

Intensive Behandlung von im Airliftreaktor biologisch sanierten Böden

E. ERCOLI¹, J. GÁLVEZ¹, R. MÜLLER², U. STOTTMEISTER²

¹Laboatorio de Bioprocesos, Universidad Nacional de Cuyo, Facultad de Ingenieria, 5500 Mendoza, Argentinien

²UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung, Permoserstrasse 15, 04318 Leipzig, Deutschland

1. Einleitung

Die mikrobiologische Behandlung von MKW-kontaminierten Böden, Sedimenten und anderen Feststoffen in der üblichen Form dauert mehrere Monate, und die Resultate zeigen eine asymptotische Abnahme des abbaubaren Kontaminanten. In quasi allen in der Literatur beschriebenen Fällen kann eine Restkontamination nach der Behandlung nachgewiesen werden (ARENDE et al. 1993).

Der Grund dieses Phänomens ist bis jetzt noch nicht voll geklärt. Vermutlich beruht die Ursache dieses Verhaltens auf Sorptions-Desorptionsgleichgewichten oder auf einer nicht homogenen Verteilung im Feststoff. Neuere Arbeiten analysieren im einzelnen die drei Arten der Limitation, die oben genannt wurden: Abbaubarkeit, Diffusion und Fähigkeit zur Desorption (ARENDE et al. 1993). In einigen Arbeiten wird angenommen, daß die Diffusion aus den Matrices der limitierende Mechanismus des Kohlenwasserstoffabbaus ist. Experimente, die in Slurryreaktoren zum Studium des Abbaus von Hexadekan und Dieselöl durchgeführt wurden, zeigen, daß die Restkonzentration an Kohlenwasserstoff nach dem Abbau nicht durch die Unfähigkeit der Organismen zum Abbau dieser Substanzen oder durch die Bildung toxischer Substanzen bedingt ist, da unter anderen Bedingungen der Kontaminant vollständig mineralisiert wird (GEERDINK 1995).

Die Kontamination ist im Boden nicht gleichmäßig verteilt, sondern von der Korngrößenverteilung und dem Anteil an organischer Substanz abhängig. Für biologisch sanierte Böden trifft dasselbe zu (NEEBE und FEIL 1993).

Die Alternative, Bioreaktoren zur intensiven Behandlung von Böden zu nutzen, ist vor allem durch die Kosten beschränkt, die mit der Bewegung großer Erdvolumina verbunden sind (ARENDE et al. 1993).

Die grundlegende Idee dieser Arbeit besteht darin, nur den hochkontaminierten Anteil, d.h. die Fraktion mit der kleinsten Korngröße, in einem pneumatisch belüfteten Bioreaktor zu behandeln. Das Prinzip dieser Arbeit basiert darauf, daß es in einem intensiven Reinigungssystem möglich ist, hohen Massentransfer, homogene Phasen und kontrollierte mikrobiologische Wachstumsbedingungen zu erreichen, was eine weitgehende Dekontaminierung ermöglicht.

2. Material und Methoden

Behandlungseinheit (Abb. 1): Diese Einheit besteht aus einem Schlammbehälter, einem Hydrozyklon, um die Feinkornfraktion des Bodens abzutrennen, und dem Bioreaktor. Alles besteht aus Edelstahl AISI 316. Der Hydrozyklon besitzt eine Höhe von 400 mm bei einem Durchmesser von 100 mm und hat einen 45 mm Oberlauf und einen 5 mm Unterlauf. Der Airliftreaktor hat einen Durchmesser von 218 mm und eine Höhe von 1025 mm. Das Innenleitrohr

ist

900 mm hoch und hat einen Durchmesser von 140 mm. Der Reaktorboden ist nach innen gewölbt, und die maximale Höhe der Wölbung beträgt 35 mm. Der Reaktor hat einen Doppelmantel zum Temperieren. Temperatur, pH-Wert, Durchfluß und Druck der eintretenden Luft können geregelt werden.

