgefüllt.

Aufgrund der geringen Anfangsfeuchte des Sediments war die Schüttdichte hoch und die Festbetthöhe mit ca. 1 m relativ gering. Zu Beginn war der Wassergehalt des Sediments kleiner als seine Wasserhaltekapazität, das über der Schüttung verregnete Prozeßwasser verblieb zunächst im Sediment und Sickerwasser bildete sich erst nach 16 Tagen.

Wie Laugungsversuche in Suspension zeigten, beeinflußt die Temperatur die Geschwindigkeit des Laugungsprozesses sehr stark (siehe Abschnitte 4.4.3 und 4.4.4). Obwohl die mittlere Umgebungstemperatur bei dem hier dargestellten Versuch mit 13°C eher niedrig war (Abb. 124), kam die Laugung trotzdem schnell in Gang (Abb. 127). Der Grund dafür ist vor allem in der mit 22°C relativ hohen Anfangstemperatur des Sediments zu suchen.

Weitaus wichtiger ist aber der Fakt, daß bei der mikrobiellen Schwefeloxidation große Mengen Wärme freigesetzt werden, die das Sediment erhitzen (Abb. 124). Im Labor war dieser Effekt aufgrund der isothermen Prozeßführung nicht zu beobachten. Die Temperaturerhöhung beschleunigte die Schwefeloxidation und der Sauerstoffverbrauch stieg stark an (Abb. 126). Von der steigenden Temperatur profitierten aber nicht nur die schwefeloxidierenden chemolithoautotrophen Bakterien, sondern auch die organoheterotrophen Mikroorganismen des Sediments, was an der erhöhten CO₂-Bildung erkennbar war (Abb. 126). Das von den laugungsaktiven Bakterien aufgrund ihrer autotrophen Lebensweise als Kohlenstoff-Quelle benötigte Kohlendioxid war immer in ausreichender Menge vorhanden.

Die zu erwartende Wärmeentwicklung im Sediment läßt sich rechnerisch abschätzen. Nahrungsweise wird angenommen, daß die gesamte bei der S⁰-Oxidation freigesetzte Energie in Form von Wärme anfällt. Zu dieser Vereinfachung berechtigt der kleine Ertragskoeffizient der schwefeloxidierenden Bakterien [KÖHLER *et al.* VÖLGEN 1998], womit man den Energiebedarf für den Biomasseaufbau vernachlässigen kann. Ausgangspunkt der Berechnung der Reaktionswärme bildet die Reaktionsgleichung der Schwefeloxidation:



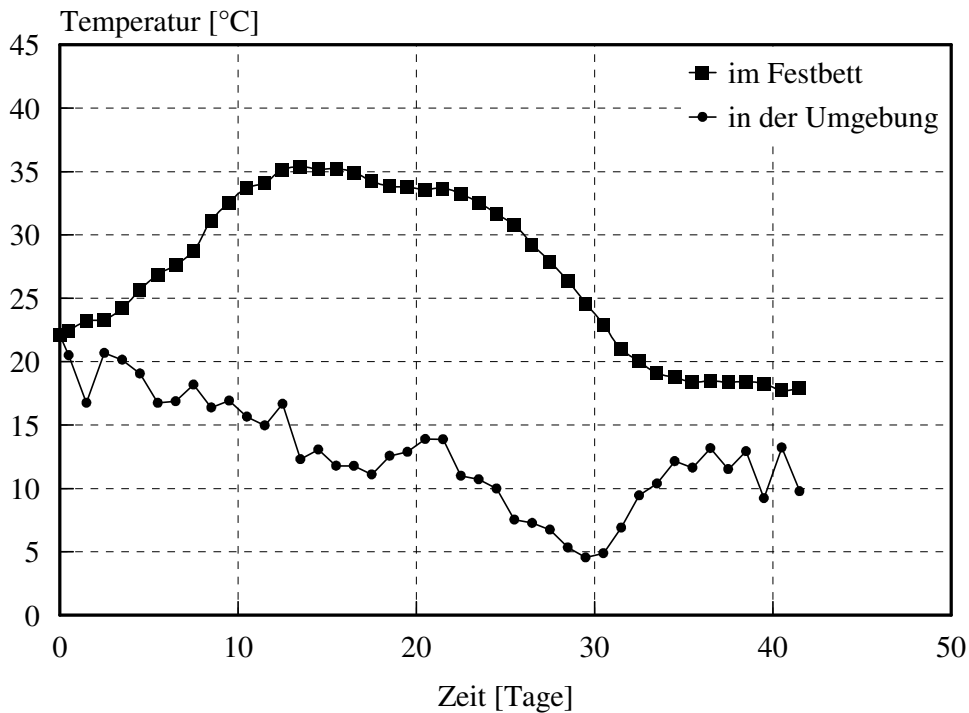


Abb. 124: Temperatur in der Schüttung - jeweils vertikal gemittelt - und in der Umgebung während der Festbettlaugung von abgelagertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der *BIOLEA*-Anlage

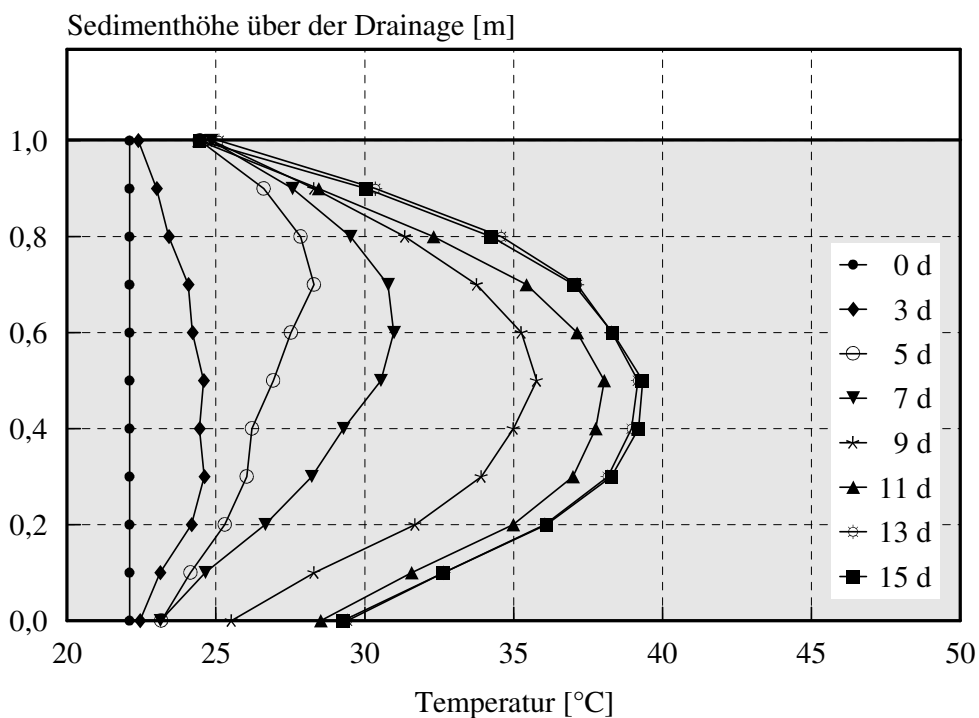


Abb. 125: vertikales Temperaturprofil in der Schüttung während der Festbettlaugung von abgelager-tem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der *BIOLEA*-Anlage

Die Reaktionsenthalpie ist die Differenz aus den Bildungsenthalpien der Reaktionsprodukte und der Ausgangsstoffe der betrachteten Reaktion [SCHRÖTER *et al.* 1990]:

$$\Delta H_R = \sum v_i \cdot \Delta H_B(\text{Reaktionsprodukt } i) - \sum v_j \cdot \Delta H_B(\text{Ausgangsstoff } j) \quad (7)$$

Das Symbol ν steht für die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionsgleichung. Da die Versuche in etwa unter Standardbedingungen (25°C, 101302 Pa, verdünnte Lösung) durchgeführt wurden, entsprechen die Bildungsenthalpien den Standardbildungsenthalpien: $\Delta H_B(S^0) = 0$, $\Delta H_B(O_2) = 0$, $\Delta H_B(H_2O) = -286 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_B(H_2SO_4) = -814 \text{ kJ/mol}$ [SCHRÖTER *et al.* 1990]. Damit ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von -528 kJ pro mol oxidierten Schwefel. Das negative Vorzeichen macht deutlich, daß die Reaktion exotherm verläuft und Wärme freigesetzt wird. Nach der Division dieses Wertes durch die Molmasse des Schwefels erhält man $-16,47 \text{ kJ/g S}^0$.

Mit der Annahme, daß keine Wärme an die Umgebung abgegeben wird, läßt sich die aus der Reaktionswärme resultierende Temperaturerhöhung der Schüttung berechnen: $\Delta H_R = c_p \cdot m \cdot \Delta T$. Dazu muß jedoch die spezifische Wärmekapazität des Sediments c_p bekannt sein. Bei der Abschätzung von c_p ist zu berücksichtigen, daß das Sediment im Festbett etwa 50 % Wasser enthält. Unter Zugrundelegung von $c_p(\text{Wasser}) = 4,19 \text{ kJ/kg/K}$ und $c_p(\text{trockenes Sediment}) = 0,85 \text{ kJ/kg/K}$ (ein mittlerer Wert diverser Mineralien [KALTOFEN *et al.* 1975]) ergibt sich $c_p(\text{feuchtes Sediment}) = 2,52 \text{ kJ/kg/K}$.

Aus dem S^0 -Gehalt des Sediments von 20 g/kg TS und einem Wassergehalt von 50 % ergibt sich ein S^0 -Gehalt von 10 g S^0 pro kg feuchtes Sediment, bei dessen vollständiger Oxidation $164,7 \text{ kJ}$ freigesetzt werden, die das Sediment unter adiabaten Bedingungen letztendlich um 65 K erwärmen. Mit einer Anfangstemperatur von 22°C müßte das Sediment eine Endtemperatur von 87°C erreichen. Die höchste, im Festbett gemessene Temperatur betrug jedoch nur 39°C , da stetig Wärme an die Umgebung abgegeben wurde.

Die Überlagerung der Wärmeentwicklung und Wärmeabgabe an die Umgebung zeigen die vertikalen Temperaturprofile in Abbildung 125 sehr deutlich. Mit fortschreitender Zeit stieg die Temperatur im Zentrum der Schüttung viel stärker als nahe der Drainage und an der Oberfläche an. Die Wärme wurde durch Leitung (primär an der Sedimentoberfläche und am Reaktorboden), konvektiv (vor allem mit dem zirkulierenden Prozeßwasser, aber auch durch den Luftstrom) und als Verdunstungswärme abgeführt. Die Prozeßwasserzirkulation ermöglicht es, das Festbett zu kühlen, aber auch die entstehende Wärme im Festbett umzuverteilen (heiße Bereiche zu kühlen und kalte Regionen zu erwärmen).

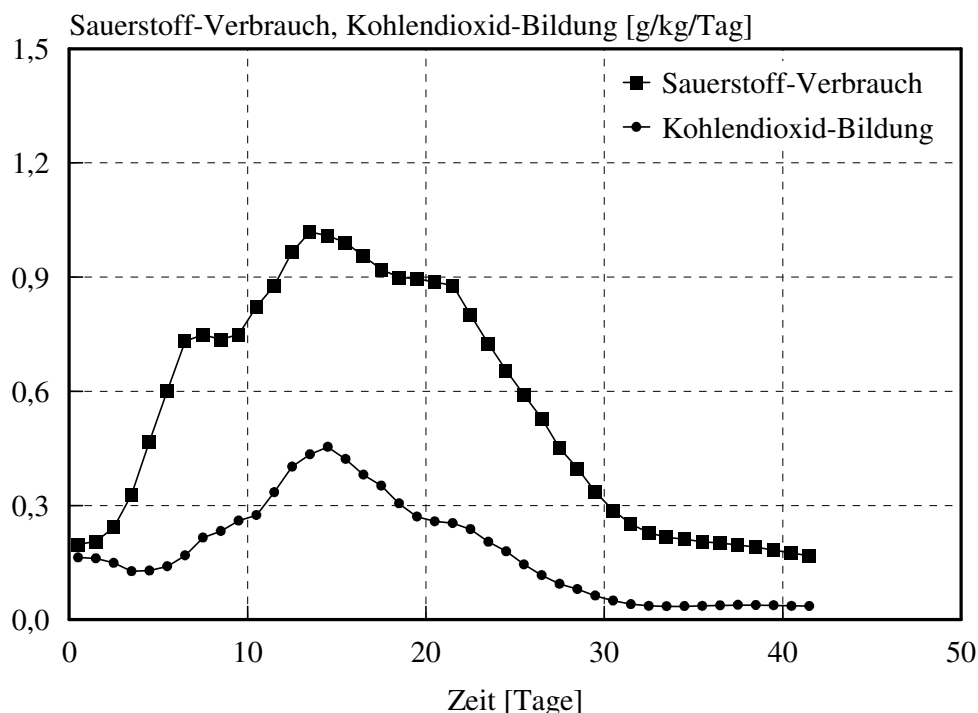


Abb. 126: spezifischer Sauerstoffverbrauch und CO_2 -Bildung während der Festbettlaugung von abgelagertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der BIOLEA-Anlage

Durch Integration der in Abbildung 126 gezeigten Graphen läßt sich die Menge des insgesamt gebildeten CO_2 bzw. verbrauchten O_2 berechnen: 7,5 kg CO_2 und 23,3 kg O_2 . Gemessen am Organikgehalt des Sediments von ca. 20 % wurde nur wenig CO_2 gebildet, weil das mehrere Jahre im Freien abgelagerte Sediment nur noch schwer abbaubare Organik enthielt. Der Sauerstoffverbrauch resultiert aus der Stoffwechselaktivität aerober, heterotropher Mikroorganismen und aus der Schwefeloxidation. Der Sauerstoffverbrauch der heterotrophen Mikroorganismen läßt sich aus dem gebildeten Kohlendioxid abschätzen; bei einem angenommenen Respirationsquotienten von 1 mol O_2 /mol CO_2 verbrauchten die heterotrophen Organismen 5,5 kg Sauerstoff. Damit betrug die von den schwefeloxidierenden Bakterien konsumierte Sauerstoffmenge 17,8 kg.

Ignoriert man den Einfluß der Biomassebildung auf die Stöchiometrie der Schwefeloxidation, dann ergibt sich aus der oben angegebenen Reaktionsgleichung ein spezifischer Sauerstoffverbrauch von 1,5 g O_2 pro g oxidiertem S^0 . Das Sediment enthielt insgesamt 20 kg Schwefel, zu dessen Oxidation also 30 kg Sauerstoff nötig gewesen wären. Tatsächlich wurden aber nur 59 % der berechneten Menge verbraucht. Gegen die Annahme einer unvollständigen Schwefeloxidation als Ursache für den geringeren O_2 -Verbrauch sprechen die Analysenergebnisse des Restschwefels im gelaugten Sediment; danach wurden etwa 90 % des zugesetzten S^0 verwertet. Die Differenz zwischen dem erwarteten und dem tatsächlich gemessenen Sauerstoffverbrauch könnte aus einer fehlerhaften Gasanalytik resultieren. Das betrifft zum einen die Gaszusammensetzung und zum anderen den Volumenstrom der durch die Schüttung geführten Luft.

Im Vergleich zur Festbettlaugung im Labormaßstab (Abschnitt 4.4.4) gingen die Schwermetalle bei der Laugung im Pilotmaßstab schneller in Lösung. Bereits nach 21 Tagen war hinsichtlich der mobilen toxischen Schwermetalle ein Gleichgewichtszustand erreicht (Abb. 127). Die schnelle Laugung in der *BIOLEA*-Anlage läßt sich mit der ziemlich hohen Laugungstemperatur begründen. Der mobile Anteil von ca. 60 % stimmte in etwa mit dem zum Laugungsende im Labormaßstab ermittelten Wert überein.

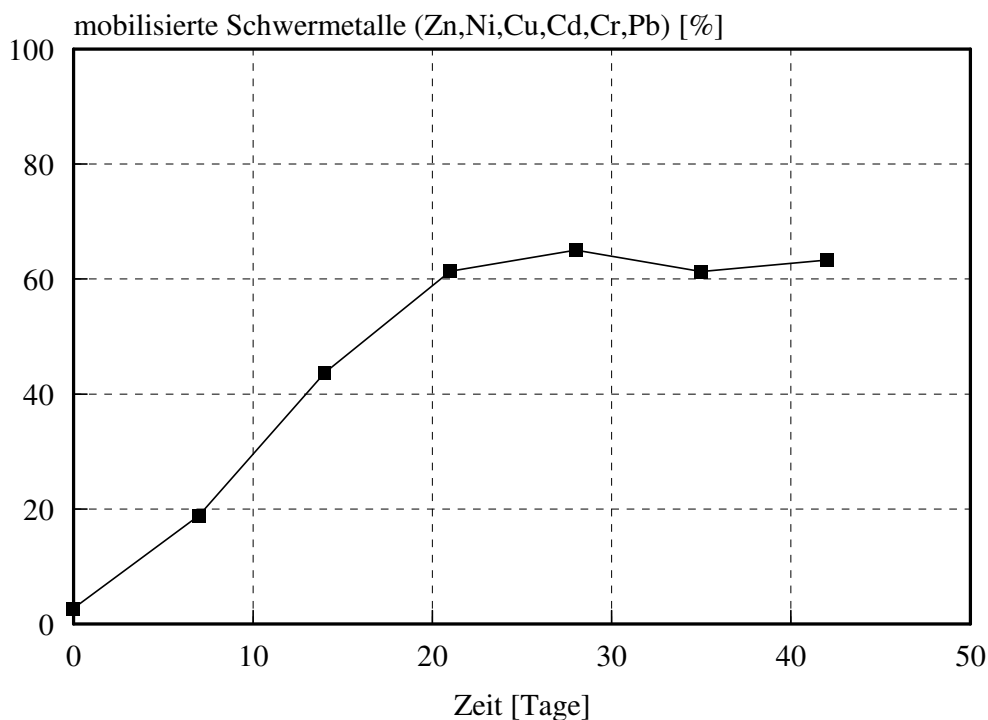


Abb. 127: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Festbettlaugung von abgelagertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der *BIOLEA*-Anlage (erschöpfende Extraktion von Sedimentproben und Analyse der immobilisierten Metalle mittels RFA)

Laugung von mit *Phalaris arundinacea* konditioniertem Sediment in der BIOLEA-Anlage

Dieser Laugungsversuch ist in [LÖSER *et al.* 2002A] unter der Bezeichnung HF1/2000 ausführlich beschrieben. Das in diesem Laugungsversuch eingesetzte Sediment wurde im November 1998 aus der Geschiebefalle Kleindalzig gebaggert und in Absetzbecken gepumpt, wo es erneut nach der Korngröße klassierte (Abschnitt 4.1). Der Feinkornanteil wurde 1999 in der SECON-Anlage für 6 Monate mit *Phalaris arundinacea* konditioniert (Abschnitt 5.1). Die Verwendung von konditioniertem Material sollte die Praxisnähe des Versuches weiter erhöhen. Im Laugungsversuch wurde die Sedimentschüttung wie im zuvor beschriebenen Versuch permanent mit 13 Nm³/Tag belüftet und einmal täglich mit dem Inhalt des Flüssigkeitsreaktors beregnet. Alle zwei Tage wurde das Prozeßwasser im Flüssigkeitsreaktor mit Wasser auf ein Volumen von 50 Litern aufgefüllt.

Die Anfangsfeuchte des Sediments war mit 39 % relativ hoch. Aus der hohen Feuchte resultierte eine geringe Schüttdichte und eine Festbetthöhe von anfangs 1,35 m. Durch die Beregnung mit dem Prozeßwasser erhöhte sich die Feuchte auf 50 %, die Schüttung schrumpfte auf eine Höhe von 1,25 m und erstes Sickerwasser bildete sich bereits nach 7 Tagen.

Obwohl die Anfangstemperatur nur unwesentlich höher war als im ersten Laugungsversuch, stieg die Temperatur der Schüttung viel schneller und stärker an (Abb. 128). Im Kern des Festbetts betrug die Temperatur zeitweilig fast 50°C. Die starke Erwärmung ist auf einen summarischen Effekt der Oxidation leicht abbaubarer Organik (Pflanzenteile von *Phalaris arundinacea* aus der Konditionierung) durch heterotrophe Mikroben und der Schwefeloxidation durch autotrophe Bakterien zurückzuführen. Daneben war aber auch die Umgebungstemperatur mit 21°C etwas höher als im ersten Versuch.

Durch die Überlagerung von Wärmeproduktion und Wärmeabführung (siehe oben) bildete sich auch bei diesem Versuch ein ausgeprägtes Temperaturprofil im Festbett (Abb. 129). Die höchsten Temperaturen fanden sich gewöhnlich etwas unterhalb des Zentrums der Schüttung. Das Temperaturgefälle war vor allem vertikal ausgeprägt, während die Temperatur in horizontaler Richtung aufgrund der Isolierung der Reaktorseitenwände nur wenig variierte.

Daß die Schwefeloxidation von der Aktivität heterotropher Mikroorganismen überlagert wurde, ist an der Kohlendioxidbildung und am Sauerstoffverbrauch sehr deutlich zu erkennen (Abb. 130). Die aus Pflanzenresten bestehende, leicht abbaubare Organik im konditionierten Sediment wurde rasch oxidiert; die maximale Abbaurate wurde nach 3 Tagen erreicht und äußerte sich in einem zeitgleichen Maximum der CO₂-Bildung und des O₂-Verbrauchs. Das zweite Maximum im O₂-Verbrauch nach 16 Tagen korrelierte nicht mit einer entsprechenden CO₂-Bildung und kann als eine Phase intensiver Schwefeloxidation gedeutet werden.

Das mit *Phalaris arundinacea* konditionierte Sediment enthielt viel mehr leicht abbaubare Organik als das mehrere Jahre abgelagerte Sediment. Folglich wurde auch mehr CO₂ freigesetzt (14 kg gegenüber 7,5 kg). Unter der Annahme eines Respirationsquotienten von 1 wurden zur CO₂-Bildung 10 kg Sauerstoff verbraucht. Bei einem Gesamtverbrauch von 27 kg wurden von den S⁰-oxidierenden Bakterien folglich nur 17 kg O₂ verbraucht. Dieser Wert entspricht jedoch nur 57 % der zur Totaloxidation des zugesetzten Schwefels notwendigen Menge.

Die teilweise hohe Temperatur hatte eine hemmende Wirkung auf die mikrobielle Schwefeloxidation. So wurden im bis zu 50°C heißen Kern der Schüttung nach der Laugung und Waschung immer noch beträchtliche Mengen Restschwefel gefunden. Außerdem wurden die Schwermetalle zumindest in der Anfangsphase etwas langsamer als im abgelagerten Sediment gelaugt (vergleiche Abb. 127 und 131). Nach 21 Tagen war der Anteil der solubilisierten Schwermetalle dann aber etwa gleich groß. Wie bereits in Laborversuchen beobachtet, gingen die einzelnen Schwermetalle unterschiedlich gut in Lösung. Die Metalle Zn, Mn, Ni, Co und Cd wurden zu einem hohen Anteil gelöst, Cu bildete eine Zwischenstellung und die Schwermetalle Cr und Pb waren praktisch immobil.

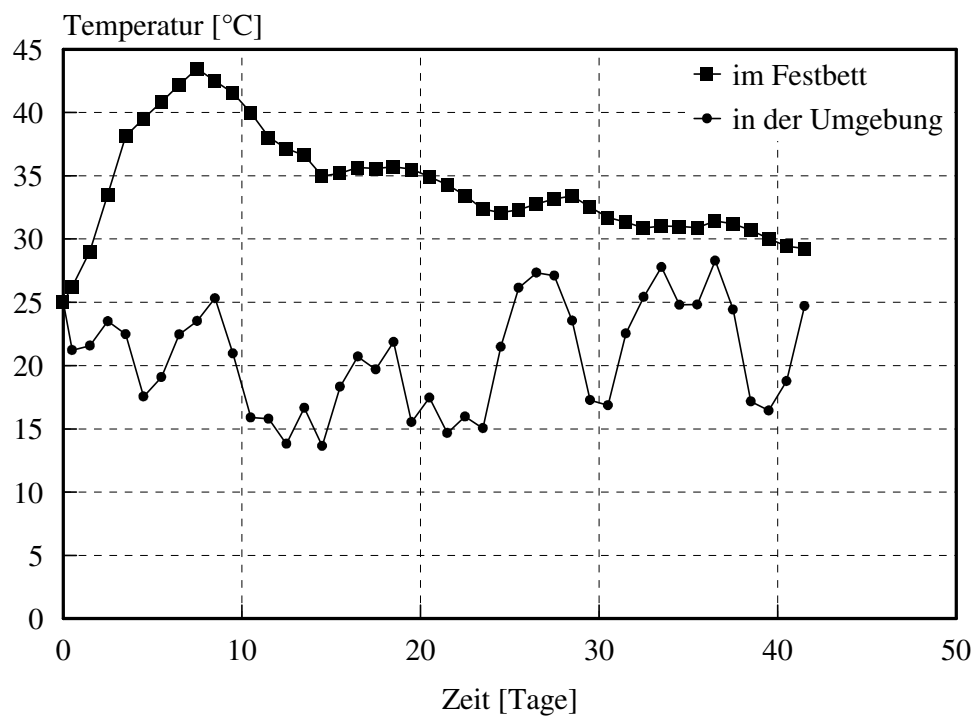


Abb. 128: Temperatur in der Schüttung - jeweils vertikal gemittelt - und in der Umgebung während der Festbettlaugung von mit *Phalaris arundinacea* konditioniertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der BIOLEA-Anlage

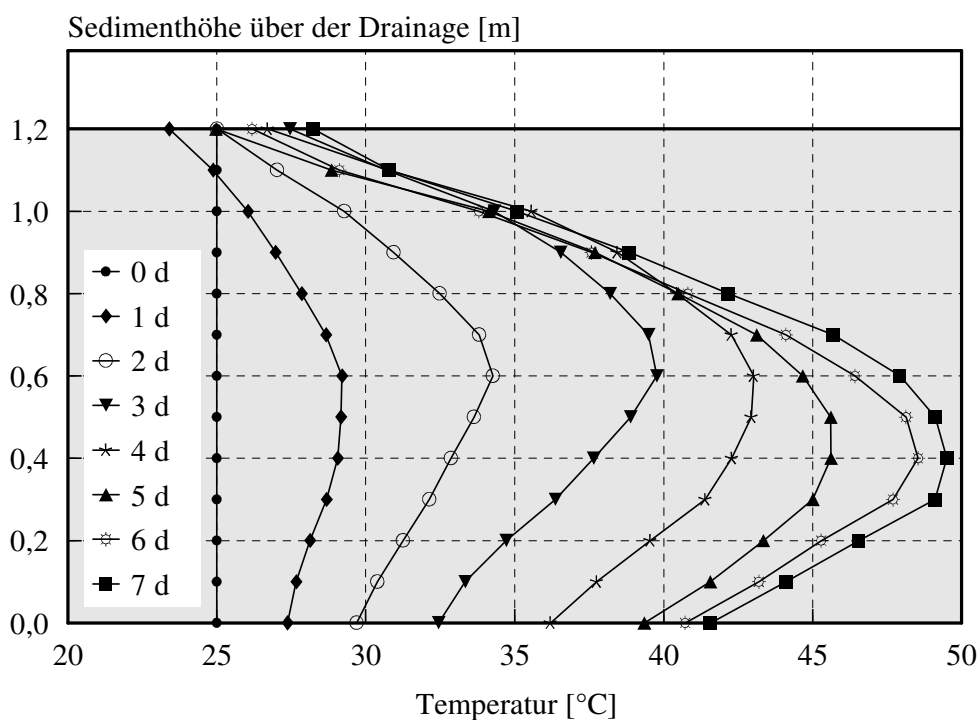


Abb. 129: vertikales Temperaturprofil in der Schüttung während der Festbettlaugung von mit *Phalaris arundinacea* konditioniertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der BIOLEA-Anlage

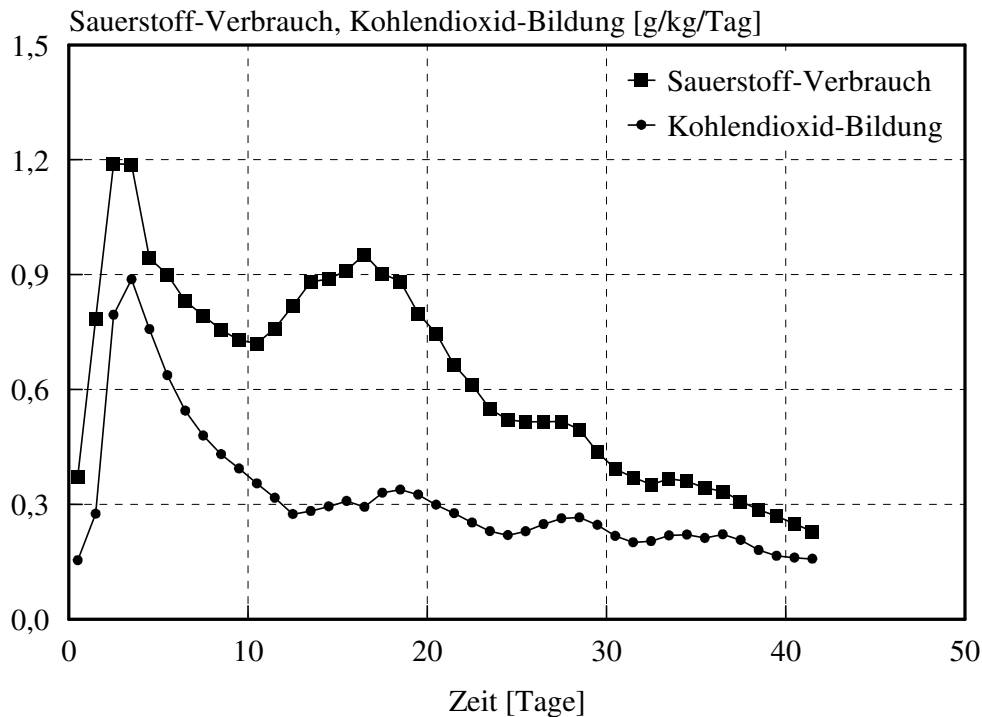


Abb. 130: spezifischer Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxidbildung während der Festbettlaugung von mit *Phalaris arundinacea* konditioniertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der BIOLEA-Anlage

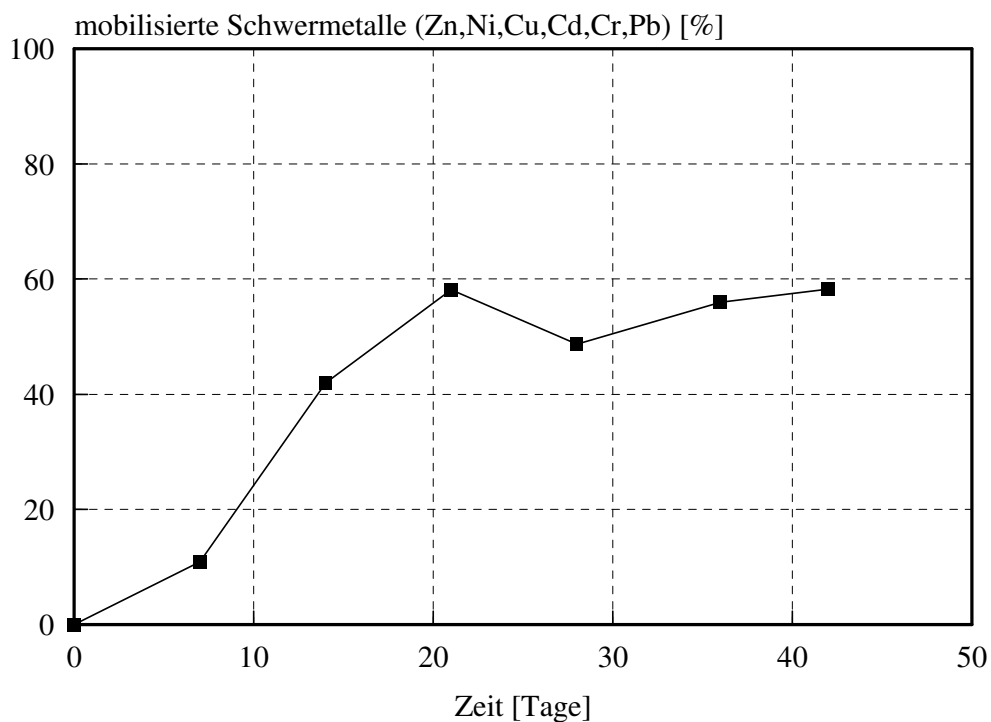


Abb. 131: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Festbettlaugung von mit *Phalaris arundinacea* konditioniertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der BIOLEA-Anlage (erschöpfende Extraktion von Sedimentproben und Analyse der immobilisierten Metalle mittels RFA)

Durch eine wiederholte Analyse des S^0 -Gehaltes im Sediment aus dem Zentrum der Schüttung wurde die Kinetik der Schwefeloxidation bestimmt (Abb. 132). Der Schwefel wurde mit einer typischen

Kinetik - zuerst schnell und mit der zunehmenden Verringerung der Oberfläche der Schwefelkörner immer langsamer - nahezu vollständig oxidiert. Der Gehalt des mobilen Sulfat-Schwefels im Sediment nahm durch die Oxidation des zugesetzten elementaren Schwefels mit der Zeit zu, stieg jedoch langsamer an als der S^0 -Gehalt abnahm. Entweder wurde ein Teil des gebildeten Sulfates in unlöslichen, nicht mit Wasser extrahierbaren Verbindungen festgelegt, oder aber die Prozeßwasserzirkulation bewirkte eine Umverteilung von wasserlöslichen Sulfaten in der Schüttung.

