



Fachhochschule Konstanz  
Institut für Angewandte Forschung, Schwerpunkt Werkstoffe und Umwelt  
Brauneggerstrasse 55

78462 Konstanz

Schlussbericht

Verbundprojekt

**„Verfahren zur Schwermetallelimination in  
sauren Beizabwässern“**

Verbundnummer IN 1185

Förderkennzeichen 16 IN 0030

Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie sowie  
den Firmenverbund

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. P. Gümpel

Mitarbeiter: Dr. R. Kreikenbohm, Dipl.-Ing. (FH) D. Schiller

<b>ABBILDUNGEN .....</b>	<b>3</b>
<b>TABELLEN .....</b>	<b>5</b>

**1. PROBLEMSTELLUNG UND VORAUSSETZUNGEN .....** **6**

<b>1.1 AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>6</b>
1.1.1 AUFGABENSTELLUNG GEMÄß PROJEKTANTRAG.....	6
1.1.2 MODIFIKATION DER AUFGABENSTELLUNG WÄHREND DES PROJEKTVERLAUFS.....	7
1.1.3 SCHADSTOFFE IN INDUSTRIELLEN ABWÄSSERN .....	8
<b>1.2 VORAUSSETZUNGEN, UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHGEFÜHRT WURDE.....</b>	<b>25</b>
1.2.1 PATENT.....	25
1.2.2 INTENTIONEN .....	25
1.2.3 ÄUßERE BEDINGUNGEN, AUSSTATTUNG, BASISAUSRÜSTUNG.....	25
1.2.4 ROUTINEMESSUNGEN .....	26
1.2.5 AUSBILDUNG DER MITARBEITER.....	33
<b>1.3 PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS .....</b>	<b>34</b>
<b>1.4 WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND .....</b>	<b>39</b>
1.4.1 ABWASSERZUSAMMENSETZUNG IN DER METALLBEARBEITENDEN INDUSTRIE .....	39
1.4.2 BEHANDLUNG NACH DEM STAND DER TECHNIK.....	40
1.4.3 FLOCKUNG .....	44
1.4.4 IONENAUSTAUSCHER.....	44
1.4.5 ELEKTROLYSE.....	46
1.4.6 MEMBRANTRENNVERFAHREN .....	47
1.4.7 BIOSORPTION.....	47

**2. ERGEBNISSE, NUTZEN, FORTSCHRITTE BEI ANDEREN STELLEN, VERÖFFENTLICHUNGEN .....** **51**

<b>2.1 ERGEBNISSE.....</b>	<b>51</b>
2.1.1 WACHSTUMSBEDINGUNGEN UND SUBSTRATABBAU .....	51
2.1.2 VERSUCHE ZUR DENITRIFIKATION UND SULFATREDUKTION IN MINERALISCHER SALZLÖSUNG UND BEI ZUGABE VON BEIZABWASSER UNTER STATISCHEN BEDINGUNGEN .....	55
2.1.3 VERSUCHE MIT LABORREAKTOREN .....	78
2.1.4 KOMBINIERTER ENTSORGUNG VON VERBRAUCHTEN BEIZABWÄSSERN AUS DEM BODENSEERAUM .....	93
2.1.5 ZUSAMMENFASSUNG.....	102
<b>2.2 NUTZEN UND WERTBARKEIT.....</b>	<b>103</b>
<b>2.3 FORTSCHRITTE BEI ANDEREN STELLEN.....</b>	<b>104</b>
2.3.1 GEGENWÄRTIGE TENDENZEN IN DER BEHANDLUNG SCHWERMETALLHALTIGER ABWÄSSER	104
2.3.2 ANWENDUNG DER BIOSORPTION BEIM METEX® - VERFAHREN .....	104
2.3.3 REINIGUNG SAURER SCHWERMETALL- UND RADIONUKLIDHALTIGER WÄSSER MITTELS SULFATREDUKTION.....	104
<b>2.4 VERÖFFENTLICHUNGEN .....</b>	<b>105</b>

<b>3</b>	<b><u>ERFOLGSKONTROLLBERICHT</u></b> .....	<b>106</b>
<b>3.1</b>	<b>BEZUG DES VORHABENS ZU DEN FÖRDERPOLITISCHEN ZIELEN</b> .....	<b>106</b>
<b>3.2</b>	<b>WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER ERFOLG</b> .....	<b>106</b>
3.2.1	ZIELSETZUNG DES PROJEKTES.....	106
3.2.2	REAKTORKONZEPT.....	106
<b>3.3</b>	<b>FORTSCHREIBUNG DES VERWERTUNGSPLANES</b> .....	<b>108</b>
3.3.1	ERFINDUNGEN.....	108
3.3.2	WIRTSCHAFTLICHE ERFOLGSAUSSICHTEN.....	108
3.3.3	WISSENSCHAFTLICHE UND/ODER TECHNISCHE ERFOLGSAUSSICHTEN NACH PROJEKTENDE..	108
3.3.4	WISSENSCHAFTLICHE UND WIRTSCHAFTLICHE ANSCHLUßFÄHIGKEIT.....	108
<b>3.4</b>	<b>ARBEITEN, DIE ZU KEINER LÖSUNG GEFÜHRT HABEN</b> .....	<b>109</b>
<b>3.5</b>	<b>PRÄSENTATIONSMÖGLICHKEITEN</b> .....	<b>109</b>
<b>3.6</b>	<b>EINHALTUNG DER ZEITPLANUNG</b> .....	<b>109</b>
	<b>LITERATUR</b> .....	<b>110</b>

## Abbildungen

<b>Abbildung 1:</b>	Fließschema für eine zweistufige Prozeßführung bei der Schwermetallelimination aus sauren Beizabwässern gemäß Projektantrag .....	6
<b>Abbildung 2:</b>	Modifizierte Prozeßführung bei Verwendung von Abwässern aus einem Galvanikbetrieb .....	7
<b>Abbildung 3:</b>	Stickstoffkreislauf im Wasser [4].....	19
<b>Abbildung 4:</b>	Schwefelkreislauf im Wasser [4].....	21
<b>Abbildung 5:</b>	Kalibration der Nitratkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	26
<b>Abbildung 6:</b>	Nitratkonzentrationen bei verschiedenen pH-Werten, berechnet mit der Kalibrationsgeraden für pH = 7 (halblogarithmische Auftragung).....	27
<b>Abbildung 7:</b>	Nitratkonzentrationen bei verschiedenen pH-Werten, berechnet mit der Kalibrationsgeraden für pH = 7 (lineare Auftragung).....	27
<b>Abbildung 8:</b>	Einfluß des Verdünnungsfaktors auf die Nitratbestimmung bei saurem Beizabwasser.....	29
<b>Abbildung 9:</b>	Einfluß des Verdünnungsfaktors auf die Nitratbestimmung bei alkalischem Beizabwasser mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	29
<b>Abbildung 10:</b>	Standardaddition bei einem Verdünnungsfaktor von 200.....	30
<b>Abbildung 11:</b>	Standardaddition bei einem Verdünnungsfaktor von 400.....	30
<b>Abbildung 12:</b>	Referenzchromatogramm.....	32
<b>Abbildung 13:</b>	Ofenprogramm .....	32
<b>Abbildung 14:</b>	Kalibrationsgeraden .....	33
<b>Abbildung 14:</b>	Schematische Darstellung einer galvanischen Produktion [22].....	39
<b>Abbildung 15:</b>	Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer nach dem Stand der Technik [22].....	40
<b>Abbildung 16:</b>	Löslichkeitsdiagramme für verschiedene Metallionen bei alleiniger Anwesenheit [3].....	43
<b>Abbildung 17:</b>	Zusammenstellung der möglichen Prozesse bei Kontakt von Schwermetallen mit pro- und eukaryotischen Mikroorganismen (verändert nach [29]) .....	48
<b>Abbildung 18:</b>	Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes und des Redoxpotentials beim Substratabbau durch denitrifizierende Bakterien unter Einfluß von Beizabwasser.....	56
<b>Abbildung 19:</b>	Zeitlicher Verlauf der pH-Werte und der Nitratkonzentrationen bei Substrat-überschuß (Substrat: Methylethylketon) für die Versuchsansätze 1-4.....	58
<b>Abbildung 20:</b>	Zeitlicher Verlauf der pH-Werte und der Nitratkonzentrationen bei Substratüberschuß (Substrate: Methylethylketon + Ethylacetat im Verhältnis 90:10) für die Versuchsansätze 5-8.....	58
<b>Abbildung 21:</b>	Nitratabbau unter verschiedenen Einflußfaktoren auf das Redoxpotential .....	60
<b>Abbildung 22:</b>	Abhängigkeit des Nitratabbaus von der Molybdatkonzentration.....	62
<b>Abbildung 23:</b>	Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration unter Einfluß von Chromat, Cyanid und EDTA .....	63
<b>Abbildung 24:</b>	Nitratabbau bei Einsatz von verschiedenen Substraten unter Schwermetallbelastung .....	65
<b>Abbildung 25:</b>	Nitratabbau bei Einsatz von verschiedenen Substraten in Gegenwart von Nickel.....	66
<b>Abbildung 26:</b>	Nitratabbau bei Einsatz von D,L-Lactat als Substrat unter Schwermetallbelastung .....	66
<b>Abbildung 27:</b>	Zeitlicher Verlauf der Sulfidbildung bei Einsatz verschiedener Substrate .....	68
<b>Abbildung 28:</b>	Substratabbau unter Einfluß des Überlaufs aus der 1. Reaktorstufe .....	69
<b>Abbildung 29:</b>	Einfluß verschiedener Substratgemische auf die Sulfidbildung.....	70
<b>Abbildung 30:</b>	Sulfidbildung bei Einsatz von verschiedenen Substraten unter Schwermetallbelastung.....	71
<b>Abbildung 31:</b>	Sulfidbildung unter Einfluß von Kupfer.....	71
<b>Abbildung 32:</b>	Sulfidbildung bei Einsatz von D,L-Lactat als Substrat unter Schwermetallbelastung.....	73
<b>Abbildung 33:</b>	Nitratabbau bei der Gewinnung von Massenkulturen in Gegenwart von Beizabwasser und im Kontrollansatz.....	77
<b>Abbildung 34:</b>	Versuchsaufbau bei zweistufiger Prozeßführung .....	78
<b>Abbildung 35:</b>	Versuchsaufbau bei einstufiger Prozeßführung .....	79
<b>Abbildung 36:</b>	Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der Versuchsphase 1 des Reaktors R1 .....	83
<b>Abbildung 37:</b>	Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der Versuchsphase 2 des Reaktors R1 .....	85
<b>Abbildung 38:</b>	Zeitlicher Verlauf der Raten des Nitratabbaus während der Versuchsphase 2 .....	86
<b>Abbildung 39:</b>	Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der 3. ^ Versuchsphase der Reaktors R1 .....	87
<b>Abbildung 40:</b>	Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der 4. Versuchsphase der Reaktors R1 .....	88

<b>Abbildung 41:</b>	Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der 5. Versuchsphase der Reaktors R1 .....	89
<b>Abbildung 42:</b>	Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der 6. Versuchsphase der Reaktors R1 .....	90
<b>Abbildung 43:</b>	Zeitlicher Verlauf der Sulfidbildung während der 1. Testphase der Reaktors R2.....	91
<b>Abbildung 44:</b>	Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration, der Nitratabbaurate und des pH-Wertes bei einmaliger Belastung des Reaktors R3.....	92
<b>Abbildung 45:</b>	Sulfidfällung bei direkter Abwasserzugabe in den Reaktor R4 .....	93
<b>Abbildung 46:</b>	Nitratabbau im Reaktor R1 bei Zufuhr von oxidativ vorbehandeltem Abwasser aus dem Entgiftungsvorrat .....	96
<b>Abbildung 47:</b>	Sulfatreduktion im Reaktor 2 unter Zugabe von alkalischen Entfettungsbädern .....	97
<b>Abbildung 48:</b>	Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der Denitrifikation im Reaktor 3 unter Zugabe eines sauren Abwassers (G6a).....	98
<b>Abbildung 49:</b>	Zeitlicher Verlauf der Optischen Dichte und des Redoxpotentials während der Denitrifikation im Reaktor 3 unter Zugabe eines sauren Abwassers (G6a).....	99
<b>Abbildung 50:</b>	Sulfatreduktion im Reaktor 4 bei Zufuhr verschiedener nitratfreier Abwässer.....	100
<b>Abbildung 51:</b>	Sulfatreduktion im Reaktor 4 bei Zufuhr eines lösungsmittelhaltigen Substratgemisches im Langzeitversuch.....	101
<b>Abbildung 52:</b>	Prozeßführung bei Reinigung schwermetallhaltiger Industrieabwässer gemäß dem im Projekt gewonnenen Erkenntnisfortschritt .....	107

