

## **Biologische Behandlung mineralölkontaminierter Schlämme**

A. NOKE, R. A. V. KOLCZYNSKI, R. A. MÜLLER, U. STOTTMEISTER

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung,  
Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Deutschland

### **1. Einleitung**

Mineralölkontaminationen von Boden, Grund- und Oberflächenwasser sind ein globales Umweltproblem. In allen Bereichen, wo Mineralöle und deren Produkte verarbeitet und verwendet werden, kann es durch Leckagen, Havarien, Reinigungsprozesse o.ä. zu Kontaminationen kommen. Sie treten z.B. auch in großem Umfang im Prozeß der Erdölförderung und -verarbeitung auf.

Das Kooperationsprojekt ENV 21 zwischen der Universidad Nacional de Cuyo in Mendoza und dem UFZ Leipzig hat die Beantwortung wissenschaftlicher und technologischer Fragestellungen zur intensiven Behandlung von mineralöl-kontaminierten Böden und Schlämmen zum Inhalt.

Im Umweltbiotechnologischen Zentrum (UbZ) des UFZ wurden in diesem Zusammenhang Untersuchungen zur Behandlung von bei der Erdölförderung anfallenden Bohrspülschlämmen unternommen. Diese Schlämme bestehen größtenteils aus einer sehr feinkörnigen Ton- bzw. Bentonitmatrix und sind aufgrund der geringen Durchlässigkeit und der daraus folgenden Behinderung des Sauerstoff- und Nährstofftransportes in herkömmlichen Mietenverfahren ohne erhebliche Zugabe strukturbildender Zusätze nicht sanierbar. Als biologische Alternative zur Deponierung oder thermischen Behandlung kommt jedoch das Suspensionsverfahren im Bioreaktor in Betracht.

Der Einsatz eines Reaktorverfahrens bietet folgende Vorteile (KNORR und v. SCHELL 1997): Durch die permanente Durchmischung des Materials wird die Bioverfügbarkeit erhöht und ein hoher Sauerstoffeintrag gewährt. Dies führt zu relativ kurzen Behandlungszeiten. Des Weiteren können wichtige Prozeßparameter durch Kontroll- und Steuerungsmöglichkeiten optimiert werden. Das Material ist nach erfolgter Sanierung biologisch aktiv und kann gegebenenfalls wieder eingebaut werden.

### **2. Material und Methoden**

#### **2.1 Charakterisierung der Bohrspülung**

Das für verschiedene Abbautests verwendete Material stammte von einem ehemaligen Erdölfördergelände. Der Mineralölgehalt der untersuchten Probe betrug nach DIN 38409 H18 ca. 19000 mg/kg TS.

Das Material war hinsichtlich seiner Korngrößenverteilung nach DIN 4220 der Bodenart „Lehmiger Schluff“ zuzuordnen. Der Feinkornanteil (<63 µm) betrug ca. 80 Masseprozent.

Den Hauptanteil des Feststoffes in Spülmitteln für Tiefenbohrungen stellen Bentonite. Diese gehören zu den Tonmineralen und weisen eine starke Quellfähigkeit, sowie ein starkes Ad-

sorptionsvermögen sowohl für organische Verbindungen als auch für Nährstoffionen, insbesondere für Phosphat, auf (SCHEFFER und SCHACHTSCHNABEL 1992).

Dementsprechend ergab die Analyse der Bohrschlammprobe eine hohe Adsorptionskapazität für die Nährstoffionen  $\text{PO}_4^{2-}$  und  $\text{NH}_4^+$ . Nach Einstellung des Adsorptions- Desorptionsgleichgewichtes wurde für Phosphat eine Adsorption von ca. 3 g/kg TS und für Ammonium von 0,6 g/kg TS beobachtet.

Die Ionenchromatographie (nach DIN 38405, Teil 20) des Wasseraufschlusses (nach DIN 38414 S4) zeigte, daß der Bohrschlamm eine hohe Konzentration an Chloridionen enthielt (ca. 12000 mg/kg TS). Hohe Gehalte an Schwefel (5600 mg/kg TS) und Eisen (40000 mg/kg TS) wurden mittels Atomemissionsspektroskopie (DIN 38406, Teil 22) des Königswasseraufschlusses (DIN 38414, Teil 7) ermittelt.

Des weiteren war der Schlamm anoxisch. Zu Beginn der Belüftung wurde eine sehr starke Sauerstoffzehrung beobachtet, die vermutlich mit einer chemischen Aufoxidierung von Eisensulfid zu dreiwertigem Eisen verbunden war.

## 2.2 Airliftreaktoren

Für die hier beschriebenen Technikumsversuche kamen zwei verschiedene Typen von Airliftreaktoren zum Einsatz:

Rein pneumatisch betriebene Glasreaktoren mit einem Arbeitsvolumen von 4,5 l (Jenaer Glas), zentralem Innenleitrohr und innerem Umwurf. Die Begasung erfolgt bei dieser Bauform durch einen Belüftungsring am Reaktorboden.

65 l Airliftreaktor aus Edelstahl (Biolift<sup>®</sup> Reactor, Fa. Eimco). Die Begasung erfolgt durch eine Düse am Reaktorboden in das zentrale Innenleitrohr. Dadurch kommt es zu einem äußeren Umwurf des Reaktormediums. Zum intensiven Sauerstoffeintrag stehen zusätzlich vier Diffusoren am Boden des Reaktors zur Verfügung. Der hier zugeführte Luft-Volumenstrom kann unabhängig vom Airlift über Schwebekörperdurchflußmesser geregelt werden. Unter den Diffusoren befindet sich zudem ein Krählwerk, das unabhängig von der Begasung zugeschaltet werden kann und zur Vermeidung des Absetzens von Partikeln aus der Suspension dient. Größere Bodenbestandteile werden so dem zentralen Leitrohr zugeführt und im Aufstrom mitgerissen und resuspendiert. Im oberen Teil des Reaktors befindet sich zudem ein mechanischer Schaumzerstörer.

## 2.3 Prozeßführung und on-line Messung der Prozeßparameter

Bei beiden Reaktortypen wird über Schwebekörperdurchflußmesser ein definierter Volumenstrom der Begasungsluft eingestellt. Bei den 4,5 l Glasreaktoren betrug dieser 600 l/h. Bei dem 65 l Edelstahlreaktor wurde in den Zuleitungen zu den Diffusoren und zur zentralen Begasungsdüse am Reaktorboden jeweils ein Volumenstrom von 20 l/min eingestellt, so daß die Begasung insgesamt mit 40 l/min erfolgte.