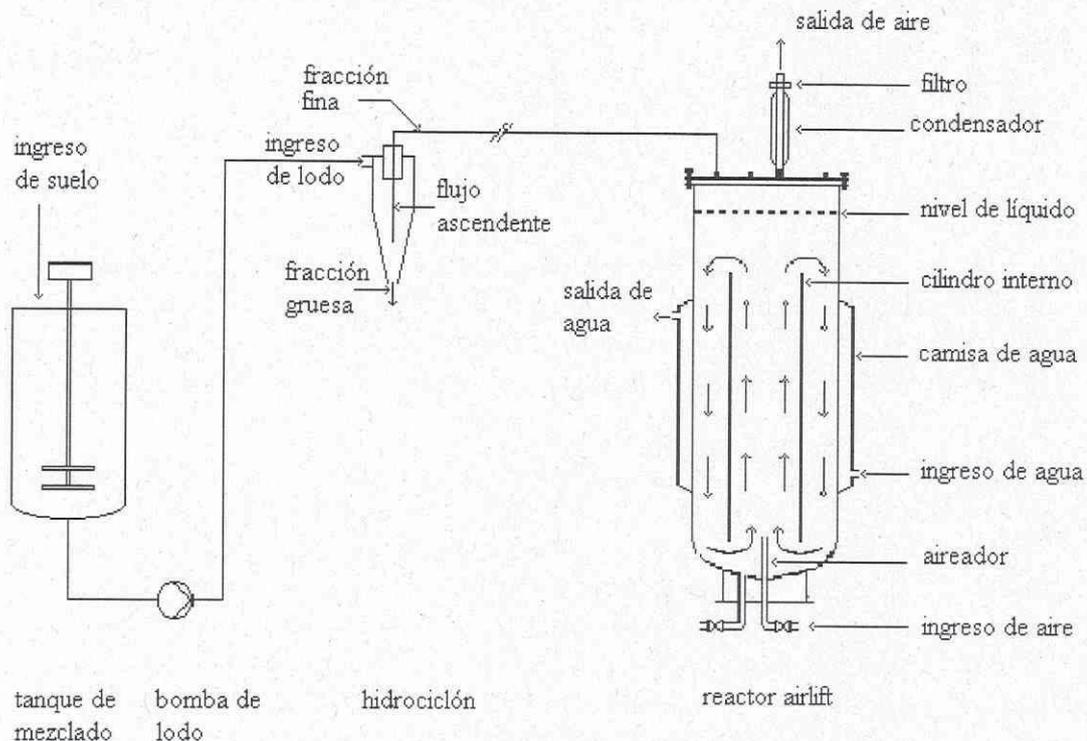


Abb. 1: Behandlungseinheit

Mikroorganismen: Es wurde ein mikrobielles Konsortium verwendet, das vom Gelände einer Erdölförderstelle in der Provinz Mendoza, Argentinien, auf folgende Art isoliert wurde: Eine definierte Menge Boden wurde in einen Erlenmeyerkolben überführt, der das folgende Medium enthielt: 5,0 g/l NaCl, 0,2 g/l MgSO₄, 1,0 g/l NH₄H₂PO₄, 1,0 g/l K₂HPO₄, 0,5 g/l (NH₄)₂SO₄, 0,02 g/l Hefeextrakt. Der Kolben wurde bei 30°C auf einem Schüttler inkubiert und während 45 Tagen an steigende Konzentrationen der Kontaminanten adaptiert. Anschließend wurde die Kultur unter sterilen Bedingungen zur Konservierung auf Dauernährmedium überführt: 5,44 g/l KH₂PO₄, 5,68 g/l Na₂HPO₄, 1,00 g/l NH₄Cl, 1,50 mg/l FeCl₃, 0,15 mg/l CaCl₂, 1,0 g/l Hefeextrakt, 16,00 g/l Parafin-Diesel, 25,0 g/l Agar. Die Kultur wurde bei 4°C gelagert. Die erhaltene Kultur bestand aus einem sporenbildenden Gram-positiven, fakultativ anaeroben Bazillus und einer aeroben Hefe.

Mikroskop: Verwendet wurden ein Mikroskop von Fisher Scientific mit Immersionsobjektiv (100 x Vergrößerung) und normalen Objektiven mit 40 x und 60 x Vergrößerung.

Kulturmedien: Für die Abbauersuche wurde das Kulturmedium A (Tab. 1 und 2) gelöst im Produkt des Hydrozyklon-Oberlaufes verwendet. Zur Gewinnung des Inoculums wurde dasselbe Medium verwendet, jedoch anstelle des Hydrozyklon-Oberlauf-Produktes wurde zur Lösung dest. Wasser eingesetzt. Zusätzlich wurden noch 16 g/l hydriertes Dieselöl als C-Quelle zugeführt. Für die Optimierungsversuche wurden Medium A und B verwendet (Tab. 1 und 2), deren Komponenten wie in Tabelle 4 beschrieben kombiniert wurden. Für die semikontinuierlichen Prozesse wurde das optimierte Medium verwendet.