## Tabellen

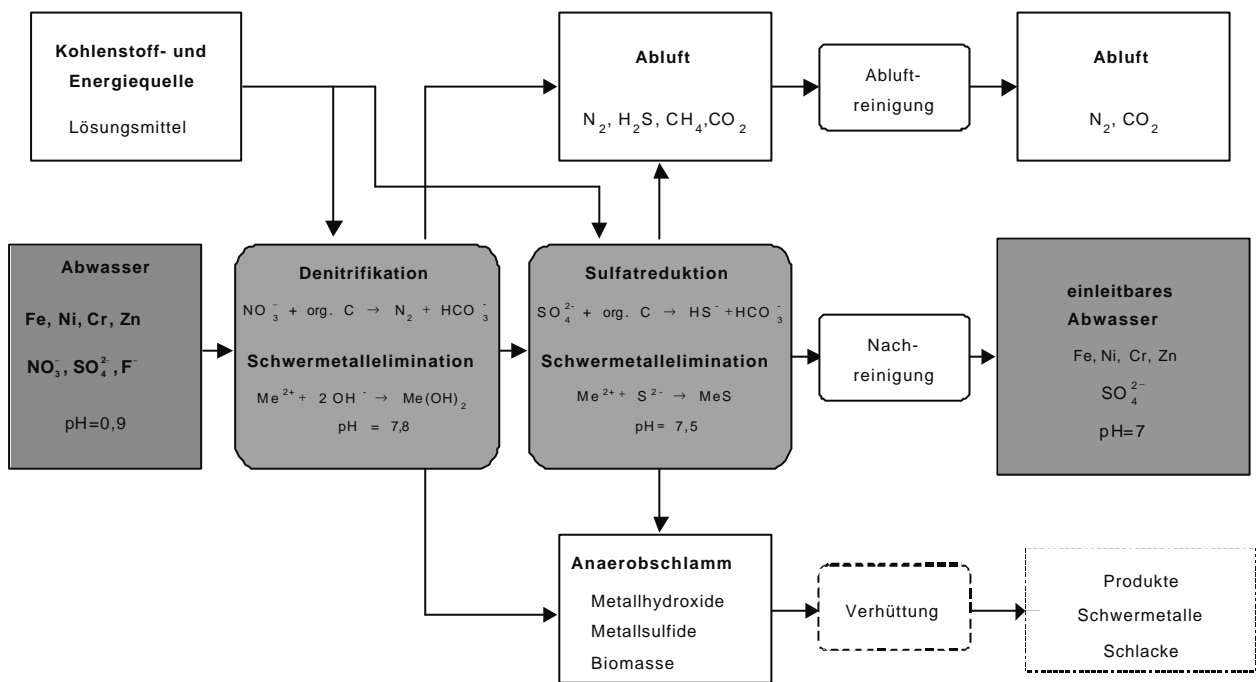
<b>Tabelle 1:</b>	Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften verschiedener Schwermetalle sowie Daten zu ihrem Vorkommen in der Umwelt [1].....	8
<b>Tabelle 2:</b>	Globale jährliche Freisetzung verschiedener Metalle in Richtung Wasser, Luft und Boden in [10 <sup>3</sup> t/Jahr] nach [7, 8].....	10
<b>Tabelle 3:</b>	Verteilung verschiedener Schwermetalle in der Geo- und Biosphäre .....	18
<b>Tabelle 4:</b>	Störionen bei der Nitratmessung [17].....	28
<b>Tabelle 5:</b>	Gegenüberstellung der Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxiden und Metallsulfiden [3].....	42
<b>Tabelle 6:</b>	Theoretischer Chemikalienbedarf in kg für die Fällung von 100 kg Metallionen [24].....	43
<b>Tabelle 7:</b>	Zusammensetzung der definierten Salz- und Spurenelementlösung .....	51
<b>Tabelle 8:</b>	Zusammensetzung der Versuche zum Einfluß des Gasvolumens und des Reduktionsmittels Dithionit..	60
<b>Tabelle 9:</b>	Maximale Werte für die Abbauraten des Nitrats und Endwerte der pH-Messung bei Variation der Redoxverhältnisse.....	61
<b>Tabelle 10:</b>	Versuchsansätze zur Untersuchung des Einflusses von Molybdat auf den Nitratabbau.....	61
<b>Tabelle 11:</b>	Versuchsansätze zum Einfluß von Chromat, Cyanid und EDTA auf die Denitrifikation .....	62
<b>Tabelle 12:</b>	Anfangskonzentrationen an Nitrat bei den verschiedenen Kombinationen aus Schwermetallen und Substraten .....	64
<b>Tabelle 13:</b>	Zusammensetzung der Lösungen bei der Kombination einzelner Substrate und Schwermetalle .....	64
<b>Tabelle 14:</b>	Konzentrationen der einzelnen Substratlösungen in den Testansätzen.....	65
<b>Tabelle 15:</b>	Sulfidbildung beim Abbau einzelner Substrate in zwei aufeinander folgenden Versuchsreihen.....	67
<b>Tabelle 16:</b>	Sulfidbildung beim Abbau verschiedener Substratkombinationen.....	69
<b>Tabelle 17:</b>	Maximale Sulfidkonzentrationen [µM] bei verschiedenen Substraten unter Einfluß von Schwermetallen.....	72
<b>Tabelle 18:</b>	Sulfatreduktion in Reaktorflüssigkeit aus der 1.Stufe .....	73
<b>Tabelle 19:</b>	Sulfidbildung unter Vorgabe verschiedener Substratkombinationen .....	74
<b>Tabelle 20:</b>	Versuchsansätze zur Ermittlung einer optimalen Substratkombination.....	74
<b>Tabelle 21:</b>	Nitratkonzentration nach 5 Tagen Inkubation mit unterschiedlichen Substraten .....	75
<b>Tabelle 22:</b>	Zusammensetzung der definierten Salz- und Spurenelementlösungen zur Anzucht von Massenkulturen denitrifizierender Bakterien unter Einfluß von Schwermetallen .....	76
<b>Tabelle 23:</b>	Ergebnis der Trockengewichtsbestimmung .....	77
<b>Tabelle 24:</b>	Reaktorkonfigurationen.....	80
<b>Tabelle 25:</b>	3fach konzentrierte Salz- und Spurenelementlösung .....	82
<b>Tabelle 26:</b>	Merkmale der Abwässer der Fa. Grau .....	95
<b>Tabelle 27:</b>	Merkmale der Abwässer der Fa. Wendt-Diawal .....	95
<b>Tabelle 28:</b>	Merkmale der Abwässer der Fa. Bernina .....	95
<b>Tabelle 29:</b>	Aufkommen an Galvanik- und sonstigen Metallhydroxidschlamm in Baden-Württemberg .....	103

# 1. Problemstellung und Voraussetzungen

## 1.1 Aufgabenstellung

### 1.1.1 Aufgabenstellung gemäß Projektantrag

Im Vorhaben zur „Schwermetallelimination aus sauren Beizabwässern“ sollten zwei 2stufige Laborreaktoren aufgebaut und betrieben werden, um in diesem Maßstab die zur Reinigung der Abwässer notwendigen mikrobiologischen, physikalisch-chemischen und biophysikalischen Prozesse zu optimieren. Schadstoffabbau, Schwermetallausfällung und Biosorption wurden in einem Durchflusssystem so aufeinander abgestimmt, daß bei minimaler Verweilzeit die mikrobiellen Umsetzungen von Nitrat zu molekularem Stickstoff (Denitrifikation) und von Sulfat zu Sulfid (Sulfatreduktion) ablaufen und dabei die Schwermetalle als Hydroxide, Carbonate oder Sulfide effizient ausgefällt werden. Dabei muß außerdem die Versorgung der Mikroorganismen durch eine geeignete Kohlenstoff- und Energiequelle gewährleistet sein (s. Abb. 1.).



**Abbildung 1:** Fließschema für eine zweistufige Prozeßführung bei der Schwermetallelimination aus sauren Beizabwässern gemäß Projektantrag

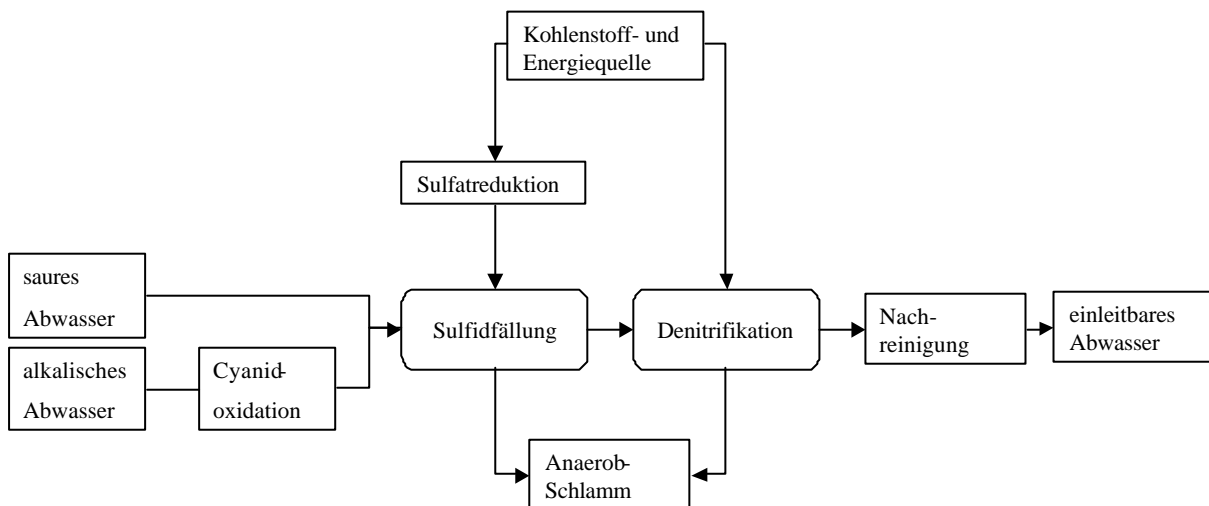
Die auf der Laborreaktorebene gewonnenen Erkenntnisse sollten dann in den Technikumsmaßstab (100 l) übertragen werden. Nach der Erprobung dieser Anlage im Dauerbetrieb und Ausweitung der gewonnenen Erfahrungen sollte eine industrielle Anlage (300 l) konzipiert werden.

Als erstes Ziel war ein Nitratabbau von 3500 mg  $\text{NO}_3^-/\text{l}\cdot\text{d}$  angestrebt, während als weitergehendes Ziel eine flexible Strategie zur Prozeßführung bei variierenden Konzentrationen der Abwasserinhaltsstoffe unter Einhaltung der durch die Rahmen-Abwasser-VwV Anhang 40 vorgeschriebenen Einleitungsgrenzwerte ermittelt werden sollte.

### 1.1.2 Modifikation der Aufgabenstellung während des Projektverlaufs

Gemäß der ursprünglichen Projektidee wurde eine Abfolge der mikrobiellen Prozesse gewählt, wie sie in der Abbildung 1 dargestellt ist. Folglich sollten die schwermetallhaltigen Abwässer mit Hilfe von denitrifizierenden Bakterien in der 1. Stufe und sulfatreduzierenden Bakterien in der 2. Stufe gereinigt werden. Ein Abwasserstrom mit einer entsprechenden Zusammensetzung stand jedoch nur zu Beginn des Projektes zur Verfügung.

Der Fortgang des Projektes wurde entscheidend durch zwei Faktoren bestimmt: Erstens die Verfügbarkeit eines Abwassers mit relativ stabiler Zusammensetzung, das gleichzeitig als repräsentativ für die gesamte Branche der oberflächenveredelnden Industrie angesehen werden kann. Zweitens war vorgesehen, daß eine räumliche Nähe zwischen dem möglichen Aufstellungsort, dem Hersteller der Technikumsanlage und der Fachhochschule Konstanz gegeben war. Unter diesem Aspekt ergab sich die Möglichkeit, die verschiedenen Abwässer eines Galvanikbetriebes zu untersuchen. Die vorhandene Vielfalt der bereitgestellten Abwässer erforderte jedoch eine neue Anordnung der Prozesse, die in der Abbildung 2 dargestellt ist.



**Abbildung 2:** Modifizierte Prozeßführung bei Verwendung von Abwässern aus einem Galvanikbetrieb

Die Arbeit im Projekt war weitgehend durch die unterschiedliche Zusammensetzung der zu behandelnden Abwasserströme bestimmt. Die Erweiterung des Anwendungsbereiches aufgrund der Verschiedenheit der Abwasserströme erzwang eine teilweise Umkehr in der Reihenfolge der einzelnen Reinigungsschritte sowie die Aufnahme einer unspezifischen chemischen Oxidationsreaktion zur Cyanidentfernung.

Im folgenden werden nun zunächst die Schwermetalle, die Säureanionen und die Lösungsmittel sowie ihre Wirkung als Schadstoffe vorgestellt, bevor auf die einzelnen Arbeitsschritte im Projekt eingegangen wird.



### 1.1.3 Schadstoffe in industriellen Abwässern

#### 1.1.3.1 Schwermetalle

##### ◆ Ökochemie der Schwermetalle

Als Schwermetalle werden Metalle mit einer Dichte  $>5 \text{ g/cm}^3$  bezeichnet. Die meisten Schwermetalle sind gleichzeitig auch Spurenmetalle, das heißt Metalle mit einem Anteil an der Erdkruste von weniger als 0,1%. Als Wasserinhaltsstoffe zählen sie mit Konzentrationen unter 0,1 mg/l zu den Spurenstoffen [1]. Eine Ausnahme bilden die Schwermetalle Eisen und Mangan, die sowohl in der Erdkruste als auch in aquatischen Systemen in höheren Konzentrationen auftreten und damit nicht zu den Spurenmetallen bzw. Spurenstoffen zu rechnen sind. Einen Überblick über ihr Vorkommen gibt Tabelle 1.

**Tabelle 1:** Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften verschiedener Schwermetalle sowie Daten zu ihrem Vorkommen in der Umwelt [1].

Schwermetall	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Mittlere Konzentration in der Erdkruste [mg/kg]	Konzentration im Ozeanwasser [µg/l]	Bevorzugte Oxidationszahlen
Arsen	5,72*	1,5...2	3	(-3), +3, +5
Blei	11,34	14...20	3	+2, (+4)
Cadmium	8,65	0,1...0,2	0,1	+2
Chrom	7,2	35...100	0,05	+3, +6
Eisen	7,86	40000...50000	10	+2, +3
Kupfer	8,92	25...50	3	(+1), +2
Mangan	7,40	600...1000	2	+2, +4, (+7)
Nickel	8,90	20...80	0,5	+2
Quecksilber	13,59	0,03...0,08	0,03	+1, +2
Zink	7,14	50...75	10	+2

\* metallische Modifikation

Anmerkungen: Die Angaben in Spalte 3 zeigen die Schwankungsbreite verschiedener Literaturdaten. Die Daten in Spalte 4 sind der Quelle [2] entnommen. In Klammern gesetzte Oxidationszahlen (Spalte 5) haben für aquatische Systeme keine oder nur eine untergeordnete Bedeutung [1].

Die natürlichen Hintergrundkonzentrationen der Spurenmetalle liegen im Bereich von 0,01 bis 0,1 µg/l. Die häufig deutlich (zum Teil um Zehnerpotenzen) höheren Konzentrationen, die in vielen Oberflächengewässern gefunden werden, weisen auf die besondere Bedeutung anthropogener Einträge hin.

Die in das Wasser gelangten Schwermetalle werden relativ schnell verdünnt. In gelöster Form liegen Schwermetalle häufig in kationischer, mitunter aber auch in anionischer Form als Oxyanionen vor. Schwermetallkationen weisen hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften viele Ähnlichkeiten auf. Als Beispiel sei hier nur die für Schwermetalle typische Bildung schwerlöslicher Hydroxide und Sulfide genannt. Die entsprechenden Löslichkeitsprodukte aus dem Merkblatt der ATV H 765 Blatt 1 [3] sind in der Tabelle 5 im Abschnitt 1.4.1.3 zur Fällungsneutralisation angegeben.