Die Temperierung des Reaktorinhalts auf 30°C wurde bei allen Reaktorversuchen über einen Doppelmantel gewährleistet. Ein Schlangenkühler im Abluftstrom verhinderte einen Flüssigkeitsverlust. Das Kondensat wurde dem Reaktor wieder zugeführt.

Als Prozeßparameter wurden im Reaktor der Gelöst-Sauerstoff, der pH-Wert, die Temperatur und das Redoxpotential on-line überwacht.

Der pH-Wert wurde zur Prozeßkontrolle mittels einer pH-Elektrode (405-DPAS-SC-K8S/200 Kombinations-pH-Elektrode, Fa. Mettler Toledo) gemessen und über den Transmitter (pH-Transmitter 2500, Fa. Mettler Toledo) angezeigt. Der Prozeß wurde ohne pH-Regulierung gefahren, da Werte im physiologischen Bereich von 6,5 - 8,6 pH gemessen wurden.

Das Redoxpotential der Schlämme wurde im Prozeß mit einer Redoxelektrode (Pt 80b-S8/120 Metallelektrode, Fa. Mettler Toledo) gemessen.

Zur Messung des Gelöst-Sauerstoffs kam ein O<sub>2</sub>-Sensor (12/120T-Type, Fa. Mettler Toledo) zum Einsatz, der mit einem O<sub>2</sub> Transmitter (O<sub>2</sub> Transmitter 4500, Fa. Mettler Toledo) verbunden war und gleichzeitig das Ablesen der Proben temperatur ermöglichte.

## **2.4 Durchführung der Reaktorexperimente**

Für die Abbaustests wurde ein Mineralsalzmedium ohne Kohlenstoffquelle mit Phosphat in Form von K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und Ammonium in Form von NH<sub>4</sub>Cl eingesetzt. Die Bestimmung der Nährstoffe (Phosphat, Ammonium, Nitrat, Nitrit) erfolgte täglich. Gegebenenfalls wurden Ammonium und Phosphat nachdosiert, so daß in der wäßrigen Phase frei verfügbare Nährstoffe in Form von Ammonium und Phosphat nachweisbar waren. Eine Nährsalzlimitation bezüglich dieser Komponenten wurde durch diese Maßnahme weitgehend ausgeschlossen. Zur Kontrolle des Mineralölabbaus wurden täglich Proben für die H18-Analyse genommen und bis zur Analyse bei -16°C gelagert. Die Bestimmung der KBE erfolgte im Abstand von 1 bis 3 Tagen.

### **Versuche in 4,5 l Airliftreaktoren**

Zur Untersuchung des Abbaus der Mineralölkohlenwasserstoffe in Bohrspülungen wurden zwei 4,5 l Airliftreaktoren mit unterschiedlichen Feststoffgehalten betrieben:

- Reaktor 1, 20% Feststoffgehalt
- Reaktor 2, 30% Feststoffgehalt

Für diese Ansätze wurde der Ausgangsschlamm (Trockensubstanzgehalt 60%) mit Leitungswasser auf den entsprechenden Feststoffgehalt eingestellt, nachdem darin die benötigten Nährsalze gelöst worden waren.

Nach einer Anzuchtperiode von 7 Tagen erfolgte das erste feeding mit unbehandeltem Schlamm im Verhältnis 1:2 und nach 13 Tagen das zweite feeding im Verhältnis 1:4 (d.h. drei von vier Teilen des Reaktorinhaltes wurden gegen unbehandelten Schlamm ausgetauscht).

### **Versuch im 65 l Airliftreaktor**

Der Versuch im halbtechnischen Maßstab wurde mit 65 l Schlamm des Trockensubstanzgehaltes von 30% durchgeführt.

Bei diesem Versuch erfolgte die erste Nährstoffzugabe erst nach der Phase der Aufoxidierung des Schlammes und weitere Zugaben in Abhängigkeit der ermittelten Nährstoffkonzentrationen im Zentrifugat der Proben. Der Versuch mußte nach 6 Tagen aufgrund starker Schaumbildung abgebrochen werden.

## 2.5 Analytik

### Quantitative Bestimmung der MKW in den Schlammproben

Die Bestimmung der MKW erfolgte in Anlehnung an die DIN 38409 H18.

Für die Untersuchung wurde 1 g gefriergetrocknete Probe in einen 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen. Nach Zugabe von 50 ml Freon (1,1,2-Trichlortrifluorethan) wurden die Proben durch Schütteln im Schüttelschrank (Multitron, Fa. Infors) für 30 Minuten bei 25°C und 130 U/min extrahiert. Im Anschluß daran erfolgte eine Filtration des Eluats über Faltenfilter (Whatman 113V, No 1213185) in eine geschlossene mit 8 g Aluminiumoxid gefüllte Chromatographiesäule. Die Proben wurden anschließend in 1 cm Quarzküvetten bei einer Wellenzahl 3080 bis 2700  $\text{cm}^{-1}$  im FTIR-Spektrometer (FTIR 8000, Fa. Shimadzu) vermessen.

### Untersuchung der organischen Verbindungen in der Reaktorabluft

Die Reaktorabluft wurde auf ihren Gehalt an leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen untersucht. Dazu wurde mittels eines Gasprobennehmers (GS 312, Fa. DESAGA) zu verschiedenen Zeiten des Reaktorversuches ein definierter Abluft-Teilstrom durch je ein Aktivkohleröhrchen (Typ G, Fa. Dräger) gesaugt. Die beladenen Aktivkohleröhrchen mit den dazugehörigen Kontrollschichten wurden mit 5 ml Schwefelkohlenstoff in einem gasdicht verschlossenen Glasöhrchen durch 10 min Ultraschallbehandlung extrahiert und der gewonnene Extrakt durch einen 0,45  $\mu\text{m}$  Nalgene-Spritzenvorsatz filtriert. Die so gewonnenen Extrakte wurden gaschromatographisch analysiert.