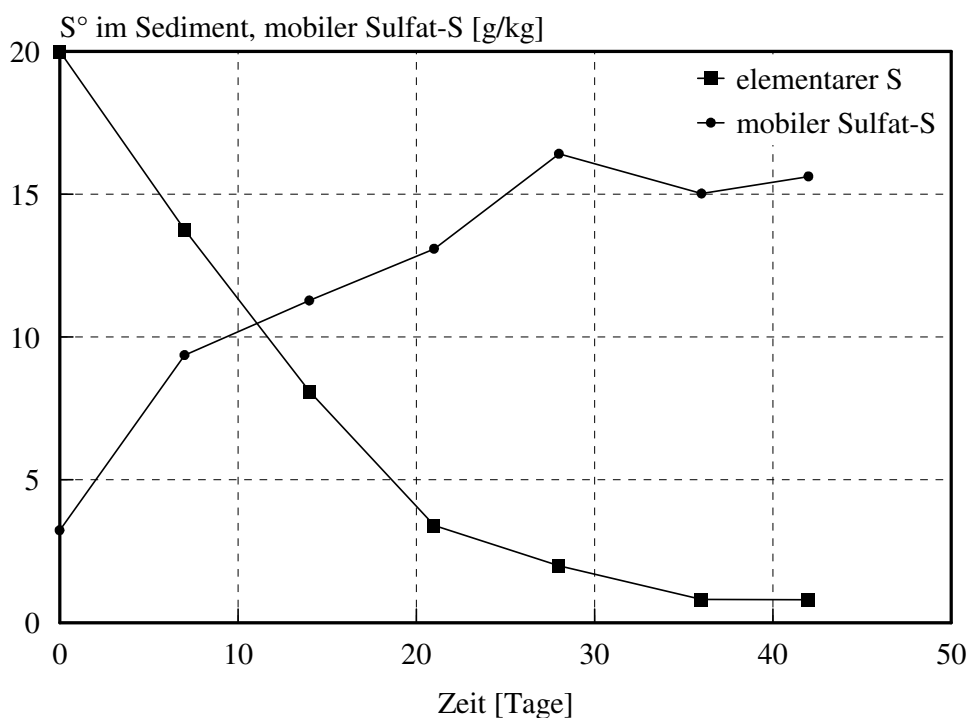


Abb. 132: S^0 -Schwefel und mobiler Sulfat-Schwefel im Sediment während der Festbettlaugung von mit *Phalaris arundinacea* konditioniertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der BIOLEA-Anlage (Details zur Analytik siehe [LÖSER *et al.* 2002A])

Einfluß der Temperatur auf die Laugung in der BIOLEA-Anlage

Um den Einfluß der anfänglichen Sedimenttemperatur und der Umgebungstemperatur auf die Laugung in der BIOLEA-Anlage darzustellen, sollen drei auf ähnliche Weise, aber bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführte Versuche miteinander verglichen werden. Das verwendete Sediment wurde 1993 aus der Geschiebefalle Kleindalzig gebaggert und für mehrere Jahre in Absetzbecken im Freien gelagert (siehe Abschnitt 4.0). In Tabelle 23 sind die wesentlichen Versuchsbedingungen zusammengefaßt.

Tab. 23: Bedingungen von drei in der BIOLEA-Anlage in Hirschfeld bei Freiberg/Sachsen durchgeführten Laugungsversuchen

Parameter	Versuch A	Versuch B	Versuch C
Versuchsbezeichnung	HF2/99	HF1/2001	HF3/99
Perkolation	50 Liter/Tag	keine	keine
Belüftung	13 Nm ³ /Tag	13 Nm ³ /Tag	5 Nm ³ /Tag
Anfangstemp. Sediment	22°C	10°C	5°C
mittlere Temp. Umgebung	13°C	17°C	4°C
Literatur	[LÖSER <i>et al.</i> 2000F]	[LÖSER <i>et al.</i> 2002A]	[LÖSER <i>et al.</i> 2002A]

Die drei Laugungsversuche unterschieden sich deutlich in der Anfangstemperatur des Sediments und in der mittleren Temperatur der Umgebung (Tab. 23). In Versuch B wurde nach der anfänglichen Befeuchtung des Sediments auf eine Prozeßwasserzirkulation verzichtet, da sich in Laborversuchen gezeigt hatte, daß eine stetige Perkolation für die mikrobielle Laugung nicht erforderlich ist (Abschnitt 4.4.4). In Versuch C wurde wegen Frostgefahr auf die Prozeßwasserzirkulation verzichtet und die Belüftung auf 5 Nm³/Tage gedrosselt, um den konvektiven Wärmeaustrag zu minimieren.

Im abgelagerten Sediment wird die Wärmeproduktion primär von der Aktivität der schwefeloxidierenden Mikroorganismen bestimmt. War die Anfangstemperatur des Sediments gering, dann reichte die spezifische raum- und zeitbezogene Wärmeproduktion nicht aus, um das Sediment aufzuheizen. Das ist damit zu erklären, daß für die Abführung der wenigen gebildeten Wärme nur ein kleiner Temperaturgradient erforderlich ist (das heißt, eine kleine Temperaturdifferenz zur Umgebung).

Unter den gegebenen geometrischen Verhältnissen (großflächiges Festbett zwischen 0,9 und 1,2 m Höhe) war eine Anfangstemperatur des Sediments von über 20°C für die Selbsterwärmung günstig, eine Temperatur von 10°C aber zu gering (Abb. 133).

Die Umgebungstemperatur hatte auf die Selbsterwärmung einen viel geringeren Einfluß als die Anfangstemperatur. So erwärmte sich das Sediment in Versuch A viel schneller als in Versuch B, obwohl die Umgebungstemperatur in Versuch A durchschnittlich 4 K geringer war als in Versuch B.

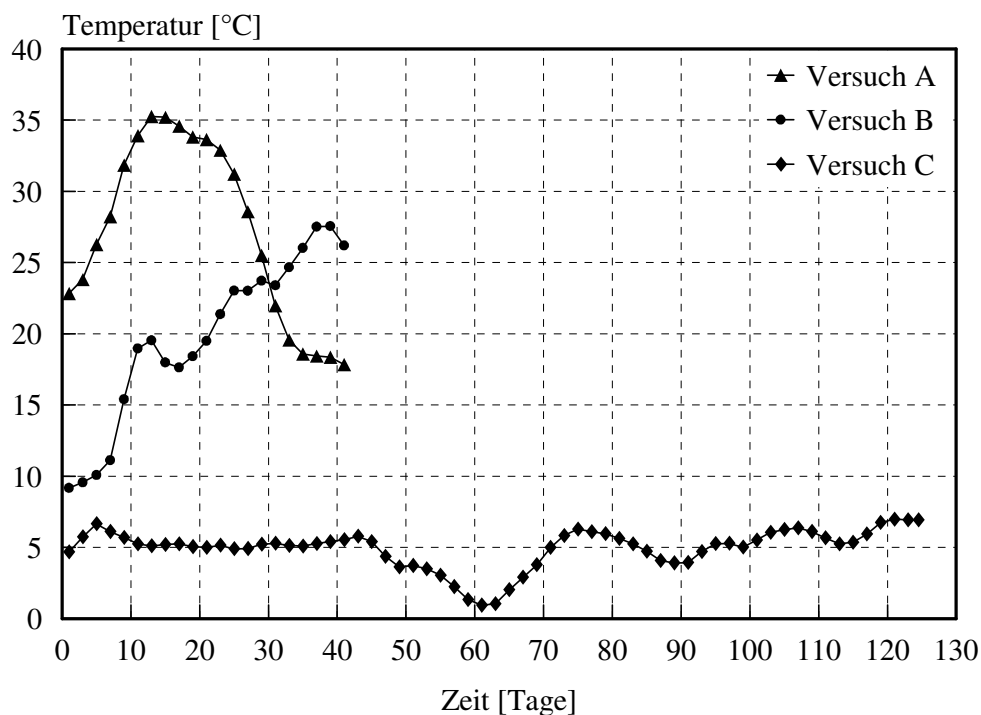


Abb. 133: Temperatur in der Schüttung - jeweils vertikal gemittelt - während der Festbettlaugung von abgelagertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der BIOLEA-Anlage

Obwohl Temperaturen um 35°C für eine schnelle Schwefeloxidation am günstigsten waren, wurde der Schwefel selbst bei 5°C zwar langsam, aber mit meßbarer Geschwindigkeit oxidiert. Diese im Labor gewonnene Erkenntnis (Abschnitt 4.4.3) wurde durch die Laugungsversuche im Pilotmaßstab bestätigt (Abb. 134). So war die Laugungsgeschwindigkeit in Versuch A am höchsten (vertikal und zeitlich gemittelte Temperatur 27°C). Die langsamere Laugung in Versuch B resultiert aus der niedrigeren Anfangstemperatur und der folglich schwächeren Erwärmung (vertikal und zeitlich gemittelte Temperatur 20°C). Aber selbst bei einer mittleren Sedimenttemperatur von nur 5°C gingen die toxischen Schwermetalle allmählich in Lösung.

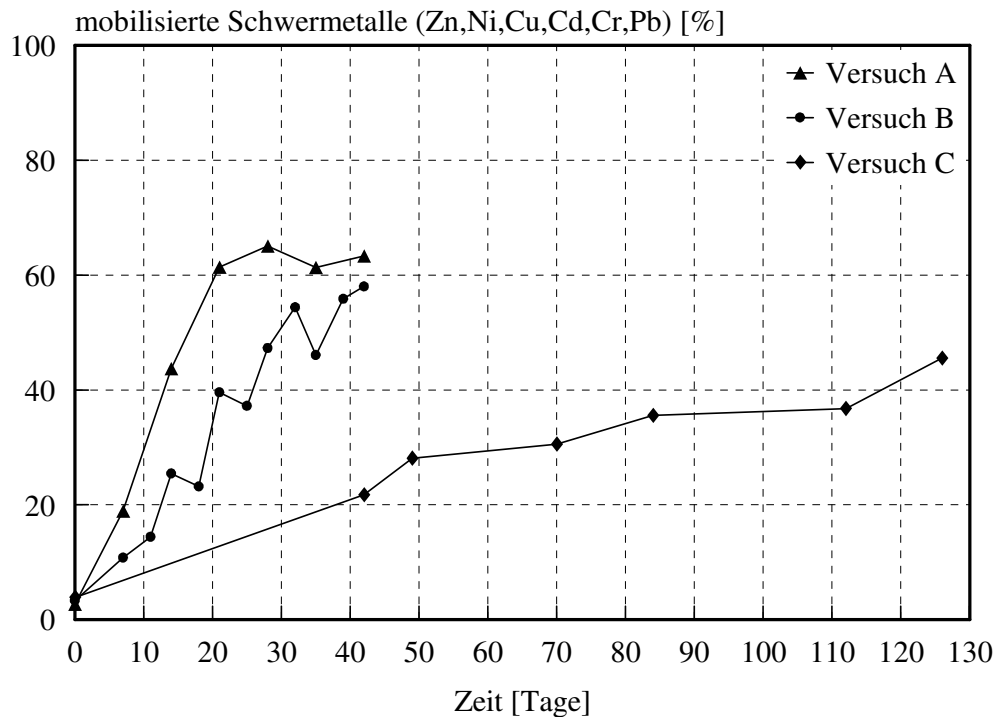


Abb. 134: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Festbettlaugung von abgelagertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der *BIOLEA*-Anlage (erschöpfende Extraktion von Sedimentproben und Analyse der immobilisierten Metalle mittels RFA)

Waschprozeß in der BIOLEA-Anlage

Nach der Mobilisierung der toxischen Schwermetalle durch Laugung müssen die mobilen Metalle vom Sediment abgetrennt werden. Die Gestaltung dieses Waschprozesses hat neben der Laugungsdauer entscheidenden Einfluß auf die Ökonomie des gesamten Laugungsprozesses. Die Untersuchungen zur Waschung des Sediments verfolgten das Ziel, einen hohen Anteil mobiler Metalle bei gleichzeitig geringem Wassereinsatz und niedriger Waschkdauer zu extrahieren.

Bei der Waschung des Sediments ist nicht nur die eingesetzte Wassermenge, sondern auch die Gestaltung des Waschprozesses als frei wählbarer Parameter zu betrachten. Zwei verschiedene Waschprozeduren wurden getestet (Abb. 135):

- *Waschprozeß A mit einmaliger Passage des Waschwassers:* Innerhalb 20 h wurden 1000 Liter Frischwasser über dem Festbett verregnet (stoßweise jeweils 12 min/h mit 250 Liter/h). Gleichzeitig wurde das entstehende Sickerwasser aus der Drainage abgepumpt und in einem zweiten Behälter gesammelt. Am Ende des Waschzyklus wurde das gesammelte Sickerwasser beprobt, der Sammelbehälter entleert und der Frischwasserbehälter wieder mit 1000 Liter Wasser befüllt.
- *Waschprozeß B mit mehrmaliger Passage des Waschwassers:* Innerhalb 20 h wurden 1000 Liter Frischwasser insgesamt fünfmal über dem Festbett verregnet (mit permanent 250 Liter/h). Gleichzeitig wurde das entstehende Sickerwasser aus der Drainage abgepumpt und in das Wasserreservoir zurückgeführt (Kreislaufrführung). Am Ende des Waschzyklus wurde das Wasser beprobt und der Behälter entleert und wieder mit 1000 Liter Wasser befüllt.

Ein kompletter Waschzyklus dauerte 24 h und wurde bei jedem Laugungsversuch 10-mal wiederholt. Das Volumen und die Zusammensetzung des dabei anfallenden schwermetallbelasteten Waschwassers wurde bestimmt. Aus den Volumina und den Schwermetallgehalten der Waschwässer wurde jeweils die aus dem Sediment extrahierte, auf die Sedimentmasse bezogene Schwermetallmenge berechnet. Die in den einzelnen Waschzyklen ausgetragenen Metallmengen wurden addiert und auf den

Anfangsgehalt des gelaugten Sediments bezogen. Auf diese Weise wurde der mit dem Waschwasser aus dem Sediment entfernte Schwermetallanteil berechnet.

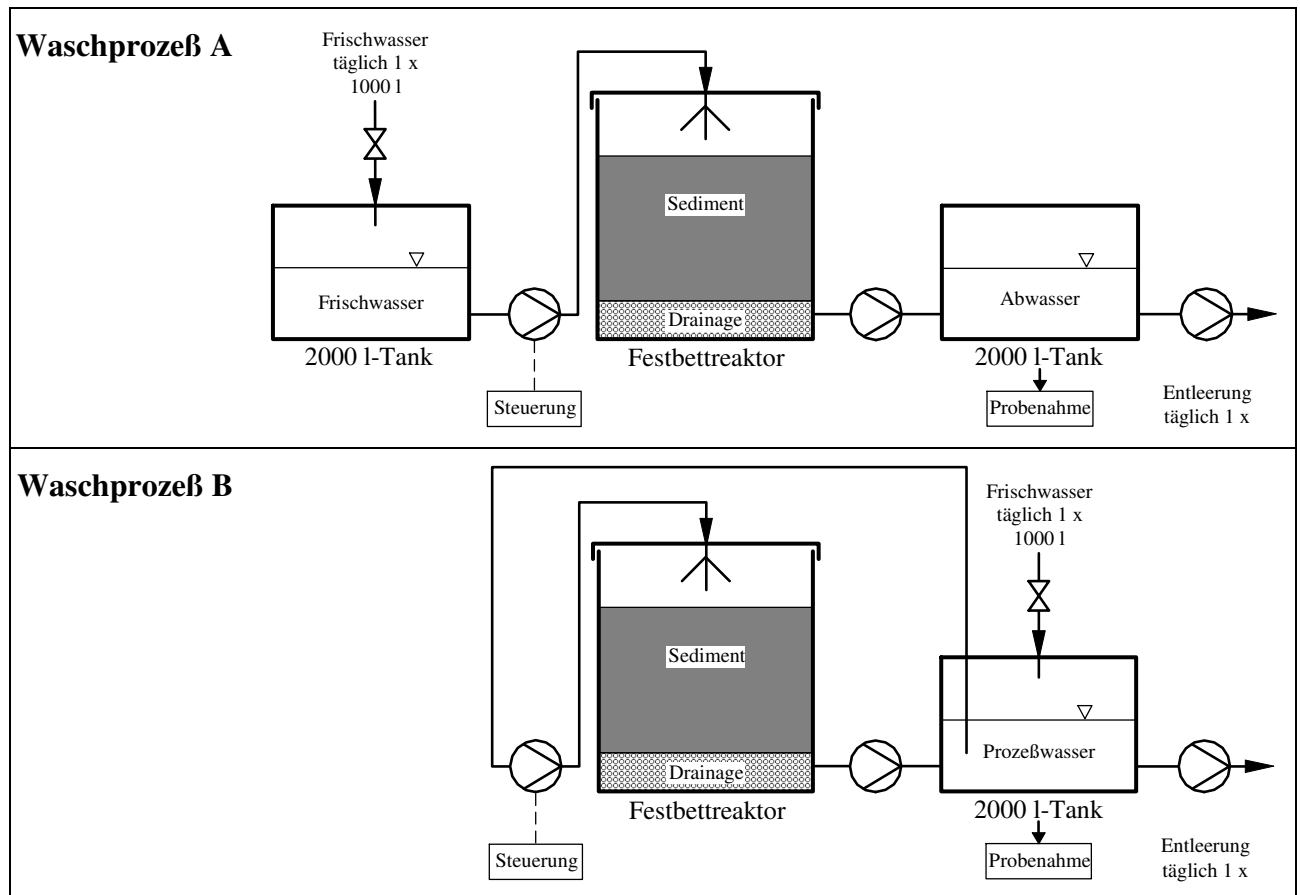


Abb. 135: Medienführung und Probenahme während der Waschung von im Festbett gelaugtem Sediment in der BIOLEA-Anlage in Hirschfeld bei Freiberg/Sachsen nach zwei verschiedenen Prozeduren

Bevor auf experimentelle Ergebnisse eingegangen wird, sollen die zwei Waschprozeduren zunächst theoretisch analysiert werden (Tab. 24, Abb. 136).

Im Waschprozeß A passiert das Wasser die Schüttung nur einmal und die hohe Potentialdifferenz zwischen Waschwasser und Porenwasser sollte zu einer effektiven Extraktion der Schwermetalle führen. Unter idealisierten Bedingungen - d.h. wenn das Wasser die Schüttung als Pfropfenströmung durchsickert - müßte eine Waschwassermenge vom Volumen des Porenwassers ausreichend sein, um das schwermetallhaltige Porenwasser vollständig aus der Schüttung zu verdrängen. Tatsächlich gibt es aber Abweichungen vom idealen Verhalten, wobei folgende Effekte eine Rolle spielen können:

- durch eine ungleichmäßige Verteilung des Wassers an der Sedimentoberfläche, durch Randgängigkeit und Kanalbildung durchströmt das Wasser die Schüttung auf bevorzugten Wegen
- der Stofftransport in größeren Sedimentaggregaten erfolgt nicht konvektiv, sondern nur durch Diffusion (ein langsamer Prozeß, vor allem bei langen Transportwegen in großen Aggregaten)
- nicht das gesamte Porenwasser ist frei beweglich (das betrifft insbesondere Wasser in Feinporen)
- durch Axialdispersion gibt es Abweichungen von der idealen Pfropfenströmung
- ein Teil der Schwermetalle ist sorptiv an der Matrix gebunden und wird erst bei sinkender Konzentration im Porenwasser desorbiert

All diese Effekte führen zu einem verlangsamten Schwermetallaustrag aus dem Festbett. Die größte Bedeutung könnte der erste und zweite der genannten Faktoren haben.

Bei einer ungleichmäßigen Waschwasserverteilung, Randgängigkeit und Kanalbildung bewegt sich das Waschwasser auf bevorzugten Wegen durch die Schüttung und seine Waschkraft wird schlecht ausgenutzt. Dieses Problem sollte beim Waschprozeß B nicht auftreten. Weil das Waschwasser die Schüttung wiederholt durchströmt, führt der Stoffaustausch zwischen dem Waschwasser und dem Porenwasser des Sediments zu einer Angleichung, die unter idealen Bedingungen mit dem Erreichen des Gleichgewichts endet. Allerdings wird in jedem Waschzyklus nur ein Teil des Wassers erneuert (nur das externe, nicht aber das Porenwasser), so daß selbst unter idealen Bedingungen eine Reihe von Waschzyklen erforderlich sind, um den überwiegenden Teil der mobilen Schwermetalle zu entfernen. Unter realen Bedingungen wird das erwähnte Gleichgewicht aufgrund der begrenzten Anzahl von Kreislaufführungen nicht erreicht und der Wascheffekt verschlechtert sich weiter.

Ob nun der Waschprozeß A oder B bessere Ergebnisse liefert, läßt sich also für reale Waschbedingungen *a priori* nicht sagen. Das hängt insbesondere davon ab, welche der oben aufgezählten Effekte in der Schüttung dominieren und wie stark sie sich auf die Waschung auswirken.

Tab. 24: Analyse der zwei Waschprozeduren mit einmaliger bzw. mehrmaliger Passage des Waschwassers durch die Sedimentschüttung bei idealem und realem Verhalten

	Waschprozeß A	Waschprozeß B
Charakteristik	einmalige Passage des Festbetts; stets eine hohe Potentialdifferenz zwischen dem Waschwasser und dem Porenwasser im Sediment	mehrmalige Passage des Festbetts; durch die Kreislaufführung Vermischung von Waschwasser und Porenwasser im Sediment
Waschung unter idealen Bedingungen	Waschwasser vom Volumen des Porenwassers ist ausreichend, um das metallhaltige Porenwasser aus der Schüttung zu verdrängen	Einstellung eines Gleichgewichts zwischen dem Waschwasser und dem Porenwasser im Sediment in jedem Waschzyklus
Waschung unter realen Bedingungen	die Schwermetalle werden im Sediment teilweise zurückgehalten und es wird ein größeres Waschwasservolumen benötigt	die Schwermetalle werden im Sediment teilweise zurückgehalten und es werden mehr Waschzyklen als berechnet benötigt

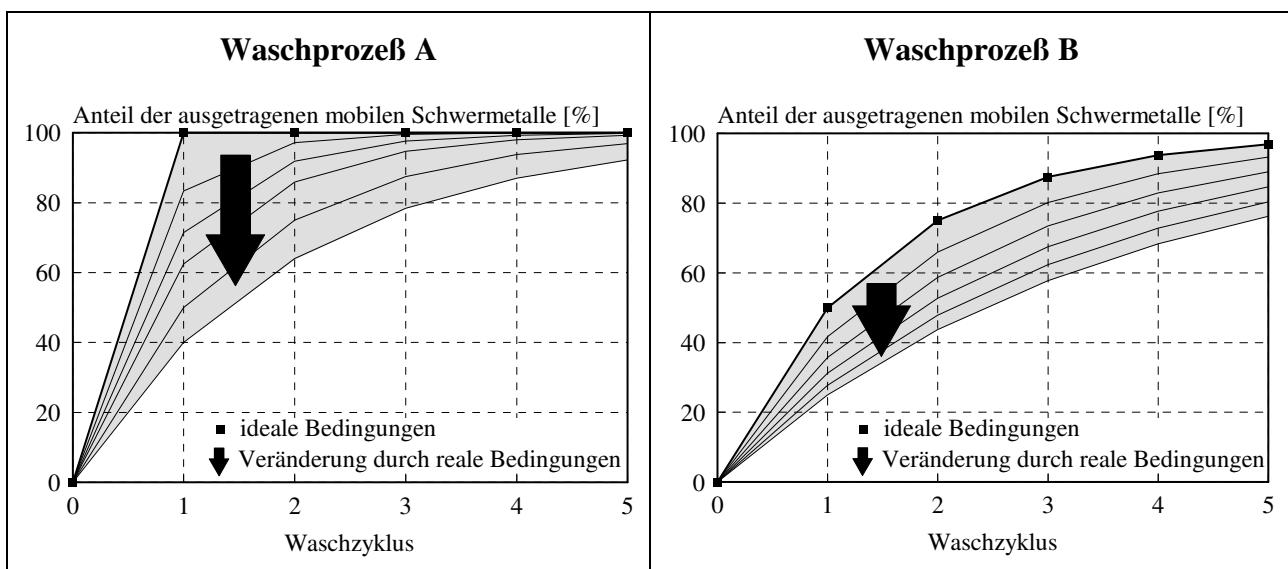


Abb. 136: Analyse der zwei Waschprozeduren bei idealem und realem Verhalten (die graphischen Darstellungen wurden für den Fall berechnet, daß das Waschwasservolumen jedes Zyklus dem Porenwasservolumen entspricht, was den tatsächlichen Verhältnissen nahe kommt)

Da der Anteil der solubilisierten Metalle von Versuch zu Versuch etwas variierte, enthielten die Waschwässer schon allein deshalb wechselnde Mengen Schwermetalle. Um die Austragskinetiken der einzelnen Waschprozesse untereinander vergleichen zu können, mußten die gemessenen Schwermetallausträge normiert werden, indem sie jeweils auf den am Ende des Waschprozesses erzielten Gesamtaustrag bezogen wurden.