Bei den Schwermetallen ist es sinnvoll, ihre Toxizität und ihre mögliche Funktion als Spurenelement gleichzeitig zu betrachten. Als essentiell werden generell Metalle bezeichnet, die für Organismen unentbehrlich sind. Sie erfüllen spezielle Funktionen, z.B. beim Stoffwechsel, und müssen dem Organismus in bestimmter, meist sehr geringer Menge zugeführt werden. Entsprechend wird für diese Mikronährstoffe der Begriff Spurenelement verwendet [4]. Eine zu geringe Aufnahme führt zu Mangelerscheinungen, bei einem Überangebot sind toxische Wirkungen möglich. Die optimale Dosis hängt von der Art des Metalls und natürlich auch vom betrachteten Organismus ab. Einige Metalle sind nur für bestimmte Organismen essentiell. Generell gelten Eisen, Mangan, Kupfer und Zink als Spurenelemente, während Chrom nur bei höheren Organismen als notwendiger Bestandteil der Nahrung nachgewiesen wurde. Bei verschiedenen Mikroorganismen sind für spezielle Zellfunktionen - vor allem als strukturelle Rolle in diversen Enzymen - weiterhin Kobalt, Molybdän, Nickel, Selen, Wolfram und Vanadium nachgewiesen worden [4]. Von Lebewesen nicht benötigte Metalle wirken meist toxisch und werden nur in geringen Dosen toleriert. Typische Vertreter dieser Gruppe sind Cadmium, Blei und Quecksilber.

Neben ihrer Funktion als Spurenelemente können einige Schwermetalle in oxidiert Form auch als Elektronenakzeptoren im Zuge einer anaeroben Atmung fungieren. Hierzu gehören neben Eisen- und Mangan- auch Selen-, Arsen- sowie Chromverbindungen [5].

#### ◆ Freisetzung von Schwermetallen in die Umwelt

Die Freisetzung von anorganischen Schadstoffen, insbesondere von Schwermetallen, in die Umwelt bleibt aufgrund des erreichten hohen Niveaus ein dauerhaftes Problem, da die langfristigen Auswirkungen auf das ökologische Gesamtsystem trotz intensiver Forschungsarbeiten in den letzten Jahrzehnten noch nicht abzusehen sind. Global steht den vielfältigen Bemühungen um eine Verminderung der Schadstoffemissionen die jährliche Zunahme aufgrund fortschreitender Industrialisierung oder Verlagerung von Produktionsstätten an Orte mit geringeren Umweltauflagen gegenüber.

Tabelle 2 vermittelt einen Eindruck von dem Ausmaß der weltweiten Umweltbelastung durch verschiedene Metalle [6], mit der durch die Kopplung von industrieller Entwicklung und Schadstoffemission zu rechnen ist [6, 7, 8].

**Tabelle 2:** Globale jährliche Freisetzung verschiedener Metalle in Richtung Wasser, Luft und Boden in [ $10^3$  t/Jahr] nach [7, 8].

Metall	Wasser	Luft	Boden
Arsen	41	19	82
Cadmium	9,4	7,6	22
Chrom	142	30	896
Kupfer	112	35	954
Blei	138	332	796
Quecksilber	4,6	3,6	8,3
Nickel	113	56	325
Selen	41	3,8	41
Zinn	k.A.	6,4	k.A.
Zink	226	132	1372

k. A.: keine Angaben

Gemäß der Fachliteratur [8] kann davon ausgegangen werden, daß die Toxizität der jährlich mobilisierten Metalle insgesamt die Giftigkeit der pro Jahr erzeugten organischen Abfälle übersteigt. Außerdem bietet sich für die meisten organischen Abfallinhaltsstoffe der mikrobielle Abbau als Lösungsweg an, während bei der Beseitigung einer Schwermetallbelastung die Masse der Schadstoffe erhalten bleibt, auch wenn sie durch einen Reinigungsprozeß dem Wasser, der Luft oder dem Boden entzogen worden ist.

Schwermetalle gehören zu den sehr problematischen Wasserbelastungsfaktoren, an deren Emission eine Reihe von Industriezweigen beteiligt sind.

Als Quellen kommen industrielle Abwässer aus der Erzaufbereitung, der Metallbe- und -verarbeitung in Betracht. Außerdem befinden sich Schwermetalle in den Abwässern verschiedenster Industriezweige, die metallhaltige Produkte herstellen bzw. verwenden (u.a. Farbenherstellung, Pestizidproduktion, Elektronikindustrie, chemische Industrie, Batterieherstellung, Papierherstellung, Lederfabriken).

Da Schwermetalle auch stets im Hausmüll enthalten sind, ergibt sich zusätzlich die Gefahr, daß sie durch unkontrollierte Sickerwässer von Mülldeponien in Grund- und Oberflächengewässer gelangen oder bei Einleitung in eine kommunale Kläranlage die Abbauprozesse in den Belebungsbecken stören.

Aufgrund der jeweils spezifischen niedrigen Löslichkeitsprodukte fallen sie in natürlichen Gewässern als Carbonate, Sulfate oder Sulfide aus. Daneben ist ihre ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung mit anorganischen und organischen Liganden hervorzuheben.

Von großer Bedeutung für die Verteilung der Schwermetalle an einem bestimmten aquatischen Standort ist ihre Tendenz zur adsorptiven Bindung an Schwebstoffe und Sedimentteilchen. Diese

Teilchen können sowohl mineralischer als organischer Natur sein. Entsprechend erfolgt der Transport in Gewässern nicht nur in gelöster, sondern auch in partikulärer Form.

Ausfällung und Sorption führen zu einer starken Akkumulation von Schwermetallen in den Gewässersedimenten mit stetig ansteigender Tendenz. Umfangreiche Messungen im Bereich der Bundesrepublik zeigen, daß die Schwermetallkonzentrationen in Sedimenten von Flüssen und Seen 1.000- bis 10.000mal größer sein können als im Wasser. Nach Untersuchungen im Rhein und Bodensee nimmt der Schwermetallgehalt der Sedimente mit steigender Einleitung von Schwermetallen aus der industriellen Produktion ständig zu. Besonders kritisch wird die Situation für ein Gewässer stets dann, wenn die Adsorptionskapazität der Sedimente erschöpft ist. Sobald die Sättigungsgrenze erreicht ist, nimmt der Gehalt an freien Schwermetallen im Gewässer zu. Eine gewisse Mobilisierung sedimentierter Schwermetalle tritt z.B. ein, wenn bei Hochwasser die Sedimente aufgewirbelt und verfrachtet werden oder der pH-Wert des Wassers deutlich unter  $\text{pH} = 7$  sinkt. Eine Absenkung des pH-Wertes ist immer dann zu beobachten, wenn Säuren in Flußläufe eingeleitet werden oder in stark eutrophiertem Wasser aufgrund der Massenentwicklung von Mikroorganismen besonders viel  $\text{CO}_2$  freigesetzt wird.

Zur Mobilisierung von Schwermetallen tragen außerdem Komplexbildner bei, wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitritotriacetat (NTA), die in Haushaltsreinigern, Spül- und Waschmitteln sowie Industrieabwässern enthalten sein können.

Die Toxizität der Schwermetalle ergibt sich aus ihrer Chelatisierung und Sulfidbildung mit biologisch aktiven Substanzen, insbesondere mit Enzymen. Die einzelnen Schwermetalle zeigen – wie nachfolgend erläutert - jedoch gewisse Unterschiede.

## ◆ Darstellung ausgewählter Schwermetalle

### ◆◆ Zink

Zink zählt mit einem spezifischen Gewicht von  $7,14 \text{ g/cm}^3$  zu den Schwermetallen. Aufgrund des unedlen Verhaltens kommt Zink in der Natur nur in Verbindungen vor. Unbelastete natürliche Wässer weisen Zinkionenkonzentrationen  $< 10 \text{ µg/l}$  auf. Höhere Konzentrationen sind auf die Einleitung von Abwässern, z.B. aus Beizereien, Galvanisierbetrieben und Zinkbergwerken zurückzuführen. Erhöhte Gehalte im Trinkwasser können aus verzinkten Rohrleitungen stammen, verursacht durch gelöstes Kohlendioxid und erhöhte Chlorid- und Sulfatkonzentrationen. Auch nitrathaltiges Wasser begünstigt die Zinkauflösung. Zinkkonzentrationen von mehr als 10 bis 20  $\text{mg/l}$  rufen einen unangenehmen Geschmack des Wassers hervor.

Der elektrochemisch unedle Charakter des Zinks prägt sein Verhalten im wäßrigen Milieu. In den natürlichen Wässern dominieren im sauren bis neutralen Bereich die hydratisierten Kationen, bei höheren pH-Werten gewinnen neutrale Carbonato- und Hydroxokomplexe  $(\text{ZnCO}_3^0, \text{Zn}(\text{OH})_2^0)$  an Bedeutung. Bei basischen pH-Werten und hohen Konzentrationen an Ammoniak bildet Zink mit diesem Komplexbildnern einen positiv geladenen Tetramminkomplex. Die Löslichkeit von Zn-Hydroxid wird bei  $\text{pH} = 8$  mit etwa  $650 \text{ µg/l}$  angegeben, bei  $\text{pH} = 7$  können bereits als  $1 \text{ mg/l}$  als Zn-Ionen im Wasser vorliegen. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Löslichkeit zunächst

weiter ab, dann wird das Anion  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  (Zinkat) gebildet, wodurch sich die Löslichkeit wieder erhöht. Die Konzentrationen in Gewässern werden jedoch weniger von der Löslichkeit als von der Verfügbarkeit im Boden bzw. Sediment bestimmt: Zink reichert sich in Sedimenten (z.B. durch Sorption an Tonmaterialien) an, wobei Konzentrationen  $> 1\text{g/kg}$  auftreten können.

An der Luft bildet sich auf metallischem Zink bei Anwesenheit von Wasser eine Schutzschicht aus basischem Zinkcarbonat. Aufgrund dieser Schicht führt eine Verzinkung des an sich edleren Eisens zu einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit, die durch Säuren jedoch leicht aufgehoben wird, wobei Zinkionen in Lösung gehen. In Laugen ist Zn ebenfalls unter Bildung von Zinkaten (amphoterer Verhalten) löslich. Auch organische Säuren (in Bier, Wein, Obst und Salaten) vermögen größere Zn-Mengen zu lösen.

Zn-Verteilungen auf dem Festland sind in erster Linie eine Folge der Emissionen aus Industrieanlagen der Metallgewinnung und -verarbeitung sowie aus Verbrennungsanlagen einschließlich der Müllverbrennung. Verbesserte Entstaubungsanlagen haben beim Zn in den letzten zehn Jahren zu einer starken Verringerung der Emissionen geführt.

Der industrielle Einsatz von Zink betrifft das Verzinken von Stahl, das Anstreichen mit hochpigmentierten Zinkstaubfarben, die Erzeugung von Messing, Neusilber u.a. Legierungen sowie die Herstellung galvanischer Elemente (Batterien) und von Druckplatten.

Im Boden liegt Zn als Sulfat, Oxid, Carbonat und auch an Flavonoide, Ligninsulfonsäuren u.ä. Komplexbildner gebunden vor. In biologischen Matrices spielen für Zn schwefelhaltige Proteine eine wesentliche Rolle.

Zn ist ein essentielles Spurenelement. Die vom Menschen mit der Nahrung aufgenommene Menge von 10 bis 15 mg/d deckt den Bedarf vollständig. Zink tritt als Bestandteil einer Reihe von Enzymen auf (z.B. in den Alkohol-, Lactat- und Malatdehydrogenasen), außerdem wirkt Zn als Aktivator für weitere Enzyme und ist Bestandteil des Hormons Insulin. Im Plasma sind zwei Zn-Globuline, in der Iris ein Melanin-Komplex nachgewiesen worden. Zn-Mangel führt bei Pflanzen zu Zwergwuchs und Chlorophylldefekten. In Mikroorganismen stellt Zn den begrenzenden Faktor für die Biosynthese von DNA und Proteinen dar. Beim Menschen wird bei Zn-Mangel eine Schwächung der Geschmacksempfindung festgestellt. Außerdem kann es unter einseitigen Ernährungsbedingungen zu Wachstumsstörungen kommen.

Andrerseits können hohe Zn-Gehalte toxisch wirken: Ab 5 mg/l tritt bereits eine Hemmung der mikrobiellen Umsetzungen ein, Pflanzen zeigen Toxizitätsgrenzen zwischen 60 und 400 mg/l, beim Menschen können Vergiftungen ab 150 bis 600 mg/Tag z.B. durch den Genuß saurer Speisen aus verzinkten Gefäßen auftreten. Zn-Salze verursachen äußerlich Verätzungen der Haut, innerlich Entzündungen der Verdauungsorgane. Die Anreicherung von Zn in der Umwelt ist im Vergleich zu anderen Schwermetallen ohne Bedeutung [1, 9].

Der Trinkwassergrenzwert für Zink beträgt 5 mg/l.

## ◆◆ Kupfer

Reines Kupfer ist rot, die Verbindungen dieses Übergangselements sind überwiegend farbig (blau und grün). Die wichtigsten Eigenschaften sind die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, die Bildung von Legierungen mit vielen anderen Metallen (z.B. mit Zinn als Bronze, mit Zink als Messing) und die relative Beständigkeit einer Patina-Schicht (aus basischen Cu-Salzen an feuchter Luft). Die Verwendung des reinen Metalls erstreckt sich von Leitungsdrähten über Elektromotore, Braukessel, Pfannen bis zu Münzen und auch Dachverkleidungen. Vor allem ist auch der Galvanikbereich (Elektronikindustrie) zu nennen. Wird Sauerstoff aus Lösungen anorganischer und organischer Säuren ferngehalten, so wird Kupfer von diesen nicht angegriffen. Unter oxidierenden Bedingungen geht Cu jedoch leicht in Lösung (z.B. durch saure Speisen in Kupfergefäßen). Kupferverbindungen haben früher vor allem als Farben (z.B. Malchitgrün = basisches Kupfercarbonat) und auch als Fungizide Verwendung gefunden.