Die Analyse mittels GC erfolgte unter folgenden Bedingungen:

- GC Perkin Elmer mit Autosampler
- fused silica Kapillarsäule DMS, 50 m • 0,32 mm, Filmdicke 1  $\mu\text{m}$
- S/SL Injektor, Splitverhältnis 1:10, 250°C, Injektionsvolumen 2  $\mu\text{l}$
- FID-Detektor 280°C
- Temperaturprogramm: T1: 40°C, 0 min; Rate 2 K/min, T2: 150°C, 2 min
- Trägergas N<sub>2</sub> (Reinheit 5.0, Fa. Linde), 14,5 kPa
- FID-Brennergase: synthetische Luft (KW-frei, Fa. Linde), H<sub>2</sub> (KW-frei, Fa. Linde)

Die Quantifizierung erfolgte nach der Methode des externen Standards unter Verwendung eines Standardgemisches (Fa. Supelco). Mit dem GC-Programm wurden 49 Komponenten aus dem Siedebereich C1 (Methanol) bis C13 (Tridecan) erfaßt. Die Konzentrationen an Einzelkomponenten in den Extrakten wurden summiert und die Konzentration leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe in der Reaktorabluft zu den verschiedenen Probenahmezeiten berechnet. Durch Integration über die Zeit des Abbautests konnte die Gesamtmenge der mit der Abluft den Reaktor verlassenden Kohlenwasserstoffe abgeschätzt werden.

### GC-MS Analyse des Hexanextraktes

Um detaillierte Informationen über die Zusammensetzung der im Bohrschlamm enthaltenen MKW zu gewinnen, wurden zu verschiedenen Verweilzeiten dem Airliftreaktor Proben entnommen. 0,5 g der gefriergetrockneten Proben wurden mit 2,5 ml n-Hexan in gasdichten Ampullen 15 min im Ultraschall extrahiert und dann 10 min bei 10000 U/min zentrifugiert.

Die rein qualitative Analyse der Extrakte erfolgte unter folgenden Bedingungen:

- GC HP 5890 series II, MS HP 5971 series (Quadrupol)
- Säule HP-5MS, 30 m • 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
- Full scan m/z 40...600
- Temperaturprogramm: T1: 60°C, 1 min; Rate 5 K/min, T2: 300°C, 20 min
- Trägergas He, 10 psi
- Injektor 280°C, Injektionsvolumen 1 µl, Transferline 280°C

Mit diesem Analysenprogramm wurden in der unbehandelten Bohrschlammprobe Alkane im Bereich der Molekülgröße von C<sub>14</sub> bis C<sub>40</sub> nachgewiesen.

### **Trockensubstanzbestimmung der Schlammuspensionen**

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

### **Nährstoffbestimmung in den Zentrifugaten der Schlämme**

Phosphat, Ammonium, Nitrat und Nitrit wurden mit Analysestäbchen (Fa. Merck) im Zentrifugat der Schlämme halbquantitativ nachgewiesen.

### **Koloniezahlbestimmung in den Schlammproben**

Die Bestimmung der koloniebildenden Einheiten in den Schlammproben erfolgte durch die Ausplattierung auf R2A-Agar. 10 ml Schlammprobe wurden mit 90 ml sterilfiltrierter, 0,2%iger Natriumpyrophosphatlösung versetzt. Der Ansatz wurde dann 30 Minuten bei 25°C und 150 U/min auf dem Schüttler dispergiert. Nach dem 2-5 minütigen Sedimentieren der Probe wurde 1 ml des Überstands steril entnommen. Nach Ansetzen einer Verdünnungsreihe mit steriler 0,9%iger Kochsalzlösung wurde 0,1 ml auf R2A-Agar ausplattiert. Es erfolgte eine Inkubation der Platten für 10 Tage bei 20°C. Die Auszählung erfolgte nach 5, 7 und 10 Tagen Inkubationszeit, wobei der 10 Tagewert als experimentelles Ergebnis gewertet wurde.

## **3. Ergebnisse durchgeführter Abbautests in Airliftreaktoren**

Experimentelles Ziel war die Untersuchung der biologischen Sanierbarkeit der mineralölkontaminierten Bohrspülungen. Hierzu wurden die wesentlichen Kenngrößen für eine spätere Verfahrensentwicklung wie Abbaukinetiken und erreichbare Endkonzentrationen der MKW bestimmt.

Im 4,5 l Maßstab wurde ermittelt, in welchem Maße sich der Mineralölabbau durch sequencing batch Fahrweise beschleunigen läßt. Ebenso wurde der Einfluß unterschiedlicher Feststoffkonzentrationen und die Handhabbarkeit der Prozeßanalytik untersucht. Das scaling up in den halbtechnischen Maßstab erfolgte im 65 l Airliftreaktor.

### **3.1 Versuche in 4,5 l Airliftreaktoren**

Die Kinetik des mikrobiellen Abbaus der Mineralölkontamination in der Bohrschlammprobe ist in Abbildung 1 dargestellt.

Nach einer kurzen Adaptationsphase, in der es auch zu einer Aufoxidierung des anoxischen Bohrschlammes kam, erfolgte eine starke Abnahme der MKW-Konzentration. Nach ca. 140 Stunden Behandlungsdauer kam der Abbauprozess zum Erliegen. In Ansatz 1 betrug die erreichte Abbaueffizienz 82% und in Ansatz 2 77% bei Endkonzentrationen von ca. 3500 bzw. 4500 mg/kg TS.