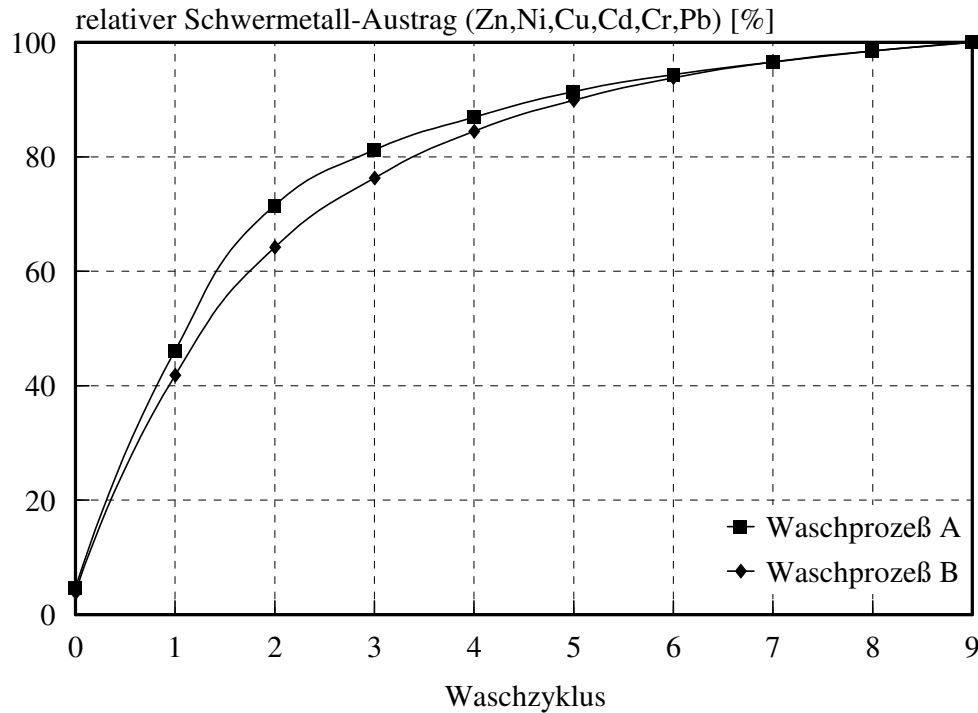


Abb. 137: relativer Schwermetallaustrag bei der Waschung von Sediment nach 42 Tagen Laugung in BIOLEA nach zwei verschiedenen Methoden (100 % = Austrag nach 9 Waschzyklen)

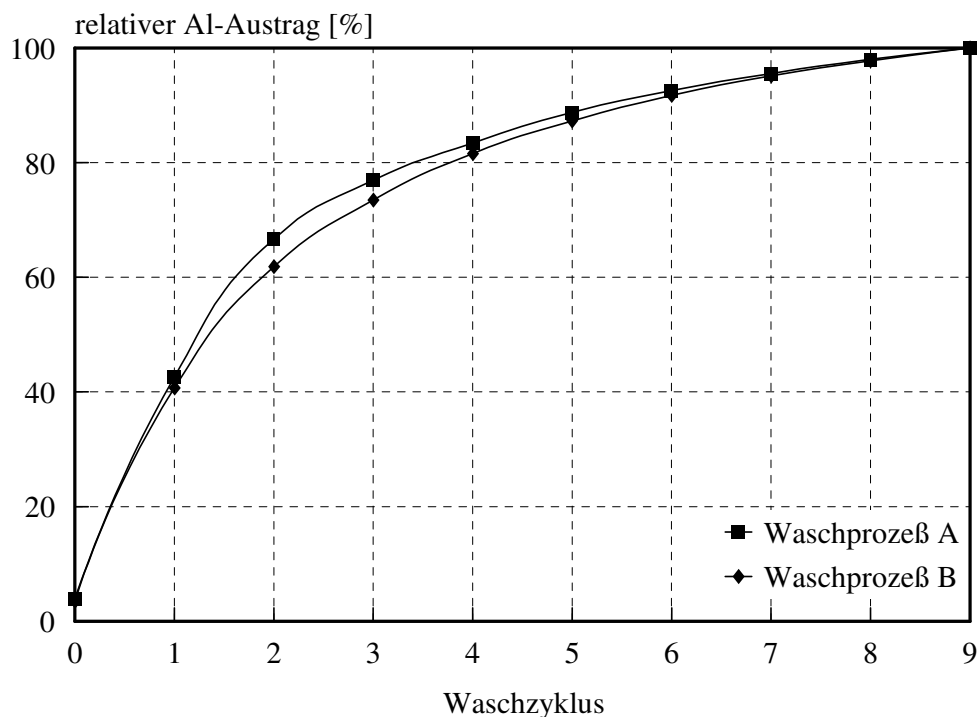


Abb. 138: relativer Al-Austrag bei der Waschung von Sediment nach 42 Tagen Laugung in der BIOLEA-Anlage nach zwei verschiedenen Methoden (100 % = Austrag nach 9 Waschzyklen)

Im Waschprozeß A zeigte die Kinetik der Metallentfernung sehr starke Abweichungen vom idealen Verhalten (vergleiche Abb. 136 bis 138). Bei einer idealen Pfropfenströmung im homogenen Festbett ohne Sorptionseffekte würden die Metalle bereits im ersten Waschzyklus vollständig ausgetragen (Porenwasser- und Waschwasservolumen je 1000 Liter). Im Waschprozeß B waren die Abweichungen vom idealen Verhalten nicht so gravierend. Das spricht dafür, daß der verzögerte Austrag der Schwermetalle im realen Waschprozeß primär von der inhomogenen Durchströmung des Festbetts (ungleichmäßige Flächenverteilung des Waschwassers, Randgängigkeit, Kanalbildung, nicht durchströmte Sedimentaggregate) und weniger von der Metallsorption an der Matrix verursacht wurde. Diese Aussage wird auch durch den Fakt gestützt, daß die Austragskinetiken aller Metalle sehr ähnlich waren, obwohl sie unterschiedlich stark am Sediment sorbieren (vergleiche Abschnitt 4.4.1).

Obwohl die Schwermetalle unter idealisierten Bedingungen im Waschprozeß A wesentlich schneller ausgetragen werden als im Waschprozeß B, waren die Unterschiede unter realen Bedingungen gering. In der Praxis lieferte der Waschprozeß A etwas bessere Ergebnisse als der Waschprozeß B.

Der gleichmäßigen Verteilung des Waschwassers an der Sedimentoberfläche muß große Aufmerksamkeit geschenkt werden. Weiter ist es günstig, das Wasser permanent und mit kleinem Strom durch die Schüttung zu führen, um ein bevorzugtes Durchströmen von größeren Kanälen zu vermeiden und das Wasser langsam an den Sedimentaggregaten vorbeizuführen, um dem langsamen diffusiven Transport in den Aggregaten Rechnung zu tragen. Allerdings ist es wiederum schwierig, kleine Waschwasserströme an der Sedimentoberfläche gut zu verteilen. Eine stoßweise Aufgabe des Wassers in großen Portionen hat sich nicht bewährt (siehe Abschnitt 3.3.7 in [LÖSER *et al.* 2002A]).

Laugung in der SECON-Anlage

Nach den Versuchen im Labor- und im Pilotmaßstab sollten die Ergebnisse auf praxisnahe Bedingungen übertragen werden. Zu diesem Zweck wurde die ursprünglich für Konditionierungsversuche errichtete SECON-Anlage in Kleindalzig so umgebaut, daß sie für Laugungsversuche unter Feldbedingungen tauglich war. In dem anschließend beschriebenen Versuch sollten ingenieurtechnische Daten zur Ausgestaltung einer großtechnischen Anlage gewonnen werden.

Der Aufbau der SECON-Anlage ist in Abschnitt 5.1 detailliert beschrieben. Um die Anlage für die Festbetllaugung nutzen zu können, wurden einige bauliche Veränderungen vorgenommen. Eines der 6 Becken der Anlage diente als Feststoffreaktor und ein zweites als Flüssigkeitsreaktor. Beide Becken waren mit Folie ausgekleidet und das als Feststoffreaktor dienende Becken enthielt eine Drainage wie bei den Konditionierungsversuchen. Zur Belüftung und Entwässerung des Festbetts diente eine Pumpe. Weiter waren eine Beregnungseinrichtung und diverse Meßtechnik installiert.

1993 aus der Geschiebefalle Kleindalzig gebaggertes und mehrere Jahre im Absetzbecken gelagertes Sediment (siehe Abschnitt 4.0) mit 20.000 kg Trockenmasse wurde mit 400 kg Schwefel versetzt und durch zweimalige Passage einer Siebanlage (Rüttelsieb mit 5 cm Maschenweite) homogenisiert. Das Sediment wurde in ein Becken gefüllt und ergab ein gut durchlässiges Festbett von 0,85 m Höhe. Die Schüttung wurde einmal täglich mit 2 m³ Prozeßwasser beregnet. Das System enthielt anfangs insgesamt 30 m³ Wasser. Bezüglich Details sei auf [HOFFMANN *et al.* 2001] verwiesen.

Die Schütthöhe des Festbetts war geringer als angestrebt, da das verwendete Sediment mehr Sand als üblich enthielt, woraus eine größere Schüttdichte resultierte. Ursprünglich war eine Belüftung des Festbetts mit 10 m³/h geplant; die installierte Technik versagte jedoch und wurde gegen eine Pumpe mit nur 1,5 m³/h Förderleistung getauscht. Dadurch wurden die Mikroorganismen ungenügend mit Sauerstoff versorgt und der Schwefel wurde relativ langsam oxidiert (Abb. 139), obwohl die Sedimenttemperatur mit 20 bis 25°C ziemlich hoch war. Auch die lineare Abnahme des S⁰-Gehaltes weist auf eine sauerstofflimitierte Schwefeloxidation hin. Zudem war das Festbett durch die senkrechten Wände des Feststoffreaktors randgänglich, was die Unterversorgung der Schüttung mit Sauerstoff noch verstärkte (besser wären schräge Seitenwände gewesen). Durch die verzögerte S⁰-Oxidation

war die Wärmeproduktion zu gering als daß es zu der in der *BIOLEA*-Anlage beobachteten Aufheizung kam, und die Schwermetalle gingen langsamer in Lösung. Trotzdem ist der Fakt, daß nach ca. 40 Tagen Festbettlaugung wie für 2 % S^0 -Zusatz typisch 60 % der toxischen Schwermetalle mobil waren (Abb. 140), als Erfolg zu werten.

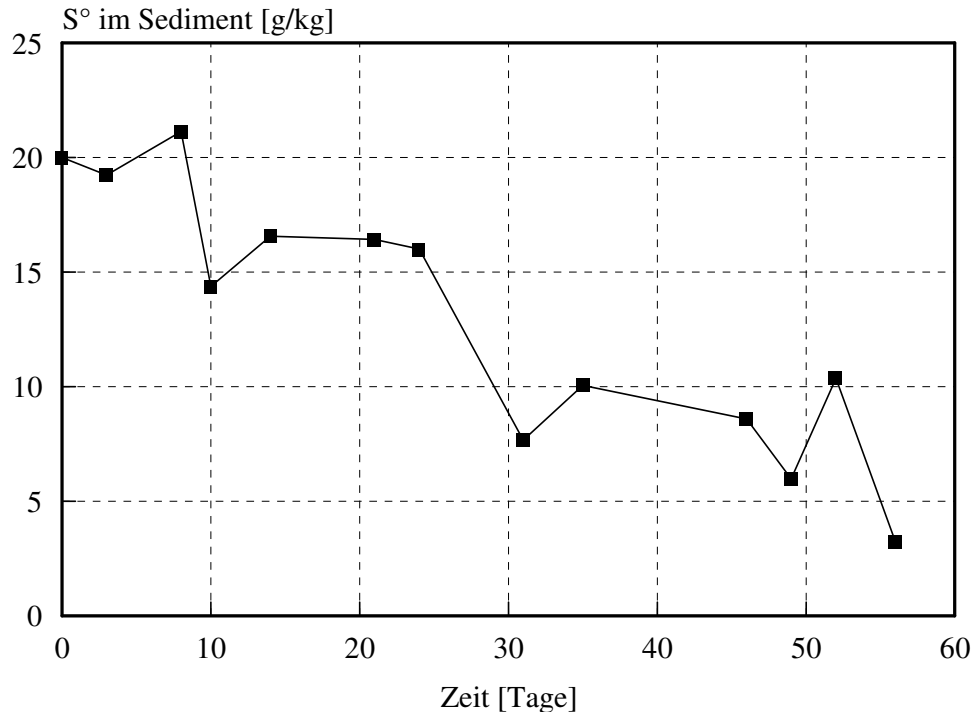


Abb. 139: Schwefel im Sediment während der Festbettlaugung von abgelagertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der *SECON*-Anlage (Analytik in [HOFFMANN *et al.* 2001])

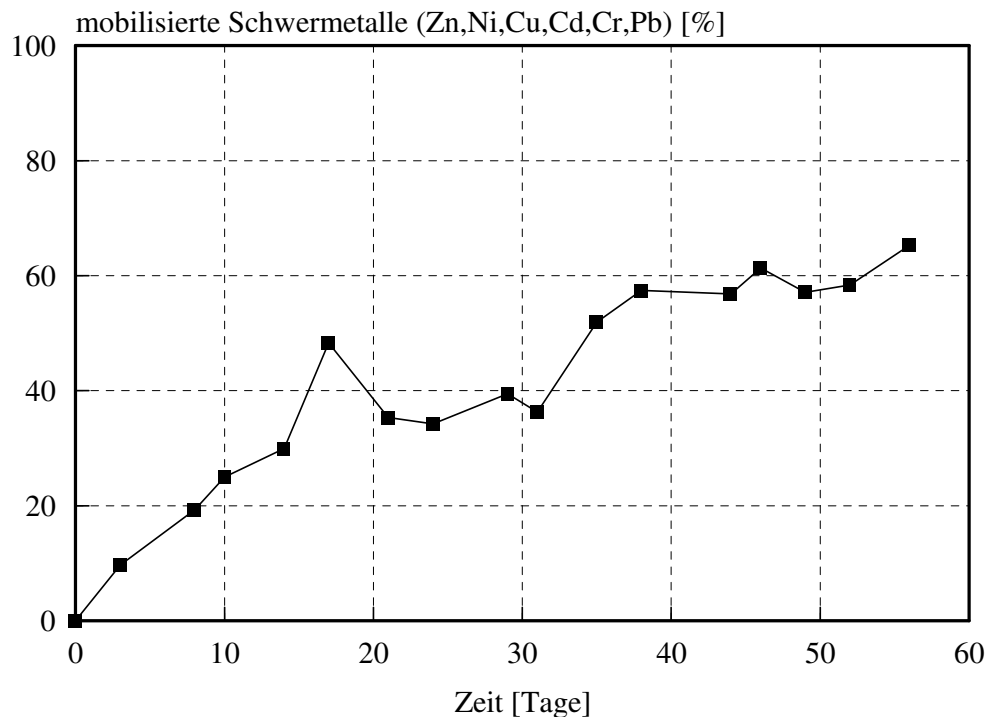


Abb. 140: Anteil solubilisierter Schwermetalle während der Festbettlaugung von abgelagertem Kleindalzig-Sediment mit 20 g/kg Schwefel in der *SECON*-Anlage (erschöpfende Extraktion von Sedimentproben und Analyse der immobilisierten Metalle mittels RFA)

6 Schlußfolgerungen

6.1 Technische Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens

Praktikable Sanierungsverfahren für schwermetallbelastete Sedimente stehen bisher nur in sehr begrenztem Umfang zur Verfügung. Hauptgründe sind komplexe Schadstofffrachten und die schwierigen Stoffeigenschaften der Schlämme. Gegenwärtig werden die ausgebagerten Sedimente nahezu ausschließlich deponiert, gegebenenfalls in Verbindung mit Immobilisierungsmaßnahmen. Zukünftig wird die Deponierung von Baggerschlämmen durch die Verschärfung gesetzlicher Richtlinien eingeschränkt werden. Angesichts der hohen Entsorgungskosten für die Deponierung und des weiterbestehenden Gefährdungspotentials besteht ein Bedarf an alternativen Problemlösungen.

Zwei Sanierungsstrategien kommen in Betracht: die nachhaltige Immobilisierung der Schadstoffe oder deren Entfernung aus dem belasteten Material. Die Schadstoffimmobilisierung kann mit Hilfe von *Capping*-Technologien erfolgen, die sowohl *in situ* als auch zur Konservierung deponierter Schlämme genutzt werden können [JACOBS *et* FÖRSTNER 2001]. Die sicherste Lösung ist jedoch die Entfernung der Schadstoffe aus dem kontaminierten Feststoff. Zukunftsweisend sind naturnahe Reinigungstechnologien, die die Schadstoffe umweltverträglich, selektiv und materialschonend entfernen und eine Rückführung des behandelten Materials in den Stoffkreislauf ermöglichen.

Die natürlichen biologischen Oxidations- und Solubilisierungsprozesse, welche unkontrolliert ein Gefahrenpotential für die Umwelt darstellen, können zur Reinigung der Sedimente genutzt werden. Dieses Konzept liegt dem Bioleaching-Verfahren zugrunde, das vom UFZ in Zusammenarbeit mit der Sanierungsfirma Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co. im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projektes „Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching“ (AZ 12099) entwickelt wurde.

Das Sanierungsverfahren besteht aus sechs Teilschritten, von denen das zu behandelnde Material vier Schritte durchläuft: die Klassierung, die Konditionierung, das Bioleaching und die Revitalisierung. Die restlichen Schritte betreffen die Kompostierung der Pflanzenbiomasse aus der Konditionierung und die Aufbereitung der Prozeßwässer.

Klassierung von Baggerschlämmen

Die Schadstoffe sind vor allem an schluffig-tonigen Bestandteilen und an der Organik gebunden. Die Sedimente enthalten in der Regel hohe Anteile an Kies- und Sandfraktionen, diese machen z.B. bei den Baggerschlämmen der Weißen Elster aus der Geschiebefalle Kleindalzig fast 90 % der in den Absetzbecken lagernden Gesamtmenge aus. Die Klassierung der Baggerschlämme bringt doppelten Nutzen: die Gewinnung von praktisch schadstofffreiem Kies und Sand (als Baustoff verwertbar) und die Reduzierung der Menge des hochkontaminierten Materials, was die Kosten für die Deponierung bzw. die weitere Behandlung reduziert.

Die Klassierung der Baggerschlämme ist Stand der Technik (z.B. METHA-Verfahren zur mechanischen Aufbereitung der Schlämme im Hamburger Hafen [RETTBERG 1990]). Für die Verfahrensentwicklung kam vor allem Sediment der Weißen Elster zum Einsatz, welches nach der Ausbaggerung in Absetzbecken gepumpt wurde und dort vor allem als Sand-Kies-Gemisch bzw. Schluff sedimentierte. Die abgelagerte Feinkornfraktion bildete ein Ausgangsmaterial für Konditionierungsversuche.

Die Fraktionierung ist jedoch nur auf frisch gebaggertes Material anwendbar. Lagert Baggerschlamm vor der Klassierung längere Zeit an der Luft, setzt ein Vererdungsprozeß ein, bei dem die Feinpartikel zu größeren Partikeln agglomerieren, die mechanisch so stabil sind, daß sie eine Klassierung durch Siebung überstehen. Damit ist dann auch die Grobfraction mit Schwermetallen belastet.

Sedimentkonditionierung

Das Bioleaching der Schwermetalle ist aus ökonomischen Gründen nur im Festbett praktikabel. Diese Technik erfordert jedoch ein gas- und wasserdurchlässiges Material. Frisch gebaggerte Sedimente sind aber anoxisch, sehr wasserhaltig, schlammig-pastös und praktisch undurchlässig. Deshalb sind sie ohne Vorbehandlung für die Festbettlaugung ungeeignet. Das Ziel der Konditionierung besteht in einer Strukturveränderung der Sedimente, um sie der Festbettlaugung zugänglich zu machen.

Im Verfahrensschritt der Konditionierung werden die Wechselwirkungen zwischen Pflanzen und dem Sediment genutzt, um den Baggerschlamm in möglichst kurzer Zeit in ein krümelig-erdiges Material zu überführen. Besonders geeignet sind tiefwurzelnde, Staunässe tolerierende Arten, die ein feinverzweigtes Wurzelgeflecht entwickeln. Da die oberirdische Pflanzenbiomasse nach der Konditionierung geerntet und kompostiert werden soll, ist bei der Pflanzenauswahl die Schwermetallaufnahme zu berücksichtigen. Gräser nehmen im Vergleich zu krautigen Pflanzen deutlich weniger Schwermetalle auf und sind damit auch in Hinblick auf eine möglichst niedrige Schwermetallbelastung des aus dem Pflanzenmaterial hergestellten Kompost zu bevorzugen.

Der sich aus dem natürlichen Samenpotential des Weiße-Elster-Sediments entwickelnde Spontanbewuchs erwies sich für die Konditionierung als wenig geeignet, da es sich meist um Kräuter mit einem nicht sehr tiefreichenden Wurzelsystem handelte. Der vorherrschende Ampfer-Knöterich (*Polygonum lapathifolium*) akkumuliert zudem große Mengen Schwermetalle in der oberirdisch gebildeten Biomasse. Im Fall der Großgräser ist die Verwendung von vorkultivierten Pflanzen der Aussaat vorzuziehen.

Durch die Besiedelung des Schlammes mit Pflanzen wird der Wasserentzug stark erhöht, da zur oberflächlichen Verdunstung (Evaporation) die Wasserabgabe der Pflanzen (Transpiration) hinzukommt. Infolge der Trocknung entstehen Risse und Kanäle im Sediment, durch die atmosphärischer Sauerstoff eindringt. An Staunässe angepasste Pflanzen (Helophyten) transportieren zudem durch ihr Luftleitsystem (Aerenchym) Sauerstoff über die Rhizome und Wurzeln in anoxische Bereiche des Sediments. Der aktive Sauerstoffeintrag war durch Messung des Redoxpotentials in der Umgebung der Wurzeln von *Phalaris arundinacea* nachweisbar. Der eingetragene Sauerstoff wirkt als Oxidationsmittel und fördert in Kombination mit den von den Pflanzen abgegebenen Wurzelexsudaten die Entwicklung der Mikroorganismen. Die Haarwurzeln, das die Wurzeln umgebende Mucigel, Pilzhypen und Bakterien Schleim bewirken ein Verkitten der mineralischen Partikel des Sediments zu größeren Aggregaten. Dadurch entsteht aus dem Schlamm innerhalb einer Vegetationsperiode ein krümelig-erdiges, wasser- und luftdurchlässiges Material.

Reduzierte Schwefelverbindungen wurden in bepflanzten Sedimenten deutlich schneller oxidiert als in unbewachsenem Material. Durch die mikrobiellen Oxidationsprozesse kommt es zu einer spontanen Versauerung des Sediments. Der Versauerungsgrad wird im wesentlichen vom Gehalt an oxidierbaren Schwefelverbindungen und der Pufferkapazität des Materials bestimmt. Im Fall von Weiße-Elster-Sediment reduzierte sich der pH-Wert von anfangs 7,5 auf Werte zwischen 6,5 und 5,5. Infolge der Versauerung gehen die Schwermetalle teilweise in Lösung.

Die bei der Konditionierung ablaufenden Prozesse sind auch bei der spontanen Vererdung von abgelagerten Baggerschlämmen zu beobachten, mit dem Unterschied, daß die spontane Vererdung länger dauert.

Ein maßgeblicher Parameter für die Bewertung der Strukturveränderung der Sedimente ist die Partikelgrößenverteilung, die mittels Siebanalyse und Laserbeugungsspektroskopie gemessen wurde. Nur durch Pflanzenbewuchs wurde die gewünschte Partikelvergrößerung erreicht. Eine Porenvergrößerung durch die Konditionierung mit Pflanzen war ebenfalls nachweisbar.

Der Pflanzenbewuchs hatte einen eindeutig positiven Effekt auf die Wasserdurchlässigkeit des Sediments. Während frische Baggerschlämme praktisch undurchlässig waren, wiesen die mit Pflanzen konditionierten Sedimente eine beachtliche Wasserdurchlässigkeit auf. Auch waren die unter der

Wirkung von Pflanzen gebildeten Aggregate deutlich stabiler, was für die anschließende Laugung des konditionierten Materials im Festbett von Bedeutung ist.

Von den untersuchten Pflanzen erwies sich Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) für die Konditionierung als am besten geeignet; es entwickelte sich gut und veränderte das Sediment am tiefgreifendsten. Schilf (*Phragmites australis*) brauchte für die Entwicklung eines geschlossenen Bestandes mehr Zeit, war anfällig für Schädlingsbefall und wurde bei geringer Pflanzdichte vom Spontanbewuchs (vor allem *Polygonum lapathifolium*) überwachsen. In der SECON-Pilotanlage mit Beckenvolumina von 50 m³ und Füllhöhen von ca. 1,75 m waren die Unterschiede nach 24 Wochen Konditionierung deutlich sichtbar: durch *Phalaris arundinacea* waren 64 %, durch den Spontanbewuchs 39 % und durch *Phragmites australis* 31 % des Schlammes konditioniert, während der Anteil des vererdeten Sediments ohne Bewuchs nur 19 % betrug.

Kompostierung des Pflanzenmaterials

Das bei der Konditionierung anfallende oberirdische Pflanzenmaterial soll nach der Ernte kompostiert und der Kompost dem gelaugten Sediment zur Revitalisierung zugesetzt werden. Durch die Kompostierung reduziert sich die Masse des Pflanzenmaterials infolge des Organikabbaus auf etwa die Hälfte. Die von den Pflanzen während der Konditionierung aus dem Sediment aufgenommenen Schwermetalle reichern sich dadurch im Kompost an und könnten das gereinigte Sediment im Revitalisierungsschritt wieder kontaminieren.

Die Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß die Schwermetallgehalte in den auf hochbelastetem Weiße-Elster-Sediment kultivierten Gräsern im Vergleich zu Gräsern auf unbelastetem Sediment kaum erhöht waren. Lediglich der überwiegend aus Ampfer-Knöterich (*Polygonum lapathifolium*) bestehende Spontanbewuchs enthielt auffällig viel Zn und Cd. Eine Bilanzierung zeigte, daß der Schwermetallentzug aus dem Sediment unabhängig von der Pflanzenart vernachlässigbar gering und eine Rekontamination des Sediments durch die Kompostzugabe nicht zu befürchten ist.

Schwermetallentfernung durch Bioleaching

Der zentrale Verfahrensschritt ist das Bioleaching der Schwermetalle. Aufgabe war es, die durch die autochthonen schwefeloxidierenden Bakterien (z.B. *Thiobacilli*) induzierten Oxidations- und Versauerungsprozesse unter kontrollierten Bedingungen zu stimulieren und zur Solubilisierung der Schwermetalle zu nutzen. Als laugendes Agens dient Schwefelsäure, die durch mikrobielle Oxidation von elementarem Schwefel im Sediment erzeugt werden soll.

Zum Vergleich wurde neben der mikrobiellen Laugung (Bioleaching) auch die abiotische Laugung mit dem Sediment direkt zugesetzter Schwefelsäure getestet. Obwohl die Laugung im technischen Maßstab nur im Festbett wirtschaftlich ist, wurden auch umfangreiche Versuche in Suspension durchgeführt, um Kenntnisse zur Laugungskinetik zu erhalten. Von besonderem Interesse waren dabei zum einen die Wechselwirkungen zwischen der Schwefelsäure und dem Sediment und zum anderen die Kinetik der mikrobiellen Schwefeloxidation.

Abiotische Suspensionslaugung: Durch die Homogenität der Suspension wirken Transportprozesse nur noch im mikroskopischen Bereich. Das betrifft insbesondere den Stofftransport durch die laminare Grenzschicht an der Oberfläche der Sedimentpartikel. Der Transport der Schwefelsäure zu den Feststoffpartikeln bestimmt letztendlich die Geschwindigkeit der Metallsolubilisierung. Daß die Säure nur langsam mit dem Sediment reagiert, ist am allmählichen pH-Anstieg zu erkennen. Das Lösungsgleichgewicht für die toxischen Schwermetalle wurde erst nach einer Reaktionsdauer von etwa 4 Tagen erreicht. Je mehr Schwefelsäure dem Sediment zugesetzt wurde, je höher war der Anteil der solubilisierten Schwermetalle, um so mehr unerwünschte Komponenten wie Al und Fe gingen aber auch in Lösung. Die einzelnen Schwermetalle verhielten sich unterschiedlich: Zn, Ni und Cd wurden bei einer Säuredosis von 624 mmol H₂SO₄ pro kg Sediment weitgehend gelöst, Cu und Cr

erforderten größere Säuremengen und Pb wurde kaum solubilisiert. Die löslichen Metalle sind teilweise sorptiv an der Matrix gebunden (vor allem Cu, aber auch Zn, Ni und Cd).

Mikrobielle Suspensionslaugung: Der dem Sediment zugesetzte Schwefel wird durch die autochthonen Mikroorganismen des Sediments zu Schwefelsäure oxidiert, die ihrerseits die toxischen Schwermetalle in Lösung bringt. Die mikrobielle Schwefeloxidation ist ein relativ langsamer Prozeß und bestimmt die Geschwindigkeit der Metallsolubilisierung. Da die laugungsaktiven Mikroorganismen an der Oberfläche der Schwefelkörner siedeln, verläuft der Oxidationsprozeß um so schneller, je mehr Schwefel vorhanden und je feiner der Schwefel verteilt ist. Die laugungsaktiven Bakterien des untersuchten Weiße-Elster-Sediments haben eine große Affinität zu Sauerstoff, wodurch O_2 erst bei Gehalten unter 0,05 mg/l limitierend wirkt. Das von den autotrophen schwefeloxidierenden Bakterien als C-Quelle benötigte CO_2 ist in ausreichender Menge vorhanden, da es laufend durch heterotrophe Mikroorganismen aus der Organik des Sediments gebildet wird. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Schwefeloxidation zu, erreicht bei 35°C ein Maximum und verringert sich bei noch höherer Temperatur wieder. Temperaturen von 50°C und mehr wirken hemmend auf die Schwefeloxidation. Unter optimalen Bedingungen dauert der Laugungsprozeß etwa 10 Tage.

Bei der Suspensionslaugung mit äquimolaren Mengen Schwefelsäure bzw. Schwefel ist der Anteil der solubilisierten toxischen Schwermetalle am Ende der Laugung (vollständige S^0 -Oxidation und Gleichgewichtseinstellung) praktisch gleich. Bezüglich der Schwermetallsolubilisierung ist Schwefel ebenso effektiv wie eine entsprechende Menge direkt zugegebene Schwefelsäure. Große Schwefelmengen bewirken zwar eine weitgehende, aber wenig selektive Metallsolubilisierung. Im Fall des Weiße-Elster-Sediments war eine Menge von 20 g/kg Schwefel optimal (entspricht 624 mmol H_2SO_4 pro kg Sediment). Unter diesen Bedingungen wurden die Hauptkontaminanten Zn und Cd ausreichend solubilisiert, aber Fe kaum gelöst.

Die biologische Reinigung kohlenwasserstoffkontaminierter Böden in Suspensionsreaktoren darf nur wenige Stunden dauern, damit der Sanierungsprozeß kostendeckend ist. Im Fall schwermetallbelasteter Sedimente sind die Randbedingungen noch ungünstiger (geringer Feststoffgehalt der Suspension, aufwendige Abtrennung der solubilisierten Metalle, ungünstige Eigenschaften des Endproduktes). Im technischen Maßstab ist die Suspensionslaugung, ob nun abiotisch mit Schwefelsäure oder mikrobiell mit Schwefel, nicht wirtschaftlich führbar.

Abiotische Festbettlaugung: Die als laugendes Agens wirksame Schwefelsäure wird mit dem zirkulierenden Prozeßwasser in die Sedimentschüttung eingetragen. Je niedriger der pH-Wert des Prozeßwassers, je höher der Prozeßwasserstrom und je geringer die Festbetthöhe, um so schneller erfolgt die Laugung. Die drei genannten verfahrenstechnischen Parameter sind jedoch Restriktionen unterworfen: ein zu niedriger pH-Wert vermindert die Selektivität der Schwermetallsolubilisierung, bei großen Prozeßwasserströmen überstaut das Festbett und geringe Festbetthöhen sind unwirtschaftlich (nicht die Höhe, sondern die Fläche des Festbetts verursacht Kosten). Außerdem entsteht ein pH-Gradient im Festbett und die Laugung verläuft inhomogen. Berechnungen zufolge würde die abiotische Festbettlaugung im technischen Maßstab zu lange dauern.