Kontaminierter Boden: Es wurde ein Modellboden aus gesiebttem Sand verwendet (Durchmesser ≤ 2 mm): 95%, Wurmhumus (ungesiebt): 4,5%, hydriertes Dieselöl: 0,5%. Es wurden zwei Sorten von Modellböden hergestellt (Tab. 3).

Die Modellböden wurden 90 Tage lang gelagert. Während dieser Zeit wurden die Gefäße täglich umgewälzt, um den Inhalt zu homogenisieren. Anschließend wurde der Boden im Hydrozyklon behandelt, und der Oberlauf wurde für die Abbauprobungen eingesetzt. Die Korngrößenverteilungen sind in Abbildung 2 und 3 für die Oberlauf-Produkte der groben bzw. feinen Modellböden zu sehen.

Tab. 1: Zusammensetzung der Kulturmedien

Medium A		Medium B	
KH ₂ PO ₄	5,4 g/l	NaCl	5,0 g/l
Na ₂ HPO ₄	5,6 g/l	MgSO ₄	0,2 g/l
NH ₄ Cl	1,0 g/l	NH ₄ HPO ₄	1,0 g/l
Hefeextrakt	1,0 g/l	K ₂ HPO ₄	1,0 g/l
Mikronährstoffe A	0,15 ml/l	(NH ₄) ₂ SO ₄	3,0 g/l
		Hefeextrakt	1,0 g/l
		Mikronährstoffe B	10,0 ml/l

Tab. 2: Zusammensetzung der Mikronährstofflösungen

Mikronährstoffe A		Mikronährstoffe B	
FeCl ₃	10 g/l	FeSO ₄ • 7 H ₂ O	275 ml
CaCl ₂	1 g/l	ZnSO ₄	550 mg/l
		CaCl ₂ • 2 H ₂ O	110 mg/l
		MnCl ₂ • 4H ₂ O	275 mg/l
		CuSO ₄ • 5 H ₂ O	110 mg/l
		CoSO ₄ • 7 H ₂ O	110 mg/l
		KCl	2750 mg/l
		NaCl	2750 mg/l

Tab. 3: Zusammensetzung der Modellböden

Durchmesser\Sand	Grob	Fein
Sand 0,501-2,000 mm	57,0%	9,5%
Sand 0,101-0,500 mm	28,5%	28,5%
Sand 0-0,100 mm	9,5%	57,0%
Humus	4,5%	4,5%
Hydriertes Dieselöl	0,5%	0,5%

Experimentelles Vorgehen: Für jeden kontaminierten Boden wurde ein Vorversuch durchgeführt. Für die weiteren Versuche wurde nur der feine Modellboden eingesetzt. Für die semi-kontinuierlichen Prozesse wurde der feine Modellboden eingesetzt. Das Arbeitsvolumen des Reaktors betrug 40 l. Es wurden zwei unterschiedliche Typen von Belüftern eingesetzt, der erste für die Vorversuche war eine elliptische Düse und der für die späteren Versuche war eine durchlochte Siebplatte. Belüftet wurde mit 13 bis 34 Liter pro Minute. Der pH-Wert betrug 6,8 und die Temperatur 30°C. Um den Temperatureinfluß zu testen, wurde die Temperatur auf 40°C erhöht. Zusätzlich wurde die Zugabe von Tween 80 getestet.

Anschließend ruhte die Probe 10 min zum Sedimentieren, und es wurden 10 ml der Tetrachlorkohlenstoffphase abgezogen. Nach Zugabe von 1 g Florisil wurde 2 Minuten geschüttelt. Anschließend ruhte die Probe 10 min lang zum Sedimentieren. Der Überstand wurde im Spektralbereich von 3,2 bis 3,6 μm gegen Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Das Gewicht der Festphase in der Probe wurde als Filtrat oder als Trockengewicht bestimmt.

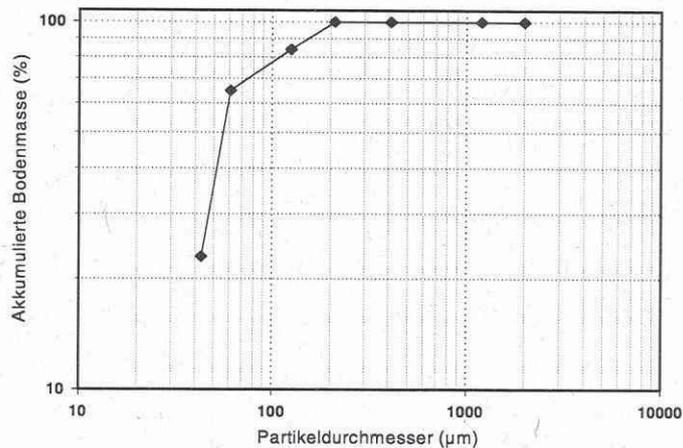


Abb. 2: Verteilung der Partikel im Oberlauf des Hydrozyklons bei Einsatz des groben Modellbodens