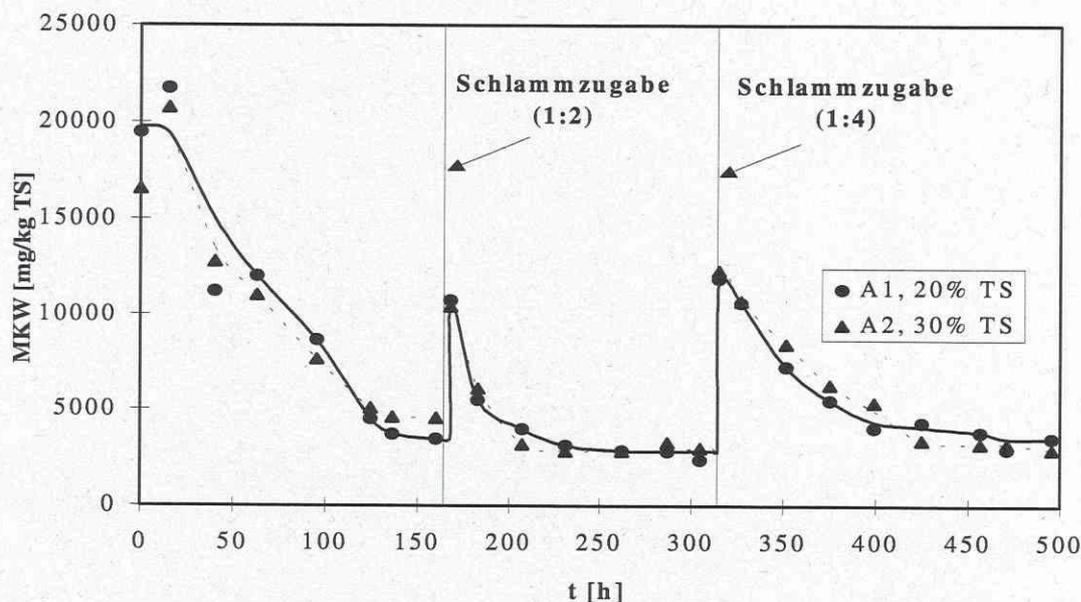


Abb. 1: Kinetik des MKW-Abbaus. Behandlung von MKW-kontaminierten Bohrspülschlämmen im 4,5 l Airliftbioreaktor. Die Pfeile geben den Zeitpunkt des Austausches eines Teils des Reaktorinhaltes gegen unbehandelten Bohrschlamm an

Nach dem ersten feeding im Verhältnis 1:2 (d.h. Austausch der Hälfte des Reaktorinhaltes gegen unbehandelten Bohrschlamm des jeweiligen TS-Gehaltes), erfolgte der MKW-Abbau wesentlich schneller als in der ersten Prozeßphase, so daß die bioverfügbare C-Quelle bereits nach weiteren 60 h verbraucht war. Die Endkonzentrationen betrugen bei beiden Ansätzen ca. 2800 mg MKW/kg TS. Die in diesem Zeitraum in A1 und A2 erreichten Abbaueffizienzen lagen bei 85%, bezogen auf die Ausgangskonzentration des unbehandelten Schlammes von 19500 mg/kg TS.

Am 13. Tag des Versuches erfolgte ein erneutes feeding im Verhältnis (1:4). Innerhalb von 110 h nach dem zweiten feeding wurden in Ansatz A1 80,5% und in A2 82,5% der MKW-Ausgangskonzentration metabolisiert, bei jeweiligen Endkonzentrationen von 3800 und 3400 mg/kg TS.

In Abbildung 2 ist die Entwicklung der autochthonen Mikroorganismen in den drei batch-Zyklen für die zwei mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen betriebenen Reaktoren dargestellt.

Von Ausgangskonzentrationen im unbehandelten Schlamm um  $10^6$  Zellen/g TS steigt die Zellzahl innerhalb von drei Tagen um mehr als drei Zehnerpotenzen. Bei allen drei batch-Zyklen stellten sich Zellzahlen zwischen  $10^9$  und  $10^{10}$  KBE/g TS ein.

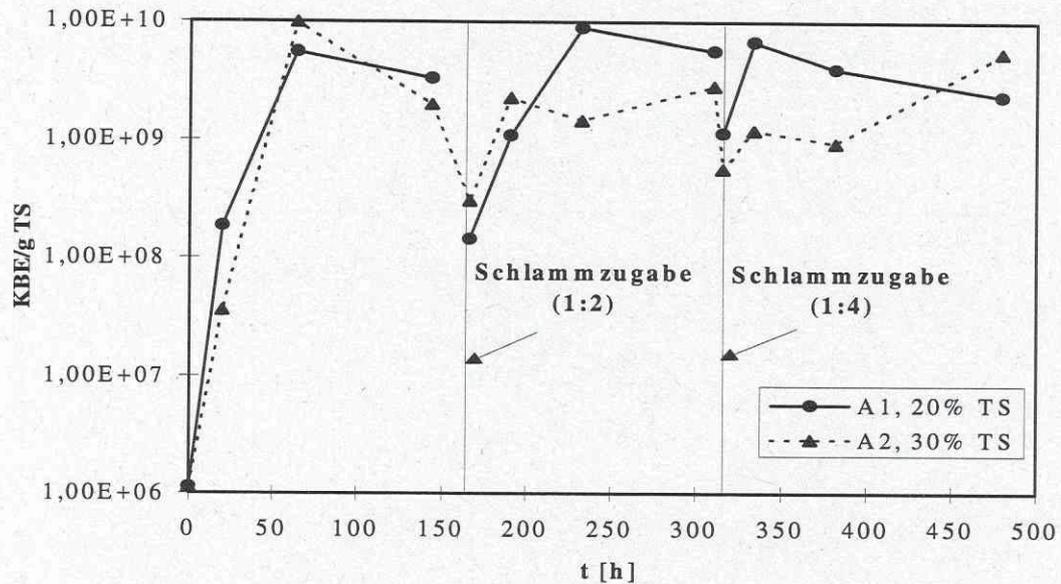


Abb. 2: Entwicklung der KBE (Koloniebildende Einheiten). Behandlung von MKW-kontaminierten Bohrspülschlämmen im 4,5 l Airliftbioreaktor bei zwei unterschiedlichen Trockensubstanzgehalten

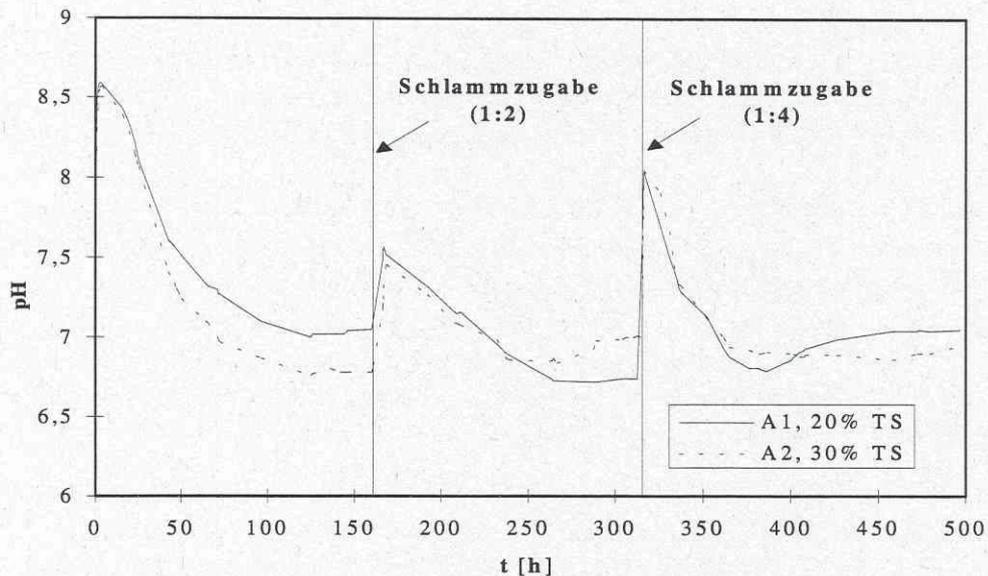


Abb. 3: Kinetik des pH-Wertes. Behandlung von MKW-kontaminierten Bohrspülschlämmen im 4,5 l Airliftbioreaktor bei zwei unterschiedlichen Trockensubstanzgehalten