Bioleaching im Festbett: Der dem Sediment zugesetzte Schwefel wird mikrobiell zu Schwefelsäure oxidiert, die ihrerseits die Schwermetalle in Lösung bringt. Die Kinetik, die Effektivität und die Selektivität der mikrobiellen Laugung sind in Suspension und im Festbett praktisch gleich. Das gilt jedoch nur, wenn die laugungsaktiven Bakterien günstige Lebensbedingungen vorfinden, die man durch ein geeignetes Befeuchtungs- und Belüftungsregime schaffen kann. Das Bioleaching im Festbett ist eine verfahrenstechnisch einfache und kostengünstige Variante.

Anders als bei der abiotischen Festbettlaugung ist die mikrobielle Festbettlaugung von der Schütthöhe und der Perkolation unabhängig und verläuft homogen. Letzteres gilt jedoch nur unter isothermen Bedingungen, wie sie in Laborperkolutoren herrschen. Im großvolumigen Festbett führt die aus der Schwefeloxidation resultierende Wärmeproduktion zur Aufheizung des Sediments. Im

Pilotmaßstab wurden Sedimenttemperaturen von bis zu 50°C gemessen. Damit die mikrobielle Schwefeloxidation nicht durch zu hohe Temperaturen gehemmt wird, kann man die Schüttung durch zirkulierendes Prozeßwasser kühlen. Mit dem erwärmten Prozeßwasser lassen sich dann zu kühle Festbettbereiche heizen. Im Pilotmaßstab waren Laugungszeiten von etwa 20 Tagen ausreichend.

Übertragbarkeit des Bioleaching-Prozesses auf beliebige Feststoffe: Nicht jedes schwermetallhaltige Material ist durch Bioleaching behandelbar. Vor der Behandlung muß in Versuchen getestet werden, ob das Verfahren auf den jeweiligen mit Schwermetallen kontaminierten Feststoff (Sedimente, Böden, Bergbaumaterialien, industrielle Rückstände) anwendbar ist.

Da die laugungsaktiven Mikroorganismen meist acidophil sind, kann ein hoher pH-Wert des zu laugenden Materials die Versauerung verzögern oder sogar vollständig verhindern. Die autochthonen Mikroorganismen im Weiße-Elster-Sediments tolerierten pH-Werte im Bereich von 2 bis 7. Da zu niedrige pH-Werte die Selektivität der Metallsolubilisierung verschlechtern, muß die Menge des laugenden Agens an die Eigenschaften des zu laugenden Feststoffes angepaßt werden. Von großer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Pufferkapazität; je höher sie ist, um so mehr Schwefel ist erforderlich, um den pH-Wert auf ein für die Schwermetallsolubilisierung notwendiges Maß abzusenken.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist das Spektrum und die Bindungsformen der im zu behandelnden Feststoff enthaltenen Schwermetalle. Ein breites Spektrum verschiedener Metalle ist für Sedimente sehr typisch. Unter schwefelsauren Bedingungen waren Zn, Ni, Cd, Mn und Co im allgemeinen gut laugbar, Cu und Cr erforderten für die Solubilisierung stärker saure Bedingungen und Pb war wegen der geringen Wasserlöslichkeit des PbSO_4 praktisch immobil. Sulfidisch gebundene Metalle müssen mikrobiell zum Sulfat oxidiert werden (in anoxischen Sedimenten wegen der feinen Verteilung kein Problem, in Bergbaualtlasten bei grobkristallinem Habitus ein geschwindigkeitsbestimmender Faktor).

Sedimente enthalten für gewöhnlich viel Organik. Für den mikrobiellen, heterotrophen Organikabbau muß zusätzlich Sauerstoff eingebracht werden. Ist das Material (z.B. ein Boden) sehr arm an abbaubarer Organik, dann wird nur wenig CO_2 gebildet und es wird zum limitierenden Faktor. In diesem Fall ist es empfehlenswert, dem Feststoff eine mikrobiell abbaubare C-Quelle zuzusetzen. Weiter ist zu berücksichtigen, daß die Organik eine hohe Sorptionsfähigkeit für Schwermetalle besitzt, was sich negativ auf die Schwermetallentfernung im Waschprozeß auswirken kann.

Je feinkörniger das Material ist, um so homogener läßt sich der Schwefel mit dem Sediment vermischen und um so leichter erreicht die gebildete Säure die zu laugenden Metalle. Andererseits wird das Lückenvolumen und die Durchlässigkeit des Materials mit abnehmender Korngröße immer kleiner. Eine gute Durchlässigkeit für Gas und Wasser ist aber für die Belüftung des Festbetts und für die Auswaschung der solubilisierten Schwermetalle unbedingt notwendig.

Das Weiße-Elster-Sediment enthielt eine große Menge schwefeloxidierender Mikroorganismen, die optimal an die in diesem Material herrschenden Bedingungen angepaßt waren. Es kann jedoch vorkommen, daß ein zu laugendes Material die erforderlichen Mikroorganismen nicht oder nur in ungenügender Menge enthält. In diesem Fall liegt es nahe, geeignete Mikroorganismen zuzusetzen. Untersuchungen an mit organischen Stoffen kontaminierten Böden haben aber wiederholt gezeigt, daß eine Beimpfung mit im Labor angezüchteten Kulturen oft nicht zum gewünschten Erfolg führt. In solchen Fällen ist es besser, ein bereits gelaugtes Material zuzumischen.

Aufbereitung der Prozeßwässer

Die Prozeßwässer aus dem Bioleaching sind charakterisiert durch ein breites Spektrum gelöster Schwermetalle, hohe Sulfatgehalte und niedrige pH-Werte im Bereich von 2 bis 3. Vor Ausschleusung aus dem System müssen sie entsprechend den Anforderungen der Abwasserverordnung gereinigt werden.

Vorrangiges Ziel war es, die Effektivität von **Alkalisierungsverfahren** nach dem Stand der Technik zu testen. Als Fällungsmittel wurden Ca(OH)_2 , NaOH und CaCO_3 eingesetzt.

Mit Ca(OH)_2 wurden bei pH 10 alle Schwermetalle als Metallhydroxide bzw. Mischsalze gefällt. Sulfat wurde bis auf Restgehalte von 1,5 bis 2 g/l als Gips gefällt. Die Gipsmatrix erleichtert die Sedimentation und Entwässerung der Schlämme. Durch Einsatz von Kalkmilch können die Prozeßwässer problemlos gereinigt werden, wobei eine Reaktionszeit von 0,5 h ausreichend ist. Die Grenzwerte für Schwermetalle nach der Abwasserverordnung wurden auch im Pilotmaßstab erreicht. Als Abprodukt fällt schwermetallhaltiger Gipsschlamm an (ca. 6 % der Masse des Sediments).

NaOH fällte die Metalle mit Ausnahme von Mn bei pH 8 bis 9 als Hydroxide vollständig aus. Da Sulfat in Lösung verbleibt und gleichzeitig Na^+ -Ionen eingetragen werden, erhöht sich die Salzfracht des Abwassers. Nachteilig ist ferner die Bildung voluminöser, schwer entwässerbarer Niederschläge.

Die Neutralisation mit CaCO_3 erwies sich als ungeeignet. Selbst bei einer Reaktionszeit von 24 h wurden die Schwermetalle nur unvollständig ausgefällt und die Abwassergrenzwerte für Zn, Cd und Co nicht erreicht. Auch Sulfat verblieb zum großen Teil in Lösung.

Die Fällungsschlämme enthielten etwa 5 bis 10 % Schwermetalle (vor allem Zn und Mn) sowie größere Mengen Ca, Al und Mg. Da ihre stoffliche Verwertung nicht wirtschaftlich ist, müssen sie als Sonderabfall entsorgt werden. Einer Reduzierung des Schlammanfalls im Alkalisierungsverfahren kommt somit aus Kostengründen Bedeutung zu.

Als eine weitere Möglichkeit zur Aufbereitung der schwermetallhaltigen Wässer wurden **elektrochemische Verfahren** getestet. Sie haben die spezifischen Vorteile einer selektiven Metallabscheidung, einer reduzierten Abfallmenge und der Rückgewinnung von Schwefelsäure.

Versuche zur einstufigen Elektrolyse in einer Membranelektrolysezelle dienten der Aufklärung des Abscheideverhaltens der einzelnen Schwermetalle im Anoden- und Kathodenraum in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrodenmaterial und der Stromdichte. Die Schwermetalle wurden bei der Passage der Elektrodenräume nur teilweise aus dem Prozeßwasser eliminiert. Hinsichtlich der Hauptkomponenten Zn, Mn und Ni erwiesen sich Kombinationselektroden als am besten geeignet, um die Schwermetalle aus der wäßrigen Phase weitgehend abzureichern. Erschwerend wirkten sich der niedrige pH-Wert des Prozeßwassers, das breite Spektrum und der überwiegend unedle Charakter der abzutrennenden Metalle aus.

Eine praxisnahe Möglichkeit der elektrochemischen Prozeßwasseraufbereitung besteht darin, die Metalle zunächst kathodisch abzuscheiden und durch nachfolgende anodische Behandlung die Lösung mit freier Schwefelsäure anzureichern. Die so gewonnene Schwefelsäure könnte in den Leachingprozeß zurückgeführt werden. Ein solcher kontinuierlich führbarer zweistufiger Prozeß wurde in einer Mehrkammer-Umlaufapparatur simuliert. Ein großer Teil der Metalle wurde bereits kathodisch abgeschieden. Überraschend groß war die im Anodenraum zu beobachtende weitere Metallabreicherung. Dafür war sowohl die Sorption an anodisch gebildetem Mn(IV) -oxid als auch die Abreicherung durch die zwischen dem Anoden- und Kathodenraum befindliche Kationenaustauschermembran verantwortlich.

Durch zweistufige Elektrolyse ist es prinzipiell möglich, die Schwermetalle aus den Prozeßwässern weitgehend zu entfernen und die Wässer in den Leachingprozeß zurückzuführen. Eine wichtige Voraussetzung für den praktischen Einsatz ist, daß eine Möglichkeit besteht, die abgeschiedenen Feststoffe aus der Elektrolysezelle auszuschleusen und eine Verblockung der Membran zu verhindern.

Revitalisierung des gelaugten Materials

Das gelaugte und gewaschene Sediment hat eine Reihe ungünstiger Eigenschaften: es ist stark versauert, enthält Reste mobiler Schwermetalle und nicht umgesetzten Schwefel, es ist an Pflanzennährstoffen und bodentypischen Mikroorganismen verarmt und es hat eine ungünstige Struktur. Bevor es als Bodensubstrat eingesetzt werden kann, müssen seine physikochemischen und biologischen Eigenschaften im Revitalisierungsschritt nachhaltig verändert werden.

Die wichtigste Maßnahme der Revitalisierung besteht in der Neutralisation, um den pH-Wert auf bodentypische Werte anzuheben und noch im Sediment enthaltene mobile Schwermetalle festzulegen. Durch Untermischen von Kompost werden bodentypische Mikroorganismen und mineralische Nährstoffe zugeführt und das Material wird strukturell aufgewertet.

Feinkörniger Kalk war als Neutralisationsmittel gut geeignet, Dolomit reagierte deutlich träger als der Kalk und erhöhte die Menge des mobilen Mg beträchtlich. Durch einen leichten Kalküberschuß läßt sich die erneute Versauerung durch die auch im neutralen Milieu unvermeidbare Oxidation des Restschwefels verhindern.

Zusätze von 5 % Kalk und 3 % Kompost waren ausreichend. Die Nachhaltigkeit der Maßnahmen wurde über einen Zeitraum von 450 Tagen nachgewiesen. Die Gehalte an Schwermetallen in den Eluaten unterschritten die Grenzwerte der LAGA Z0. Der Sulfatgehalt in den Eluaten lag jedoch über dem Grenzwert der LAGA Z2. Der hohe Gehalt an löslichem Sulfat in vererdeten Sedimenten ist ein generelles Problem, das durch das relativ gut lösliche CaSO_4 verursacht wird. Wenn man den Gips als einen natürlichen Bestandteil von vererdeten Sedimenten betrachtet, relativiert sich das Problem.

Zur ökotoxikologischen Bewertung des revitalisierten Materials wurden vergleichende Wachstumstests mit Pflanzen durchgeführt. Als Testpflanzen dienten Bohne (*Phaseolus vulgaris*), Stoppelrübe (*Brassica rapa*) und Hafer (*Avena sativa*). Während das ungelaupte Sediment die Pflanzenentwicklung hemmte und gelaugtes Material jegliches Wachstum unterdrückte, gediehen die Pflanzen auf dem revitalisierten Material ähnlich gut wie auf einem unbelasteten Kontrollboden. Die Pflanzen hatten auch keine mobilisierende Wirkung auf die im Feststoff noch enthaltenen Schwermetalle.

6.2 Ökonomische Aspekte

Als Ergebnis des Forschungsvorhabens liegt derzeit ein im Pilotmaßstab erfolgreich erprobtes Verfahren zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching im Festbett vor. Da die Eignung des Verfahrens an Gewässerschlämmen mit ungünstigen Materialeigenschaften bezüglich Korngrößenverteilung und Durchlässigkeit nachgewiesen wurde, ist eine Anwendung auf andere schwermetallbelastete Materialien wie Böden, Schlämme, Haldenmaterial oder industrielle Stäube technisch machbar. Mit dem Bioleaching-Verfahren wird ein naturnahes und umweltschonendes Verfahren angeboten, das sich durch geringen Energieverbrauch, den Einsatz umweltverträglicher Zusatzstoffe und den Anfall geringer Mengen an zu deponierenden Reststoffen auszeichnet. Neben der technischen Eignung sind die Kosten des Verfahrens für eine erfolgreiche Markteinführung entscheidend.

Auf Basis der Ergebnisse der Bioleaching-Pilotversuche in Hirschfeld wurde eine Kostenrechnung für die Anwendung im industriellen Maßstab durchgeführt [SCHMEROLD 2001]. Als Rahmen wurde ein Jahresdurchsatz von 10.000 Tonnen über 5 Jahre auf einer Anlage von der Art des Bodenreinigungszentrums Hirschfeld der Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co. angesetzt. Daraus leiten sich kalkulatorische Behandlungskosten von 37-110 EUR pro Tonne zu laugendes Material ab. Transportkosten, sowie Kosten für Aushub, Klassierung, Laden usw. am Ort des Materialursprungs sind nicht berücksichtigt. Ebenso unberücksichtigt blieben die Kosten für die Konditionierung. Die Streubreite der Behandlungskosten ergab sich aus der Betrachtung von drei verschiedenen Szenarien.

Bei Zunahme der Menge des durch Bioleaching zu behandelnden Materials ist mit einer degressiven Entwicklung der Behandlungskosten zu rechnen. Die zu erwartende Abnahme der spezifischen Kosten ist durch die folgenden Einflüsse begründet: eine bessere Auslastung der Anlagenkapazität, der effiziente Einsatz von Personal, Geräten und Verbrauchsstoffen, der Zugang zu günstigen Entsorgungswegen und Kontingentvereinbarungen. Bei routinemäßigem Einsatz des Verfahrens und ständiger Auslastung der Anlagenkapazität werden die Behandlungskosten mit 37-50 EUR pro Tonne veranschlagt.

Nach der gegenwärtig geltenden Gebührensatzung des ZV Abfallwirtschaft Westsachsen liegen die Deponiegebühren für Schlämme im Bereich 64-69 EUR/Tonne. Für die Verwertung der Sedimente als Deponieabdeckung wurden Sonderkonditionen von etwa 30 EUR/Tonne gewährt. Im Vergleich zur Deponierung nach heutigem Stand in Deutschland ist das Bioleaching nicht konkurrenzfähig. Diese Situation trifft für einige europäischen Märkte nicht zu. Zukünftig ist in Deutschland mit einer Veränderung in der Praxis der Deponierung zu rechnen, die das Bioleaching in den Bereich einer wirtschaftlich attraktiven Lösung rückt.

Erfahrungen aus der großtechnischen Anwendung des Bioleaching werden zur Prozeßoptimierung und damit zur Kostensenkung beitragen. So kann im Klassierungsschritt die weiter zu behandelnde Menge je nach Korngrößenspektrum um bis zu 80 % reduziert werden. Im Konditionierungsschritt wird viel Wasser entfernt, was ebenfalls zur Reduzierung der massebezogenen Behandlungskosten beiträgt. Die Wasserreinigung mit den Endprodukten Abwasser und Abfallschlamm bietet weitere Ansätze zur Kostenreduzierung. Mit dem Ziel der zeitnahen Umsetzung des Bioleaching-Verfahrens in die Praxis ist im Bodenreinigungszentrum Hirschfeld ein Großversuch geplant.

7 Literaturverzeichnis

- ABWASSERVERORDNUNG (1997): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung der Anlage an das Abwasserabgabengesetz vom 21. März 1997 (AbwV), BGBl. I, S. 566-583.
- ALEF, K. (1994): Biologische Bodensanierung. Weinheim: VCH.
- ANONYMUS (2000): Eluatherstellung und chemische Analytik - Methodenbeschreibungen zum Ringtest. Schmallenberg: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie.
- ARMSTRONG, J., ARMSTRONG, W. (1988): *Phragmites australis* - a preliminary study of soil-oxidizing sites and internal gas transport pathways. New Phytol. **108**, 373-382.
- ARMSTRONG, J., ARMSTRONG, W. (1990): Light-enhanced convective throughflow increases oxygenation in rhizomes and rhizosphere of *Phragmites australis* (CAV.) TRIN ex STEUD.. New Phytol. **114**, 121-128.
- BENMOUSSA, H., TYAGI, R.D., CAMPBELL, P.G.C. (1994): Biolixiviation des métaux lourds et stabilisation des boues municipales: effet de la forme du soufre élémentaire utilisé comme substrat. Rev. sciences eau **7**, 235-250.
- BERGTER, F. (1983): Wachstum von Mikroorganismen. Jena: Fischer Verlag.
- BERKNER, A. (1996): Der Südraum von Leipzig - Braunkohlebergbau und Strukturwandel. In: L. GRUNDMANN, S. TZSCHASCHEL, M. WOLLKOPF (eds.) Leipzig - ein geographischer Führer durch Stadt und Umland. Leipzig: Thom Verlag, S. 252-280.
- BIPP, H.P., WUNSCH, P., FISCHER, K., BIENEK, D., KETTRUP, A. (1998): Heavy metal leaching of fly ash from waste incineration with gluconic acid and a molasse hydrolysate. Chemosphere **36**, 2523-2533.
- BIRECKI, M., KULLMANN, A., REVUT, I.B., RODE, A.A. (1968): Untersuchungsmethoden des Bodenstrukturzustandes. Berlin: Deutsch. Landwirtschaftsverlag.
- BLAIS, J.F., TYAGI, R.D., AUCLAIR, J.C., HUANG, C.P. (1992): Comparison of acid and microbial leaching for metal removal from municipal sludge. Wat. Sci. Technol. **26**, 197-206.
- BOCK, M., BOSECKER, K., WINTERBERG, R. (1996): Bioleaching of soils contaminated with heavy metals. In: Biodeterioration and Biodegradation. DECHEMA-Monographie **133**, 639-644.
- BOCK, M., GOMEZ, C., BOSECKER, K. (1999): Bioleaching of heavy metal contaminated soils. In: S. SELENSKA-POBELL, H. NITSCHKE (eds.) Bacterial-Metal/Radionuclide Interaction: Basic Research and Bioremediation. Wissensch.-Techn. Ber. FRZ-252, Dresden: Forschungszentrum Rossendorf, S. 23-25.
- BOSECKER, K. (1997): Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiol. Rev. **20**, 591-604.
- BOSSHARD, P.P., BACHOFEN, R., BRANDL, H. (1996): Metal leaching of fly ash from municipal waste incineration by *Aspergillus niger*. Environ. Sci. Technol. **30**, 3066-3070.
- BRANDL, H., BOSSHARD, P.P., WEGMANN, M. (1999): Computer-munching microbes: metal leaching from electronic crap by bacteria and fungi. Process Metallurgy **9B**, 569-576.
- BRIERLEY, C.L., BRIERLEY, J.A. (1997): Microbiology for the metal mining industry. In: C.J. HURST, G.R. KNUDSEN, M.J. MCINERNEY, L.D. STETZENBACH, M.V. WALTER (eds.) Manual of environmental microbiology. Washington: ASM Press, S. 830-841.
- BROMBACHER, C., BACHOFEN, R., BRANDL, H. (1998): Development of a laboratory-scale leaching plant for metal extraction from fly ash by *Thiobacillus* strains. Appl. Environ. Microbiol. **64**, 1237-1241.
- BROOKS, R.R. (1998): Plants that hyperaccumulate heavy metals. Wallingford U.K., New York: CAB International.

- BROOKS, R.R., ROBINSON, B.H. (1998): The potential use of hyperaccumulators and other plants for phytomining. In: R.R. BROOKS (ed.) *Plants that hyperaccumulate heavy metals*. Wallingford U.K., New York: CAB International, S. 327-356.
- BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST (1992): Güte- und Prüfbestimmungen RAL-GZ 251. Bonn.
- CALMANO, W., AHLF, W. (1988): Bakterielle Laugung von Schwermetallen aus Baggerschlamm - Optimierung des Verfahrens im Labormaßstab. *Wasser Boden* **40**(1), 30-32.
- CALMANO, W., HONG, J., FÖRSTNER, U. (1992): Einfluß von pH-Wert und Redoxpotential auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Sedimenten. *Vom Wasser* **78**, 245-257.
- CALMANO, W., MANGOLD, S., STICHNOTHE, H., THÖMING, J. (2001): Clean-up and assessment of metal contaminated soils. In: R. STEGMANN *et al.* (eds.) *Treatment of contaminated soils*. Berlin: Springer, S. 471-490.
- COUILLARD, D., CHARTIER, M. (1993): Biological decontamination of sediments polluted by heavy metals: Study of the influence of the substrate, the concentration of total solids and the temperature. *Environ. Technol.* **14**, 919-930.
- COILLARD, D., CHARTIER, M., MERCIER, G. (1994A): Major factors influencing bacterial leaching of heavy metals (Cu and Zn) from anaerobic sludge. *Environ. Poll.* **85**, 175-184.
- COILLARD, D., CHARTIER, M., MERCIER, G. (1994B): Etude de l'enlèvement du Cd, Cu, Mn et Zn par solubilisation biologique dans les sédiments lacustres forement contaminés. *Rev. sciences eau* **7**, 251-268.
- CZEGKA, W., HANISCH, C., MÜLLER, A., ZERLING, L., LOHSE, M. (1997): Bindungsarten von Schwermetallen in verschiedenen Sedimenttypen der Sedimentaufbereitungsanlage Kleindalzig bei Leipzig. *Z. dt. geol. Ges.* **148**, 491-498.
- DECHEMA (1995): *Biologische Testmethoden für Böden*. Frankfurt/M.: DECHEMA.
- DEV (1996): *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*. Weinheim: VCH.
- DIELS, L., WUERTZ, S., ROY, S.VAN, CARPELS, M., HOOYBERGHS, L., SPRINGAEL D., KREPS, S., RYNGAERT, A., MERGEAY, M. (1997): Bioprozesse zur Entfernung von Schwermetallen aus Wasser und Boden. In: C. KNORR, T. VON SCHELL (eds.) *Mikrobieller Schadstoffabbau*. Braunschweig: Vieweg, S. 261-289.
- DYBEK, K., GIROD, K. (1999): Sedimentberäumung am Beispiel sächsischer Gewässer. *Wasser Abfall* **1**(10), 34-40.
- EHRlich, H.L. (1997): Microbes and metals. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **48**, 687-692.
- FENT, K. (1998): *Ökotoxikologie*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
- FISCHER, R., RAHNER, D. (2001): Pilotversuche zur Rückgewinnung von Schwefelsäure und Elimination der Schwermetalle aus dem Waschwasser des Bioleachingprozesses auf elektrochemischem Wege. TU Dresden, Institut für Wasserchemie und Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Ergebnisbericht.
- FISCHER, K., BIPP, H.P., RIEMSCHEIDER, P., LEIDMANN, P., BIENEK, D., KETTRUP, A. (1998): Utilization of biomass residues for the remediation of metal-polluted soils. *Eviron. Sci. Technol.* **32**, 2154-2161.
- FISCHER, R., SEIDEL, H., RAHNER, D., MORGENSTERN, P., LÖSER, C. (2002): Elimination of heavy metals from process waters of the bioleaching process by electrolysis. *J. Soils Sediments* (eingereicht).
- FLESSA, H. (1991): Redoxprozesse in Böden in der Nähe von wachsenden und absterbenden Pflanzenwurzeln. Technische Universität München, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau, Dissertation.
- FÖRSTER, U., CALMANO, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. *Vom Wasser* **59**, 83-92.
- FÖRSTNER, U., KERSTEN, M., CALMANO, W. (1987): Austausch von Schwermetallen an der Grenzfläche Wasser/Sediment in Gewässern und Baggergutdeponien. *Acta hydrochim. hydrobiol.* **15**, 221-242.

- FUSSY, M. (1999): Konditionierung von schwermetallbelasteten Flußsedimenten mit Faserhanf (*Cannabis sativa* L.). Universität Leipzig, Fakultät für Biowissenschaften, Pharmazie und Psychologie, Diplomarbeit.
- GADD, G.M. (2000): Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Curr. Opin. Environ. Biotechnol.* **11**, 271-279.
- GERTH, A., GROSSER, W. (1996): Pflanzen und Mikroorganismen sanieren Klärschlamm-Trockenbeete. *Wasser Luft Boden* **40**(10), 81-82.
- GIROD, K., BRAUER, G., DYBEK, K., PÜTZ, K. (1996): Die Verlandung von Stauseen im Freistaat Sachsen, BR Deutschland. Mitteilung der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie der ETH Zürich **142**, 11-35.
- GISI, U. (1997): Bodenökologie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
- GOURDON, R., FUNTOWICZ, N. (1995): Bioleaching of metals from industrial contaminated soil using sulphuric acid produced by bacterial activity: a feasibility study. In: W.J.VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENTS (eds.) *Contaminated Soil '95*. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academ. Publishers, S. 1049-1056.
- GRAYSTON, S.J., VAUGHAN, D., JONES, D. (1996): Rhizosphere carbon flow in trees, in comparison with annual plants: the importance of root exudation and its impact on microbial activity and nutrient availability. *Appl. Soil Ecol.* **5**, 29-56.
- GROSSE, W., SCHRÖDER, P. (1986): Pflanzenleben unter anaeroben Umweltbedingungen, die physikalischen Grundlagen und anatomischen Voraussetzungen. *Ber. Deutsch. Bot. Ges.* **99**, 367-381.
- HARTGE, K.H., HORN, R. (1989): Die physikalische Untersuchung von Böden. Stuttgart: Enke Verlag.
- HARTINGER, L. (1977): Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie. München: Hanser-Verlag.
- HARTINGER, L. (1985): Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band 7: Industrieabwasser. München: Hanser Verlag.
- HOFF, J.VAN'T, PEPELS, A.H.M., MEULEN, P.A.VAN DER (1999): Sand separation of heavily contaminated (class 4) dredged material; results of a large scale test programme in Rotterdam. In: G. DE SCHUTTER (ed.) *CATS 4 Characterisation and treatment of sediments*. Antwerpen: Technologisch Instituut vzw, S. 169-178.
- HOFFMANN, P., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., VOIGT, K., SEIDEL, H. (2001): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Laugungsversuch unter praxisnahen Bedingungen in der *large scale*-Versuchsanlage SECON bei Kleindalzig. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- HOFMANN, K. (1986): Wachstumsverhalten von Schilf (*Phragmites australis* [CAV.] TRIN. ex STEUDEL) in klärschlammbesackten Filterbeeten. *Arch. Hydrobiol.* **107**, 385-409.
- HOFMANN, K. (1992): Entwässerung und Vererdung von Klärschlamm in Schilfbeeten. Universität Tübingen, Fakultät für Biologie, Dissertation.
- HÖLL, W.H. (1995): Elution von Schwermetallen aus kontaminierten Feststoffen. *Vom Wasser* **84**, 251-261.
- HÜBNER, G. (1989): Das Wachstum von Schilf (*Phragmites australis* (CAV.) TRIN. EX STEUDEL) in Klärschlammvererdungsbeeten bei Auflandung von anaerob stabilisiertem Schlamm. Witzenhausen: Fachbereich Landwirtschaft der Gesamthochschule Kassel, Diplomarbeit.
- JACOBS, P., FÖRSTNER, U. (2001): Managing contaminated sediment: IV subaqueous storage and capping of dredged material. *J. Soils Sediment* **1**, 205-212.
- KALTOFEN, R., OPITZ, R., SCHUMANN, K., ZIEMANN, J. (1975): Tabellenbuch Chemie. Leipzig: Deutscher Verlag Grundstoffindustrie.

- KÄSTNER, M., LOTTER, S., HEERENKLAGE, J., BREUER-JAMMALI, M., STEGMANN, R., MAHRO, B. (1995): Fate of ^{14}C -labeled anthracene and hexadecane in compost-matured soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **43**, 1128-1135.
- KAYSER, H., KOECKRITZ, T., MARKERT, B. (2001): Bioleaching zur Reinigung schwermetallbelasteter Böden mit *Thiobacillus* spp.. *Wasser Boden* **53**(1-2), 54-58.
- KLEE, O., HOFMANN, K. (1987): Untersuchungen über den Einsatz von Pflanzen zur Klärschlamm-Entwässerung. II: Biologisch-bakteriologische Untersuchungen. *Korrespondenz Abwasser* **34**, 1197-1203.
- KLEIN, D.A., SALZWEDEL, J.L., DAZZO, F.B. (1990): Microbial colonization of plant roots. In: J.P. NAKAS, C. HAGEDORN (eds.) *Biotechnology of plant-microbe interactions*. New York, London, Toronto: McGraw-Hill Publishing Company, S. 189-225.
- KÖHLER, M., VÖLSGEN, F. (1998): *Geomikrobiologie, Grundlagen und Anwendungen*. Weinheim, Berlin, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH.
- KÖRDEL, W., HUND, K., KLEIN, W. (1999): Erfassung und Bewertung von Mobilität und Bioverfügbarkeit bei der Beurteilung kontaminierter und gereinigter Böden. In: S. HEIDEN (ed.) *Innovative Techniken der Bodensanierung*. Heidelberg, Berlin: Spektrum Akadem. Verlag, S. 93-109.
- KROGMANN, U. (1994): Neueste Erkenntnisse über die Grundlagen der Kompostierung. *Entsorgungspraxis* **4**, 13-21.
- KSVO (1992): Klärschlammverordnung (AbfKlärV). In: *Umweltrecht*. München: Deutsch. Taschenbuch Verlag, S. 231-239.
- KREBS, W., BROMBACHER, C., BOSSARD, P.P., BACHOFEN, R., BRANDL, H. (1997): Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiol. Rev.* **20**, 605-617.
- KUNTZE, H., ROESCHMANN, G., SCHWERTFEGER, G. (1994): *Bodenkunde*. Stuttgart: Eugen Ulmer.
- LAGA (1996): *Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall Nr.20 - Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen*. Berlin: Erich Schmidt Verlag.
- LANGENFELD, E. (1993): Abwasserreinigung und Recycling von Prozeßlösungen durch Elektrolyse. *Wasser Luft Boden* **37**(3), 28-29.
- LARSEN, V.J., SCHIERUP, H.-H. (1981): Macrophyte cycling of zink, copper, lead and cadmium in the littoral zone of a polluted and a non-polluted lake, II. Seasonal changes in heavy metal content of above-ground biomass and decomposing leaves of *Phragmites australis* (CAV.) TRIN.. *Aquatic Botany* **11**, 211-230.
- LEWANDOWSKI, J., LEITSCHUH, S., KOß, V. (1997): *Schadstoffe im Boden*. Heidelberg: Springer Verlag.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (1999A): Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch mikrobielle Laugung in Perkoloratorsystemen. In: *DECHEMA-Jahrestagungen '99 Bd. II*, Wiesbaden: DECHEMA, S. 42-44.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (1999B): Remediation of heavy-metal polluted river sediments by bioleaching using the percolation principle. In: G. DE SCHUTTER (ed.) *CATS 4 Characterisation and treatment of sediments*. Antwerpen: Technologisch Instituut vzw, S. 213-222.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (1999C): Conditioning of heavy metal-polluted river sediments by helophytes. *Int. J. Phytoremediation* **1**, 339-359.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (1999D): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Ergebnisse aus Laboruntersuchungen. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (1999E): Konzept zur Sanierung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Konditionierung, Bioleaching und Revitalisierung. In: *Environment 2000 - Geosciences for Society*. Schriftenreihe Dt. Geologische Ges. **9**, 89.