In den Stoffkreislauf gelangen Kupfersalze weniger aus den Lagerstätten, sondern überwiegend durch Abwässer der Industrie. Eine weitere Quelle sind kupferhaltige Algizide und Fungizide. Saures Wasser begünstigt die Korrosion von Kupferrohren und -armaturen, wodurch im Trinkwasser – insbesondere nach längeren Standzeiten in den Rohrleitungen – erhöhte Kupfergehalte auftreten können. Bei der Verwendung des Werkstoffs Kupfer ist daher die Wasserbeschaffenheit zu berücksichtigen

Die Cu-Salze sind überwiegend gut wasserlöslich, außerdem bilden Kupfer-Ionen mit zahlreichen organische Säuren, mit Ammoniak und Aminen (meist blaue) stabile Komplexverbindungen. Kupfer wird daher auch von ammoniakalischen Lösungen angegriffen. Das schwarze Kupfersulfid (CuS) ist in wäßriger Lösung, aber auch in Säuren relativ schwer löslich. Ebenso stabil in Wasser sind die grünlichen Verbindungen Kupfercarbonat bzw. -hydrogencarbonat ( $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$ ). In gelöster Form liegt Kupfer vor allem als hydratisiertes Kation oder in Form von Ionenpaaren wie z.B.  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$  und  $\text{CuCO}_3^0$ , vor. Daneben ist die Bildung einer Reihe weiterer Komplexverbindungen mit  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  oder organischen Liganden möglich. Die Löslichkeit oxidischer Erze in sauerstoffhaltigem Wasser beträgt im Gleichgewicht bei pH = 7 nur 64 µg/l und bei pH = 8 sogar nur 6,4 µg/l. Kupfer kommt zwar in allen Wässern, Böden, Pflanzen und Tieren, aber nur in geringen Spuren vor. In den Oberflächenwässern findet man überwiegend anthropogen bedingte Kupferkonzentrationen von < 100 mg/l. In den sauren Wässern von Kupferbergwerken können unter oxidierenden Bedingungen dagegen hohe Konzentrationen bis zu 1 g/l erreicht werden. In den Wässern mit organischen Inhaltsstoffen liegen Kupfer-Ionen überwiegend an organische Stoffe gebunden (komplexiert) vor, in Meerwasser dagegen lassen sich  $\text{CuOH}^+$  und  $\text{CuCO}_3$ , sowie Chloro-Komplexe als Cu-Spezies nachweisen. Durch sauerstoffreiche und aggressive (kohlenstoffhaltige) Wässer wird Kupfer aus dem Leitungssystem in Lösung gebracht, bei hoher Wasserhärte fällt Cu nach und nach als basisches Carbonat wieder aus. Außerdem kann Kupfer als Zentralatom zahlreicher anorganischer und organischer Komplexe fungieren, z.B. in den Komplexen der Weinsäure (Tartrate).

Deutsche Freilandböden besitzen Cu-Gehalte von 10 bis 94 g/ha, in den Sickerwässern treten Konzentrationen von 0,005 bis 0,047 mg/l auf. Kupfer wird relativ fest in Böden gebunden. Auch für die Sedimente des Neckars wurde eine geringe Mobilität nachgewiesen: Nur etwa 8% der

durchschnittlichen Gehalte von 74 ppm lassen sich relativ leicht in Lösung bringen, Zink und Cadmium besitzen eine erheblich höhere Mobilität.

Kupfer ist für alle Organismen zunächst ein essentielles Element und wird u.a. für den Aufbau von Enzymen und Blutkörperchen benötigt. Der Tagesbedarf des Menschen liegt bei 2 bis 3 mg und wird durch die Nahrungsaufnahme gedeckt. Die vom Menschen mit der Nahrung aufgenommene Cu-Menge (bis zu 100 mg) wird nur zum geringen Teil (0,5 bis 6 mg/d) resorbiert. Kupferhaltiges Wasser weist ab ca. 2 mg/l einen unangenehm metallischen Geschmack auf. Im Trinkwasser soll der Richtwert von 3 mg/l nicht überschritten werden.

Kupfer ist in mehr als 30 Enzymen als Strukturbestandteil (Cu-Proteide) zu finden sowie am Sauerstofftransport und als Katalysator an Redoxreaktionen im Organismus wesentlich beteiligt. Im Blut des Menschen ist neben dem Hämoglobin eine Cu-Eiweißverbindung (Hämocuprein) vorhanden. Außerdem ist eine genetische Krankheit bekannt, die zu einem Mangel an einem Cu-Transportprotein führt. Mollusken und Meereskrebse besitzen im Blut anstelle des Hämoglobins das Cu-haltige Hämocyanin, in den Chloroplasten der grünen Pflanzen fördert das Cu-haltige Plastocyanin die Bildung des Chlorophylls. Allgemein ist Cu an Pigmentierungen vieler Organismen beteiligt.

Kupfer-Ionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) wirken schon in niedrigen Konzentrationen als Gift auf niedere Pflanzen wie z.B. Algen. In Oberflächenwässern haben Konzentrationen von mehr als 0,1 mg/l bereits eine toxische Wirkung auf Algen und Pilze, zur Algenbekämpfung reichen 0,1 bis 0,5 mg/l. Angaben über die hemmende Wirkung von Kupfer auf die biologische Abwasserreinigung durch aerobe Bakterien und anderen Mikroorganismen schwanken zwischen Werten von  $> 0,5$  mg/l bis  $> 5$  mg/l.[1, 9, 10]. Bei Reinkulturen ist eine hemmende Wirkung bereits bei einer Konzentration 0,05 mg/l zu beobachten.

Grundsätzlich wirkt Kupfer auch auf die Mikroorganismen im Faulturn toxisch. Durch die Bildung von schwerlöslichem Kupfersulfid tritt jedoch eine sehr effiziente Entgiftung ein, so daß die anaeroben Abbauprozesse erst ab Gehalten von 10000 mg/kg Trockensubstanz gehemmt werden.

## ◆◆ Nickel

Obwohl Nickel gegen Luft und Wasser sehr beständig ist, kommt es in der Natur nicht in freier Form, sondern an Schwefel, Arsen, Antimon oder Kieselsäure gebunden vor. Grüne Ni-Salze sind in Wasser löslich. In gelöster Form tritt Nickel als hydratisiertes  $\text{Ni}^{2+}$ -Kation auf, es bildet darüber hinaus aber auch lösliche Carbonato- und Hydroxokomplexe. Weiterhin bildet Nickel Komplexverbindungen mit Ammoniak ( $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ), Cyanid ( $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ), aber auch mit organischen Verbindungen. Bei beiden Verbindungsgruppen liegt Ni in der zweiwertigen Stufe vor. Mit vielen organischen Komplexbildnern, z.B. EDTA, geht Nickel ebenfalls lösliche Verbindungen ein, die in einigen Fällen zu kritischen Faktoren der Abwasserbehandlung werden können.

Geogen bedingte Nickelkonzentrationen in Gewässern sind relativ gering (ca. 0,3 µg/l). Erhöhte Nickelgehalte sind eine Folge von Abwassereinleitungen, insbesondere aus der Galvanikindustrie und der Stahlveredelung. Erwähnenswert ist auch der Eintrag über die Atmosphäre als Folge von Emissionen aus Feuerungsanlagen und Verhüttungsbetrieben. Durch Ölverbrennung gelangen pro

Jahr 30 t Ni in die Atmosphäre. Ni-Akkumulationen wurden u.a. in Kiefernadeln, Birkenblättern und Teeblättern festgestellt. Belastete Oberflächengewässer weisen Nickelkonzentrationen um 10 µg/l, zum Teil über den biogenen Eintrag, aber auch aufgrund unzureichender Vorbehandlung aus industriellen Werkskläranlagen, auf. Der Grenzwert für Trinkwasser beträgt 0,05 mg/l. In Sedimenten liegen die Konzentrationen häufig in der Größenordnung von 100 mg/kg. Auch im Klärschlamm reichert sich Nickel an. Insgesamt gehört Nickel zu den mobileren Schwermetallen.

Nickel gilt als essentielles Spurenelement. Eine entsprechende Wirkung von Ni konnte jedoch nur bei Mikroorganismen, Hühnern, Ratten und Schweinen, nicht aber beim Menschen nachgewiesen werden. Fischtoxisch wirkt Nickel erst bei Konzentrationen über 1 mg/l, wobei die Toxizität von der Wasserhärte abhängt. In harten Wässern ist die Toxizität geringer als in weichen. Die Werte für die Schädlichkeit von Nickel werden für Bakterien mit 0,1 mg/l, für Algen mit 0,9 mg/l und für Kleinkrebse sowie Glockentierchen (*Vorticella*) mit 6 – 8 mg/l angegeben [10]. Negative Auswirkungen auf die Gesundheit des Menschen sind bisher nur im Zusammenhang mit einem äußerlichen Kontakt (Nickelallergie) oder mit der Inhalation nickelhaltiger Stäube bekannt. Inwieweit allergische Reaktionen durch orale Aufnahme von gelösten Nickelverbindungen hervorgerufen oder gefördert werden, ist noch unklar.

Die wesentlichen Verwendungsgebiete von Nickel sind die Veredlung von Stählen sowie die Herstellung von Legierungen und Katalysatoren. Die farbigen Verbindungen werden als anorganische Pigmente für Fassadenanstriche und Lacke eingesetzt. Außerdem wird Ni zur Herstellung von Ni-Cd Batterien gebraucht [1, 9, 10].

## ◆◆ Chrom

Chrom kommt in der Natur vor allem als Chromeisenerz (Chromit,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  bzw.  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) oder Rotbleierz (Krokoit,  $\text{PbCrO}_4$ ) vor. Es ist mit einem Anteil an der Erdkruste von ca. 0,01% nach Eisen, Titan und Mangan das vierthäufigste Schwermetall. Trotz weiter Verbreitung tritt Chrom in der Hydrosphäre jedoch nur in relativ geringen Konzentrationen auf. Höhere Konzentrationen (in Flüssen zum Teil bis 50 mg/l) sind meist eine Folge von Abwasser-einleitungen. Quellen sind u.a. die Metallindustrie, die Lederindustrie sowie die Pigmentherstellung. Der Trinkwassergrenzwert für Chrom beträgt 0,05 mg/l. Dieser Wert ist derart niedrig gewählt, weil nicht auszuschließen ist, daß bei oxidativer Desinfektion (z.B. mit Ozon, Chlor oder Chlordioxid) und bei einem pH-Wert über 7 das Chrom in die sechswertige, extrem giftige Form übergeführt wird.

In aquatischen Systemen tritt Chrom in den Oxidationsstufen +3 und +6 auf. Das  $\text{Cr}^{3+}$ -Kation zeigt eine ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung, wobei die Wassermoleküle des hydratisierten Kations teilweise oder vollständig durch andere Liganden, wie Cl oder  $\text{SO}_4^{2-}$ , ersetzt werden. Mit  $\text{OH}^-$ -Ionen bildet  $\text{Cr}^{3+}$  das schwerlösliche Hydroxid  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ( $\text{pK}_L=30$ ).

Der im alkalischen Bereich auftretende Hydroxokomplex  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  reagiert mit Calciumionen ebenfalls zu einer schwerlöslichen Verbindung. Insgesamt ist daher – zusätzlich verstärkt durch Sorptionsprozesse – eine Akkumulation des dreiwertigen Chroms in den Sedimenten zu erwarten.

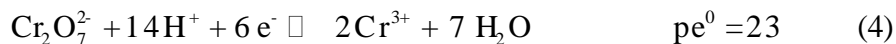


Die Chrom(VI)-verbindungen sind besser löslich und toxischer als die Chrom(III)-verbindungen. Im Wasser tritt Chrom in sechswertiger Form anionisch auf, wobei pH-abhängige Gleichgewichte zwischen verschiedenen Chrom(VI)-Spezies (Chromat, Dichromat, Hydrogenchromat) existieren:



Im neutralen Bereich treten bevorzugt die Spezies  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{HCrO}_4^-$  auf. Chrom(VI)-verbindungen sind starke Oxidationsmittel und werden unter natürlichen Bedingungen in Gegenwart von oxidierbarem Material (z.B. organische Wasserinhaltsstoffe) zu Chrom(III) reduziert.

Diese Reaktion nutzt man bei der Bestimmung des Summenparameters CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf), der als Maß für die Konzentration organischer Wasserinhaltsstoffe dient.



Die Oxidation von  $\text{Cr}^{3+}$  verläuft dagegen sehr langsam und wird durch Sorptionsprozesse zusätzlich eingeschränkt.

Chrom in Form der dreiwertigen Verbindungen zählt zu den essentiellen Spurenelementen, Chrom(VI)-verbindungen haben dagegen ausgeprägte toxische Eigenschaften. Für Fische gelten 50 mg/l  $\text{Cr}^{6+}$  als tödlich; die akut-tödliche Dosis für den Menschen wird mit 3 g Chromat pro Tag angegeben [10]. Chromverbindungen können speziell als  $\text{CrO}_4^{2-}$  in die Zellen aufgenommen werden, offenbar wegen der strukturellen Ähnlichkeit zu  $\text{SO}_4^{2-}$ , das ebenfalls die Biomembranen gut passieren kann. Der Transport durch die Membranen kommt jedoch zum Erliegen, sobald eine Reduktion zu Cr(III) erfolgt. In den Zellkern eingedrungenes Cr(VI) dürfte bevorzugt durch seine oxidierende Wirkung sowie durch die ebenfalls oxidierend wirkenden Intermediate Cr(V) und Cr(IV) die Nucleobasen oxidativ verändern. Daneben könnte im Zellkern durch Reduktion von Cr(VI) gebildetes Cr(III) direkt an die Phosphatreste gebunden werden. Während die Oxidation von DNA mutationsauslösende Prozesse darstellen, würde eine Bindung von Cr(III) an chromosomale Proteine zu Aktivitätsveränderungen der DNA führen [1].

#### ◆◆ Blei, Cadmium, Quecksilber

Wegen der hohen Giftigkeit geht der Einsatz von Cadmium ständig zurück. Schon geringe Konzentrationen im kommunalen Schmutzwasser durch gewerblichen Einfluß können zu erhöhten Gehalten im resultierenden Klärschlamm führen, die dessen landwirtschaftliche Verwertung verbieten. Die Konzentrationen von Quecksilber im häuslichen Abwasser sind sehr niedrig; eine Hauptquelle stellen die Quecksilber-Silber Amalgane der Zahnplomben dar, die bei Zahnbehandlungen feindispers in das kommunale Abwasser gelangen. Trotz der hohen Giftigkeit

der gelösten Quecksilberverbindungen zeigen die anaeroben Abbauprozesse in den Faultürmen der Kläranlagen keine entsprechende Störanfälligkeit, da die Bakterien offensichtlich über Entgiftungsmechanismen verfügen, bei denen eine Fällung als Sulfid oder eine Überführung in die Gasphase als Organo-Quecksilberverbindung stattfindet.