Der pH-Wert wurde während der gesamten Versuchsdauer direkt im Prozeß gemessen und es erfolgte keine pH-Wertregulierung, da der physiologische pH-Bereich während der gesamten Versuchszeit nicht überschritten wurde. Es ist eine gute Übereinstimmung in den Kurvenverläufen (siehe Abb. 3) der unterschiedlichen Versuchsansätze beim MKW-Gehalt und pH-Wert zu erkennen. Nach einem kurzen Anstieg des pH zu Versuchsbeginn, der vermutlich mit der

Einstellung eines Gleichgewichtszustandes verbunden ist, nimmt der pH-Wert im Verlauf der Versuchszeit ab und stellt sich dann, nahezu zeitgleich mit dem Ende des mikrobiellen MKW-Abbaus, auf einen konstanten Wert ein. Die Verringerung des pH ist durch die Bildung organischer Säuren beim Abbau der Kohlenwasserstoffe und die Aufoxidierung von Ammonium und Einbau in die Biomasse zu erklären.

Der pH-Wert hat sich als eine praktikable Kenngröße zur einfachen Kontrolle der MKW-Metabolisierung erwiesen. Es ist davon auszugehen, daß bei der untersuchten Matrix pH-Werte von 6,6 bis 6,7 das Erliegen der MKW-Umsetzung kennzeichnen.

Das Redoxpotential (Abb. 4) stieg jeweils zu Beginn der batch-Zyklen sehr stark an und bewegte sich innerhalb der ersten 10 h aus dem negativen in den positiven Bereich. Während dieser Zeit erfolgte die chemische Oxidation des anoxischen Schlammes. Das weitere Ansteigen des Redoxpotentials wird in wachsendem Maße durch biologische Oxidationsprozesse hervorgerufen, die einhergehen mit der Entwicklung hoher Zellzahlen und dem mikrobiellen Abbau der Mineralölkohlenwasserstoffe. Es ist zu erkennen, daß bei den zwei feedings durch die Zugabe von unbehandeltem anoxischen Schlamm das Redoxpotential sinkt und anschließend durch die Sauerstoffzufuhr und damit verbundene Aufoxidation des Materials wieder ansteigt.

Die Messung des Gelöstsauerstoffs in den verschiedenen Versuchsansätzen erwies sich als recht problematisch. Die genutzten  $pO_2$ -Elektroden wurden schnell vom Schlamm verschmutzt und zeigten eine geringe Langzeitstabilität (große Drift) der kalibrierten Werte. Die Meßergebnisse sind nicht graphisch dargestellt.

Durch die intensive Belüftung im Airlift ist jedoch davon auszugehen, daß abgesehen von der Phase der chemischen Aufoxidierung zu Beginn der batch-Zyklen, stets eine ausreichende Versorgung der Mikroorganismen mit Gelöstsauerstoff gewährleistet war.

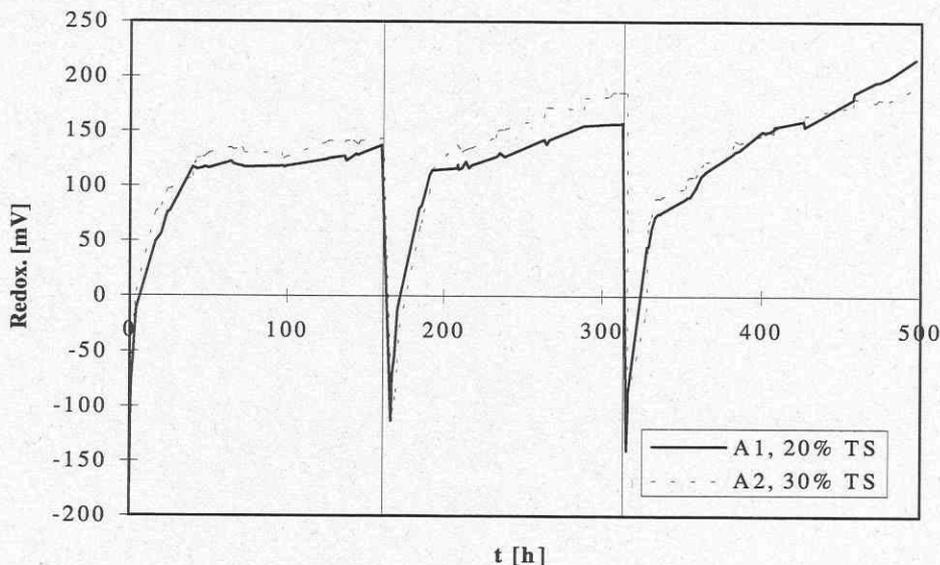


Abb. 4: Kinetik des Redoxpotentials. Behandlung von MKW-kontaminierten Bohrspülschlämmen im 4,5 l Airliftbioreaktor bei zwei unterschiedlichen Trockensubstanzgehalten

Die MKW-Eliminationskinetiken sowie der zeitliche Verlauf des pH und des Redoxpotentials korrelieren für beide eingestellte Feststoffgehalte. Da der Reaktorbetrieb bei einem höheren Feststoffgehalt ökonomisch günstiger ist, wurde der folgende Versuch mit 30% TS durchgeführt.

### 3.2 Versuchsansatz im 65 l Airliftreaktor

Die zuvor erarbeiteten Erkenntnisse sollten auf den halbtechnischen Maßstab übertragen und die Prozeßstabilität untersucht werden. Dazu wurde Bohrspülung mit 30% Trockensubstanzgehalt im 65 l Edelstahl-Airliftreaktor behandelt.