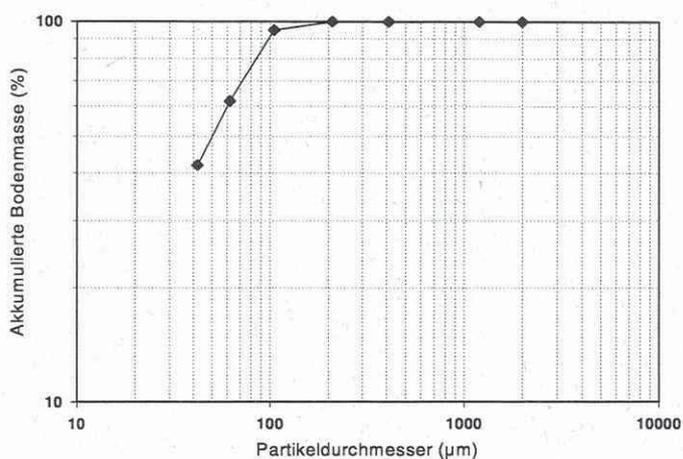


Abb. 3: Verteilung der Partikel im Oberlauf des Hydrozyklons bei Einsatz des feinen Modellbodens

3. Resultate und Diskussion

Vorversuche: Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4 und 5 für die groben und für die feinen Modellböden gezeigt. Es konnte gezeigt werden, daß eine Suspension mit feiner Korngröße, die stark mit Kohlenwasserstoff kontaminiert ist, effizient in einem Airliftreaktor behandelt werden kann. Im Fall des groben Bodens wurden innerhalb von 62 Stunden und im Fall des feinen Bodens innerhalb von 14 Stunden 77% des angebotenen Kohlenwasserstoffs abgebaut.

Es konnten zwei Phasen unterschieden werden: Eine anfängliche Phase mit schnellem Abbau gefolgt von einer langsamen Phase. Die Anfangsphase kann ihre Ursache in einer Kombination von Abbau und Verdampfung haben. Dieses Verhalten stimmt mit in der Literatur beschriebenen Untersuchungen überein: eine erste Phase, innerhalb derer sich der an der Oberfläche befindende Kontaminant schnell von der Partikeloberfläche löst und von den Mikroorganismen konsumiert wird, und eine zweite Phase, in der die Desorption der innerhalb des Partikels vorliegenden Kontaminanten stattfindet (GEERDINK 1995).

In den beiden untersuchten Bodentypen wird eine Endkonzentration an Kohlenwasserstoff erreicht, die auch bei steigender Behandlungsdauer nicht unterschritten wird. Dieser Grenzwert liegt bei ungefähr 25% der Anfangskonzentration für den groben Modellboden, während für den feinen Modellboden die Restkonzentration bei 50% liegt.

Die Abbaurrate ist niedriger im grobkörnigen Boden als im feinkörnigen (Abb. 4 und 5). Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, daß im groben Modellboden der Kontaminant sich zum größten Teil in den Poren und im Inneren der Partikel und in geringerem Maß auf der Oberfläche der Partikel befindet. Der Kontaminant im Inneren des Partikels desorbiert nur langsam. In dem feinen Modellboden liegt ein entgegengesetztes Phänomen vor. Es gibt eine größere spezifische Oberfläche, und die Porenlänge ist kürzer, weswegen die Desorption schneller verläuft (BOSMA et al. 1997).