Die Bindungsfähigkeit an Proteine ist bei Cd besonders ausgeprägt. Möglicherweise wird durch die Proteinbindung der Eingang in Leber und Niere erleichtert, so daß Cd in diesen Organen am stärksten angereichert wird. Dagegen tritt Cd weniger leicht in das Nervensystem ein, weil Cd unter physiologischen Bedingungen kaum genügend lipophile, organische Verbindungen bilden kann, die in der Lage wären, die Biomembran der Nervenzellen zu durchdringen. Cd verdrängt nicht nur Zink aus bestimmten Enzymen, sondern kann auch wegen seines, dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion sehr ähnlichen Ionenradius Calcium im Knochen ersetzen. Anorganische Verbindungen von  $\text{Pb}^{2+}$  können ebenfalls in die Knochen einwandern. Dabei können sich bei beiden Schwermetallen den Knochendeformationen als auch Knochenschwund einstellen. Im Knochenmark unterdrückt Blei die Häm-Synthese durch Hemmung des Enzyms 5-Aminolävulinsäure-Dehydratase, wodurch die als „Blutarmut“ bekannte Bleianämie ausgelöst wird.

$\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  sowie einige andere Schwermetalle bilden unter physiologischen Bedingungen Alkylverbindungen. Diese Elemente gelangen infolgedessen in das Nervensystem und verursachen so eine Reihe neurotoxischer Erscheinungen, wie Einschränkungen der Hör-, Seh- und Tastfähigkeit, Übererregbarkeit und Gedächtnisschwäche.

Anorganische Quecksilberverbindungen, soweit sie im Körper nicht alkyliert werden, wandern vorzugsweise in die Nierenrinde ein, wo sie durch Chelatbildung mit Enzymen der Nierenkanälchen reagieren und dadurch die Exkretionsleistung beeinträchtigen. Elementares Quecksilber scheint wenig oder gar nicht toxisch zu wirken. Einer toxischen Wirkung muß wohl stets eine Umwandlung in  $\text{Hg}^{2+}$  oder  $+\text{Hg-R}$  vorausgehen. Die so gebildeten Alkylquecksilberverbindungen können mutagen und damit wahrscheinlich auch cancerogen wirken. Die Mutationen können entweder dadurch in die Krebsentstehung eingreifen, daß sie Aktivitätsänderungen des Genoms der Eukaryontenzellen auslösen oder dadurch, daß Virus-DNA aktiviert wird, die zuvor in das Genom der Eukaryontenzelle eingebaut wurde.

Die lange Verweildauer von Schwermetallen wie Blei, Cadmium und Quecksilber im Körper geht u.a. darauf zurück, daß sie mit schwermetallbindenden Proteinen sehr spezifisch reagieren. Dabei handelt es sich um sehr kleine Proteinmoleküle (ca. 6000 bis 10000 Dalton) mit hohem Cysteingehalt. Von diesen Proteinen werden die Schwermetalle, entsprechend ihrer Koordinationszahlen, über mehrere Schwefelbrücken komplex gebunden. Die Metallthioneine tragen zur Entgiftung und zur Speicherung im Körper bei. Cadmium mit seinen höheren Koordinationszahlen wird fester an metallbindende Proteine gekoppelt als beispielsweise Quecksilber. Doch auch die Stabilität von Cadmium-Thionein ist deutlich vom pH-Wert des Milieus abhängig: sinkt der pH auf Werte von  $\text{pH} < 5,8$ , dann dissoziiert zunehmend der Cadmium-Proteinkomplex und es wird vermehrt Cadmium freigesetzt.

Vergleichbar den Metallthioneinen bei Menschen und vielen Tierarten können Pflanzen sog. Phytochelatine bilden, die sich ebenfalls durch einen hohen Cysteingehalt auszeichnen und deshalb Schwermetalle binden können. Die Fähigkeit zur Chelatisierung von Schwermetallen, verbunden mit der Eigenschaft, Schwermetalle in den Cellulosezellwänden deponieren zu können, macht Pflanzen im allgemeinen wesentlich schwermetallresistenter als Menschen und

Tiere. Pflanzen können wegen ihrer spezifischen Entgiftungsmechanismen auch dann noch normal wachsen, wenn Schwermetallkonzentrationen auftreten, die auf den Menschen bereits toxisch wirken [1, 9].

◆◆ Zusammenfassung wichtiger Daten zur Verteilung von Zink, Kupfer, Nickel, Blei, Cadmium und Quecksilber

Tabelle 3: Verteilung verschiedener Schwermetalle in der Geo- und Biosphäre

Hg	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn	Luft
0,09 bis 38 mg/m³	0,5 bis 620 mg/m³	0,6 bis 13200 ng/m³	1 bis 120 ng/m³	0,036 bis 4900 ng/m³	0,03 bis 16000 mg/m³	<b>Hydrosphäre</b>
0,03 bis 0,15 µg/l	0,11 µg/l	0,03 µg/l	0,58 µg/l	0,05 bis 12 µg/l	4,9 µg/l	Meerwasser
0,2 bis 0,6 µg/l (Rhein)	0,1 bis 0,9 µg/l	<10 µg/l	0,5 µg/l	0,2 bis 30 µg/l	4 bis 10 µg/l (max. 42,8 µg/l)	Oberflächenwasser
	0,1 bis 200 µg/l				15 bis 3400 µg/l	Quellwasser
	40 µg/l	Bis 1300 µg/l		Bis 194 µg/l	1000 µg/l	Mineralwasser
0,06 mg/kg	0,06 bis 0,35 mg/kg	2 bis 200 mg/kg (kontaminiert)		Bis über 1 g/l	100 µg/l	Grubenwasser
				30 mg/kg	10 bis 300 mg/kg	<b>Böden</b>
						<b>Biosphäre</b>
0,005 bis 0,02 mg/kg	0,1 bis 2,4 mg/kg	1 bis 13 mg/kg	1 bis 3 mg/kg	5 bis 15 mg/kg	20 bis 400 mg/kg	Landpflanzen
	0,019 bis 0,044 mg/kg	0,1 bis 0,6 mg/kg	0,02 bis 4 mg/kg	4 bis 20 mg/kg	2 mg/kg	Gemüse
	0,3 bis 2,5 mg/kg	2 bis 40 mg/kg	0,4 bis 5 mg/kg	2 bis 68 mg/kg	6 bis 260 mg/kg	Meeresalgen
				2 bis 240 mg/kg		Zooplankton
0,128 mg/kg	0,1 bis 3 mg/kg	0,001 bis 15 mg/kg	0,1 bis 4 mg/kg	0,7 bis 15 mg/kg	9 bis 80 mg/kg	Meeresfische
						<b>Menschliches Gewebe</b>
0,005 bis 0,02 µg/l	0,003 mg/l	0,2 mg/l	4,8 bis 106 µg/l	1,01 mg/l	Etwa 1 mg/l	Blut
	1,8 mg/kg	3,6 bis 30 mg/kg		1 bis 2,6 mg/kg	50 bis 60 mg/kg	Knochen
	0,14 bis 3,2 mg/kg			10 mg/kg	Etwa 54 mg/kg	Muskelgewebe
		0,4 bis 2,8 mg/kg	0,032 bis 4,6 mg/kg	30 mg/kg		Leber
				16 mg/kg		Niere
	1 bis 2 mg/kg		2,4 bis 931 µg/d		200 bis 600 µg/l	Urin

Anmerkung: Zusammenstellung von Daten aus Einzeldarstellungen in der Serie „Ökochemie der Metalle“ [9].

### 1.1.3.2 Anionen anorganischer Säuren

#### ◆ Nitrat und Nitrit

In ausreichend mit Sauerstoff versorgten Wässern ist, abgesehen vom gelösten Luftstickstoff (Sättigungskonzentration bei 10°C: 18,1 mg/l), Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) die dominierende anorganische Stickstoffverbindung. Das Auftreten kann geologisch bedingt sein (Salpeter), meist ist das Vorhandensein von Nitrat aber auf anthropogene Einträge (Düngemittelauswaschungen, Kläranlagenabläufe) und biologische Prozesse zurückzuführen. Wegen der guten Löslichkeit sind nitrathaltige Düngemittel besonders leicht auswaschbar. Ammoniumionen und Harnstoff, ebenfalls Düngemittelkomponenten, können auf dem Weg der mikrobiellen Oxidation (Nitrifikation) letztlich auch in Nitrat umgewandelt werden. Auch die Mineralisation organischer Stickstoffverbindungen (z.B. Aminosäuren) führt unter aeroben Bedingungen zum Endprodukt Nitrat. Nitrat wirkt in Gewässern als Nährstoff, aus dem im Verlauf der assimilatorischen Nitratreduktion organische Stickstoffverbindungen aufgebaut werden (s. Abb. 3). Gemeinsam mit dem ebenfalls als Nährstoff wirkenden Phosphat begünstigt Nitrat die Eutrophierung von Gewässern. Bei Sauerstoffmangel können fakultativ anaerobe, heterotrophe Mikroorganismen (Denitrifikanten) Nitratstickstoff als Elektronenakzeptor zum oxidativen Abbau organischer Kohlenstoffverbindungen nutzen. Als Produkt der Denitrifikation wird vor allem molekularer Stickstoff ( $\text{N}_2$ ), daneben aber auch Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) und Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) gebildet. Nitrit tritt sowohl bei der Denitrifikation als auch bei der Nitrifikation nur als Zwischenprodukt auf, so daß die mittleren Konzentrationen in Gewässern meist sehr niedrig sind ( $< 1 \text{ mg/l}$ ).

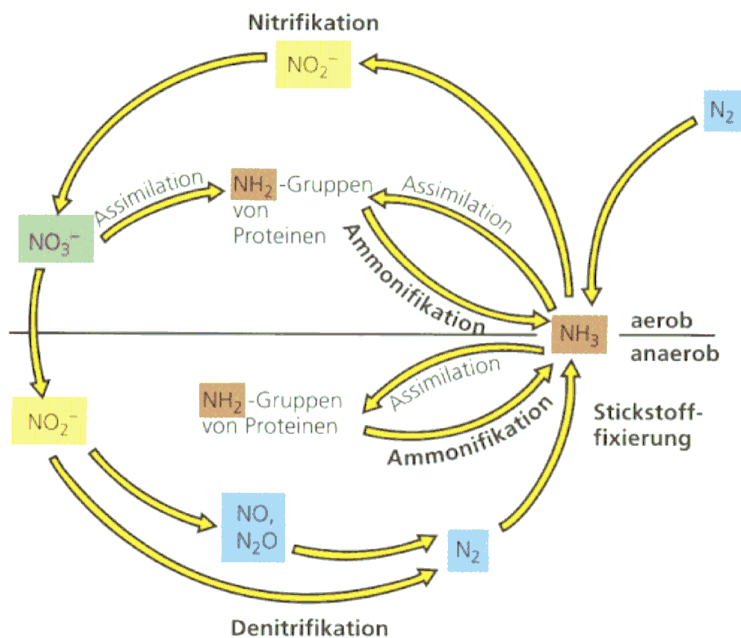


Abbildung 3: Stickstoffkreislauf im Wasser [4]

Nitrat selbst hat im allgemeinen keine gesundheitsschädigende Wirkung. Lediglich bei sehr hohen Konzentrationen können Magen- und Darmreizungen auftreten. Bedenklich sind aber die indirekten Wirkungen, die daraus resultieren, daß Nitrat im Verdauungstrakt zu Nitrit reduziert werden kann. Nitrit ist in der Lage, Hämoglobin zu Methämoglobin, das nicht mehr zum Sauerstofftransport befähigt ist, zu oxidieren (Methämoglobinämie). Wegen des Mangels an Reduktionsenzymen ist der Säuglingsorganismus (etwa bis zum 6. Lebensmonat) besonders gefährdet. Hinzu kommt noch, daß bei Säuglingen ein Teil des Hämoglobins als besonders leicht oxidierbares fetales Hämoglobin vorliegt. Vom Nitrit ist weiterhin bekannt, daß es mit sekundären Aminen und Amiden zu krebserregenden Nitrosaminen reagieren kann. Diese indirekten Wirkungen werden auch als sekundäre (Nitrat ? Nitrit ? Methämoglobinämie) oder tertiäre (Nitrat ? Nitrit ? Nitrosamine ? Krebs) Wirkungen bezeichnet. Aufgrund dieser Gesundheitsgefährdungen sind hohe Nitrat- und Nitritkonzentrationen im Trinkwasser unerwünscht.

Als Nitratgrenzwert gilt nach der Trinkwasserverordnung eine Konzentration von 50 mg/l. Der Grenzwert für Nitrit beträgt 0,1 mg/l [1].