Nach 142 Stunden mußte der Versuch auf Grund starker Schaumbildung abgebrochen werden. Zu diesem Zeitpunkt war in der MKW-Abbaukinetik (Abb. 5) noch kein Plateau erreicht. Die nach H18 nachweisbare MKW-Konzentration betrug gegen Versuchsende 6500 mg/kg TS. Dies entspricht einem Abbaugrad von 64% bezogen auf die Ausgangskonzentration von 18000 mg/kg TS.

Die Zellzahlen stiegen analog zu den Versuchen in den 4,5 l Airliftreaktoren schnell an, erreichten nach 48 h Konzentrationen von  $10^9$  bis  $10^{10}$  KBE/g TS und hielten sich dann bei diesem Niveau (Ergebnisse nicht graphisch dargestellt).

Auch der pH-Wert verhielt sich wie bei den Versuchen im 4,5 l Maßstab beobachtet. Er sank von anfänglichen Werten um 8,2 auf 6,6 bei Abbruch des Versuches. Es konnte somit auch hier festgestellt werden, daß der pH-Wert in Abhängigkeit der Verstoffwechslung der Mineralölkohlenwasserstoffe sinkt und als einfacher Prozeßkontrollparameter geeignet ist.

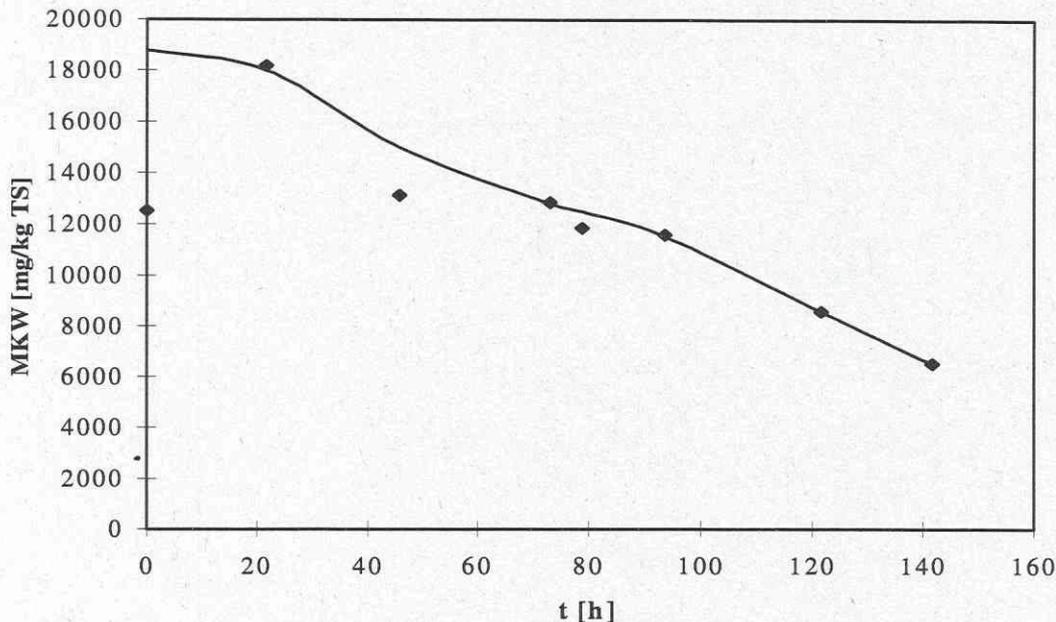


Abb. 5: Kinetik des Mineralölabbaus in Bohrspülschlamm bei intensiver Behandlung im 65 l Airliftreaktor

Die Experimente im halbtechnischen Maßstab sollten einer ersten Schadstoffbilanzierung dienen. Dazu wurden der Anteil leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe in der Abluft und die Konzentrationen an MKW im Prozeßwasser bestimmt.

Der Hauptanteil der leichtflüchtigen Komponenten entwich innerhalb der ersten 5 Stunden nach Beginn des Versuchs, wobei die Ausgasung mit der Zeit exponentiell abnahm. Die Abso- lutmenge der über den Versuchszeitraum von 5 Tagen aus dem Reaktor entwichenen organi- schen Verbindungen wurde abgeschätzt. Sie betrug ca. 3500 mg und stellt somit, bezogen auf eine MKW-Ausgangskonzentration von ca. 18000 mg/kg TS, bei einem TS-Gehalt von 30% und 65 l Reaktorinhalt, 0,87% der zu Versuchsbeginn enthaltenen Schadstoffmenge dar. Der Anteil an mit der Reaktorabluft entweichenden Schadstoffkomponenten ist somit für die Schadstoffbilanz vernachlässigbar. Die Verringerung der Schadstoffkonzentration im Ver- suchsverlauf ist also eindeutig auf eine Verstoffwechselung durch die autochthonen Mikroor- ganismen zurückzuführen.

In der wäßrigen Phase konnten nach der H18 Methode zu keinem Zeitpunkt des Versuchs relevante Mengen an MKW nachgewiesen werden.

Als positiver Nebeneffekt der biologischen Behandlung wurde festgestellt, daß sich das Ab- setzverhalten der Feinkornpartikel wesentlich verbessert. Nach 6 Stunden Sedimentationszeit nahm das Schlammvolumen auf 62% ab, so daß durch Abziehen des klaren Überstandes das Volumen der weiterzuverwertenden Schlammmenge um ca. 40% reduziert werden könnte. Im Vergleich dazu blieb der unbehandelte Schlamm weiterhin stabil und es konnte auch nach 48 Stunden keine Sedimentation festgestellt werden. Die deutliche Verbesserung der Sedimen- tierbarkeit des Materials ist einerseits in der Veränderung der Oberflächenstruktur der Fein- kornpartikel durch Ablösen der organischen Kontaminanten begründet. Andererseits führt das Aufwachsen der Biomasse auf die Tonpartikel zu einer Flockulation und durch die dadurch hervorgerufene Vergrößerung der Partikel zu einer erhöhten Sinkgeschwindigkeit.