- LÖSER, C., SEIDEL, H., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P. (1999F): Der Einfluß von Milieufaktoren auf das Bioleaching schwermetallbelasteter Gewässersedimente. *In: DEHEMA (ed.) Symposium Natural Attenuation*, Frankfurt: DEHEMA, S. 90.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., FUSSY, M., SEIDEL, H. (2000A): Revitalisierung mikrobiell gelaugter Sedimente als Teil eines Sanierungsverfahrens zur Behandlung schwermetallbelasteter Gewässersedimente. *Freiberger Forschungshefte A859*, 129-146.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., FUSSY, M., SEIDEL, H. (2000B): Revitalisierung mikrobiell gelaugter Sedimente als Bestandteil eines Sanierungsverfahrens zur Behandlung schwermetallbelasteter Gewässersedimente. *In: Abstracts Kolloquium 6*, 51. Berg- und Hüttenmännischer Tag, TU Bergakademie Freiberg/Sa., S. 10.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., SCHÖNBEIN, K., SEIDEL, H. (2000C): Remediation of heavy-metal-polluted river sediments by bioleaching: Experiments on a pilot scale. *In: Proceedings 2nd Euroconference Bacterial-Metal/Radionuclide Interaction*. Dresden: Forschungszentrum Rossendorf, S. 66-69.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (2000D): Remediation of heavy-metal-polluted river sediments - Comparison of purely chemical leaching and bioleaching in suspension and the solid bed. *In: Contaminated Soil 2000*. London: Thomas Telford Publishing, S. 523-527.
- LÖSER, C., FUSSY, M., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A., SEIDEL, H. (2000E): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Revitalisierung gelaugter Sedimente. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., SCHÖNBEIN, K., SEIDEL, H. (2000F): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Laugungsversuche in der BIOLEA Pilotversuchsanlage in Hirschfeld bei Freiberg/Sa. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (2001A): Remediation of heavy metal-contaminated sediments by solid-bed bioleaching. *Environ. Geol.* **40**, 643-650.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., FUSSY, M., MORGENSTERN, P. (2001B): Möglichkeiten zur Kostenreduzierung bei der Entsorgung Schwermetall-kontaminierter Flußsedimente - ein Fallbeispiel. *Altlasten Spektrum* **10**, 18-27.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., SEIDEL, H. (2001C): Conditioning of heavy metal-polluted sediment with plants on a pilot scale. *In: Abstracts of the ISEB 2001 Meeting Phytoremediation*, Leipzig, S. 92.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., FUSSY, M., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2001D): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Revitalisierung gelaugter Sedimente und Toxizitätstests. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- LÖSER, C., HOFFMANN, P., VOIGT, K., ZEHNSDORF, A., SCHÖNBEIN, K., SEIDEL, H. (2001E): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Laugungsversuche in Suspension. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- LÖSER, C., SCHÖNBEIN, K., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A., SEIDEL, H. (2001F): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Festbettlaugung im Labormaßstab. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., SCHÖNBEIN, K., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2002A): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Zweite Serie von Laugungsversuchen in der BIOLEA-Pilotversuchsanlage Hirschfeld bei Freiberg/Sa.. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2002B): Ein Verfahren zur Reinigung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Bioleaching im Festbett. *Umweltmagazin* **32**(3), 52-53.

- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., FUSSY, M., STÄRK, H.-J. (2002C): Conditioning of heavy metal-polluted river sediment by *Cannabis sativa* L.. Int. J. Phytoremediation **4**, 27-45.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A. (2002D): Conditioning of freshly dredged heavy metal-polluted aquatic sediment with reed canary grass (*Phalaris arundinacea* L.). Acta Biotechnol. **22**, 81-89.
- LOVLEY, D.R., LLOYD, J.R. (1999): Microbial reduction of uranium and other metal contaminants by dissimilatory Fe(III)-reducing microorganisms. In: S. SELENSKA-POBELL, H. NITSCHKE (eds.) Bacterial-Metal/Radionuclide Interaction: Basic Research and Bioremediation. Wissensch.-Techn. Ber. FRZ-252, Dresden: Forschungszentrum Rossendorf, S. 28-29.
- LYNCH, J.M., WHIPPS, J.M. (1990): Substrate flow in the rhizosphere. Plant Soil **129**, 1-10.
- MCGRATH, S.P. (1998): Phytoextraction for soil remediation. In: R.R. BROOKS (ed.) Plants that hyperaccumulate heavy metals. Cambridge: University Press, S. 261-287.
- MERCIER, G., CHARTIER, M., COUILLARD, D. (1996): Strategies to maximize the microbial leaching of lead from metal-contaminated aquatic sediments. Water Res. **30**, 2452-2464.
- MESCH, J., RIED, M. (1991): SMEA - Dekontamination von schwermetallbelasteten Böden. Versuchsanlage der Bauer Umwelttechnik GmbH zur Reinigung eines bleibelasteten Bodens. Schrobenehausen: Abschlußbericht zu den Pilotversuchen in Konstein.
- MOORMANN, H. (2001): Einfluß der Rhizodeposition von Helophyten auf den mikrobiellen Schadstoffabbau. Universität Bremen, Fachbereich Biologie und Chemie, Dissertation.
- MORGENSTERN, P., SEIDEL, H. (1995): Quantitative determination of sulphur in contaminated sediments by means of wavelength X-ray spectroscopy involving sulphur speciation. In: W.J.VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENTS (eds.) Contaminated Soil '95. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academ. Publishers, S. 529-530.
- MOSMANS, S., MILL, G.VAN (1999): Optimising and modelling of flotation techniques for remediation of contaminated sediments. In: G. DE SCHUTTER (ed.) CATS 4 Characterisation and treatment of sediments. Antwerpen: Technologisch Instituut vzw, S. 191-200.
- MÜLLER, G. (1958): Beziehungen zwischen Biologie und Struktur des Bodens. In: Probleme der Krümelstabilitätsmessung und der Krümelbildung. Deutsch. Akadem. Landwirtschaftswissensch., Berlin, S. 167-192.
- MÜLLER, G. (1992): Chemische Dekontamination schwermetallhaltiger Schlämme. Wasser Luft Boden **36**(1-2), 83-84.
- MÜLLER, G., RIETHMAYER S. (1982): Chemische Entgiftung: das alternative Konzept zur problemlosen und endgültigen Entsorgung schwermetallbelasteter Baggerschlämme. Chemiker-Ztg. **106**, 289-292.
- MÜLLER, A., HANISCH, C., ZERLING, L., LOHSE, M., WALTHER, A. (1998): Schwermetalle im Gewässersystem der Weißen Elster. Abh. Sächs. Akadem. Wissensch. Leipzig, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, **58**(6). Berlin: Akademie Verlag.
- NIEMANN, J. (1993): Schwermetalldekontamination von Schlämmen und Böden, Teil 2: Halbtechnische Versuche zur Dekontamination schwermetallbelasteter aquatischer Systeme. Abschlußbericht BMFT Verbundprojekt 02 WS 89188.
- OEHME, F., SCHULER, P. (1983): Gelöst-Sauerstoffmessung. Heidelberg: Hüthig Verlag.
- PASCHKE, A., MANZ, M., TREUTLER, H.-C., WENNRICH, R., MERGENSTERN, P., POPP, P., SCHÜÜRMAN, G. (2001): Schadstoffmobilisierbarkeit, ökotoxikologisches Gefährdungspotential und Pufferkapazität von potentiell Baggerschlamm aus der Saale. Nova Acta Leopoldina **319**, 65-81.
- PAULY, U. (1999): Aus Klärschlamm wird Erde. Umwelt **29**(9), 38-40.
- RAWLINGS, D.E. (1997): Biomining: theory, microbes and industrial processes. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.

- 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. *Terra-Tech* **8**(3), 49-51.
- REINHOFFER, M. (1998): Klärschlammvererdung mit Schilf. Technische Universität Graz, Dissertation.
- RETTBERG, H. (1990): Behandlung belasteter Fluß- und Hafensedimente. *Wasser Boden* **42**(8), 514-516.
- RICHNOW, H.H., SEIFERT, R., KÄSTNER, M., MAHRO, B., HORSFIELD, B., TIEDGEN, U., BÖHM, S., MICHAELIS, W. (1995): Rapid screening of PAH-residues in bioremediated soils. *Chemosphere* **31**, 3991-3999.
- RIED, M. (1988): Cadmium-Elimination aus Böden. *Wasser Luft Betrieb* **32**(4), 57-59.
- RODEWALD-RUDESCU, L. (1974): Das Schilfrohr *Phragmites communis* TRINIUS. Reihe Binnengewässer Bd. XXVII. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- SAUERBECK, D. (1989): Der Transfer von Schwermetallen in die Pflanze. In: D. BEHRENS, J. WIESNER (eds.) Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden. Frankfurt/Main: DECHEMA, S. 281-317.
- SCHILLING, G., GRANSEE, A., DEUBEL, A., LEZOVIC, G., RUPPEL, S. (1998): Phosphorus availability, root exudates and microbial activity in the rhizosphere. *Z. Pflanzenernährung Bodenk.* **161**, 465-478.
- SCHIPPERS, A. (1998): Untersuchungen zur Schwefelchemie der biologischen Laugung von Metallsulfiden. Aachen: Shaker Verlag.
- SCHIPPERS, A., SAND, W. (1999): Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 319-321.
- SCHMEROLD, R. (2001): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Projektergebnisse, Wirtschaftlichkeit, Marktbewertung. Schrobenehausen: Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co., Forschungsbericht.
- SCHÖNBORN, W., HARTMANN, H. (1979): Entfernung von Schwermetallen aus Klärschlämmen durch bakterielle Laugung. *GWF-Wasser/Abwasser* **120**, 329-355.
- SCHRÖTER, W., LAUTENSCHLÄGER, K.-H., BIBRACK, H., SCHNABEL, A. (1990): Chemie. Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig.
- SCHÜMICHEN, A. (2002): Einfluß physikochemischer Milieufaktoren auf die mikrobielle Laugung schwermetallbelasteter Gewässersedimente. HTWK Leipzig, Fachbereich Energie- und Umwelttechnik, Praktikumsarbeit.
- SCHUSTER, G., LAUTERBACH, N., HERNITSCHKE, F., HÖROLDT, U. (1992): Calciumaluminat-Verfahren zur weitergehenden Fällung von Sulfat und Schwermetallen. *Wasser Luft Boden* **36**(10), 40-47.
- SCHUSTER, G., BRÜGGEMANN, S., HÖROLDT, U. (1996): Optimierte Fällung von Schwermetallen und Anionen mit Kalk. In: *Abwassertechnik in der Produktion*, Teil 5/7.1, Augsburg: WEKA-Verlag, S. 1-10.
- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., STOTTMEISTER, U. (1995A): Heavy metal removal from contaminated sediments by bacterial leaching: a case study on the field scale. In: W.J. VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENTS (eds.) *Contaminated Soil '95*. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academ. Publishers, S. 1039-1048.
- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., KUSCHK, P., STOTTMEISTER, U. (1995B): Einfluß des Schwefelgehaltes von Sedimenten auf die Mobilisierung von Schwermetallen durch bakterielle Laugung. *Vom Wasser* **84**, 419-430.
- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., WEIßBRODT, E., STOTTMEISTER, U. (1996): Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch bakterielle Laugung - ein Behandlungskonzept. *Vom Wasser* **86**, 363-375.
- SEIDEL, H. (1997): Feldversuch zur Verringerung der Schwermetallbelastung von Flußsedimenten durch Bioleaching. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.

- SEIDEL H., ONDRUSCHKA J., MORGENSTERN P., STOTTMEISTER U. (1998A): Bioleaching of heavy metals from contaminated aquatic sediments using indigenous sulphur-oxidizing bacteria: a feasibility study. *Wat. Sci. Technol.* **37**, 387-394.
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., ONDRUSCHKA, J. (1998B): Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching. *In: Fachtagung Sanierung kontaminierter Böden*, Munster, P16 S. 1-11.
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., ONDRUSCHKA, J. (1999A): Remediation of heavy-metal contaminated sediments by bioleaching. *In: S. SELENSKA-POBELL, H. NITSCHKE (eds.) Bacterial-Metal/Radionuclide Interaction: Basic Research and Bioremediation. Wissensch.-Techn. Ber. FRZ-252*, Dresden: Forschungszentrum Rossendorf, S. 104-105.
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P. (1999B): Behandlungskonzept zur Reinigung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Vererdung und Bioleaching. *In: Tagungsband Energie und Umwelt '99*, TU Bergakademie Freiberg/Sa., S. 181-182.
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P. (1999C): Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching. *In: Innovation in der Biotechnologie - Projekte der Deutschen Bundesstiftung Umwelt stellen sich vor. Biotechnica Hannover*, S. 40-46.
- SEIDEL, H. (1999D): Feldversuch zur Verringerung der Schwermetallbelastung konditionierter Gewässersedimente durch Bioleaching. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- SEIDEL, H. (2000A): Abtrennung der Schwermetalle aus sauren Prozeßwässern des Bioleaching-Verfahrens durch Alkalisierung. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P. (2000B): Eliminierung von Schwermetallen aus Gewässersedimenten durch Bioleaching. *In: Tagungsband 2. Fachtagung "Sanierung kontaminierter Böden" Arge EXPO 2000*, Munster, V32 S. 1-7.
- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., MORGENSTERN, P., WENNRICH, R., HOFFMANN, P. (2000C): Efficiency of surfactant application as treatment for controlling the bioleaching of heavy metal contaminated sediments. *In: Contaminated Soil 2000*. London: Thomas Telford Publishing, S. 1288-1289.
- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., MORGENSTERN, P., WENNRICH, R., HOFFMANN, P. (2000D): Bioleaching of heavy metal-contaminated sediments by indigenous *Thiobacillus* spp: metal solubilization and sulfur oxidation in the presence of surfactants. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **54**, 854-857.
- SEIDEL, H., WENNRICH, R., MORGENSTERN, P., LÖSER, C. (2002): Effektivität der Abtrennung der Schwermetalle und von Sulfat aus Prozeßwässern des Bioleaching-Verfahrens durch Alkalisierung. Vom Wasser (eingereicht).
- SEIER, C. (1999): Untersuchungen zum Bioleaching schwermetallbelasteter Gewässersedimente im Perkolationssystem. Fachhochschule Merseburg, Fachbereich Chemie- und Umweltingenieurwesen, Diplomarbeit.
- SHOONER, F., TYAGI, R.D. (1996): Thermophilic microbial leaching of heavy metals from municipal sludge using indigenous sulphur-oxidizing microbiota. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **45**, 440-446
- SMITH, W.-L., GADD, G.M. (1999): Reduction of hexavalent chromium by mixed culture sulphate-reducing bacterial biofilms. *In: S. SELENSKA-POBELL, H. NITSCHKE (eds.) Bacterial-Metal/Radionuclide Interaction: Basic Research and Bioremediation. Wissensch.-Techn. Ber. FRZ-252*, Dresden: Forschungszentrum Rossendorf, S. 53-54.
- STICHNOTHE, H., THÖMING, J., CALMANO, W. (1999): Kreislaufverfahren zur schonenden Dekontamination schwermetallhaltiger Böden und Massenreststoffe. *In: DECHEMA-Jahrestagungen '99*, Bd. 2, Wiesbaden, S. 39-41.
- STRASSER, H., BRUNNER, H., SCHINNER, F. (1995): Biologische Schwermetalleliminierung aus Klärschlamm. *Wasser Abwasser Praxis* **4**(5), 49-53.

- SZEWCZYK, M. (2001): Verbesserung der Effektivität des Bioleaching schwermetallbelasteter Sedimente in der BIOLEA-Pilotanlage Hirschfeld bei Freiberg/Sa. - Laugungsversuch HF1/01. Internat. Hochschulinstitut Zittau, Praktikumsarbeit.
- TASI (1993): Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz - Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen. Köln: Bundesanzeiger.
- TESSIER, A., CAMPELL, P.G.C., BISSON, M. (1979): Sequential extraction for the speciation of particulate trace elements. *Anal. Chem.* **51**, 844-851.
- THÖMING, J., CALMANO, W., BORGWARDT, S. (1995): Reinigung schwermetallkontaminierter Böden durch saure Extraktion und elektrolytische Metallabscheidung. *Wasser Boden* **47**(2), 8-11.
- THÖMING, J., LOTZE, O., CALMANO, W. (1996): Reinigung schwermetallkontaminierter Böden: Gegenstromextraktion mit Kreislaufführung organischer Säuren. In: R. STEGMANN (ed.) *Neue Techniken der Bodenreinigung*. Hamburger Berichte **10**, Bonn: Economica Verlag, S. 53-64.
- TIFFREAU, C., MARSEILLE, F., ISAURE, M. P., LORS, C., LABOUDIGUE, A., BRUNCHU, P., LECOMTE, P. (1999): Impact of contaminated dredged sediment deposits on clean soil: an interdisciplinary study of the mobility and bioavailability of the metallic pollution. In: G. DE SCHUTTER (ed.) *CATS 4 Characterisation and treatment of sediments*. Antwerpen: Technologisch Instituut vzw, S. 243-252.
- TOBLER, F. (1943): Stengelbau, Festigkeits- und Verwertungsunterschiede beim Schilfrohr (*Phragmites communis* TRIN.). *Angew. Bot.* **25**, 165-177.
- TRECKOW, M.R.M. (1991): Wirkungen von *Phalaris arundinacea* L. und *Glyceria fluitans* (L.) R. BROWN auf Abwasser und Sediment. Frankfurt/M.: Wissenschafts-Verlag Dr. Wigbert Maraun.
- TROLLDENIER, G. (1988): Visualisation of oxidizing power of rice roots and of possible participation of bacteria in iron deposition. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **151**, 117-121.
- TROLLDENIER, G. (1996): Die Ökophysiologie der Wurzeln und der Rhizosphäre. *Biologie in unserer Zeit* **26**, 56-65.
- TUREKIAN, K.K., WEDEPOHL, K.H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* **72**, 175-192.
- TYAGI, D., BLAIS, J.-F., AUCLAIR, J.-C., MEUNIER, N. (1993): Bacterial leaching of toxic metals from municipal sludge: influence of sludge characteristics. *Water Environ. Res.* **65**, 196-204.
- TYAGI, R.D., SREEKRISHNAN, T.R., BLAIS, J.F., SURAMPALLI, R.Y., CAMPBELL, P.G.C. (1998): Effect of dissolved oxygen on sludge acidification during the SSDML-process. *Wat. Air Soil Poll.* **102**, 139-155.
- VEEN, W.W.VAN, CUPERUS, J.G., WOBBS, E., HOLLANDER, M.DEN, POLDERMAN, W. (1999): Design of a multi-purpose processing plant for dredge spoils. In: G. DE SCHUTTER (ed.) *CATS 4 Characterisation and treatment of sediments*. Antwerpen: Technologisch Instituut vzw, S. 569-574.
- VENGHAUS, T., WERTHER, J. (1996): Die Flotation als ergänzender Verfahrensschritt bei der Wäsche schwermetallbelasteter Böden In: R. STEGMANN (ed.) *Neue Techniken der Bodenreinigung*. Hamburger Berichte **10**, Bonn: Economica Verlag, S. 39-52.
- VERMEULEN, J., DIJK, S.VAN, GROTEHUIS, T., JOZIASSE, J., RULKENS, W. (2000): Accelerated physical ripening of PAH and oil contaminated sediment to distinguish critical steps in remediation. In: *Contaminated Soil 2000*. London: Thomas Telford Publishing, S. 1184-1185.
- VIGELAHN, L. (1997): Miniaturisierte Verfahren des Leuchtbakterientests und Methoden zur Automatisierung. In: S. HEIDEN, W. DOTT (eds.) *Miniaturisierte und automatisierte Testverfahren zur human- und ökotoxikologischen Bewertung von Schadstoffen in Umweltproben*. Initiativen zum Umweltschutz Bd. 7, Osnabrück: Zeller Verlag, S. 168-201.
- VOIGT, K. (2001): Kinetik der Schwefeloxidation beim Bioleaching schwermetallbelasteter Gewässersedimente im Mikrokosmos. Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, Diplomarbeit.

- WALLNÖFER, P.R., ENGELHARDT, G. (1995): Schadstoffe aus dem Boden. *In*: H. BERTHOLD, E.F. ELSTNER (eds.) *Schadwirkungen auf Pflanzen*. Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akadem. Verlag, S. 118-140.
- WEISSENFELS, W.D., KLEWER, H.-J., LANGHOFF, J. (1992): Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **36**, 689-696.
- WHITE, C., SHARMAN, A.K., GADD, G.F. (1998): An integrated microbial process for the bioremediation of soil contaminated with toxic metals. *Nature Biotechnol.* **16**, 572-575.
- WIEßNER, A., KUSCHK, P., KÄSTNER, M., STOTTMEISTER, U. (2002): Abilities of helophyte species to release oxygen into rhizospheres with varying redox conditions in laboratory-scale hydroponic systems. *Int. J. Phytoremediation* **4**, 1-15.
- WILD, A. (1995): *Umweltorientierte Bodenkunde - Eine Einführung*. Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akadem. Verlag.
- WINDEN, S.C.VAN, ERVEN, J.P.T., PRUIJN, M.F. (1999): High quality sand products from contaminated sediments. *In*: G. DE SCHUTTER (ed.) *CATS 4 Characterisation and treatment of sediments*. Antwerpen: Technologisch Instituut vzw, S. 467-476.
- WOLF, U. (2000): Untersuchungen zur Revitalisierung durch Bioleaching behandelter schwermetallbelasteter Gewässersedimente. HTWK Leipzig, Fachbereich Energie- und Umwelttechnik, Praktikumsarbeit.
- WOLF, U. (2001): Untersuchungen zum Bioleaching schwermetallbelasteter Gewässersedimente im Mikrokosmos. HTWK Leipzig, Fachbereich Energie- und Umwelttechnik, Diplomarbeit.
- WÖMMEL, S., CALMANO, W., HEINING, K. (1993): Reinigung schwermetallbelasteter Böden - ein Verfahrenskonzept. *In*: *Altlastensanierung '93*, Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academ. Publishers, S. 1315-1323.
- ZAGURY, G.J., NARASIAH, K.S., TYAGI, R.D. (1994): Adaptation of indigenous iron-oxidizing bacteria for bioleaching of heavy metals in contaminated soils. *Environ. Technol.* **15**, 517-530.
- ZEHNSDORF, A. (1997): Untersuchungen zur Konditionierung von Flußsedimenten mit Pflanzen. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P., LÖSER, C., MESCH, J. (1999): Maßnahmen zur Beschleunigung des Kohlenwasserstoffabbaus bei der mikrobiellen Bodensanierung in einer Perkulationsanlage. *altlasten spektrum* **8**, 104-108.
- ZEHNSDORF, A., LÖSER, C., FUSSY, M., SEIDEL, H. (2000A): Konditionierung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Pflanzen. *In*: *Tagungsband Energie und Umwelt 2000*, TU Bergakademie Freiberg/Sa., S. 255-257.
- ZEHNSDORF, A., LÖSER, C., FUSSY, M., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2000B): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Die Rolle der Pflanzen bei der Konditionierung von Flußsedimenten. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- ZEHNSDORF, A. (2001): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Der Einfluß der Pflanzen auf die Sedimentkonditionierung. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- ZEHNSDORF, A., LÖSER, C., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2001): Konditionierung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Pflanzen. *Wasser Boden* **53**(11), 33-40.

8 Öffentlichkeitsarbeit

Publikationen in Zeitschriften

- FISCHER, R., SEIDEL, H., RAHNER, D., MORGENSTERN, P., LÖSER, C.: Elimination of heavy metals from process waters of the bioleaching process by electrolysis. J. Soils Sediments, eingereicht.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (1999): Conditioning of heavy metal-polluted river sediments by helophytes. Int. J. Phytoremediation **1**, 339-359.
- LÖSER, C., FUSSY, M., ZEHNSDORF, A., SEIDEL, H. (2000): Revitalisierung mikrobiell gelaugter Sedimente als Teil eines Sanierungsverfahrens zur Behandlung schwermetallbelasteter Gewässersedimente. Freiburger Forschungshefte **A859**, 129-146.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (2001): Remediation of heavy metal-contaminated sediments by solid-bed bioleaching. Environ. Geol. **40**, 643-650.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., FUSSY, M., MORGENSTERN, P. (2001): Möglichkeiten zur Kostenreduzierung bei der Entsorgung Schwermetall-kontaminierter Flußsedimente - ein Fallbeispiel. altlasten spektrum **10**, 18-27.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2002): Ein Verfahren zur Reinigung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Bioleaching im Festbett. Umweltmagazin **32**(3), 52-53.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., FUSSY, M., STÄRK, H.-J. (2002): Conditioning of heavy metal-polluted river sediment by *Cannabis sativa* L.. Int. J. Phytoremediation **4**, 27-45.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A. (2002): Conditioning of freshly dredged heavy metal-polluted aquatic sediment with reed canary grass (*Phalaris arundinacea* L.). Acta Biotechnol. **22**, 81-89.
- SEIDEL H., ONDRUSCHKA J., MORGENSTERN P., STOTTMEISTER U. (1998): Bioleaching of heavy metals from contaminated aquatic sediments using indigenous sulphur-oxidizing bacteria: a feasibility study. Wat. Sci. Technol. **37**, 387-394.
- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., MORGENSTERN, P., WENNRICH, R., HOFFMANN, P. (2000): Bioleaching of heavy metal-contaminated sediments by indigenous *Thiobacillus* spp: metal solubilization and sulfur oxidation in the presence of surfactants. Appl. Microbiol. Biotechnol. **54**, 854-857.
- SEIDEL, H., WENNRICH, R., MORGENSTERN, P., LÖSER, C.: Effektivität der Abtrennung der Schwermetalle und von Sulfat aus Prozeßwässern des Bioleaching-Verfahrens durch Alkalisierung. Vom Wasser, eingereicht.
- ZEHNSDORF, A., LÖSER, C., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2001): Konditionierung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Pflanzen. Wasser Boden **53**(11), 33-40.

Patente

- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., MORGENSTERN, P.: Verfahren zur mikrobiologischen Reinigung von schwermetallhaltigen Schlämmen. Patentschrift DE 196 13 717 C1, Patenterteilung 9. Okt. 1997.
- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., MORGENSTERN, P.: Process for the microbiological purification of slurries containing heavy metals. Patentschrift WO 97/36832 A1, Int. Offenlegung 9. Okt. 1997.
- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., MORGENSTERN, P.: Verfahren zur mikrobiologischen Reinigung von schwermetallhaltigen Schlämmen. Patentschrift EP 891 304 B1, Patenterteilung 22. Aug. 2001.
- SEIDEL, H., ZEHNSDORF, A., LÖSER, C., SCHMEROLD, R.: Verfahren zur mikrobiellen Laugung von schwermetallhaltigen Feststoffen in Reaktoren. Patentschrift DE 10154904.4, Anmeldetag 30. Okt. 2001.