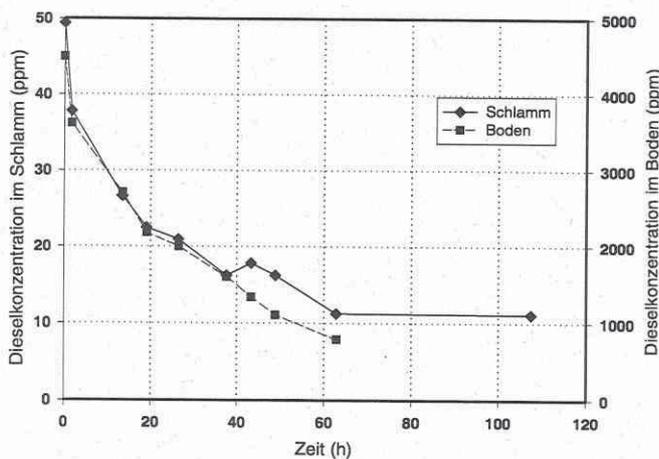


Abb. 4: Abbau von adsorbiertem Diesel im groben Modellboden

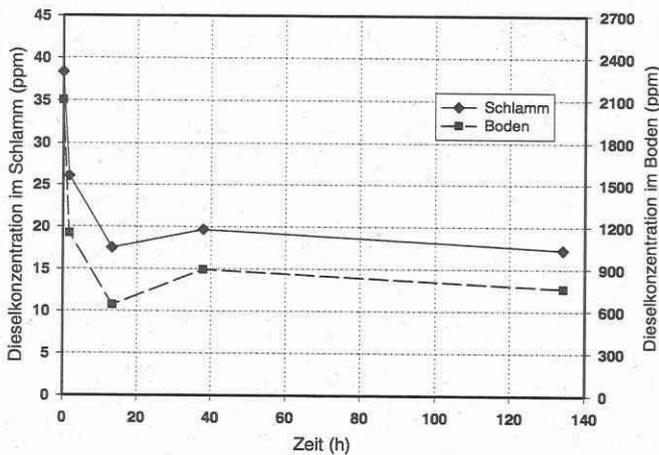


Abb. 5: Abbau von adsorbiertem Diesel in feinem Modellboden

Einfluß der Gelöstsauerstoffkonzentration: Der Effekt der Sauerstoffkonzentration, verursacht durch den Wechsel des Belüfters, ist in Abbildung 6 und 7 dargestellt. Um die

Sauerstoffübertragung im Fermenter zu verbessern, wurde der Belüfter modifiziert. Der Wechsel des Belüfters führte zu einer Verbesserung des Abbaus um 50%. Diese Differenz spiegelt sich nicht in der Veränderung der Endkonzentration der Kohlenwasserstoffe in der festen Phase wider, in der nur eine Verbesserung um 6% erreicht wurde. Ein Fakt, der noch untersucht werden muß. Eine mögliche Erklärung ist, daß in Prozessen, in denen ein Kohlenstoffsubstrat mit sehr kleiner Rate metabolisiert wird, der Gelöstsauerstoff kein limitierendes Substrat darstellt. Die leichte Verbesserung des Abbaus könnte auch durch die erhöhte Turbulenz, die den Massentransfer von der Oberfläche zum Mikroorganismus verbessert, bedingt sein (BAILEYS und OLLIS 1986).

Einfluß der Temperaturerhöhung und Effekte von Tensiden: Der Effekt der Temperaturerhöhung und der Zugabe von Tensiden ist in Abbildung 8 zu sehen. Sobald die asymptotische Abbauphase erreicht wurde, wurde die Temperatur erhöht, um eine verbesserte Desorption zu erzielen. Mit dieser Behandlung wurde innerhalb von 90 Stunden insgesamt eine Verringerung der Konzentration um 86% erreicht, was einer Erhöhung des Abbaus um 15% entspricht. Die Mikroorganismen benötigten 30 Stunden, um sich an die neuen Temperaturbedingungen zu gewöhnen und eine genügend Vielfalt und entsprechend hohe Konzentration für den Abbauprozess zu erreichen.

Die Zugabe der oberflächenaktiven Substanz (Tween 80®) führt nicht zu einer Erhöhung des Abbaus, zumindest dann nicht, wenn sie

nach der Temperaturerhöhung zugegeben wird.