#### 4. Diskussion und Ausblick

Bei den Abbauprobungen in den 4,5 l Airliftreaktoren wurden reproduzierbar Abbaugrade um 80% bei einer Behandlungsdauer von drei bis vier Tagen erreicht. Die Endkonzentrationen der MKW lagen bei 2800 bis 4500 mg/kg TS. Bei der Behandlung von dieselölkontaminierten Böden erreichten von CROFT et al. (1997) innerhalb von 5 Tagen eine 90%ige Dekontaminati- on im Slurryreaktor. Bei bereits gealterten Schadensfällen oder aus Bodenwaschanlagen stammendem Feinkornmaterial werden meist geringere Abbaugrade bei wesentlich längeren Behandlungszeiten erreicht (ELIAS und WIESMANN 1995). Der hohe Abbaugrad von 80% ist darin begründet, daß die Kontamination trotz mehrjähriger Lagerung der Bohrschlämme als nicht gealtert anzusehen ist. Die Bohrschlämme wurden direkt nach der Förderung in Erdmul- den verbracht und auf Grund der geringen Durchlässigkeit der Matrix konnte keine Versor- gung mit Sauerstoff und Nährstoffen erfolgen.

Zwischen den Abbaugraden und -kinetiken bei den zwei getesteten Feststoffkonzentrationen von 20% und 30% wurden keine wesentlichen Unterschiede festgestellt. Aus wirtschaftlichen Gründen ist daher der höhere Feststoffgehalt für den Reaktorbetrieb zu bevorzugen, da so in gleicher Zeit mehr Material dekontaminiert werden kann.

Die spezifischen Abbauraten in den aktiven Abbauphasen lagen für die drei batch-Zyklen bei 2700, 2800 und 1800 mg Kohlenwasserstoffabbau pro kg TS und Tag. Daraus ist zu erkennen, daß es nur bei der ersten Nachdosierung zu einer Beschleunigung des MKW-Abbaus kam. Der Reaktionsverlauf nach dem zweiten feeding zeigt keine Erhöhung der Abbaugeswin- digkeit. Durch die offensichtlich zu spät erfolgte Nachdosierung war die Biomasse nicht mehr voll aktiv. Eine schnelle und verlässliche Prozeßanalytik muß hier Abhilfe schaffen, so daß

sofort bei Ende des Abbauprozesses ein Großteil des Reaktorvolumens gegen unbehandelten Schlamm ausgetauscht werden kann.

Im 65 l Airliftreaktor wurde die MKW-Konzentration des Spülschlammes von einer Ausgangskonzentration von ca. 18000 mg/kg TS bis auf 6500 mg/kg TS abgereichert. Die spezifische Abbaurate betrug dabei ca. 2200 mg/kg TS • d und ist somit vergleichbar mit den für die 4,5 l Airliftversuche erhaltenen Werten. Damit liegt die erreichte Abbauleistung bei beiden Airliftreaktortypen im selben Bereich und das scaling up kann als erfolgreich angesehen werden.

GC-MS Analysen von Hexanextrakten wiesen darauf hin, daß es sich bei den Restkonzentrationen an MKW nach H18 um höhermolekulare Verbindungen handeln muß ( $> C_{40}$ ), die aufgrund der Molekülgröße oder der festen Bindung an die anorganische Matrix dem mikrobiellen Abbau nicht mehr zugänglich sind. Bei der Analyse konnten, im Gegensatz zur Anfangsprobe, nach 6 Tagen Bioreaktorbehandlung keine Alkane im Bereich  $C_{14}$  bis  $C_{40}$  mehr nachgewiesen werden. Die erreichten Endkonzentrationen der MKW nach H18 von minimal 2800 mg/kg TS liegen immer noch deutlich über den Werten für den Wiedereinbau nach LAGA (1995). Die Obergrenze für den Wiedereinbau von Boden wird durch den Z2-Wert bei 1000 mg/kg TS festgelegt. Von ANGEHRN et al. (1997) wird jedoch diskutiert, ob ein starres Festhalten an derartigen Grenzwerten sinnvoll ist, da von erfolgreich saniertem Bodenmaterial in der Regel kein Gefahrenpotential ausgeht. Der Restschadstoffgehalt besteht größtenteils aus apolaren, hydrophoben, schwer siedenden Komponenten. Diese gelangen nur in unbedeutendem Umfang als Eluat ins Grundwasser und haben keine toxische Wirkung auf Mikroorganismen, Pflanzen und Tiere. In der wässrigen Phase der behandelten Bohrspülschlämme wurden nur sehr geringe Gehalte an MKW festgestellt, die im Bereich der Nachweisgrenze der H18-Methode liegen.

Während aller Versuche wurde beobachtet, daß MKW-Abbau und die Verringerung des pH-Wertes miteinander korrelierten. Daher scheint der pH als einfacher Prozeßkontrollparameter zur Beschreibung des MKW-Abbaus nutzbar zu sein. Es ist allerdings zu beachten, daß hohe punktuelle Nährstoffzugaben sich direkt auf den pH-Wert auswirken können und ebenfalls die Aufoxidierung von im Bohrschlamm enthaltenem Sulfid zu Sulfat zu einer Absenkung des pH führt.

Die bei den Reaktorversuchen häufiger beobachtete Schaumbildung, die bei dem 65 l Airliftreaktorversuch zum Abbruch führte, ist entweder auf die Bildung von Biotensiden oder auf Zelllysis eines Teils der am Abbau beteiligten Mikroorganismen zurückzuführen. Ursache für die Zelllysis ist die Limitation einer oder mehrerer Nährstoffkomponenten.

Die ausreichende Versorgung der Mikroorganismen mit den Nährstoffionen Ammonium und Phosphat erwies sich als problematisch, da die Tonmatrix der Bohrspülung ein sehr starkes Adsorptionsvermögen insbesondere für Phosphat besitzt. Tonminerale sind Schichtsilikate in deren Zwischenschichtraum starke elektrostatische Wechselwirkungen herrschen. Die geringe Teilchengröße und die Schichtladung sind Ursache für die hohe Reaktionsfähigkeit der Tonminerale (SCHEFFER und SCHACHTSCHNABEL 1992). Phosphat kann mit den Schichtsilikaten reagieren. Dies führt zur Ausfällung von Aluminiumphosphat (ZIECHMANN und MÜLLER-WEGNER 1990).

### Ausblick

- Eine Verfahrensverbesserung könnte darin bestehen, den anoxischen Schlamm in einem Aufschlußbehälter durch intensive Belüftung bereits vor Befüllen des Bioreaktors auf-

zu oxidieren. Somit wäre die Milieuveränderung beim fed-batch minimiert, was sicherlich zu einer Beschleunigung des Abbauprozesses führt.