Publikationen in Sammelbänden

- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (1999): Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch mikrobielle Laugung in Perkolatorsystemen. *In: DEHEMA-Jahrestagungen '99 Bd. II, Wiesbaden, 42-44.*
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (1999): Remediation of heavy-metal polluted river sediments by bioleaching using the percolation principle. *In: G. DE SCHUTTER (ed.) CATS 4 Characterisation and treatment of sediments. Antwerpen: Technologisch Instituut vzw, 213-222.*
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (1999): Konzept zur Sanierung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Konditionierung, Bioleaching und Revitalisierung. *In: Environment 2000 - Geosciences for Society. Schriftenreihe Dt. Geologische Ges. 9, 89.*
- LÖSER, C., SEIDEL, H., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P. (1999): Der Einfluß von Milieufaktoren auf das Bioleaching schwermetallbelasteter Gewässersedimente. *In: DEHEMA (ed.) Symposium Natural Attenuation, Frankfurt, 90.*
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., FUSSY, M., SEIDEL, H. (2000): Revitalisierung mikrobiell gelaugter Sedimente als Bestandteil eines Sanierungsverfahrens zur Behandlung schwermetallbelasteter Gewässersedimente. *In: Abstracts Kolloquium 6, 51. Berg- und Hüttenmännischer Tag, TU Bergakademie Freiberg/Sa., 10.*
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., SCHÖNBEIN, K., SEIDEL, H. (2000): Remediation of heavy-metal-polluted river sediments by bioleaching: Experiments on a pilot scale. *In: Proceedings 2nd Euroconference Bacterial-Metal / Radionuclide Interaction. Dresden: Forschungszentrum Rossendorf, 66-69.*
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (2000): Remediation of heavy-metal-polluted river sediments - Comparison of purely chemical leaching and bioleaching in suspension and the solid bed. *In: Contaminated Soil 2000. London: Thomas Telford Publishing, 523-527.*
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., SEIDEL, H. (2001): Conditioning of heavy metal-polluted sediment with plants on a pilot scale. *In: Contaminated Soil 2000, Abstracts of the ISEB 2001 Meeting Phytoremediation, Leipzig, 92.*
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., ONDRUSCHKA, J. (1998): Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching. *In: Fachtagung Sanierung kontaminierter Böden, Munster, 1-11.*
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., ONDRUSCHKA, J. (1999): Remediation of heavy-metal contaminated sediments by bioleaching. *In: S. SELENSKA-POBELL, H. NITSCHKE (eds.): Bacterial-Metal/Radionuclide Interaction - Basic Research and Bioremediation. Wissenschaftlich-Technische Berichte Forschungszentrum Rossendorf FRZ-252, 104-105.*
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P. (1999): Behandlungskonzept zur Reinigung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Vererdung und Bioleaching. *In: Tagungsband Energie und Umwelt '99, TU Bergakademie Freiberg, 181-182.*
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P. (1999): Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching. *In: Innovation in der Biotechnologie - Projekte der Deutschen Bundesstiftung Umwelt stellen sich vor, Biotechnica Hannover, 40-46.*
- SEIDEL, H., ONDRUSCHKA, J., MORGENSTERN, P., WENNRICH, R., HOFFMANN, P. (2000): Efficiency of surfactant application as treatment for controlling the bioleaching of heavy metal contaminated sediments. *In: Contaminated Soil 2000. London: Thomas Telford Publishing, 1288-1289.*
- SEIDEL, H., LÖSER, C., KOPINKE, F.-D., MACKENZIE, K., STOTTMEISTER, U. (2002): Sedimente - chemische Zeitbomben? Bioleaching und reaktives Capping als Sanierungsstrategien. *In: Jahresbericht 2001-2002. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, in Vorbereitung.*
- ZEHNSDORF, A., LÖSER, C., FUSSY, M., SEIDEL, H. (2000): Konditionierung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Pflanzen. *In: Tagungsband Energie und Umwelt 2000, TU Bergakademie Freiberg/Sa., 255-257.*

Forschungsberichte

- HOFFMANN, P., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., VOIGT, K., SEIDEL, H., (2001): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Laugungsversuch unter praxisnahen Bedingungen in der *large scale*-Versuchsanlage SECON bei Kleindalzig. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 43 S.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A. (1999): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Ergebnisse aus Laboruntersuchungen. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 172 S.
- LÖSER, C., FUSSY, M., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A., SEIDEL, H. (2000): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Revitalisierung gelaugter Sedimente. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 59 S.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., SCHÖNBEIN, K., SEIDEL, H. (2000): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Laugungsversuche in der BIOLEA Pilotversuchsanlage in Hirschfeld bei Freiberg/Sa.. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 66 S.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., FUSSY, M., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2001): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Revitalisierung gelaugter Sedimente und Toxizitätstests. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 52 S.
- LÖSER, C., HOFFMANN, P., VOIGT, K., ZEHNSDORF, A., SCHÖNBEIN, K., SEIDEL, H. (2001): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Laugungsversuche in Suspension. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 117 S.
- LÖSER, C., SCHÖNBEIN, K., HOFFMANN, P., ZEHNSDORF, A., SEIDEL, H. (2001): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Festbettlaugung im Labormaßstab. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 56 S.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., SCHÖNBEIN, K., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2002): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Zweite Serie von Laugungsversuchen in der BIOLEA-Pilotversuchsanlage Hirschfeld bei Freiberg/Sa.. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 65 S.
- SEIDEL, H. (1997): Feldversuch zur Verringerung der Schwermetallbelastung von Flußsedimenten durch Bioleaching. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 22 S.
- SEIDEL, H. (1999): Feldversuch zur Verringerung der Schwermetallbelastung konditionierter Gewässersedimente durch Bioleaching. Leipzig: UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 28 S.
- ZEHNSDORF, A. (1997): Untersuchungen zur Konditionierung von Flußsedimenten mit Pflanzen. Leipzig: UFZ Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 33 S.
- ZEHNSDORF, A., LÖSER, C., FUSSY, M., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2000): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Die Rolle der Pflanzen bei der Konditionierung von Flußsedimenten. Leipzig: UFZ Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 91 S.
- ZEHNSDORF, A. (2001): Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching - Der Einfluß der Pflanzen auf die Sedimentkonditionierung. Leipzig: UFZ Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht, 34 S.

Praktikumsarbeiten und Diplomarbeiten

- FUSSY, M. (1999): Konditionierung von schwermetallbelasteten Flußsedimenten mit Faserhanf (*Cannabis sativa* L.). Universität Leipzig, Fakultät für Biowissenschaften, Pharmazie und Psychologie, Diplomarbeit, 66 S.
- SCHÜMICHEN, A. (2002): Einfluß physikochemischer Milieufaktoren auf die mikrobielle Laugung schwermetallbelasteter Gewässersedimente. Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig (FH), Fachrichtung Energietechnik/Umwelttechnik, Praktikumsarbeit, 45 S.
- SEIER, C. (1999): Untersuchungen zum Bioleaching schwermetallbelasteter Gewässersedimente im Perkolationssystem. Fachhochschule Merseburg, Fachbereich Chemie- und Umweltingenieurwesen, Diplomarbeit, 96 S.
- SZEWCYZYK, M. (2001): Verbesserung der Effektivität des Bioleaching schwermetallbelasteter Sedimente in der BIOLEA-Pilotanlage Hirschfeld bei Freiberg/Sa. - Laugungsversuch HF1/01. Internationales Hochschulinstitut Zittau, Praktikumsarbeit, 36 S.
- VOIGT, K. (2001): Kinetik der Schwefeloxidation beim Bioleaching schwermetallbelasteter Gewässersedimente im Mikrokosmos. Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, Diplomarbeit, 69 S.
- WOLF, U. (2000): Untersuchungen zur Revitalisierung durch Bioleaching behandelter schwermetallbelasteter Gewässersedimente. Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig (FH), Fachrichtung Energietechnik/Umwelttechnik, Praktikumsarbeit, 32 S.
- WOLF, U. (2001): Untersuchungen zum Bioleaching schwermetallbelasteter Gewässersedimente im Mikrokosmos. Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig (FH), Fachrichtung Energietechnik/Umwelttechnik, Diplomarbeit, 96 S.

Poster

- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A. (1998): Möglichkeiten einer Nutzung des biologischen Selbstreinigungspotentials von Sedimenten. GDCh-Umwelttagung 1998 „Umwelt und Chemie - Innovationen und Produktdesign“, Karlsruhe 27.-30. Sept. 1998.
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., ONDRUSCHKA, J. (1998): Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching. Fachtagung Sanierung kontaminierter Böden, Munster 5.-7. Okt. 1998.
- SEIDEL, H., LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., ONDRUSCHKA, J. (1998): Remediation of heavy-metal contaminated sediments by bioleaching. Euroconference Bacterial-Metal / Radionuclide Interaction: Basic Research and Bioremediation, Forschungszentrum Rossendorf/Dresden 2.-4. Dez. 1998.
- SEIDEL, H. (1999): Biologische Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente. Informationsveranstaltung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt „Innovationsförderung in Sachsen“, Dresden 5. Juli 1999.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P. (1999): Der Einfluß von Milieufaktoren auf das Bioleaching schwermetallbelasteter Gewässersedimente. Fachtagung Biotechnologie im Umweltschutz, Munster 9.-12. Mai 1999.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P. (1999): Der Einfluß von Milieufaktoren auf das Bioleaching schwermetallbelasteter Gewässersedimente. Symposium Natural Attenuation, Frankfurt 27.-28. Okt. 1999.
- LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P., SEIDEL, H. (2001): Conditioning of heavy metal-polluted sediment with plants on a pilot scale. ISEB 2001 Meeting Phytoremediation, Leipzig 15.-17. Mai 2001.

Vorträge

- LÖSER, C.: Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch mikrobielle Laugung in Perkolatorsystemen. DECHEMA-Jahrestagungen '99, Wiesbaden 27.-29. April 1999.
- LÖSER, C.: Nutzung des Perkolationsverfahrens zur biologischen Sanierung kontaminierter Feststoffe. Kolloquium „Verfahren der Bodensanierung und Abwasserreinigung“ an der Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig (FH), Markleeberg 19. Mai 1999.
- LÖSER, C.: Remediation of heavy-metal polluted river sediments by bioleaching using the percolation principle. International Conference on Characterisation and treatment of sediments - CATS 4, Antwerpen 15.-17. Sept. 1999.
- LÖSER, C.: Konzept zur Sanierung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Konditionierung, Bioleaching und Revitalisierung. Environment 2000 - Geosciences for Society, Halle 22.-25. Sept. 1999.
- LÖSER, C.: Remediation of heavy-metal polluted aquatic sediment by bioleaching using the percolation principle. Vorstellung der Pilotanlage BIOLEA vor französischen Umweltexperten, Hirschfeld 15. Mai 2000.
- LÖSER, C.: Revitalisierung mikrobiell gelaugter Sedimente als Bestandteil eines Sanierungsverfahrens zur Behandlung schwermetallbelasteter Gewässersedimente. Freiburger Forschungsforum - 51. Berg- und Hüttenmännischer Tag, Freiberg 14.-16. Juni 2000.
- LÖSER, C.: Remediation of heavy-metal-polluted river sediments by bioleaching on a pilot scale. 2nd Euroconference Bacterial-Metal/Radionuclide Interaction: Basic Research and Bioremediation, Forschungszentrum Rossendorf, Rossendorf 30. Aug. - 1. Sept. 2000.
- LÖSER, C.: Remediation of heavy-metal-polluted river sediments - Comparison of pure chemical leaching and bioleaching in suspension and the solid bed. ConSoil 2000 - 7th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Leipzig 18.-22. Sept. 2000.
- LÖSER, C.: Microbial remediation of contaminated solids using the percolation principle. ConSoil 2000 - 7th Int. FZK/TNO Conference on Contaminated Soil - Technical Tour No. 106, Hirschfeld 22. Sept. 2000.
- LÖSER, C.: Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching. TerraTec 2001 - im von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gestalteten Themenblock "Produktintegrierter Umweltschutz durch biologische Verfahren und Produkte" im Zentrum Umwelttechnik, Leipzig 13.-16. März 2001.
- LÖSER, C.: Reinigung schwermetallkontaminierter Gewässersedimente durch Bioleaching. Geotechnisches Seminar am Institut für Geotechnik und Bergbau der TU Bergakademie Freiberg, Freiberg 17. April 2001.
- SEIDEL, H.: Behandlungskonzept zur Reinigung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Vererdung und Bioleaching. Fachkongreß „Energie und Umwelt '99“ an der TU Bergakademie Freiberg, Freiberg 24.-25. März 1999.
- SEIDEL, H.: Behandlungskonzept zur Reinigung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Vererdung und Bioleaching. Fachgespräch des BMBF „Sicherung und Sanierung von Erzbergbaualtlasten“, Hamburg 20. Juli 1999.
- SEIDEL, H.: Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching. Vortragsveranstaltung „Innovation in der Biotechnologie - Projekte der Deutschen Bundesstiftung Umwelt stellen sich vor“ auf der Biotechnica, Hannover 5.-7. Okt. 1999.
- SEIDEL, H.: Eliminierung von Schwermetallen aus Gewässersedimenten durch Bioleaching. 2. Fachtagung „Sanierung kontaminierter Böden“ Arge EXPO 2000, Munster 8.-11. Okt. 2000.
- ZEHNSDORF, A.: Konditionierung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Pflanzen. Fachtagung: Energie und Umwelt 2000, TU Bergakademie Freiberg 29.-30. März 2000.
- ZEHNSDORF, A.: Konditionierung schwermetallkontaminierter Sedimente mit Pflanzen. Geotechnisches Seminar am Institut für Geotechnik und Bergbau der TU Bergakademie Freiberg, Freiberg 17. April 2001.
- ZEHNSDORF, A.: Vererdung von Schlämmen und Sedimenten mit Pflanzen / Reinigung von Regenwasser mit Pflanzen. Vorlesungsreihe Phytoremediation an der FH Anhalt, Köthen 21. Nov. 2001.

Zeitungsartikel, Informationsblätter

Biologie gegen Schwermetalle. *In:* „Umwelt kommunale ökologische Briefe“ Nr. 2, 21. Jan. 1998.

Biologische Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente. *In:* Zukunftsweisende Umweltschutzprojekte aus Sachsen. Informationsschrift der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, 5. Juli 1999.

Bakterien entgiften Schlamm. *In:* VDI Nachrichten Nr. 43, 29. Okt. 1999.

Ausgewaschen. *In:* Monatszeitschrift Vorwärts, April 2000.

Bioleaching - Biologische Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente. Informationsblatt auf Biotechnica Hannover, 9.-11. Okt. 2001.

Gefährliche Mitgift auf nassem Grund. *In:* Leipziger Volkszeitung, 19. Okt. 2001.

Innovatives Verfahren zur Reinigung schwermetallbelasteter Gewässersedimente. Jahresbericht der Deutschen Bundesstiftung Umwelt 2001, im Druck.

Internet-Seiten

Internet-Präsentation „Bioleaching“ auf der UFZ-Seite: www.ufz.de

Internet-Präsentation „Bioleaching“ auf der BMU-Seite: www.bauer-mourik.de

1. Einführung

Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bio- leaching

Projektergebnisse - Wirtschaftlichkeit - Marktbewer- tung

Schlußbericht

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (AZ 12099)

Laufzeit:

April 1998 – September 2001

Projektpartner:

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung
(UFZ)

BAUER und MOURIK UMWELTECHNIK GmbH & Co. (BMU)

Projektleiter:

Dr. Seidel (UFZ)
Dr. Schmerold (BMU)

Verfasser:

Dr. Roland Schmerold

Schrobenhausen, 28.10.2001

Inhaltsübersicht:

1. Einführung.....	3/21
2. Projektziele.....	4/21
3. Verfahrensbeschreibung.....	5/21
4. Versuchsergebnisse.....	7/21
5. Verfahrenskosten.....	9/21
6. Marktübersicht.....	16/21
7. Resümee und Danksagung.....	19/21
8. Quellenverzeichnis.....	20/21
9. Anhang.....	22/21

1. Einführung

Ein typisches Umweltproblem in Industriezentren, Bergbaugebieten und Hafenregionen stellen schwermetallbelastete Gewässersedimente und Böden dar. Allein in den Gewässern Sachsens lagern 21 Mio m³ Sedimente, von denen 3,7 Mio m³ dringend zu beräumen sind [1,6]. Hafenbereiche wie die Lagune von Venedig enthalten mehrere Millionen Kubikmeter schwermetallbelasteter Schlämme, die entfernt werden müssen und in klassischen Regionen mit Erzbergbau stellen Armerzhalden und Schlammteiche eine ständige Quelle von Schwermetallkontaminationen in Gewässern dar. Das Gefährdungspotential dieser Materialien liegt in der potentiellen Solubilisierung und der damit verbunden Mobilisierung der Schwermetalle durch mikrobielle Oxidations- und Versauerungsprozesse, häufig ausgelöst durch Kontakt mit dem Luftsauerstoff. Dieser Prozess der natürlichen Schwermetallmobilisierung sollte unter kontrollierten Bedingungen als zentraler Schritt in einem naturnahen Verfahren zur Aufbereitung bzw. Reinigung schwermetallhaltiger Sedimente genutzt werden.

Im ursprünglich geplanten Forschungsprojekt wurden Baggerschlämme aus der Weißen Elster bei Leipzig als Arbeitsmaterial ausgewählt, da an diesem Material insbesondere das typische Problem der schlechten Perkulierbarkeit solcher feinkörnigen Materialien mit hohem Wassergehalt überwunden werden muß.

Auf dem Gelände des Bodenreinigungszentrums Hirschfeld der BMU nahe Leipzig, Sachsen wurde die Pilotanlage BIOLEA für Versuche an Böden im Festbettreaktor eingerichtet (Abb.1.).



Abb.1a.: Pilotanlage BIOLEA am Bodenreinigungszentrum der BMU in Hirschfeld

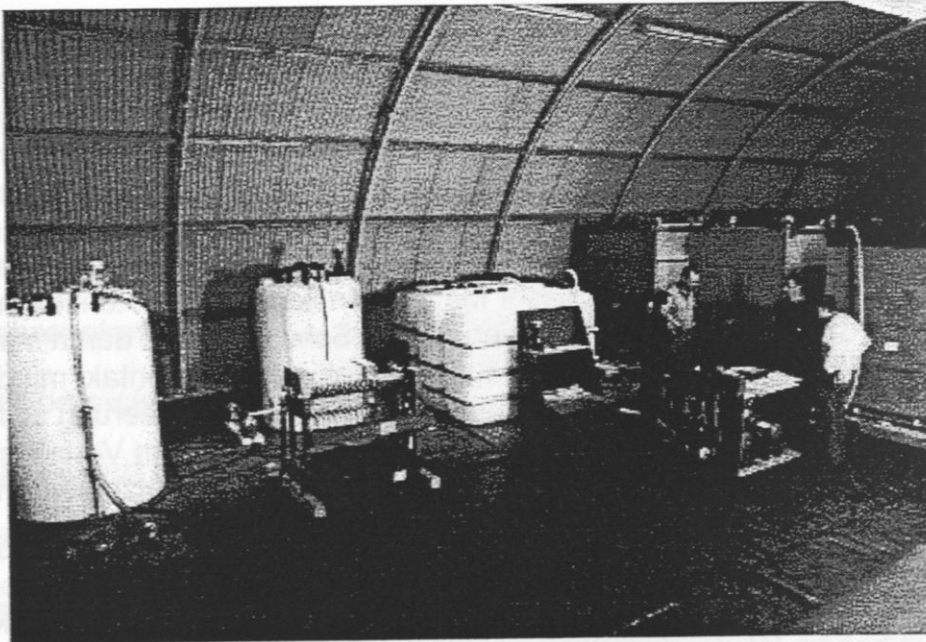


Abb.1.b: Anlagentechnik der Pilotanlage BIOLEA.

2. Projektziele

Ausgehend von der lokalen Gewässerproblematik im Einflußbereich der ehemaligen Bergbauregion Erzgebirge sollte im Rahmen des Forschungsprojektes (AZ 12099) ein Verfahren zur Reinigung schwermetalbelasteter Gewässersedimente durch mikrobielle Laugung im Festbett entwickelt werden. Hierbei war ein Teilziel die Übertragung der Ergebnisse aus Laboruntersuchungen auf den Pilotmaßstab in der BIOLEA-Anlage unter Berücksichtigung aller Probleme die beim up-scaling eines derartigen Verfahrens entstehen.

Im Rahmen der verfahrenstechnischen Entwicklung lassen sich die folgenden Bereiche weitere Teilziele ableiten:

- Verbesserung der Materialeigenschaften der Schlämme zur Laugung im Festbett.
- Optimierung der Reinigung des Waschwassers mit dem Ziel der Abfallreduzierung bzw. Wertstoffrückgewinnung
- Revitalisierung des gelaugten Sedimentes zur Wiederverwertung.

3. Verfahrensbeschreibung

Das Verfahren zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente lässt sich in die Behandlungsstufen Klassierung, Vererdung mit Pflanzen, Kompostierung, Wasserbehandlung und Revitalisierung untergliedern ([2]. Abb. 2).

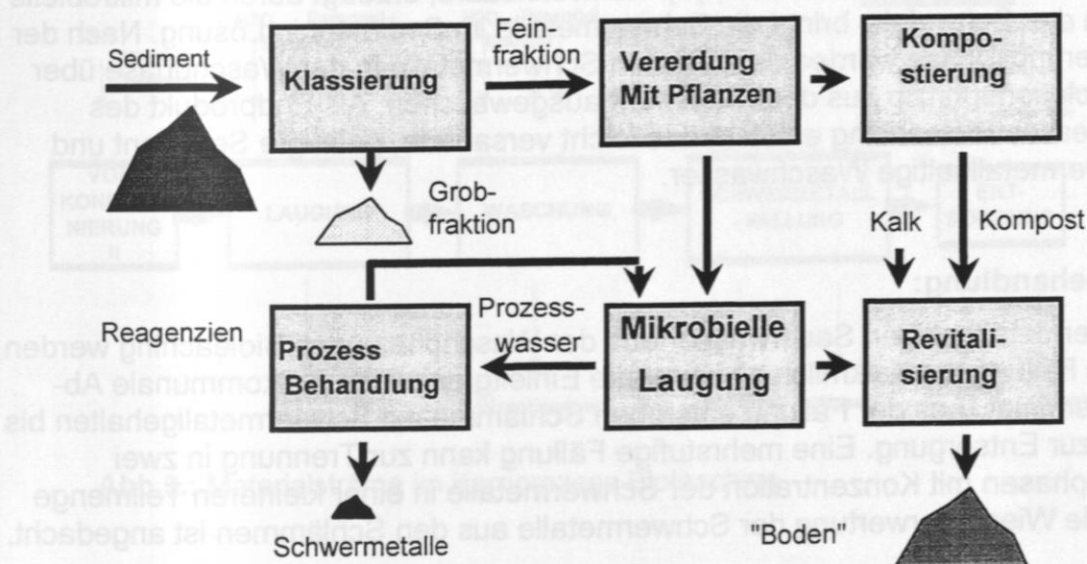


Abb.2: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte

Klassierung:

Gewässersedimente bestehen häufig aus einer schadstoffarmen Grobfraction und einer schadstoffreichen Feinfraktion. Durch einfache Siebung wird eine Reduzierung der zu behandelnden Sedimentmenge erreicht [3]. Die dabei entstehende schadstoffarme Grobfraction kann unmittelbar einer Wiederverwertung zugeführt werden und nur die Feinfraktion wird der Behandlung unterzogen.

Die Materialeigenschaften der Feinfraktion aus frisch gebaggerten Gewässersedimenten erlauben i.d.R. keine Laugung im Festbett. Deshalb wird in einem ersten Behandlungsschritt durch Vererdung über gezielten Pflanzenbewuchs die erforderliche Durchlässigkeit im Sediment erzeugt. Zur Optimierung des Vererdungsvorganges wurde eine Pflanzenart gewählt die bei schnellem Wachstum während einer Pflanzperiode eine tiefe Durchwurzelung erreicht [5,8].

Kompostierung:

Die Biomasse, die während der Sedimentvererdung aus einer Wachstumsperiode des einjährigen Pflanzenbewuchs entsteht kann über einfache Kompostierung in einen Zuschlagsstoff für die spätere Revitalisierung der gelaugten Sedimente umgewandelt werden [4]. Die eingesetzten Pflanzen weisen keine signifikante Akkumulation von Schwermetallen in der Biomasse auf [5,8]. Damit ergeben sich keine Einschränkungen im Einsatz der kompostierten Biomasse.

Bioleaching:

Der eigentliche Prozess des Bioleaching unterteilt sich in eine Solubilisierungsphase und eine Waschungsphase im Festbettreaktor. Die Solubilisierungsphase wird durch die Beimischung von elementarem Schwefel (S^0) zum Sediment für den Einbau in den Festbettreaktor eingeleitet. Neben der Schwefelbeimischung dient eine kontrollierte Befeuchtung und Belüftung der Steigerung der mikrobiellen Aktivität der laugungsaktiven Bakterien (Thiobazilli) [2]. Schwefelsäure, erzeugt durch die mikrobielle Oxidation des Schwefels, bringt die Schwermetalle im Sediment in Lösung. Nach der Solubilisierungsphase werden die gelösten Schwermetalle in der Waschphase über das Perkulationsprinzip aus dem Sediment ausgewaschen. Als Endprodukt des Kernprozesses Bioleaching entsteht das leicht versauerte, gelaugte Sediment und das schwermetallhaltige Waschwasser.

Wasserbehandlung:

Die schwermetallhaltigen Sauerwässer aus der Waschphase des Bioleaching werden über eine Fällung mit Kalkmilch bis unter die Einleitgrenzwerte für kommunale Abwässer gereinigt. Aus der Fällung entstehen Schlämme mit Schwermetallgehalten bis über 5% zur Entsorgung. Eine mehrstufige Fällung kann zur Trennung in zwei Schlammphasen mit Konzentration der Schwermetalle in einer kleineren Teilmenge führen. Die Wiederverwertung der Schwermetalle aus den Schlämmen ist angedacht.

Revitalisierung:

Das gelaugte Material wird durch Zugabe von Kalk und Kompost für den Einsatz als Rekultivierungssubstrat aufbereitet [4].

Im Hinblick auf die wirtschaftliche Bewertung des Verfahrens sind in Abb. 3. die Prozessschritte des Verfahrens zusammen mit den qualitativen Materialströmen dargestellt. Über den Einsatz von Zuschlagsstoffen, Energie, Wasser, Personal und Gerätetechnik entstehen aus dem schwermetallbelasteten Sediment die Massenströme verwertbares Rekultivierungssubstrat, schwermetallhaltige Fällungsschlämme (evtl. 2 Belastungsstufen) und gereinigtes Abwasser. Zusätzlich entsteht während der Laugung Wärme aus der Schwefeloxidation, die im Rahmen der Steigerung der Prozesseffizienz eingesetzt werden kann.

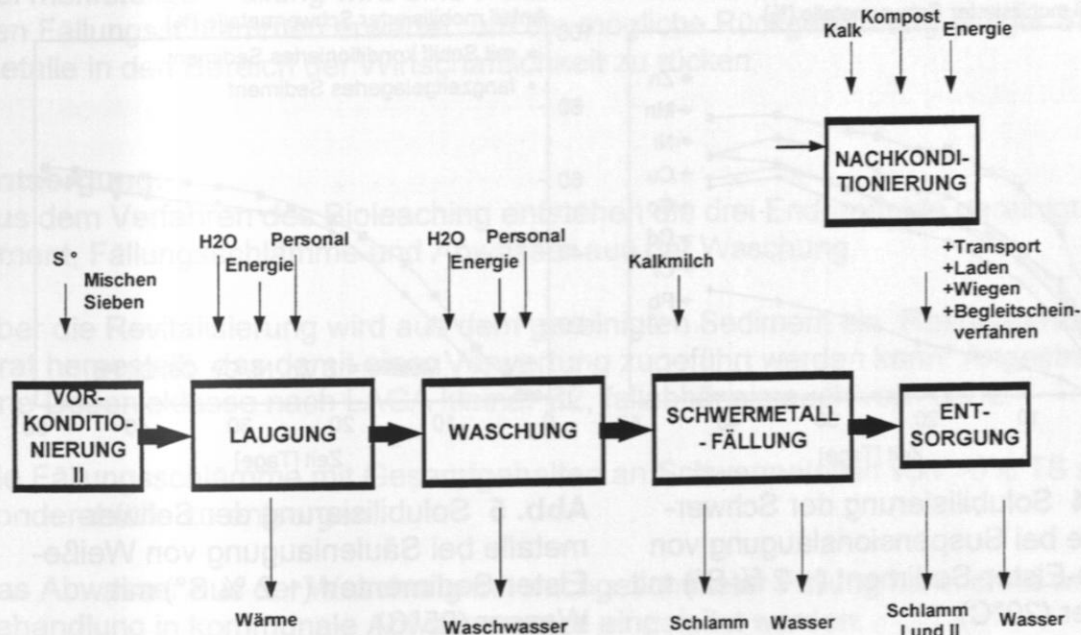


Abb.3.: Materialströme im Kernprozess Bioleaching

4. Versuchsergebnisse

Die im Labor ermittelten Ergebnisse konnten erfolgreich im Pilotmaßstab auf der BIOLEA Versuchsanlage umgesetzt werden [2,4].

Solubilisierung:

Wie in den Laborversuchen wurden elementabhängig Laugungsraten von 60-80% für die Elemente Zn, Mn, Co, Cd erreicht. Cu weist eine geringe Laugungsrate von ca. 25% auf und die Schwermetalle Pb und Cr verhalten sich im Laugungsversuch praktisch immobil (Abb.4.). Der Solubilisierungsprozess kommt nach wenigen Tagen mit schnell ansteigenden Solubilisierungsraten in Gang und erreicht bereits nach 20 Tagen eine Laugungsrate von ca. 60% für die Gruppe der Elemente der Klärschlammverordnung (Abb. 4., Abb.5.). Zwischen 20 und 42 Tagen erreicht die Laugung ein Plateau, ohne weitere signifikante Steigerung der Solubilisierung. Zu diesem Zeitpunkt ist der beigemischte Schwefel zu 80-95% oxidiert.

Waschung:

Nach den 42 Tagen Laugung erfolgte die 10-tägige Waschung in mehreren Schritten mit verschiedenen Wasserchargen. Zur Minimierung der Waschwassermenge werden die Wasserchargen nach dem Perkoationsprinzip in Kreislaufführung mehrfach über den Festbettkörper geführt. Über den Waschprozess wurde das Sediment um mehrere Deponieklassen bis unter die Werte von Z2 nach LAGA von Schwermetallen gereinigt.