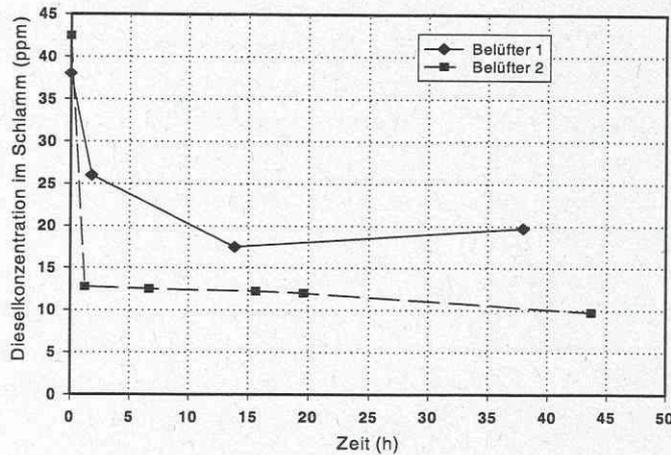


Abb. 6: Effekt der Gelöstkonzentration im Schlamm

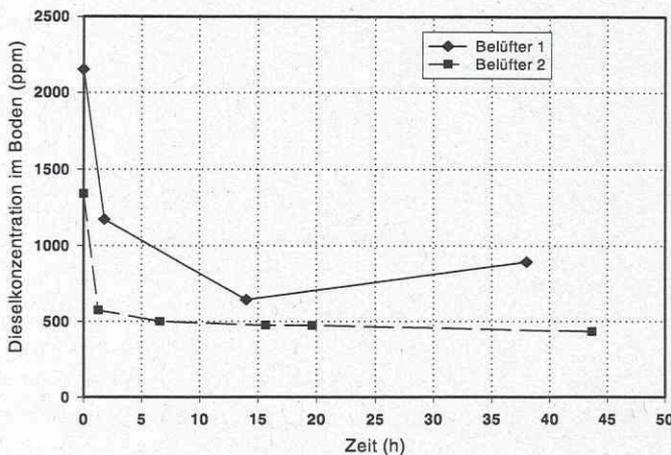


Abb. 7: Einfluß der Gelöstsauerstoffkonzentration im Boden

Einfluß der Belüftungsrate: Der Einfluß der Belüftungsrate ist in Abbildung 9 gezeigt. Das Luftvolumen beeinflusst signifikant den Abbauprozess. Bei einem Volumenstrom von 30 Litern pro Minute nimmt die Konzentration des Kontaminanten schnell ab und erreicht einen Abbau in der Größe von 55% innerhalb von 2,5 Stunden und einen Abbaugrad von 70% innerhalb von 16 Stunden. Wenn die Luftversorgung 13 Liter pro Minute beträgt, werden 20% Abbau innerhalb von 1,6 Stunden und 55% innerhalb von 20 Stunden erreicht.

Analyse des Einflusses der Makro- und Mikronährstoffe: Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Der Einfluß jedes Nährstoffs und von Gruppen von Mikronährstoffen wurde einzeln getestet.

Stickstoff: Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Konzentration zwischen 0,97 g/l und 1,33 g/l NH_4^+ betrug. Sowohl Überschuß als auch Mangel senken den erreichten Abbau um 10 bis 15%.

Phosphor: Mit einer Konzentration von 1,36 g/l PO_4^{3-} wurden die besten Ergebnisse erzielt. Höhere Konzentrationen bewirkten eine Verringerung des Abbaus um 15%.

Anorganische Mikronährstoffe: Bei Einsatz zweier verschiedener Mikronährstofflösungen, einer reichen und einer armen und zusätzlich verschiedener Zusammensetzung von Makronährstoffen, wurden keine wesentlichen Unterschiede im Abbau festgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sowohl im Boden (Sand und Humus) als auch im Wasser des Kulturmediums die Mikronährstoffe in ausreichendem Maß vorhanden sind.

Organische Mikronährstoffe: Bei Einsatz von drei verschiedenen Hefeextraktkonzentrationen als organische Mikronährstoffe wurden mit Medium B keine signifikanten Unterschiede erzielt, während in Medium A beobachtet wurde, daß der Abbau negativ beeinflusst wurde. Für den ersten Fall kann das erklärt werden, da durch den Humus die Komponenten in ausreichendem Maß eingebracht werden, und es nicht nötig ist Hefeextrakt zuzufügen.