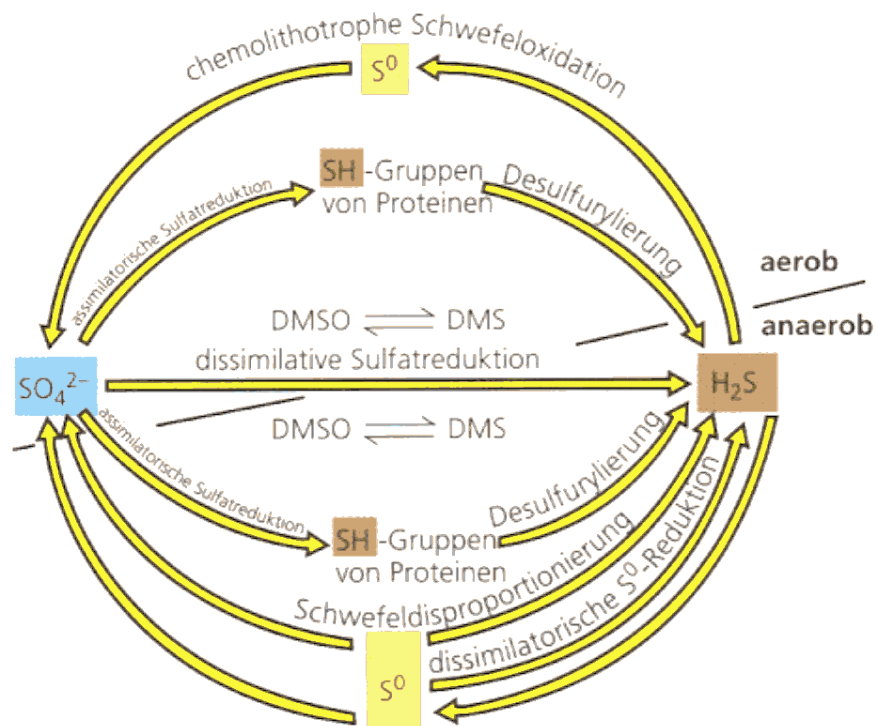
#### ◆ Sulfat

Sulfationen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sind in vielen Wässern in relativ hohen Konzentrationen vorhanden. In Oberflächenwässern treten Konzentrationen bis 100 mg/l und zum Teil auch darüber auf. Als natürliche Quellen sind vor allem die Auflösung von Gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , Löslichkeit bei  $20^\circ\text{C}$ : 2g/l) und die chemische bzw. biochemische Oxidation von Sulfiden zu nennen. Erhöhte Gehalte an Sulfationen weisen auf industrielle Abwassereinleitungen hin.

Als weitere potentielle Sulfatquelle kommen atmosphärische Einträge in Betracht. Sie sind vor allem eine Folge der Schwefeldioxidemissionen. Das mit Rauchgasen emittierte  $\text{SO}_2$  unterliegt in den oxidierenden Bedingungen der Atmosphäre einer Umwandlung zu Schwefelsäure. Der Eintrag in die Hydrosphäre erfolgt mit dem Niederschlag. Im allgemeinen sind die Sulfatkonzentrationen im Regenwasser jedoch nicht höher als die Konzentrationen in Oberflächenwässern, problematisch ist dagegen die mit der Säurebildung verbundene Absenkung des pH-Wertes (saurer Regen).

Sulfat ist Bestandteil des mikrobiellen Schwefelkreislaufs (s. Abb. 4). Sulfationen entstehen bei der biochemischen Oxidation von Schwefelwasserstoff bzw. Sulfiden und beim Abbau organischer Schwefelverbindungen. Sulfatverbrauchende Prozesse im Schwefelkreislauf sind die unter anaeroben Bedingungen ablaufende dissimilatorische Sulfatreduktion, bei der schwefelorganische Substanzen (Proteinbestandteile wie Cystein und Methionin) gebildet werden.

Die oxidative Verwitterung von Sulfiden kann ebenfalls zu hohen Sulfatgehalten in Gewässern führen. Pyrit,  $\text{FeS}_2$ , ist in reduzierenden Grundwasserleitern auch Reaktionspartner bei der durch *Thiobacillus denitrificans* bewirkten Denitrifikation, bei der Sulfidschwefel zu Sulfat oxidiert wird.



**Abbildung 4:** Schwefelkreislauf im Wasser [4]

Hohe Sulfatkonzentrationen im Wasser können zu Geschmacksbeeinträchtigungen führen. Darüber hinaus haben sulfatreiche Wässer eine abführende Wirkung. Hierbei spielen die im Wasser vorhandenen Kationen, vor allem  $Mg^{2+}$  und  $Na^+$ , eine wesentliche Rolle. In hohen Konzentrationen ( $> 220 \text{ mg/l}$ ) wirken Sulfationen betonangreifend.

Für Trinkwasser gilt ein Grenzwert von  $240 \text{ mg/l}$ , wobei geogen bedingte Überschreitungen bis  $500 \text{ mg/l}$  außer Betracht bleiben [1].

#### ◆ Chlorid

Chloride sind im allgemeinen sehr gut löslich, so daß Chloridionen ( $Cl^-$ ) in allen Wässern nachzuweisen sind. Besonders hohe Konzentrationen findet man in Meerwasser  $18,98 \text{ g/l}$  (höchste Konzentration aller Anionen) und in der Nähe von Salzlagerstätten. Abwasser-einleitungen sowie die Anwendung von Streusalz im Winter können zu deutlich erhöhten Chloridionenkonzentrationen führen. In Oberflächenwässern sind Konzentrationen über  $30 \text{ mg/l}$  als Verschmutzungsindikator zu werten. In stark belasteten Flüssen kann die Chloridionenkonzentration einige hundert  $\text{mg/l}$  betragen. Grundwässer enthalten  $10 - 30 \text{ mg/l Cl}$ .

Chloridionen unterliegen im Wasser keiner Umwandlung, auch im Boden werden sie kaum zurückgehalten. Bei den üblichen Verfahren der Abwasserbehandlung und Trinkwasser-aufbereitung erfolgt keine Eliminierung.

In hohen Konzentrationen ( $>100\text{mg/l}$ ) verleihen Chloridionen dem Wasser einen salzigen Geschmack, dessen Intensität durch die Art der vorhandenen Kationen beeinflusst wird. Für den Menschen gelten Chloridionen im allgemeinen als gesundheitlich unbedenklich. Es gibt jedoch Hinweise darauf, daß eine blutdruckerhöhende Wirkung von Natriumionen nur in Kombination mit Chloridionen auftritt.

Für Trinkwasser gilt ein Grenzwert von  $250\text{ mg/l}$ .

#### ◆ Fluorid

Fluorid ( $\text{F}^-$ ) tritt in natürlichen Wässern nur in geringen Konzentrationen auf. Diese liegen meist unter  $0,5\text{ mg/l}$ . Der Mensch benötigt zur Verhinderung von Karies und zum Skelettaufbau täglich etwa  $1,5 - 2,5\text{ mg F}^-$ . Setzt man den oberen Wert an und bringt die über die Nahrung ( $\text{ca. } 0,5\text{mg/dF}$ ) aufgenommene Menge in Abzug, so ergibt sich bei einem Trinkwasserverbrauch von  $2\text{ l/d}$  eine erforderliche Konzentration von  $1\text{ mg/l}$ . Andererseits kann eine nur geringfügig höhere Fluoridaufnahmen (Konzentrationen  $> 1,5 - 2,5\text{ mg/l}$ ) zu Schädigungen der Zahn- und Knochensubstanz führen. Nützliche und schädliche Wirkung liegen also außergewöhnlich eng beieinander.

Nach der Trinkwasserverordnung gilt ein Grenzwert von  $1,5\text{ mg/l}$  [1].

#### ◆ Cyanid

In Gewässern auftretende Cyanidionen sind fast ausschließlich anthropogenen Ursprungs. Cyanide werden insbesondere bei der elektrochemischen Oberflächenbehandlung von Metallen (Galvanotechnik) und in Härtereien eingesetzt und können so ins Abwasser gelangen. Weitere Quellen sind die Erzaufbereitung (Cyanidlaugerei) sowie Kokereiabwässer und Abwässer der chemischen Industrie. Die Cyanidkonzentrationen in Gewässern liegen in der Regel unter  $10\text{ }\mu\text{g/l}$ .

Das Cyanidion ist das Anion der schwachen Blausäure (Cyanwasserstoffsäure)  $\text{HCN}$ , mit der es in einem pH-abhängigen Gleichgewicht ( $\text{pK}_s = 9,2$ ) steht. Cyanidionen zeichnen sich durch eine ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung mit verschiedenen Metallen aus, so daß Cyanide in Abwässern der Metallbe- und verarbeitung meist komplex gebunden vorliegen. Die Stabilität der Komplexe ist unterschiedlich, besonders stabil sind Komplexe mit Eisen als Zentralion, wie z.B.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  oder  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . In der Abwasserreinigung ist eine Entgiftung cyanidhaltiger Abwässer durch Oxidation zu Cyanat  $\text{CNO}^-$  oder auch durch Druckhydrolyse zu Ammoniak und Ameisensäure möglich. Dabei wirkt sich die Komplexbildung in der Regel negativ auf die Oxidierbarkeit aus.

Cyanidionen und die sich bei entsprechend niedrigen pH-Werten daraus bildende Blausäure sind starke Gifte, die die Atmungsenzyme blockieren. Die letale Dosis für den Menschen liegt bei  $1$  bis  $2\text{ mg/kg}$  Körpergewicht [10]. Cyanid wird in natürlichen Systemen in größeren Mengen nur

von Pilzen gebildet, während der Abbau über Formiat und Ammonium vor allem von Bakterien aus der Gattung *Pseudomonas* durchgeführt wird. Cyanid wird teilweise als Stickstoffquelle nicht jedoch als Substrat genutzt, d.h. es dient nicht als Energiequelle für das bakterielle Wachstum [11, 12]. Sowohl für denitrifizierende Bakterien als auch für sulfatreduzierende Bakterien ist Cyanid aufgrund seiner Wechselwirkung mit den Cytochromen der Atmungskette toxisch [13, 14].

Nach der Trinkwasserverordnung gilt für Cyanid ein Grenzwert von 0,05 mg/l [1].

### **1.1.3.3 Komplexbildner**

Die wichtigsten Komplexbildner sind anorganische Anionen, Huminstoffe, niedermolekulare organische Säuren (Oxalat, Tartrat, Citrat) sowie synthetisch hergestellte Verbindungen wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Letztere werden – meist in Form ihrer Salze – in Prozeßbädern der Galvanikindustrie und zur Maskierung von Metallionen in der Foto-, Textil- und Papierindustrie sowie in der chemischen Industrie eingesetzt. EDTA und NTA werden in Wasch- und Reinigungsmitteln als Ersatzstoffe für Phosphat in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet, um die Ausfällung von Calcium- und Magnesiumverbindungen zu verhindern.

Aufgrund der niedrigen  $pK_{S1}$ -Werte liegen EDTA und NTA in wäßrigen Lösungen in Form von Anionen vor. EDTA und NTA bilden mit Metallionen, insbesondere mit Schwermetallionen, außerordentlich stabile Chelatkomplexe. In der Regel bindet dabei ein Metallion genau ein Ligandmolekül bzw. -ion (1:1-Komplex). Die EDTA-Komplexe weisen im Vergleich zu den NTA-Komplexen höhere Stabilitätskonstanten auf. Bei der Abwasserbehandlung können die Schwermetalle durch EDTA aus dem Klärschlamm remobilisiert werden. Da EDTA biologisch schlecht abbaubar ist, muß mit einem Eintrag in Oberflächengewässer und mit der Freisetzung von Metallen aus dem Sediment gerechnet werden. NTA ist dagegen etwas besser abbaubar. In den belasteten Flüssen können die synthetischen Komplexbildner NTA und EDTA in Konzentrationen  $> 10 \mu\text{g/l}$  auftreten.

Für synthetische Komplexbildner existieren keine Trinkwassergrenzwerte [1].

### **1.1.3.4 Lösungsmittel**

Über die Emissionen der einzelnen Substanzen aufgrund der industriellen Anwendungen sind folgende Daten bekannt [15]:

#### **◆ Methanol**

Methanol wird als Lösungsmittel in der Lackverarbeitung, zur industriellen Reinigung, in Reproduktionsverfahren, als Reinigungs- und Pflegemittel und in der Pharma-Produktion eingesetzt. Im Jahre 1986 wurden in der Bundesrepublik Deutschland 14 kt Methanol emittiert.



#### ◆ **Ethanol**

Ethanol wird als Lösungsmittel und als Ausgangssubstanz zur Herstellung von Farben, Riechstoffen und pharmazeutischen Präparaten sowie als Kraftstoffzusatz und zur Konservierung eingesetzt. Mit 20,7 kt lag die Emission 1986 an Ethanol höher als für Methanol, jedoch wesentlich niedriger als für Isopropanol.

#### ◆ **Isopropanol**

Isopropanol wird als Lösungsmittel verwendet und dient in der chemischen Industrie als Ausgangsstoff für Aceton. Die Emission in der Bundesrepublik Deutschland betrug im Jahre 1986 90 kt.

#### ◆ **Ethylacetat**

Ethylacetat findet Verwendung in der Lackverarbeitung, in Reproduktionsverfahren sowie bei der Kleb- und Kunststoffverarbeitung. Mit 51,3 kt Emission im Jahre 1986 in der Bundesrepublik Deutschland besitzt Ethylacetat in umweltrelevanter Sicht einen etwas größeren Stellenwert als Methanol.

#### ◆ **Ethylenglykol**

Für Ethylenglykol ist aus technischer Sicht hauptsächlich die Verwendung als Frostschutzmittel für Motoren bei Autos und Flugzeugen zu nennen. Diesem Hauptbestandteil von Frostschutzmitteln werden Korrosionsinhibitoren beigemischt (5%), welche bei längerer Laufzeit der Motoren unwirksam werden. Letztlich müssen Frostschutzmittel ausgetauscht und entsorgt werden. Jährlich fallen in Autowerkstätten etwa 60 kt Glykol an. Geringere Bedeutung hat es als Lösungsmittel, Waschrohstoff- und Textilhilfsmittel sowie Feuchthaltemittel. Glykole sind für den Menschen und in hohen Konzentrationen auch für Mikroorganismen toxisch.

#### ◆ **Diethylenglykol**

Diethylenglykol dient in vielfältigen Anwendungen als Lösungsmittel, daneben auch als Bestandteil von Frostschutzmitteln.

#### ◆ **Methylethylketon**

Methylethylketon (MEK) dient bei der Folienbeschichtung in der aluminiumverarbeitenden Industrie als hauptsächliches Lösungsmittel. Weiterhin wird MEK zur Lösung von Harzen und Lacken eingesetzt. Die Emission lag 1986 bei 37,5 kt und somit in derselben Größenordnung wie für Aceton (42 kt).

## **1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

### **1.2.1 Patent**

Das Forschungsvorhaben basierte auf dem Patent Nr.: 196 04 689 „Verfahren zum Entfernen von Eisen und/oder einem Schwermetall, Nitrat und Fluorid aus sauren Lösungen.“

Erfinder: Prof. Dr.-Ing. P. Gümpel, Dr. R. Kreikenbohm [16]

### **1.2.2 Intentionen**

In dem Forschungsvorhaben sollte ein Verfahren zur Elimination von Schwermetallen aus sauren Beizabwässern auf der Basis biologischer Prozesse von der Ebene der Laborversuche bis in den Technikumsmaßstab weiterentwickelt werden. Außerdem sollten Abfälle mit organischen Lösungsmitteln den an biologischen Umsetzungen beteiligten Bakterien als Substrat dienen, wodurch weitere umweltrelevante Substanzen sinnvoll entsorgt würden.