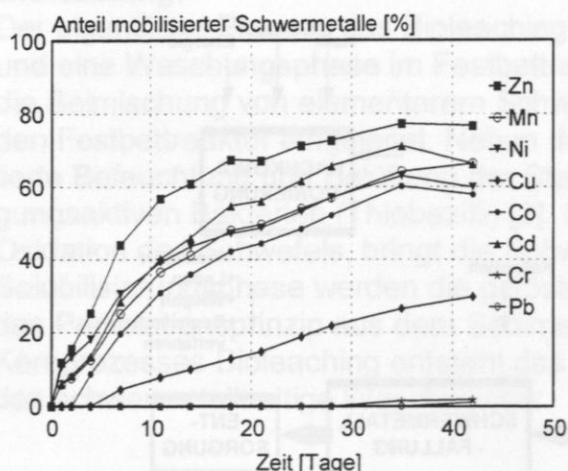


Abb. 4 Solubilisierung der Schwermetalle bei Suspensionslaugung von Weiße-Elster-Sediment (+ 2 % S²) mit Wasser (20°C)

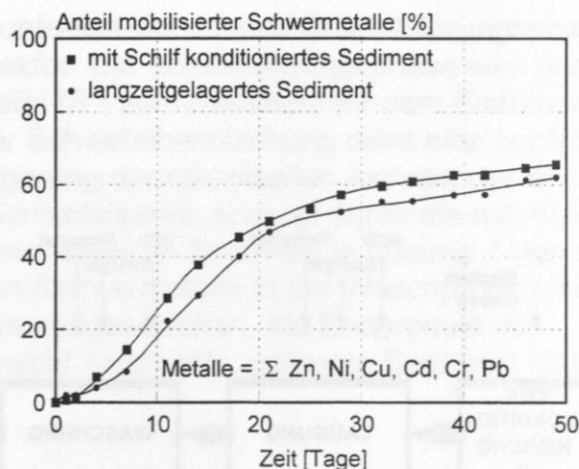


Abb. 5 Solubilisierung der Schwermetalle bei Säulenlaugung von Weiße-Elster-Sedimenten (+ 2 % S²) mit Wasser (25°C)

Wasserreinigung

Bei der Wasserreinigung konnten durch Fällung mit Kalkmilch (Ca(OH)₂, 18%ig) die Schwermetallgehalte im zu entsorgenden Abwasser auf die folgenden Werte, unterhalb der üblichen Einleitgrenzwerte in das kommunale Abwassersystem, gesenkt werden (bestimmt durch ICP-AES):

Cd: <0,04 mg/l	Mn: <0,02 mg/l
Cr: <0,05 mg/l	Co: <0,04 mg/l
Cu: <0,04 mg/l	Fe: <0,02 mg/l
Ni: <0,05 mg/l	Ca: 600-900 mg/l
Pb: <0,1 mg/l	Al: <2-11 mg/l
Zn: <0,04 mg/l	SO ₄ : 1,4-2,0 g/l

In den Fällungsschlämmen weisen die Schwermetalle eine Anreicherung auf bis über 5% auf mit einer Verteilung auf die Elemente wie am folgenden Beispiel dargestellt (bestimmt durch RFA):

Cd: 520 mg/kg TS	Mn: 1,2 %
Cr: 303 mg/kg TS	Co: 315 mg/kg TS
Cu: 1790 mg/kg TS	Fe: 0,19 %
Ni: 3528 mg/kg TS	CaO: 15,5 %
Pb: 37 mg/kg TS	Al ₂ O ₃ : 13,6 %
Zn: 4,20 %	MgO: 6,7 %
	SO ₄ : 1,4-2,0 g/l

Bei mehrstufiger Fällung wird eine weitere Aufkonzentration der Schwermetalle in den Fällungsschlämmen erwartet, um die mögliche Rückgewinnung einiger Schwermetalle in den Bereich der Wirtschaftlichkeit zu rücken.

Entsorgung:

Aus dem Verfahren des Bioleaching entstehen die drei Endprodukte gereinigtes Sediment, Fällungsschlämme und Abwasser aus der Waschung.

Über die Revitalisierung wird aus dem gereinigten Sediment ein Rekultivierungssubstrat hergestellt, das damit einer Verwertung zugeführt werden kann. Angestrebt ist eine Deponieklasse nach LAGA kleiner Z2, fallabhängig auch von <Z1.2.

Die Fällungsschlämme mit Gesamtgehalten an Schwermetallen von >5% TS sind als Sonderabfälle zu entsorgen.

Das Abwasser aus der Waschung mit nachgeschalteter Fällung kann ohne weitere Behandlung in kommunale Abwassernetze eingeleitet werden.

5. Verfahrenskosten

Ausgehend von den verschiedenen Verfahrensschritten des Bioleaching (Abb.2.+3.) wurden die wesentlichen Kostenarten festgelegt:

- Personaleinsatz (einschließlich Gemeinkosten und Entwicklung)
- Gerätekosten für die Handhabung auf der Anlage (z.B. Radlader, Bagger, Sieb)
- Anlagentechnik (Einrichtungen zur Perkolation, Belüftung, Wasserreinigung und Schlammmentwässerung)
- Materialeinsatz (Schwefel, Kalkmilch bzw. Branntkalk, Kalkpulver, Kompost)
- Sonstiges (Strom, Genehmigungen, Analytik)
- Entsorgung (Boden, Schlamm, Abwasser)

Die Pilotversuche zum Bioleaching in Hirschfeld ergaben Daten zu Masseströmen, Material- und Energieverbrauch sowie Arbeitsaufwand und Geräteeinsatz für die einzelnen Prozessschritte. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine Kostenrechnung für die Anwendung im industriellen Maßstab durchgeführt. Als Rahmen wurde ein Jahresdurchsatz von ca. 10.000 Tonnen über 5 Jahre auf einer Anlage von der Art des Bodenreinigungszentrums der BMU in Hirschfeld angesetzt. Daraus leiten sich kalkulatorische Behandlungskosten von EURO 37-110/Tonne Ausgangsmaterial ab. Transportkosten von und zur Anlage, sowie Kosten für Aushub, Klassierung, Laden usw. am Ort des Materialursprungs sind nicht berücksichtigt. Ebenso unberücksichtigt sind die Kosten für eine mögliche Vererdungsphase. Die Streubreite der Behandlungskosten wurde aus der Betrachtung der drei folgenden Szenarien ermittelt.:

Worst case Szenario:

Hier wurden für alle Verfahrensschritte die ungünstigsten Bedingungen und die geringste Effektivität, ohne die Wirkung von Optimierungsansätzen angenommen. Für die Masseströme wurden die ungünstigsten Entsorgungskosten und für Verbrauchsmaterial die höchsten Kosten eingesetzt. Personaleinsatz ist auf das Maximum angesetzt.

Average Szenario:

Hier wurden Erfahrungswerte für die Bereiche Material, Personal, Geräte und Anlagentechnik, mit den üblichen geringfügigen Zuschlägen aus Fehlerbehebung, Reparatur und Nacharbeit, eingesetzt. Die Entsorgungskosten liegen für alle anfallenden Materialströme im Bereich der derzeitigen Entsorgungsmöglichkeiten.

Best case Szenario:

Hier wurden reduzierte Materialkosten durch Großeinkauf, reduzierter Personal- und Geräteeinsatz durch Optimierung aus Erfahrung, reduzierte Anlagenkosten durch längere Abschreibung bzw. höheren Durchsatz und Entsorgungskosten für Abwasser und Schlamm auf dem derzeit günstigsten Preisniveau angenommen.

Während der Anfangsphase zur Einführung des Verfahrens, gekennzeichnet durch Anpassungs- und Optimierungsprozesse aus Erfahrungswerten, wird mit Behandlungskosten im Bereich des Worst case Szenarios gerechnet. Nach etwa einjährigem Einsatz werden sich die Kosten auf das Average Szenario zu bewegen und im Bereich zwischen Average und Best case Szenario einpendeln.

Die Kostenaufteilung in den Diagrammen von Abb. 6a-d. verdeutlicht die Schwerpunkte in Entsorgung, Verbrauchsstoffen und Geräteeinsatz für die verschiedenen Szenarien.

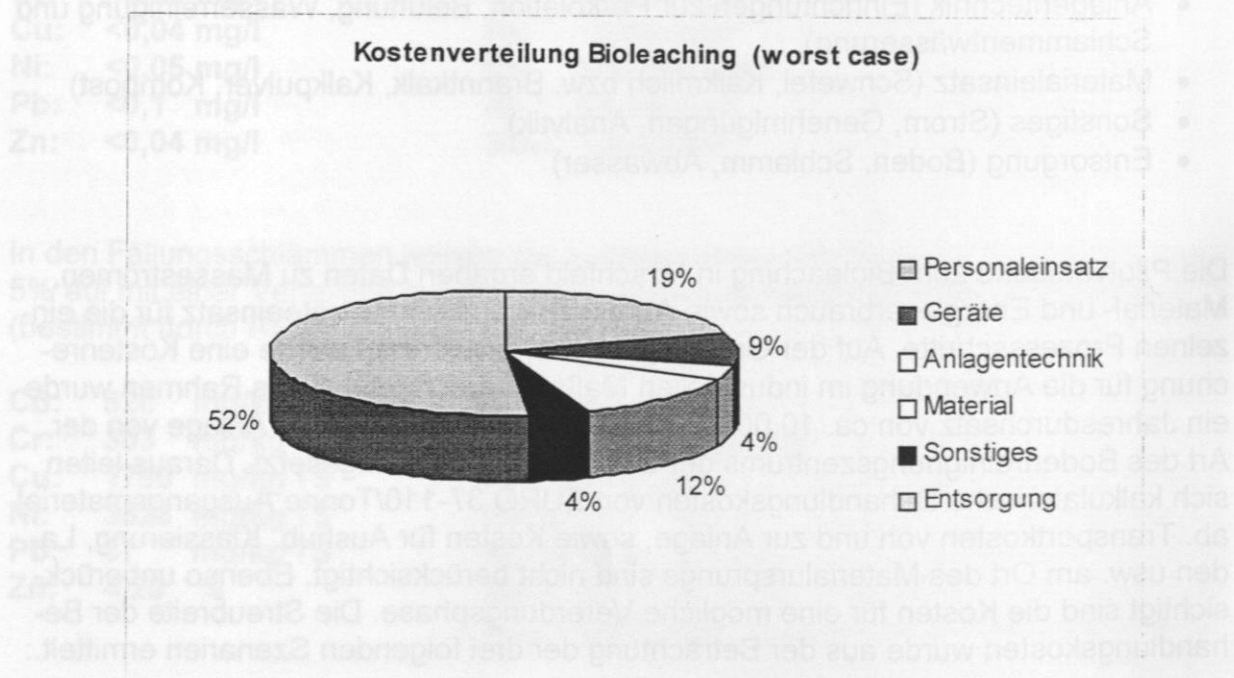


Abb. 6a.: Kostenaufteilung worst case.

Kostenverteilung Bioleaching (best case)

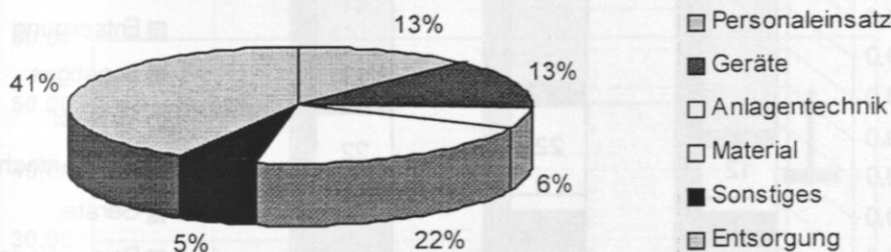


Abb. 6b.: Kostenaufteilung best case.

Kostenverteilung Bioleaching (average)

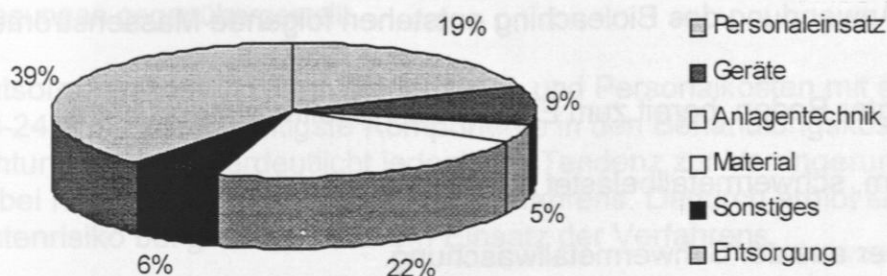


Abb. 6c.: Kostenaufteilung average

Worst case Szenario:

Hier werden für alle Verfahrensschritte die ungünstigsten Bedingungen und die geringste Effektivität z.B. für die Verfahrensschritte Personal- und Materialeinsatz. Für die Massenströme wurden (Schlamm, Abwasser) die höchsten Kosten eingesetzt. Personaleinsatz ist auf 100 Personen/Jahr gesetzt.

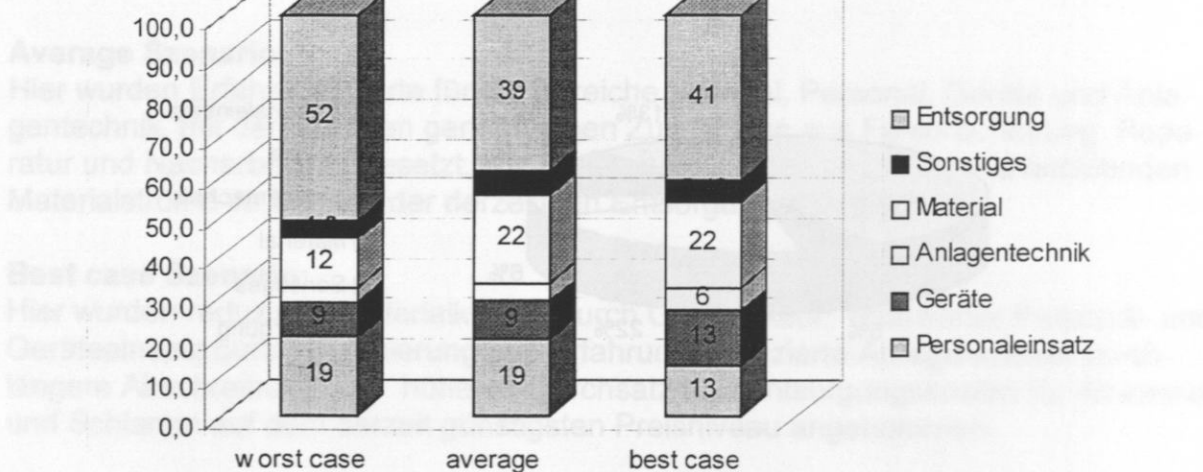


Abb. 6d.: Vergleichende Darstellung der Kostenaufteilung für die drei Szenarien.

Aus der Risikoanalyse für das Verfahren Bioleaching wurde die Entsorgung als wesentliches Projektrisiko abgeleitet.

Durch die Anwendung des Bioleaching entstehen folgende Massenströme:

- Gereinigter Boden, bereit zum Einsatz als Rekultivierungssubstrat.
- Schlamm, schwermetallbelastet aus der Wasserreinigung.
- Abwasser aus der Schwermetallwaschung.

Die Entsorgungskosten dieser Massenströme gehen mit einem Anteil von mehr als 39-52% in die Verfahrenskosten (pro Tonne) ein. Durch Schwankungen in den Entsorgungspreisen und Schwankungen in der Effektivität des Verfahrens sind hier deutliche Schwankungen in den Behandlungspreisen zu erwarten.

In Abb. 7. sind die Ergebnisse der Risikobetrachtungen für alle Kostenarten zusammenfassend dargestellt.

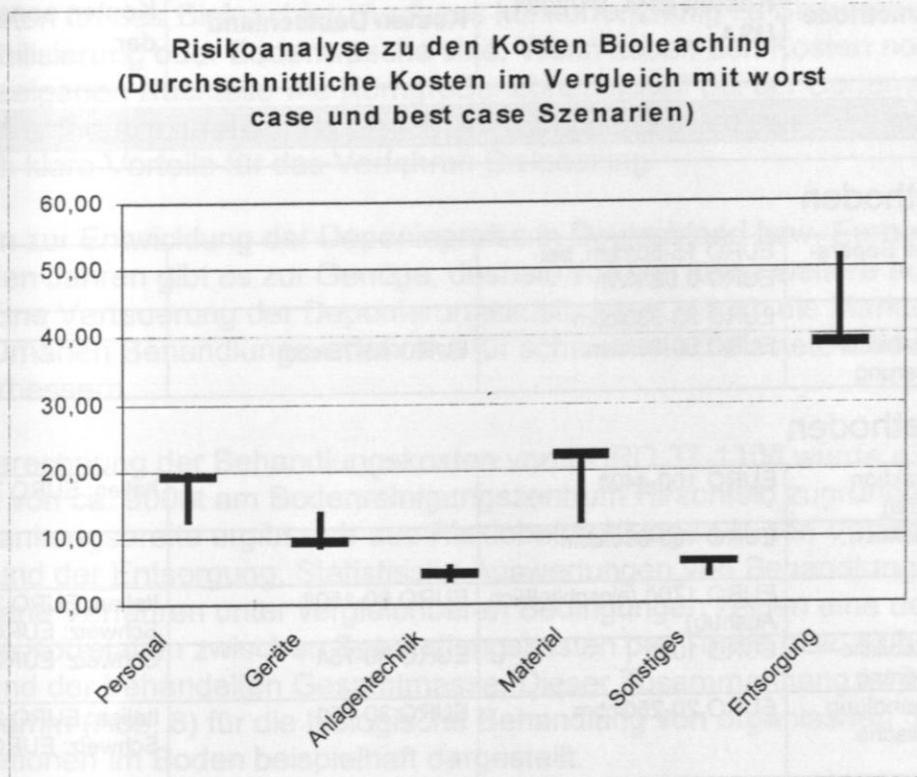


Abb.7.: Streubalken für die einzelnen Kostenarten (in % der Gesamtkosten). Die durchschnittlichen Kosten sind den Szenarien für die günstigste und ungünstigste Bedingungen gegenübergestellt.

Nach den Entsorgungskosten bilden die Material- und Personalkosten mit einem Anteil von 13-24% die zweitwichtigste Komponente in den Behandlungskosten. Die Risikobetrachtung (Abb.7.) verdeutlicht jedoch die Tendenz zur Verringerung dieser Kostenarten bei routinemäßigem Einsatz des Verfahrens. Dadurch ergibt sich ein geringes Kostenrisiko bei großtechnischem Einsatz der Verfahrens.

Die Kostenarten Anlagentechnik und Sonstiges liegen auf geringem Niveau mit geringer Schwankungsbreite und können deshalb bei der Risikobetrachtung vernachlässigt werden..

Erfahrungen aus der großtechnischen Anwendung des Bioleaching werden zur Prozessoptimierung und dadurch zur Kosteneffizienz beitragen. Besonders der Prozessschritt Wasserreinigung mit den Endprodukten Abwasser und schwermetallbelastetem Schlamm erlaubt Ansätze zur Kostenreduzierung.

Zur Beurteilung der kostenbedingten Marktfähigkeit des Verfahrens Bioleaching sind in der folgenden Tabelle Behandlungskosten von schwermetallbelasteten Böden (Wässer) aus Europa und USA zusammengestellt.

Kostenrahmen für die Behandlung schwermetalbelasteter Böden (Wässer)

Behandlungsmethode	Kosten EPA, 01/2001, USA	Kosten Deutschland	Kosten sonstige Länder
--------------------	--------------------------	--------------------	------------------------

Bioleaching, Prognose: EURO 37-110.- /t (zentraleuropäische Märkte)

In Situ Methoden

Elektrokinetische Separation	EURO 15-50/cbm, bei EURO 0,03/KWh		
Bodenspülung	EURO 33-330/cbm		
Verfestigung, Stabilisierung, Immobilisierung	EURO 50-80/cbm	EURO 45-75/cbm	

Ex-Situ Methoden

Chemische Extraktion (Säure, Lösemittel)	EURO 100-440/t		Italien: EURO 75-500/t
Chemische Reduktion, Oxidation	EURO 190-660/cbm		
Bodenwäsche	EURO 170/t (einschließlich Aushub)	EURO 80-150/t	Italien: EURO 30-180/t Schweiz: EURO 50-130/t
Verfestigung, Stabilisierung, Immobilisierung	EURO 100/t	EURO 30-75/t	Schweiz: EURO 40-125t
Biologische Behandlung (meist auf organische Schadstoffe)	EURO 20-250/cbm	EURO 30-75/t	Italien: EURO 20-80/t Schweiz: EURO 30-80/t
Phytoremediation	EURO 200.000/acre Investitionskosten, EURO 20.000/acre Betrieb, Unterhalt pro Jahr		
Deponierung (schwermetallhaltiger Schlämme und Böden)	EURO 200-350/t	EURO 20-200/t	Italien: EURO 100-400/t Schweiz: EURO 35-250/t
Thermische Desorption (meist auf organische Schadstoffe)	EURO 40-300/t	EURO 90-150/t	Italien: EURO 50-250/t
Hochtemperaturverbrennung (meist auf organische Schadstoffe)	EURO 200-1000t	EURO 300-700/t	Italien: EURO 250-1.500/t Schweiz: EURO 550-1700/t

Wasserbehandlung

Wetlands	EURO 0,37/100l, bei 10 Jahre Behandlung EURO 0,12/100l, bei 30 Jahre Behandlung		
Adsorption	EURO 65-92/1000l		
Ionentauscher	EURO 0,08-0,21/l		
Fällung, Flockung, Koagulation	EURO 0,08-0,18/l		

Quellen: EPA Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide 01/2001, Edilizia e Territori, Italien, PUSCH, Schweiz [7,9,10].

Auf dem deutschen Markt, mit sinkenden Deponiepreisen auf dem niedrigen Niveau der vergangenen Jahre, liegen die Kosten für ein Behandlungsverfahren wie das Bioleaching i.d.R. über den Kosten der reinen Deponierung. Trotzdem zeigt der Vergleich der verschiedenen Behandlungsmethoden in obiger Tabelle, daß die kalkulierten Kosten für das Bioleaching durchaus konkurrenzfähig zu Standardverfahren wie Immobilisierung oder Bodenwäsche sind. Wenn neben den Kosten noch die verfahrenseigenen Nachteile wie Korngrößenabhängigkeit bei der Bodenwaschung und Schadstoffverbleib im Boden bei der Immobilisierung berücksichtigt werden ergeben sich klare Vorteile für das Verfahren Bioleaching.

Prognosen zur Entwicklung der Deponiepreise in Deutschland bzw. Europa in den kommenden Jahren gibt es zur Genüge, deshalb soll hier keine weitere aufgestellt werden. Eine Verteuerung der Deponierungskosten wird jedoch die Marktchancen eines naturnahen Behandlungsverfahrens für schwermetallbelastete Sedimente und Böden verbessern.

Bei der Berechnung der Behandlungskosten von EURO 37-110/t wurde ein Jahresdurchsatz von ca. 9000t am Bodenreinigungszentrum Hirschfeld zugrunde gelegt. Die Schwankungsbreite ergibt sich aus Risikobetrachtungen in den Verfahrensschritten und der Entsorgung. Statistische Auswertungen von Behandlungskosten für verschiedene Verfahren unter vergleichbaren Bedingungen zeigen eine deutliche degressive Korrelation zwischen Behandlungskosten pro Tonne bzw. Kubikmeter Material und der behandelten Gesamtmasse. Dieser Zusammenhang ist im folgenden Diagramm (Abb. 8) für die biologische Behandlung von organischen Schadstoffkontaminationen im Boden beispielhaft dargestellt.

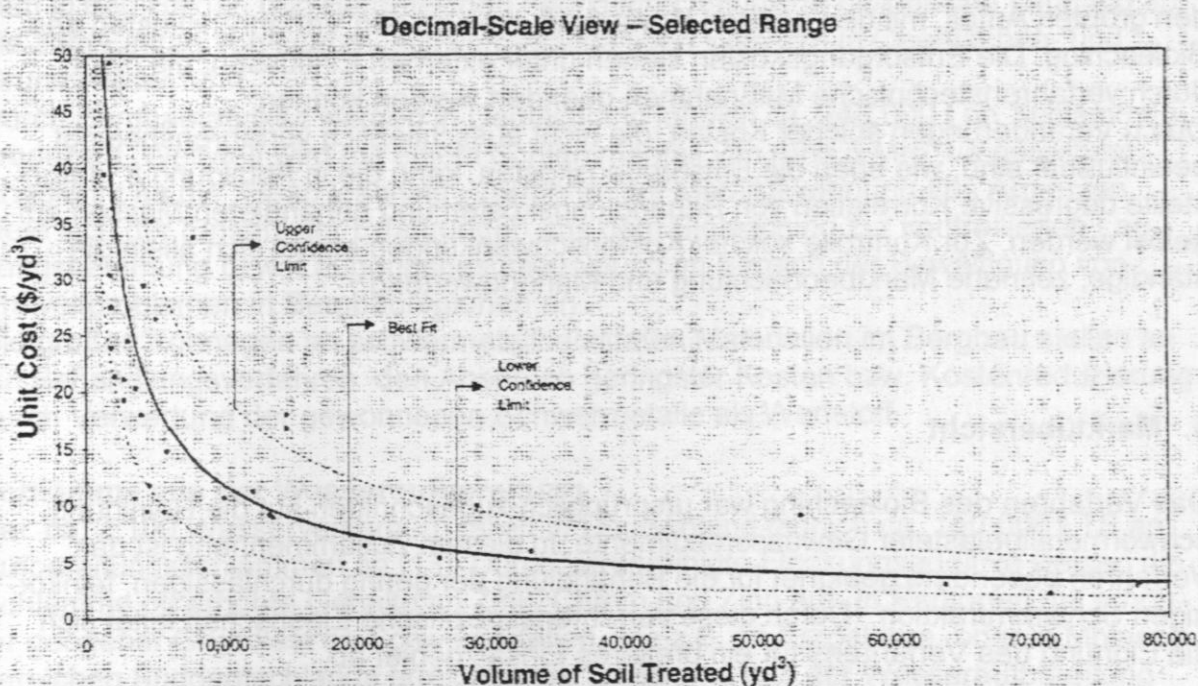


Abb.8: Behandlungskosten in Abhängigkeit des behandelten Bodenvolumens (aus: Remediation Technology Cost Compendium – Year 2000, EPA, 09/2001, EPA-542-R-01-009 [7,11].)

Das Verfahren Bioleaching, setzt sich zusammen aus Verfahrensschritten mit geringem Aufwand an Personal und Gerätetechnik, und solchen mit hohem anlagentechnischen Aufwand. Einzelne Verfahrensschritte sind durch hohem Einsatz an Verbrauchsstoffen gekennzeichnet.

Demzufolge ist anzunehmen, daß sich für das Bioleaching eine ähnlich degressive Abnahme der Behandlungskosten pro Einheit mit zunehmendem Volumen an behandeltem Material ergibt, wie in Abbildung 8. dargestellt. Diese zu erwartende Abnahme der Behandlungskosten mit zunehmender Behandlungsmasse im Falle des Bioleaching ist durch die folgenden Einflüsse zu begründen:

- Effiziente Auslastung der Anlagenkapazität
- Effizienter Personal- und Geräteeinsatz, mit effizienter Auslastung
- Kostenreduzierung durch Großeinkauf bei Verbrauchsstoffen und Material
- Zugang zu geeigneteren Entsorgungswegen, Kontingentvereinbarungen
- Zugang zu geeigneten Masseströmen zur Behandlung

Dadurch dürften bei routinemäßigem Einsatz des Verfahrens, und ständiger Auslastung der Anlagenkapazität die Behandlungskosten im Bereich von EURO 37-50/t liegen.

Wie in der Diskussion der Kostenarten dargestellt, haben die Entsorgungskosten, den größten Anteil, mit den größten Unwägbarkeiten an den Verfahrenskosten des Bioleaching. Die Entsorgungskosten stehen unter externen Einflüssen, die nicht durch verfahrenstechnische Maßnahmen geändert werden können.

Durch Veränderungen solcher Kosten, die nicht ausschließlich verfahrensbedingt beeinflußbar sind, wie eben die Entsorgungskosten, kann die in Abbildung 8. dargestellte degressive Korrelation von Behandlungskosten und behandelten Massen aufgelöst werden. Zur Kontrolle solcher Kostenschwankungen eignet sich allein die ständige, zeitnahe Marktbeobachtung und Marktbewertung.

6. Marktübersicht

Das Verfahren des Bioleaching war ursprünglich zugeschnitten auf die Reinigung schwermetallbelasteter Gewässersedimente. In diesem Zusammenhang ist das Verfahren besonders geeignet für die Behandlung der gering durchlässigen, feinkörnigen Schlammfraktion. Durch diese verfahrensspezifische Eigenschaft leitet sich die Eignung des Verfahrens für ein breiteres Einsatzgebiet ab.

Als mögliche Anwendungsbereiche kommen neben den Gewässersedimenten Ablagerungen aus Bergbauaktivitäten, Schlämme aus der Trinkwasseraufbereitung, Klärschlämme und Industrielle Reststoffe wie Stäube, Aschen oder Filtermaterialien in Frage:

Gewässersedimente (Fluß- und Hafenschlämme).

Zur Erhaltung der gewünschten hydraulischen Eigenschaften ist eine ständige Beräumung von stehenden und fließenden Gewässern erforderlich. Baggergut aus Kanälen und Hafenanlagen stellt durch meist hohe Schadstoffbelastungen ein Problemmaterial für die Entsorgung dar. Aus der Lagune von Venedig z.B. sollen in den kommenden Jahren mehrere Mio. cbm an Schlämmen entfernt werden, die hohe Belastungen durch Schwermetalle, Salze und Kohlenwasserstoffe aus der Industrieregion Marghera aufweisen.

Die rund 120 Talsperren in Sachsen weisen einen durchschnittlichen Verlandungsgrad von 17,3 % auf, wobei 10 Vorsperren mit einer Verlandung von 50%-100% dringend zur Beräumung anstehen [1]. In den sächsischen Gewässern wird eine Gesamtmenge an Sedimenten von 21 Mio. cbm geschätzt, mit rund 18 Mio. cbm in Talsperren und 3 Mio. in Fließgewässern.

Die zur Beräumung anstehenden Schlämme werden auf 3,7 Mio. cbm geschätzt, wovon ca. 1,7% Mio. cbm aufgrund der Belastung deponiert werden müssen. Als Schadstoffe treten neben geringen Mengen an Ammonium und PAK, die Schwermetalle Arsen, Cadmium und Zink auf. Besonders im Bereich des Erzgebirges und des Vogtlandes treten erhöhte Arsengehalte auf. [12].

Für die dringlich zur Beräumung anstehenden Talsperren werden Gesamtkosten von ca. EURO 170.-/cbm angesetzt, wobei ca. EURO 74.-/cbm auf die Deponiekosten entfallen.

Bergbauablagerungen

Armerz- und Abraumhalden aus Erz- und Kohlebergbau, sowie Schlamm- und Bergeteiche aus der Erzaufbereitung zeichnen sich durch Materielien mit deutlich erhöhten Schwermetallgehalten aus. Ausgehend von der Oxidation der Sulfidanteile läuft in den Halden und Bergeteichen häufig eine natürliche biologische Laugung ab, die zum Eintrag von sauren, schwermetallhaltigen Wässern in Oberflächen- und Grundwasser führt.

Durch Bergbautätigkeit werden in Deutschland jährlich ca. 248.000 t an Schlämmen produziert. Weltweit wird mit einem Schlammanfall von rund 5 Mrd. t/a gerechnet.

Angelehnt an die "Heap leaching" Verfahren zur Metallgewinnung aus Armerzen, bietet sich der Einsatz der Erfahrungen aus dem Bioleaching zur kontrollierten Laugungshemmung bzw. Laugungsbeschleunigung im Bereich der Bewältigung von Umweltproblemen in Bergbauregionen an.

Die großen Tonnagen an schwermetallbelasteten Materialien im Bergbau stellen an ein Behandlungsverfahren den Anspruch geringster Kosten bzw. Kostenreduzierung durch Verwertung der gewonnenen Schwermetalle als Wertstoff.