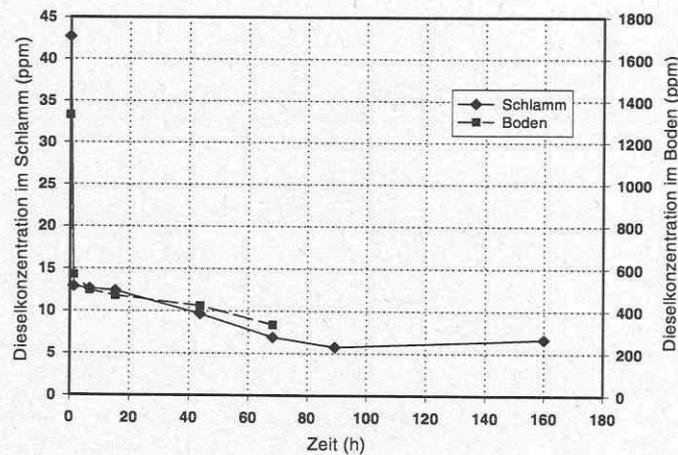


Abb. 8: Effekte der Temperaturerhöhung und der Zugabe von Tensiden

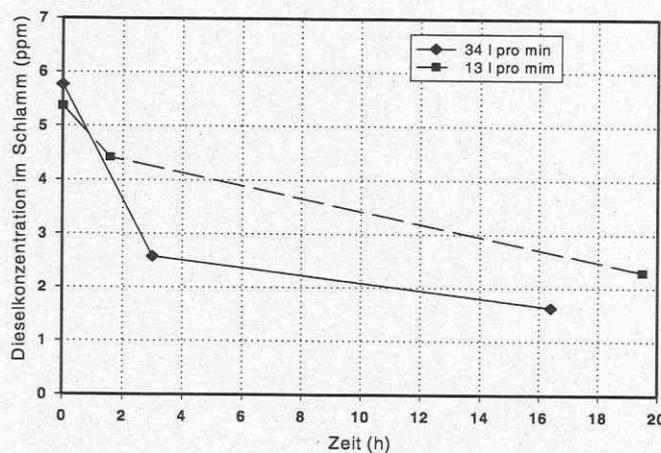


Abb. 9: Einfluß der Belüftungsrate

Wenn der pH-Wert in Medium B sich frei entwickeln konnte, stieg er im Verlauf des Prozesses auf pH 8,6, ohne daß ein negativer Effekt auf den biologischen Abbau festzustellen war. Im Fall von Medium A sank der pH-Wert und der Abbau wurde um 15% gesteigert (vermutlich begünstigt die Absenkung des pH-Wertes die Entwicklung von Hefen).

Die Zusammensetzung des optimierten Mediums ist: 5,00 g/l NaCl, 0,20 g/l MgSO₄, 1,0 g/l (NH₄)₂PO₄, 1,0 g/l K₂HPO₄, 3,00 g/l (NH₄)₂SO₄, 1,00 g/l Hefeextrakt, 2,75 mg/l FeSO₄ · 7H₂O, 5,50 mg/l ZnSO₄ · 7H₂O, 1,10 mg/l CaCl₂ · 2H₂O, 2,75 mg/l NaCl und 27,50 mg/l KCl.

Tab. 4: Kombination der Nährstoffe zur Optimierung des Nährmediums und erreichte Endkonzentrationen bei Versuchen in geschüttelten Erlenmeyerkolben

Komponente	Basismedium	Konzentration von Makro- und Mikronährstoffen	Kohlenwasserstoffkonzentration (ppm)	Abbau (%)	
Kontrolle	A	Referenzmedium (ohne Abbau)	956	0	
	B	Referenzmedium (ohne Abbau)	991	0	
Phosphor	A	1,0 g/l KH_2PO_4 1,0 g/l NaH_2PO_4	n.d.	n.d.	
	A	5,4 g/l KH_2PO_4 5,6 g/l NaH_2PO_4	198,81	79,2	
	B	1,0 g/l $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1,0 g/l K_2HPO_4	101,23	89,8	
	B	5,0 g/l $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 5,0 g/l K_2HPO_4	234	76	
	Stickstoff	A	1,0 g/l NH_4Cl	198,81	79,2
		A	5,0 g/l NH_4Cl	137,07	85,6
B		3,0 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,0 g/l $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	101,23	89,8	
B		15,0 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,0 g/l $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	274,48	72	
Mikronährstoffe anorganisch		A	Mikronährstoffe A	198,81	79,2
	A	Mikronährstoffe B	198,81	79,2	
	B	Mikronährstoffe A	139,06	86	
	B	Mikronährstoffe B	101,23	89,8	
Mikronährstoffe organisch	A	0 g/l Hefeextrakt	95,25	90	
	A	0,2 g/l Hefeextrakt	n.d.	n.d.	
	A	1,0 g/l Hefeextrakt	198,81	79,2	
	B	0 g/l Hefeextrakt	81,31	91,8	
	B	0,2 g/l Hefeextrakt	89,28	91	
	B	1,0 g/l Hefeextrakt	101,23	89,9	
Umweltbedingungen	A	pH konstant (nicht modifiziertes Medium)	198,81	79,2	
	A	11,0 g/l KH_2PO_4 , unregelter pH, Endwert 5,75	53,43	94	
	B	pH konstant (nicht modifiziertes Medium)	101,23	89,8	
	B	2,0 g/l KH_2PO_4 , unregelter pH, Endwert. 8,60	109,19	89	