Da die Umsetzung in den Technikumsmaßstab mit den vorgesehenen Partnern im Projekt nicht möglich war, wurden die Untersuchungen auf sämtliche in einem galvanischen Betrieb auftretenden Abwasserströme erweitert, um so das Prinzip der biologischen Schwermetall-elimination auf Abwässer mit einem sehr breiten Schadstoffspektrum zu übertragen.

Vor- und Nachteil biologischer Prozesse ist ihre Spezifität, hierin stehen sie im Gegensatz zu vielen physikalisch-chemischen Vorgängen (z.B. der Verbrennung), die unspezifisch, d.h. ohne einen Vorgang der speziellen Erkennung der umzusetzenden Moleküle, ablaufen. Kombiniert man jedoch biologische und chemische Prozesse, so daß sie sich sinnvoll ergänzen, können die Vorteile der beiden unterschiedlichen Prinzipien genutzt werden. Für die Elimination von Schwermetallen aus Industrieabwässern bedeutet dies, chemische Prozesse immer dann vorzuschalten, wenn die Mikroorganismen durch kontinuierliche Zufuhr einer toxischen Substanz, die keiner oder einer zu geringen Umwandlung unterliegt, langfristig geschädigt werden.

### **1.2.3 Äußere Bedingungen, Ausstattung, Basisausrüstung**

Die Untersuchungen im Projekt wurden im Werkstoffprüflabor der Fachhochschule Konstanz durchgeführt. Für die mikrobiologischen Arbeiten stand ein entsprechend ausgerüsteter Laborraum zur Verfügung: Gasversorgung, Abzug, Chemikalienschrank, etc. Zur Ausstattung gehörten außerdem ein Tischautoklav, Schüttelwasserbäder und ein UV-VIS-Spektralphotometer. Für die mikroskopischen Kontrollen stand ein Phasenkontrastmikroskop zur Verfügung.

Die Ausstattung wurde während des Projekts ergänzt um ein Ionenmeter. Ein in einem anderen Gebäudeteil der FH Konstanz installierter Gaschromatograph wurde im Laufe des Projekts in Betrieb genommen und zur Bestimmung der Lösungsmittel und der Zwischenprodukte des mikrobiellen Abbaus eingesetzt.

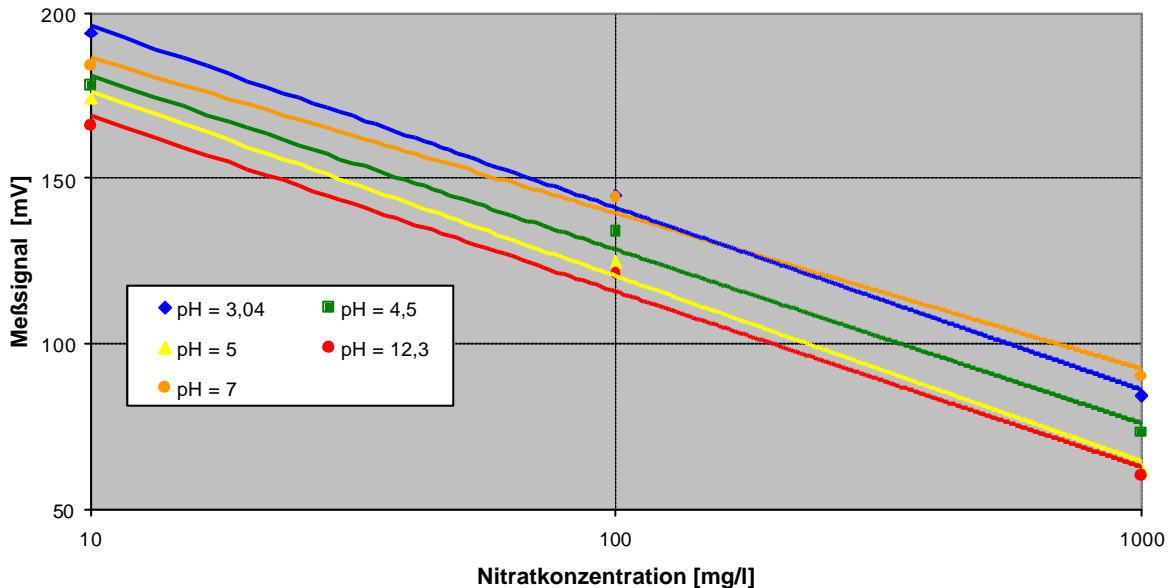
## 1.2.4 Routinemessungen

### 1.2.4.1 Nitratmessung

Als Methode für die Nitratmessung wurde die Bestimmung mittels einer ionenselektiven Elektrode mit Bezugselektrode gewählt (inoLab WTW, Weilheim).

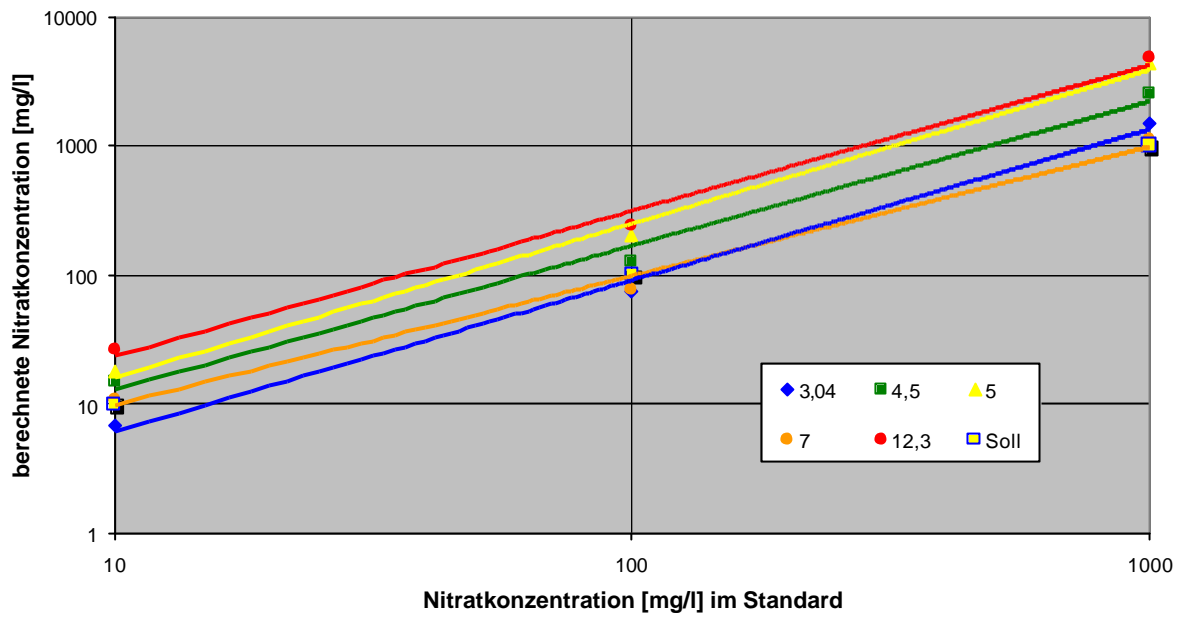
Das Problem dieser Meßmethode ist, daß sowohl der pH-Wert als auch Störionen die Messung beeinflussen, was zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen kann.

Für die Kalibration wurden drei Nitratstandards in den Konzentrationen 10 mg/l, 100 mg/l und 1000 mg/l hergestellt. Diesen Lösungen wurde im Volumenverhältnis 1:1 die Probenkonditionierlösung des Herstellers zugegeben. Um den Einfluß des pH-Wertes auf die ionenselektive Nitratmessung zu untersuchen, wurde die Kalibration bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt (s. Abb. 5).

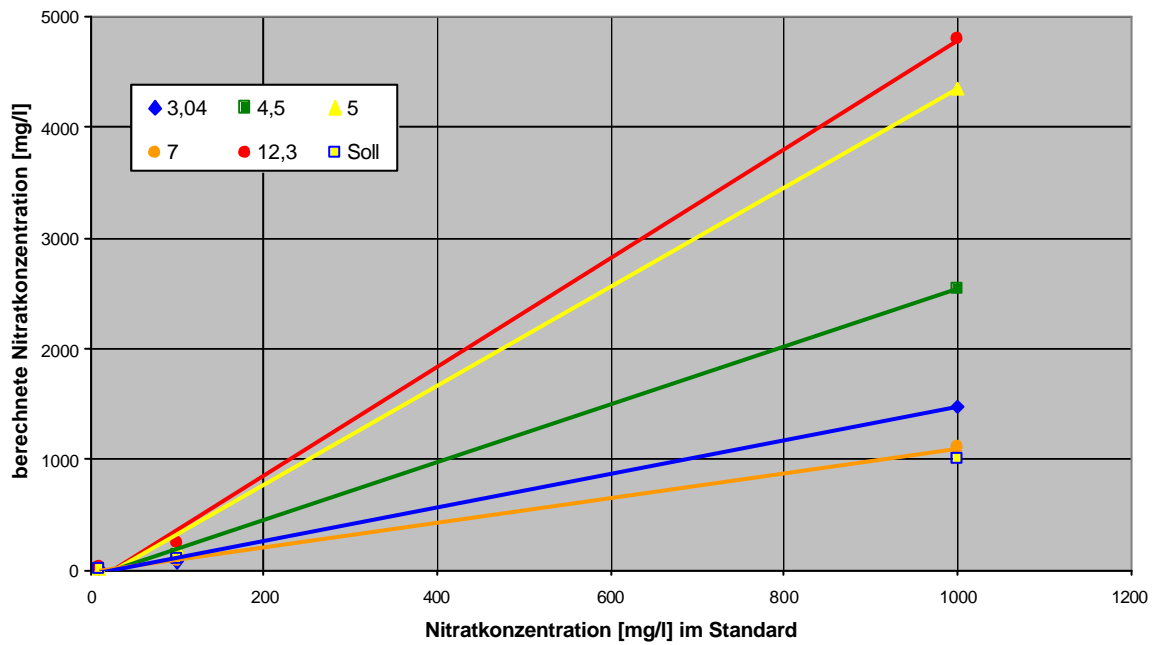


**Abbildung 5:** Kalibration der Nitratkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert

Bei definierten Konzentrationen bewirkt ein unterschiedlicher pH-Wert nur eine geringe, nahezu parallele Verschiebung der Regressionskurven in der halblogarithmischen Darstellung. Um zu untersuchen, wie sich ein Unterschied im pH-Wert zwischen dem Kalibrationsstandard und der zu analysierenden Probe auswirken würde, wurde die Gleichung der Regressionskurve bei pH = 7 als Vorgabe genommen und nach dieser die Konzentrationen in den Standards mit den anderen pH-Werten berechnet. Die Ergebnisse hiervon und den Vergleich mit dem Sollwert zeigen die Abbildungen 6 und 7: einmal in halblogarithmischer Auftragung und zusätzlich in linearer Darstellung.



**Abbildung 6:** Nitratkonzentrationen bei verschiedenen pH-Werten, berechnet mit der Kalibrationsgeraden für pH = 7 (halblogarithmische Auftragung)



**Abbildung 7:** Nitratkonzentrationen bei verschiedenen pH-Werten, berechnet mit der Kalibrationsgeraden für pH = 7 (lineare Auftragung)

Besonders in der linearen Darstellung wird die zum Teil erhebliche Abweichung der berechneten Konzentration von der tatsächlichen deutlich. Aufgrund dieser Beobachtung wurden die Proben und dementsprechend auch die Kalibrationsstandards statt mit vollentsalztem Wasser in einem Puffer verdünnt, um somit einen annähernd gleichen pH-Wert für alle Messungen einzustellen. Hierfür wurde ein Carbonat-Puffer im Bereich von pH = 10 gewählt.

Wie oben bereits erwähnt, wird allem bei Bestimmungen in komplexen Medien auf, so auch bei den Flüssigkeiten in den Versuchsreaktoren die ionenselektive Messung durch Störionen beeinflusst. Störungen dieser Art treten vor. Tabelle 4 gibt die häufigsten Störionen bei der Nitratmessung und die Intensität des Einflusses an, den sie auf die Messung haben.