Schlämme aus der Wasseraufbereitung

Bei ca. 2.100 Wasserversorgern fallen in Deutschland jährlich ca. 150.000 t TS an Aufbereitungsschlämmen an [13]. Durch verunreinigte Flockungsadditive weisen die Schlämme oft erhöhte Gehalte an Zink, Chrom und Zinn auf. In Regionen mit erhöhter geogener Grundlast an Schwermetallen, wie z.B. im Erzgebirge, oder in Molassebereichen Süddeutschlands erreichen die Schlämme aus der Wasseraufbereitung häufig Werte, die über den Grenzwerten von LAGA Z2 liegen. Für den Einsatz dieser Schlämme in der Landwirtschaft sind die Schadstoffkonzentrationen häufig zu hoch.

Klärschlamm

In Deutschland fallen jährlich ca. 4,9 Mio. t (TS) an Klärschlämmen an. 40% davon geht in die landwirtschaftliche Verwertung, ca. 1 Mio. t (TS) davon werden deponiert und ca. 0,9 Mio. t (TS) gehen in die thermische Verwertung [14]. Industrielle Klärschlämme mit einer Jahresmenge von ca. 2,3 Mio. t (TS) weisen häufig Schadstoffgehalte auf, die eine Verwertung in der Landwirtschaft nicht zulassen. Zur Deponierung entfallen ca. 0,5 Mio. t (TS) der Schlämme aus der Klärung von Industrieabwässern.

Zum Schadstoffspektrum gehören neben den Schwermetallen Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Zink auch organische Belastungen durch PAK, MKW und AOX.

Industrielle Reststoffe und Stäube

Schwermetallbelastungen sind in industriellen Reststoffen und Filterstäuben häufig anzutreffen. In den neuen Bundesländern z.B. fallen jährlich ca. 297.000t Gießereisande, ca. 324.000 t Straßenkehrschutt, und ca. 9.000 t Strahlmittelrückstände an, die zur Behandlung durch das Bioleaching in Frage kommen.

Einschätzung zum Stand der Technik bei Verfahren zur Reinigung von schwermetallbelasteten Materialien:

In Deutschland und im benachbarten europäischen Ausland werden schwermetallbelastete Materialien häufig unbehandelt deponiert. Neben der gängigen Praxis der Deponierung kommen weitere Verfahren wie die Bodenwäsche, Immobilisierung, Stabilisierung und Sicherung durch Umschließung / Einkapselung auf dem deutschen und europäischen Markt zum Einsatz. Chemische Extraktion und Reduktion bzw. Oxidation von Schadstoffen wird in geringerem Umfang eingesetzt.

Elektrokinetische Separation als in-situ Methode und Phytoremediation gelten als zukunftsweisende Verfahren für den begrenzten Einsatz bei der Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente. Beide Verfahren kommen derzeit jedoch nur in Einzelfällen, oft mit Pilotcharakter, zum Einsatz.

Die Kostenstruktur für behandlungsfreie Sanierungsverfahren wie Aushub und Deponierung, Sicherung und Umschließung verhindert derzeit in weiten Bereichen den Einsatz und die Entwicklung von echten Behandlungsverfahren im Bereich der Sanierung schwermetallbelasteter Materialien.

Die Dimension der schwermetallbelasteten Materialien im Bereich des Bergbaus und der Gewässersedimente, häufig im Bereich von mehreren hunderttausend Tonnen bis mehrere Millionen Tonnen pro Standort oder Bereich, steht häufig Ansätzen zur umweltschonenden Sanierung im Wege.

7. Resümee und Danksagung

Als Ergebnis des Forschungsvorhabens liegt derzeit ein, im Pilotmaßstab erfolgreich erprobtes, Verfahren zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente im Festbett vor. Da die Wirksamkeit des Verfahrens an Gewässerschlammern mit ungünstigen Materialeigenschaften bezüglich Korngrößenverteilung und Durchlässigkeit nachgewiesen wurde, ist eine Anwendung auf andere schwermetallbelastete Materialien wie Böden, Schlämme, Haldenmaterial oder industrielle Stäube technisch machbar.

Nach Überlegungen zu den Verfahrenskosten, ausgehend von den bisherigen Erfahrungen, liegt das Bioleaching auf gehobenem Preisniveau verglichen mit Behandlungsverfahren nach dem derzeitigen Stand der Technik. Im Vergleich zur Deponierung nach heutigem Stand in Deutschland ist das Behandlungsverfahren Bioleaching nicht konkurrenzfähig. Diese Situation trifft für einige europäischen Märkte nicht zu und in Deutschland ist mit einer Veränderung in der Praxis der Deponierung zu rechnen, die das Bioleaching in den Bereich einer wirtschaftlich attraktiven Lösung rückt.

Studien zur großtechnischen Anwendbarkeit und zur Wirtschaftlichkeit des Bioleaching-Verfahrens weisen einen fortgeschrittenen Stand auf dem Weg zur Marktreife aus. Für eine routinemäßige Anwendung im Industriemaßstab fehlen derzeit noch die wesentlichen Ansätze zur Lösung der Maßstabsproblematik, die sich aus der Übertragung von Labor-, bzw. Pilotversuchen auf Industriemaßstab ergeben. In diesem Zusammenhang wird die Durchführung eines Großversuches im Industriemaßstab zur weiteren Anpassung und Optimierung des Verfahrens empfohlen. Parallel hierzu wird eine Kampagne zur Schaffung der notwendigen Akzeptanz auf dem Wege zur Markteinführung empfohlen.

Mit dem Verfahren des Bioleaching wird auf dem Markt ein naturnahes Verfahren angeboten, das durch geringen Energieeinsatz unter Verwendung umweltverträglicher Zuschlagstoffe, schwermetallbelastete Sedimente in verwertbares Rekultivierungssubstrat und geringe Mengen an Fällungsschlammern mit Schwermetallanreicherungen umwandelt. Ein bedeutender Schritt auf dem Weg zu umweltschonenden Verfahren im Bereich der Altlastensanierung.

In diesem Sinne bedankt sich der Autor bei der Deutschen Bundesstiftung, durch deren Förderung das Projekt "Bioleaching" über 42 Monate finanziell unterstützt wurde.

Für den unermüdlichen Einsatz und die ausgezeichnete und fruchtbare Zusammenarbeit bedanke ich mich von Herzen bei den Partnern am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Herrn Dr. Seidel, Herrn Dr. Löser, Herrn Zehnsdorf und ihrem gesamten Team.

Nicht zuletzt gebührt mein Dank den ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern am Bodenreinigungszentrum, Dr. Reinhard, Uwe Dinter, Gerd und Manuela Geyer, die neben ihren Alltagsaufgaben die praktische Umsetzung der Versuche auf der Pilotanlage in Hirschfeld überhaupt erst ermöglicht haben.

8. Quellenverzeichnis

- [1] DYBEK, K. & GIROD, K. (1999) Sedimentberäumung am Beispiel sächsischer Gewässer. *Wasser Abfall* H.10, 34-40
- [2] LÖSER C., SEIDEL H., HOFFMANN P. & ZEHNSDORF A. (2000) Remediation of heavy-metal contaminated sediments by solid-bed bioleaching. *Environ. Geol.*, angenommen
- [3] LÖSER C., ZEHNSDORF A., FUSSY M., & MORGENSTERN P. (2000) Möglichkeiten zur Kostenreduzierung bei der Entsorgung Schwermetall-kontaminierter Flußsedimente - ein Fallbeispiel. *Altlasten Spektrum* 9, im Druck
- [4] LÖSER C., ZEHNSDORF A., FUSSY M. & SEIDEL H. (2000) Revitalisierung mikrobiell gelaugter Sedimente als Teil eines Sanierungsverfahrens zur Behandlung schwermetallbelasteter Gewässersedimente. In: *Freiberger Forschungshefte* Bd. A 859 (*Neue Entwicklungen zur adsorptiven Gas- und Wasserreinigung*), 129-146
- [5] LÖSER, C., ZEHNSDORF, A., HOFFMANN, P. & SEIDEL, H. (1999) Conditioning of heavy-metal polluted river sediments by helophytes. *Int. J. Phytoremediation* 1, 339-359
- [6] MÜLLER, A., HANISCH, C., ZERLING, L., LOHSE, M. & WALTHER, A. (1998) Schwermetalle im Gewässersystem der Weißen Elster. *Abh. Sächs. Akad. Wiss. Math.-Nat. Klasse*, Bd. 58 H.6, Berlin, Akademie Verlag
- [7] Remediation Technology Cost Compendium – Year 2000, EPA, EPA-542-R-01-009), , 09/2001.
- [8] ZEHNSDORF A., LÖSER C., FUSSY M. & SEIDEL H. (2000) Konditionierung schwermetallbelasteter Gewässersedimente durch Pflanzen. In: *Tagungsband Energie und Umwelt 2000, TU Bergakademie Freiberg/Sa. 29.-30. März 2000*, 255-257
- [9] Petruzzelli, G. (2000) Terreni „sporchi“, le tecniche per ripulirli. *Edilizia e Territorio*, 23.12.2000, 14.
- [10] PUSCH, praktischer Umweltschutz Schweiz, (2001) Tagungsband Thema Umwelt, „Belasteten Boden und Altlasten nutzen statt entsorgen“, 2/2001.
- [11] EPA Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide 01/2001

- [12] K. Girod, G. Bauer, K. Dybek, K. Pütz (1996): Die Verlandung von Stauseen im Freistaat Sachsen, in: Verlandung von Stauseen und Stauhaltungen, Sedimentprobleme in Leitungen und Kanälen, Internationales Symposium, Mitteilung Nr. 142 der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie der ETH Zürich.
- [13] Haase, Ingo (1995): Bewertung des Schadstoffpotentials: Bewertung des Schadstoffpotentials von Wasserwerksschlämmen, Promotion Universität Hamburg Harburg, 112 S.
- [14] Statistisches Bundesamt, Wiesbaden (2000): Statistisches Jahrbuch 2000, 747 S. Metzler – Poeschel Verlag, Stuttgart.

Umsetzungszeitraum:

Januar 2002 – März 2003

Kooperationspartner:

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Section Sanierungsforschung (UFZ)

BAUER und MOURIK UMWELTECHNIK GmbH & Co. (BMU)

Zusammenarbeit angestrebt:

Dr. Schmerold (BMU)

Dr. Lux (bzw. n.n.) (UFZ)

Verfasser:

Dr. Roland Schmerold

Schrobenhausen, 16.11.2001

Anhang:

**Konzept zur Markteinführung des Verfahrens
"Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching"**

Anwendung - Konkurrenz - Ausblick

Arbeitspapier

[7] Remediation Technology Center (2000) (EPA/600/R-00/009), 09/2000

[8] ZEHNISDORF A., LOSER G. (2000) Reinigung schwermetallbelasteter Gewässer, Gewässer und Umwelt 2000, TU Braunschweig

[9] Petruzzelli, G. (2000) *Environmental Science and Technology*, 34 (23), 2000, 14

[10] PUSCH praktischer Umweltwissenschaften, Umwelt, Belasteten Boden und Wasser

[11] EPA Remediation Technology Center (2000) (EPA/600/R-00/009), 01/2001

Konzept zur Markteinführung des Verfahrens "Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching"

Anwendung - Konkurrenz - Ausblick

Arbeitspapier

Umsetzungszeitraum:

Januar 2002 – März 2003

Kooperationspartner:

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung
(UFZ)

BAUER und MOURIK UMWELTECHNIK GmbH & Co. (BMU)

Zusammenarbeit angestrebt:

Dr. Schmerold (BMU)

Dr. Lux (bzw. n.n.) (UFZ)

Verfasser:

Dr. Roland Schmerold

Schrobenhausen, 16.11.2001



Inhalt:

	Seite
1. Einführung.....	3/11
2. Zielsetzung.....	3/11
3. Vorgehensweise.....	4/11
3.1. Bestandsaufnahme - "Dreigeteilter Ansatz".....	4/11
3.2. Strategie.....	7/11
3.3. Umsetzung.....	9/11
4. Erforderliche Mittel.....	9/11
5. Zeitrahmen.....	10/11
6. Ausblick.....	11/11

1. Einführung

Gefördert durch die Deutsche Bundesumweltstiftung wurde in Kooperation mit dem Umweltforschungszentrum Leipzig Halle von April 1998 bis September 2001 das Verfahren zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching entwickelt und im Pilotmaßstab erfolgreich getestet. In einem geplanten Großversuch soll an einem Referenzprojekt die Wirksamkeit des Verfahrens im industriellen Maßstab nachgewiesen werden.

Das Bioleaching stellt ein mehrstufiges Verfahren zur Reinigung von schwermetallbelasteten Sedimenten durch mikrobielle Laugung im Festbett dar. Schwer perkolierbare Baggerschlämme und Gewässersedimente werden durch Pflanzenbewuchs vererdet. Danach wird durch Zugabe elementaren Schwefels die Solubilisierung der Schwermetalle über die Stimulierung der Aktivität der endemischen Thiobacilli im Boden bewirkt. Die solubilisierten Schwermetalle werden aus dem Sediment ausgewaschen und durch Zugabe von Kalkmilch im Waschwasser gefällt. Das gelaugte Sediment wird durch PH-Wert Einstellung und Zugabe von Kompostmaterial für die weitere Verwertung revitalisiert. Neben dem gelaugten Sediment entstehen beim Verfahren Bioleaching geringe Mengen an schwermetallhaltigen Fällungsschlämmen und größere Mengen an sulfathaltigem, jedoch schwermetallfreiem, Abwasser.

Die Ergebnisse der Pilotversuche deuten auf eine fortgeschrittene Reife des Verfahrens Bioleaching auf dem Weg zur Marktfähigkeit hin.

Die folgenden Ausführungen sind als Leitfaden mit einigen Anregungen für eine systematische Vorgehensweise zur Markteinführung des Verfahrens Bioleaching gedacht. Einzelheiten besonders zur Marktsituation müssen während der Umsetzung des Konzeptes erarbeitet werden.

2. Zielsetzung

Die Frage - Was bewegt eine Organisation zur Durchführung eines Forschungsprojektes wie jenes zur Entwicklung des Verfahren Bioleaching? - muß für die Partner BMU und UFZ unterschiedlich beantwortet werden. Für das UFZ mag die wissenschaftliche Reputation, die Imageuntermauerung, die Technologieführerschaft und der Mittelrückfluß aus Lizenzvergaben auf erarbeitete Patente im Vordergrund stehen. Für die BMU stehen überwiegend wirtschaftliche Interessen wie Konkurrenzfähigkeit, Marktführerschaft, praktische Anwendung, Patenteinsatz bzw. die Festigung des Rufs eines innovativen Unternehmens im Vordergrund. So unterschiedlich diese Beweggründe oberflächlich betrachtet auch sein mögen erfordern sie jedoch klar ein Eigenengagement der Partner über die Laufzeit des Forschungsprojektes hinaus.

Da sich auf dem heutigen angebotsorientierten Markt kaum ein Produkt oder eine Leistung als Selbstläufer darstellt, muß für die Markteinführung von neuen Produkten / Leistungen ein gewisser Aufwand bis zur wirtschaftlichen Akzeptanz betrieben werden.

Durch einen Interessenabgleich unter den Partnern BMU und UFZ zum Thema Bioleaching läßt sich eine Aufwandsminimierung bei der Markteinführung durch Bündelung der Ressourcen erreichen.

Das Ziel der hier beschriebenen Vorgehensweise ist die Schaffung der Voraussetzungen für den wirtschaftlichen Einsatz des Verfahrens Bioleaching durch Erzeugung des erforderlichen Bekanntheitsgrades und der Akzeptanz in geeigneten nationalen und internationalen Marktbereichen. Dabei wird bereits während der Laufzeit der vorgeschlagenen Kampagne eine partielle Deckung des Vermarktungsaufwandes durch Anwendung des Verfahrens angestrebt.

3. Vorgehensweise

3.1. Bestandsaufnahme - "Dreigeteilter Ansatz"

Die Leistung bzw. das „Produkt“, das am Markt eingeführt werden soll ist der Behandlungsprozess des Bioleaching. Das Verfahren Bioleaching bietet die Möglichkeit zur Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente und Böden.

Das heißt:

Wir bieten dem Kunden eine Lösung für sein Problem durch die Leistung, sein schwermetallbelastetes Material in ein „unbelastetes“ Material zu überführen.

Im Sinne der analytischen Vorgehensweise werden hier zunächst die folgenden Fragen gestellt:

Welches Problem liegt (beim Kunden) vor?

Wer ist davon betroffen?

Welches sind die möglichen Ergebnisse einer Problemlösung?

Aus der Beantwortung dieser Fragen leiten sich die Begriffe **Edukt**, **Anwender** und **Produkt** ab die den folgenden dreigeteilten Ansatz zur Vorgehensweise bei der Marktanalyse nahelegen:

Eduktbezogen – Anwenderbezogen – Produktbezogen

Auf das Verfahren Bioleaching übertragen bedeutet dies:

Es gibt einen Bereich der schwermetallhaltigen Böden, Sedimente bzw. Materialien auf dem Markt, die **Edukte**.

Es gibt einen Bereich der Kunden bzw. **Anwender**, in deren Interesse es liegt bzw. liegen muß das Problem der schwermetallhaltigen Materialien zu lösen.

Und es gibt den Bereich der Materialien bzw. **Produkte**, die entstehen, wenn das Verfahren Bioleaching eingesetzt wird.

Diese drei Bereiche zeichnen sich auf einem Markt durch eine Reihe von Gemeinsamkeiten, aber auch durch wesentliche Unterschiede aus, wodurch eine getrennte Behandlung der Bereiche bei der Informationssammlung zur Bestandsaufnahme erforderlich wird.

Die weitere Vorgehensweise betrachtet nun zunächst in der Phase der reinen Bestandsaufnahme die Marktsituation getrennt nach diesen drei Ansätzen.

Danach werden in einer Zusammenführung der Ergebnisse Gemeinsamkeiten und Überschneidungen aus den drei Ansätzen in Matrixform ermittelt.

Aus der Gewichtung dieser Zusammenführung werden jene Bereiche abgeleitet, die für eine erfolgreiche Markteinführung in einer Kampagne am wirkungsvollsten erscheinen.

Die reine Bestandsaufnahme befaßt sich mit der Informationssammlung am Markt nach vorab erarbeiteten Fragenkatalogen unterteilt in die drei Ansätze wie folgt:

Eduktbezogener Ansatz:

Welche schwermetallbelasteten Materialien kommen auf dem Markt vor? Kernbereichsmaterialien (Gewässersedimente, Böden, Bergbauschlämme, Haldenmaterial). Auftretende Massen, Maßstab, Belastungsart und Belastungsgrad. Markt bedeutet hier der nationale deutsche Markt mit regionalen Besonderheiten sowie der internationale Markt in der Grobgliederung Europa, EU-Anwärterstaaten, Sonstige Regionen.

Welche Randbereichsmaterialien für erweiterte Einsatzmöglichkeiten gibt es? Klärschlämme, industrielle Stäube, Aschen...

Wo kommen die Materialien vor? Ursprung, Verursachung, Verbreitung, singuläre Ereignisse, kontinuierliche Vorgänge.

Welche Gefährdung geht von den Materialien aus? Gefährdungsstufe, Dringlichkeit des Handlungsbedarfs, Einschätzung des Gefährdungspotentials in verschiedenen Marktbereichen, rechtliche Grundlagen.

Wie wird mit den Edukten derzeit verfahren? Kriterien für Handlungsbedarf, Reinigung, Sicherung, Umlagerung...

Welche Methoden werden bisher zur Problemlösung eingesetzt? Konkurrierende Verfahren. Konkurrierende Verfahrensanbieter, Vorteile - Nachteile alternativer Verfahren. Kosten, Grad der Verbreitung. Grad der Akzeptanz am Markt.

Anwenderbezogener Ansatz:

Wer hat dieses Problem der schwermetallbelasteten Materialien? Hafenbehörde, Stadt- bzw. Regionalverwaltungen, Bergbaunternehmen, Industriebetrieb. Verursacher – Verantwortliche.

Wer ist für die Problemlösung verantwortlich?

Wer ist für die Veranlassung der Problemlösung verantwortlich?

Wer finanziert die Problemlösung?

Wer kann und wer muß die Problemlösung finanzieren?

Wer steht mittelbar und wer steht unmittelbar mit dem Problem in Verbindung? Verursacher, zuständige Regionalverwaltung ohne Verbindung zur Verursachung, Gutachter, Ingenieurbüro als beratende, planende Instanz.

Wer kommt als möglicher Lizenznehmer für Patente des Verfahrens in Frage? Altlastensanierer, Entsorger, Erdbauer, Bergaunachfolgegesellschaften?

Wer kann als unerwünschter Konkurrent bei entsprechender Lizenzvergabe auftreten?

Produktbezogener Ansatz:

Welche Produkte entstehen beim Einsatz des Verfahrens Bioleaching? Art, Beschaffenheit, Masse.

Was geschieht mit den Produkten? Verwertung, Beseitigung, Nutzung.

Welche Einsatzmöglichkeiten bieten sich für die Produkte an? Erschlossene und unerschlossene Möglichkeiten.

Wie sieht die finanzielle Bilanz der Produkte aus? Kosten zur Entsorgung oder Erlöse aus Verwertung, Kosten zur Weiterbehandlung.

Wie können die Produkte veredelt werden um auf dem Markt in den Bereich der Erlöse zu gelangen?

Wie fällt der Vergleich Edukte – Produkte bezüglich Umweltaspekten bzw. Umweltgefährdung aus?

Wie fällt der Vergleich Edukte – Produkte bezüglich der Kostenrechnung aus?

Wie sieht die Verbindung zwischen Produkten, Anwendern und Edukten aus?

Hat ein Anwender als Besitzer der unerwünschten Edukte z.B. Bedarf an, bzw. Verwendung für die Produkte aus dem Verfahren Bioleaching?

Aus den letzten Fragen des obigen Abschnitts wird eine mögliche Verbindung bzw. Gemeinsamkeit aus den drei Ansätzen Edukt – Anwender – Produkt erkennbar.

Der nächste Schritt in der Bestandsaufnahme ist demnach die vergleichende Darstellung der Ergebnisse aus der dreigeteilten Vorgehensweise in Matrixform. Durch eine Wertung lassen sich daraus die wirkungsvollsten Angriffspunkte für die weitere Vorgehensweise ableiten. Der praktische Umgang mit diesen Angriffspunkten zusammen mit klarer BMU-interner (UFZ-interner) Festlegung zum Umgang mit dem Verfahren Bioleaching ergibt die strategische Richtung für die weitere Vorgehensweise.

3.2. Strategie

Teilweise unabhängig von den Ergebnissen der Bestandsaufnahme am Markt lassen sich einige allgemein anwendbaren Vorgaben für die Kampagne Markteinführung formulieren.

Im Rahmen der Kampagne zur Markteinführung des Verfahrens Bioleaching werden folgende strategischen Ziele verfolgt:

- Imageaufbau für das Verfahren Bioleaching. (Verwertung vor Beseitigung, echte Lösung vor Sicherung, Deponierung, naturnahe Verfahrensschritte, langfristige Lösung verglichen mit kurzfristiger Lösung)
- Imageverschlechterung für konkurrierende Verfahren. Wissenschaftlich sachlicher Vergleich (Vorteile – Nachteile, ökologische Verträglichkeit). Problem hierbei ist der mögliche Einfluß auf konkurrierende Verfahren die ebenso zum Leistungsspektrum der BMU gehören (Immobilisierung, Einkapselung...).
- Steigerung des Bekanntheitsgrades des Verfahrens. Der Kunde hört Schwermetalle im Sediment oder Boden und assoziiert damit sofort "Bioleaching".
- Aufbau und Präsentation von Referenzprojekten, -beispielen. (Dieser Punkt ist für den Nachweis der erfolgreichen Machbarkeit unerlässlich. Gleichzeitig dient die Durchführung von Referenzprojekten dazu, den Aufwand zur Vermarktung des Verfahrens durch Mittelrückfluß finanziell unterstützen.

Aus der Informationssammlung der Bestandsaufnahme am Markt leiten sich potentielle Zielgruppen und der Umgang mit diesen Zielgruppen für die Kampagne ab:

Zielgruppenansuche, Gespräche	Gemeinsame Terminvereinbarung	Gemeinsame Terminvereinbarung
	Ca. EURO 2.000,-	Ca. EURO 2.000,-

Mehrstufige Zielgruppenbearbeitung:

Zielgruppenbestimmung, national, international (EU, EU-Anwärter, sonstig)

Behörden (genehmigende Behörde, zuständige Behörde, Regionalverwaltung)

Öffentliche Auftraggeber (Regionalverwaltung, Kommunen, Bund, Länder, nationale und internationale Organisationen)

Nichtöffentliche Auftraggeber (Industriebetriebe, Immobilienbesitzer, Investoren)

Zwischenglieder, Multiplikatoren (Ingenieurbüros, Gutachter, Universitäten, Forschungseinrichtungen)

Zielgruppenbearbeitung durch:

- Zielgruppenorientierte Auswahl der Informations- Kommunikationspolitik (Informationsaufbereitung und Informationsvermittlung muß auf die Zielgruppe zugeschnitten sein. Informationen für Behörden sind anders zu gestalten wie Informationen für ein Erdbauunternehmen).
- „Kalte“ Informationspolitik (Mailing, Prospektmaterial, Projektblätter, zielgruppenbezogen)
- Zielgruppenorientierte Informationspolitik (Artikel in Fachmagazinen, Vorträge vor Zielgruppenpublikum, Tagungs- Messepräsentation).
- „Warme“ Informationspolitik (Einzelgespräche bei potentiellen Schlüsselanwendern).
- Vertrauenswerbung und Vertrauensaufbau (zugeschnitten auf Zielgruppe mit höchster Priorität).

Einzelheiten zu diesem Abschnitt werden in der Auswertung der Bestandsaufnahme aufbereitet und in konkrete Maßnahmen für die Umsetzung übertragen.

Ein wesentlicher Aspekt dieses Schrittes liegt im strikten Abgleich der Maßnahmen mit den strategischen firmeninternen Zielen.

3.3. Umsetzung

Die Umsetzung der gesamten Kampagne ist über ein Standardprojektmanagement vorgesehen. Auf die Beschreibung von Einzelheiten zur Umsetzung wird in diesen Ausführungen verzichtet, da diese in der Planungsphase der Kampagne erarbeitet und festgelegt werden sollen.

4. Erforderliche Mittel

Neben der Bereitstellung der personellen Kapazität sind weitere Mittel für Reisekosten, Teilnahmegebühren, Werbematerial usw. für die Durchführung der Kampagne erforderlich. Die Beträge in der folgenden Tabelle sind nur Anhaltswerte für die Größenordnung dieser Mittel.

Position	Anteil BMU	Anteil UFZ
Personal: Kategorie Naturwissenschaftler/Ingenieur	5 –10 Wochenstunden über gesamte Laufzeit	5 –10 Wochenstunden über gesamte Laufzeit
Teilnahme, Tagung, Symposium, Vortragsreihen	Im Rahmen der üblichen Teilnahme von BMU Mitarbeitern, jedoch mit Schwerpunktdarstellung des Bioleaching. Ca. EURO 2.000.-	Verstärkte Präsenz auf thematisch geeigneten Fachveranstaltungen Ca. EURO 3.500.-
Eigene Veranstaltungen	Bedingt möglich Ca. EURO 1.500.-	Schwerpunkt durch Bündelung geeigneter Themenbereiche. Ca. ??
Lobbyarbeit bei, Regionalverbänden, Regionalverwaltung, Regionalpolitik	Bedingt möglich	Aufgabe für das UFZ-Management
Werbematerial (sofern möglich gemeinsames Material)	Projektblätter, Infomappe, Poster Ca. EURO 2.500.-	Veröffentlichungen, Projektblätter, Poster Ca. EURO 3.500.-
Zielgruppenbesuche, Gespräche	Gemeinsame Terminwahrnehmung Ca. EURO 2.000.-	Gemeinsame Terminwahrnehmung Ca. EURO 2.000.-

Bei einer gemeinsamen Vorgehensweise von BMU und UFZ lassen sich Synergien zur Kosteneinsparung nutzen, z.B. durch gemeinsames Werbematerial, gemeinsame Auftritte auf Veranstaltungen und Arbeitsteilung bei der Bestandsaufnahme zur Marktübersicht. Nach der derzeitigen Einschätzung stellt ein gemeinsames Vorgehen BMU-UFZ in dieser Angelegenheit nicht notwendigerweise einen Verstoß gegen die Neutralitätspflicht des UFZ am Markt dar.

5. Zeitrahmen

Die vorgeschlagene Kampagne zur Markteinführung des Verfahrens Bioleaching ist als Teilzeitaufgabe von Mitarbeitern aus geeigneten Abteilungen gedacht. Bedingt durch den Umfang der vorgeschlagenen Arbeiten und die zeitliche Streuung von geeigneten Veranstaltungen ist ein Mindestzeitrahmen von 15 Monaten angedacht. Aufbauend auf den Erfahrungen in diesem Zeitraum wird eine Fortführung der Kampagne mit abgeschwächter Intensität bis zum Erreichen der gewünschten Marktakzeptanz empfohlen.

Die folgende Tabelle faßt die vorläufige Zeitplanung zusammen.

Zeitplanung:

Projektmonat	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Start	X																
Planungsphase																	
Umsetzungsphase																	
Bestandsaufnahme																	
Marktbeobachtung																	
Werbematerial erstellen																	
Zielgruppenauswahl																	
Zielgruppenbearbeitung																	
Veranstaltungsplanung/-teilnahme																	
Projektverfolgung																	
Referenzprojektentwicklung																	
Ergebnisauswertung																	
Abschlußbewertung																	
Ende																	
Anschlußkampagne																	

6. Ausblick

Ein klares Ergebnis der Kampagne wird der gesteigerte Bekanntheitsgrad des Verfahrens Bioleaching und damit auch der Parteien BMU und UFZ sein. Außerdem wird ein positives, "grünes" Image des Verfahrens im Vergleich zu derzeitigen Alternativen wie z.B. Deponierung oder Immobilisierung erzeugt.

Wichtig für den langfristigen Erfolg der Markteinführung ist die ständige Marktbeobachtung national sowie international. In diesem Zusammenhang ist die Entwicklung der Deponiepreise und der allgemeine Umgang mit konkurrierenden Verfahren auf den Sanierungsmärkten national wie international wichtig.

Für die Partner BMU und UFZ liefern die Erfahrungen aus der Umsetzung einer derartigen Kampagne wertvolle Hinweise für den zukünftigen Umgang mit der Markteinführung ähnlicher neuer Verfahren.