n. d.: nicht bestimmt

4. Schlußfolgerungen

- Es wurde gezeigt, daß die Kombination eines Hydrozyklons mit einem Airliftreaktor zum Abbau von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden kann und innerhalb einer akzeptabel kurzen Zeit zu einem biologisch sanierten Boden führt.
- Der maximal erreichte Abbau des diskontinuierlichen Prozesses betrug 75% bei 30°C, wobei bei Raumtemperatur 15 - 20 ppm erreicht wurden. Bei 40°C wurden 6 ppm erreicht, was einem Abbau von 86% entspricht.
- Es können zwei Phasen in der Desorption des Kontaminanten unterschieden werden: die erste, in der das Dieselöl, das sich auf der Oberfläche der Partikel befindet, schnell desorbiert und durch die Mikroorganismen konsumiert wird. In dieser Phase ist der geschwindigkeitslimitierende Schritt der biologische Abbau der Kontamination. In der zweiten Phase findet die Desorption des in den Partikeln befindlichen Kohlenwasserstoffes statt. Hier ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Massentransfer innerhalb der Partikel. Beide Phasen sind durch die chemische Zusammensetzung der Rückstände limitiert.
- Eine Verlängerung der Behandlungszeit führte nicht zu einer signifikanten Erhöhung des Abbaus innerhalb des diskontinuierlichen Prozesses.
- Die Erhöhung der Temperatur in der Endphase des Prozesses begünstigte den Prozeß.
- Die Zugabe von Tensiden (Tween 80[®]) führte nicht zu einer Verbesserung, zumindest dann nicht, wenn dies nach der Temperaturerhöhung geschieht.

Literatur

- ANONYMOUS 1972: Methods for the analysis of oil in water and soil. Report No. 9/72. Stichting Concawe, The Hague, Belgium.
- ARENDT, F., ANNOKKEE, G. J., BOSMAN, R., VANDEN BRINK, W. J. (Eds) 1993: Contaminated Soil '93, Fourth International KFK/TNO Conference on Contaminated Soil. Volume I and II. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- BAILEY, J. E., OLLIS, D. F. 1986: Biochemical Engineering Fundamentals, 2nd Ed. McGraw-Hill.
- BOSMA, T. N. P., MIDDELDORP, P. J. M., SCHRAA, G., ZEHNDER, A. (1997): Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability. Environ. Sci. Technol. 31, 248-252.
- CHISTI, M. Y. 1989: Airlift bioreactors, 1st Ed. Elsevier Applied Science, London.
- DEITSCH, J. J., SMITCHE, J. A. (1995): Effect of triton X-100 on the rate of trichloroethene desorption from soil to water. Environ. Sci. Technol. 29, 4, 1069-1080.
- GEERDINK, M. J. 1995: Kinetics of the microbial degradation of oil in soil slurry reactors. Technische Universiteit Delft. The Netherlands.
- NEEBE, T. H., FEIL, A. (1993): The decontamination characteristic of polluted soils for assessment of suitability for treatment of former industrial sites. Rev. Aufbereitungstechnik 34, 27-35.

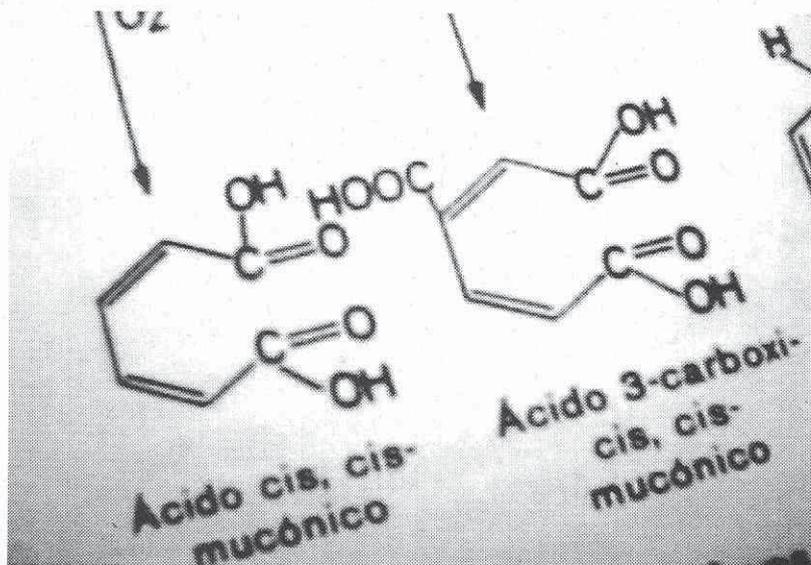
Workshop-Bericht

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.)