- Die Ursache des Schäumens muß ergründet werden, um Prozeßunterbrechungen zu vermeiden.
- Die Nährstoffzudosierung bedarf einer Optimierung, da sowohl eine Überdosierung, als auch eine nicht ausreichende Nährstoffversorgung schnell zur Hemmung des mikrobiellen MKW-Abbaus führt.

## 5. Zusammenfassung

In Airlift-Reaktor-Versuchen im labor- und halbtechnischen Maßstab wurde gezeigt, daß die MKW-Kontamination in Feinkornmaterialien entscheidend abgereichert werden konnte. Bei dem untersuchten Material handelt es sich um Bohrspülschlämme, die im Prozeß der Erdölförderung anfallen. Die Schlämme enthielten eine Mineralölkontamination von ca. 19000 mg/kg TS.

Dieses feinkörnige Material kann ohne vorhergehende aufwendige Klassierschritte in den Bioreaktor überführt werden. Im Suspensionsverfahren erfolgte innerhalb von 3 bis 4 Tagen Behandlungsdauer eine Abreicherung der Mineralölkontamination um ca. 80%. Die autochthonen Mikroorganismen konnten durch intensive Belüftung, Durchmischung und ausreichende Nährstoffversorgung des Reaktormediums derart aktiviert werden, daß Zellzahlen von  $10^9$  bis  $10^{10}$  KBE/g TS und spezifische Abbauraten von 1800 bis 2800 mg MKW/kg TS  $\cdot$  d erreicht wurden.

Weniger als 1% der Ausgangsmenge an Kohlenwasserstoffen wurde während des Abbauprozesses mit der Reaktorabluft gestrippt. Ein vollständiger Abbau der Alkane  $C_{14}$  bis  $C_{40}$  wurde mittels GC-MS nachgewiesen.

Es wurde festgestellt, daß die Matrix „Bohrspülung“ besondere Ansprüche an die Nährstoffzugaben stellt. Phosphatverbindungen wurden wesentlich stärker adsorbiert als Ammoniumverbindungen.

Im Verlauf der Abbauversuche wurde festgestellt, daß der pH-Wert recht gut mit dem Abbau der MKW-Kontamination korreliert und sich daher als einfacher Parameter zur Beschreibung des Abbauprozesses eignet. Dies ist insbesondere wichtig, da bei einem fed-batch Betrieb zum Zeitpunkt des Endes des mikrobiellen Abbaus die Nachdosierung der neuen C-Quelle (unbehandelter Schlamm) erfolgen muß und ein zu langes Warten die biologische Aktivität der Mikroorganismen herabsetzt.

Es wurde festgestellt, daß die Sedimentierfähigkeit des Bohrspülschlammes durch die Behandlung im Bioreaktor entscheidend verbessert wird. Dies wirkt sich vorteilhaft auf den folgenden Prozeßschritt der Entwässerung aus.

## Literaturverzeichnis

- ANGHERN, D., GÄLLI, R., SCHLUEP, M., ZEYER, J. (1997): Biologisch saniertes Bodenmaterial aus Mineralölschadensfällen: Abfall oder Produkt? Terra Tech. 3, 51-56.
- CRAFT, B., PITTMAN, S., DAVIES, S. 1997: Combined *ex situ* physical and bioreactor treatment of diesel in soil. *In situ* and *on-site* bioremediation: Vol.5. Batelle Press. S. 83-84.

- ELIAS, F., WIESMANN, U. (1995): Biologische Behandlung von Reststoffen der Bodenwäsche in einer 4-stufigen Rührreaktorkaskade im Labormaßstab. Altlasten-Spektrum. 3, 148-157.
- KNORR, C., v.SCHELL, T. (Hrsg.) 1997: Mikrobieller Schadstoffabbau. Vieweg. Braunschweig/Wiesbaden.
- LAGA-Länderarbeitsgemeinschaft Abfall 1995: Technische Regeln Teil 6/4.3.17.1.
- SCHAEFFER, F., SCHACHTSCHNABEL, P. 1992: Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Verlag. Stuttgart.
- ZIEHMANN, W., MÜLLER-WEGNER, U. 1990: Bodenchemie. BI-Wissenschaftsverlag.

### **Abkürzungsverzeichnis**

DIN	Deutsche Industrie Norm
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Detektion
KBE	Kolonie bildende Einheiten
KW	Kohlenwasserstoff
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe

---

Workshop-Bericht

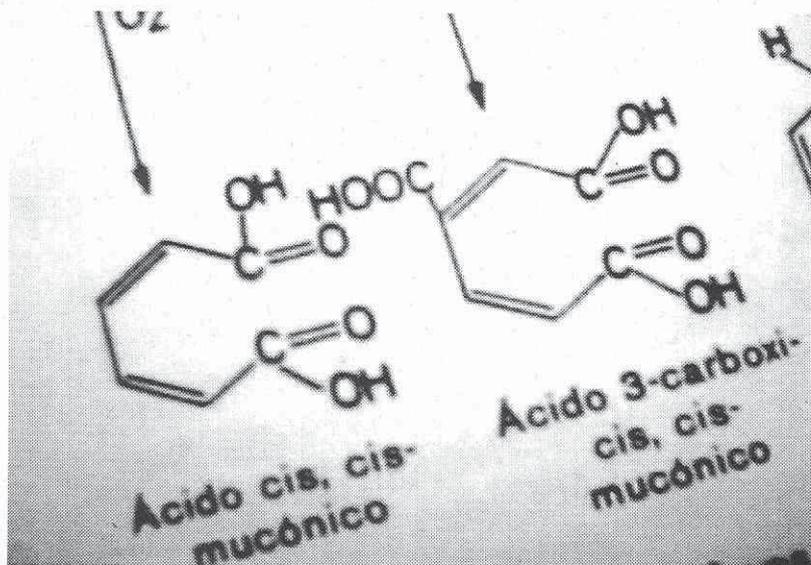
## Bioremediation of polluted areas

La Plata, am 6. und 7. November 1997

Workshop im Rahmen der wissenschaftlich-technischen Zusammenarbeit (WTZ)  
zwischen Deutschland und Argentinien

Workshop en el margen de la cooperación científica y tecnológica (WTZ)  
entre Argentina y Alemania

---



Luise Berthe-Corti (Hrsg.)