**Tabelle 4:** Störionen bei der Nitratmessung [17]

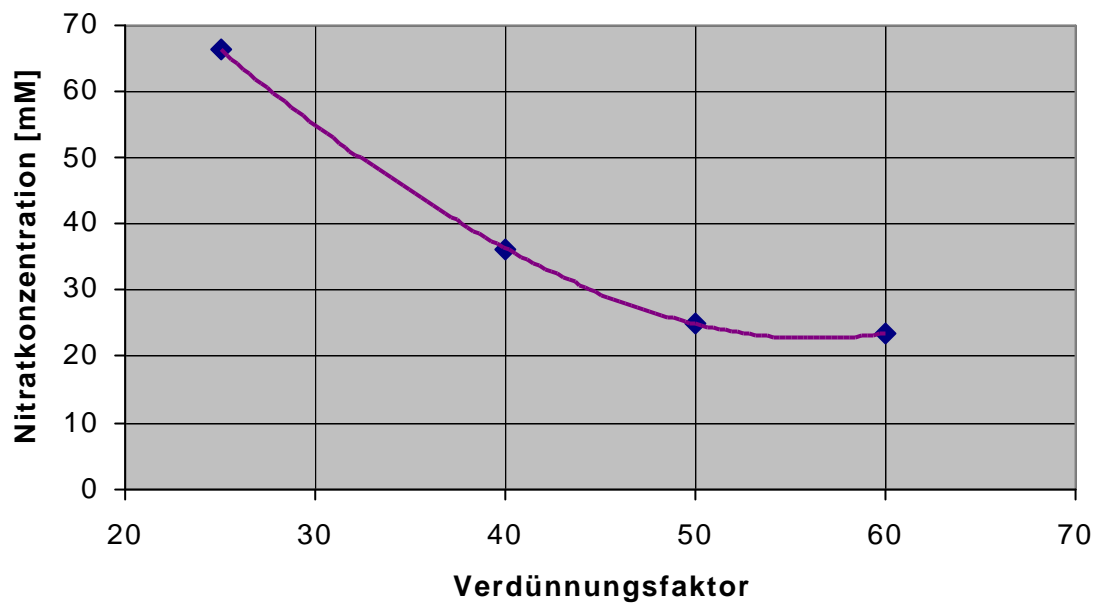
**Störungen**

- Störionen: 10 % Fehler bei folgendem Konzentrationsverhältnis  
 Konzentrationsverhältnis = Störion / Meßion

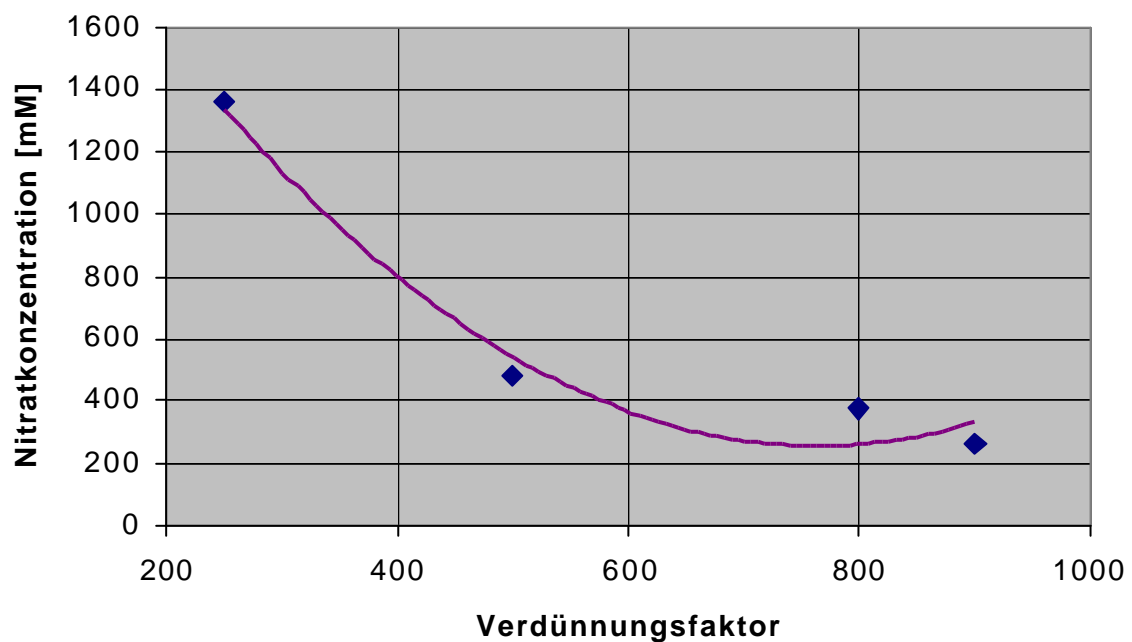
$\text{ClO}_4^-$	$\text{I}^-$	$\text{ClO}_3^-$		$\text{Br}^-$	
0,0001	0,005	0,05		0,7	
$\text{HS}^-$	$\text{HCO}_3^-$		$\text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$
1	10		30	50	50
$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{OAc}^-$	$\text{F}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$		
50	200	600	1000		

Mit rot sind jene Ionen hinterlegt, die in unseren Versuchsmedien hauptsächlich vorhanden waren. Durch die Zugabe von Sulfaminsäure und Eisensulfid konnten das Nitrit bzw. das Cyanid weitgehend eliminiert werden. Der Einfluß des Carbonats, das mit dem Puffer zur Einstellung des pH-Werts zugegeben wurde (s.o.), ist vergleichsweise gering und kann daher vernachlässigt werden.

Die Nitratbestimmung der eingesetzten Beizabwässer gestaltete sich schwierig, weil hier wahrscheinlich mehrere Störionen vorhanden sind, deren Wirkung erst bei starker Verdünnung nachläßt. Beispiele hierfür zeigen die Abbildungen 8 und 9.

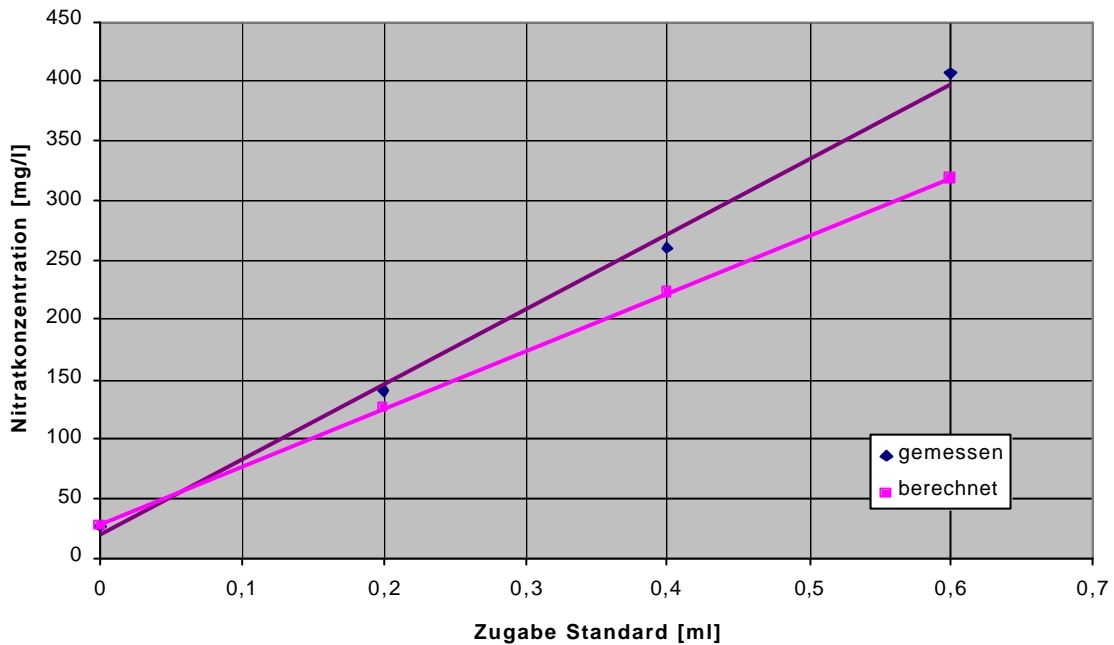


**Abbildung 8:** Einfluß des Verdünnungsfaktors auf die Nitratbestimmung bei saurem Beizabwasser

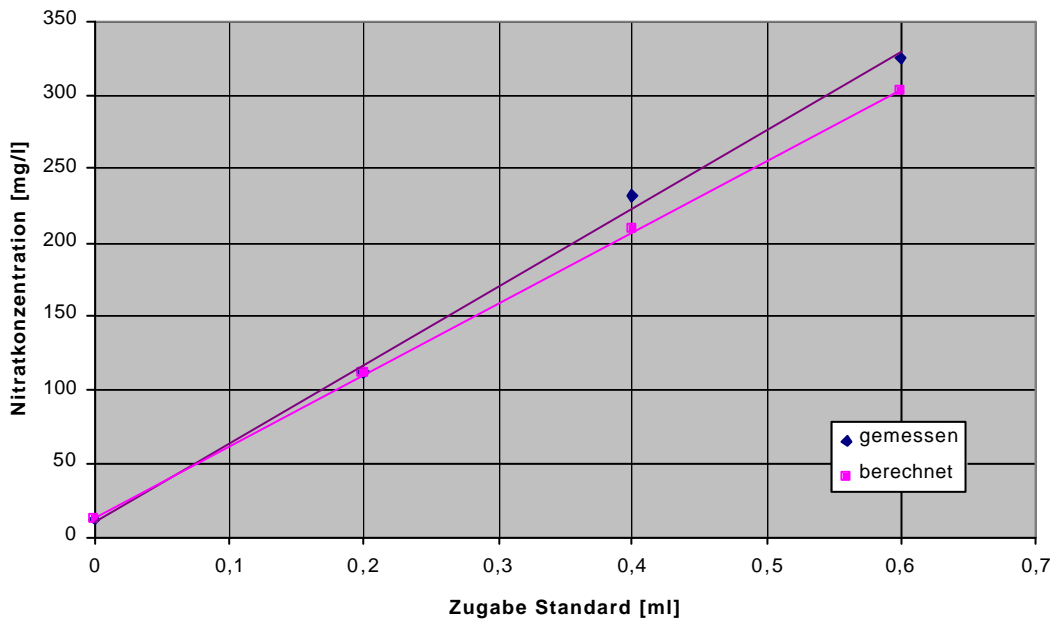


**Abbildung 9:** Einfluß des Verdünnungsfaktors auf die Nitratbestimmung bei alkalischem Beizabwasser mit  $H_2O_2$

Bei einem anderen Abwasser wurde bei zwei verschiedenen Verdünnungen jeweils eine Standardaddition von definierten Volumina einer Eichlösung mit Nitratkonzentration von 10 g/l durchgeführt, um das Ergebnis zu überprüfen (Abb. 10 und 11).



**Abbildung 10:** Standardaddition bei einem Verdünnungsfaktor von 200



**Abbildung 11:** Standardaddition bei einem Verdünnungsfaktor von 400

Bei einer höheren Verdünnung weichen die Geraden der berechneten Sollwerte und der tatsächlich gemessenen Werte weniger stark voneinander ab. Auch diese Beobachtung legt nahe, daß eine zuverlässige Nitratmessung erst möglich ist, wenn die Konzentration der Störionen deutlich herabgesetzt wird.

Aus den obigen Abbildungen wird ersichtlich, daß aufgrund des Vorhandenseins unbekannter Störionen zu hohe Meßwerte auftraten. Vermutlich reicherten sich Störionen auch in den Reaktoren an, denn bei erhöhten Zugaben von Beizabwasser war keine sinnvolle Nitratmessung mehr möglich. Verglichen mit den aus der Auslösung berechneten Werten waren die an Proben aus der Reaktorflüssigkeit bestimmten Konzentrationen meistens zu hoch und konnten auch durch Verdünnungen nicht mehr sinnvoll gemessen werden. Offensichtlich wirken sich bei verschiedenen starken Verdünnungen die Störionen proportional anders als die Nitrationen auf die Bestimmung aus.

### **Quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff**

Schwefelwasserstoff wurde über die stöchiometrische Umsetzung von Sulfid und Dimethyl-p-phenylendiamin zu Leukomethylenblau und die anschließende Oxidation zu Methylenblau quantitativ bestimmt [18]. Die Absorption wurde bei  $\lambda = 670 \text{ nm}$  nach einer Reaktionszeit von 20 min in 1-cm-Küvetten gemessen. Die Konzentration an Sulfid wurde dann unter Verwendung der Eichfaktoren aus einer Kalibrationsgeraden berechnet.

### **Bestimmung der Optischen Dichte**

Das Wachstum der Bakterienkulturen wurde über die Messung der Optischen Dichte bei  $\lambda = 578 \text{ nm}$  kontrolliert. Aufgrund der zahlreichen Störeinflüsse vor allem durch die vorhandenen Eisenverbindungen konnte man aus diesen Messungen nur die Tendenz im Verhalten der bakteriellen Mischpopulation nach Abwasser- oder Lösungsmittelzugabe erhalten. Deshalb wurde der Zustand der Bakterienkultur begleitend mikroskopisch kontrolliert.

### **Semiquantitative Bestimmung des Cyanidgehaltes**

Mit dem Testsystem LCK 315 der Firma Dr. Lange, Düsseldorf, wurde versucht, den Cyanidgehalt der alkalischen Abwasserteilströme zu bestimmen. Das Prinzip der Bestimmung beruht auf der Reaktion von Chlor mit Cyanidionen zu Chlorcyan, das danach mit Pyridin in Gegenwart von Barbitursäure zu einem violetten Farbstoff kondensiert [19]. Aufgrund der Vielzahl an Störionen im Abwasser konnten nur qualitative Angaben gemacht werden, da die Bestimmungen bei Einsatz verschiedener Probenvolumina zu keiner einheitlichen Konzentrationsangabe führten.



## Messungen am Gaschromatographen

Für den gaschromatographischen Nachweis der eingesetzten Substrate und deren Abbauprodukte stand ein Autosystem XL von Perkin Elmer mit FID-Detektor zur Verfügung. In diesen war eine Kapillarsäule vom Typ PE-624 (30m x 0,25mm x 1,4µm) eingebaut. Abbildung 12 zeigt das Referenzchromatogramm des Herstellers für diese Säule [20].

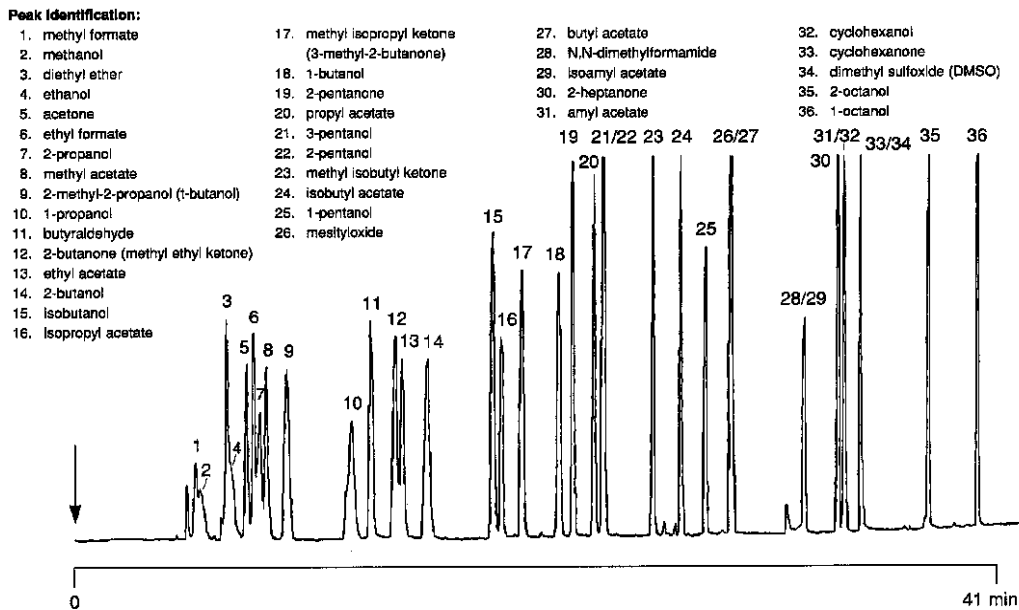


Abbildung 12: Referenzchromatogramm

Für die Analyse der Proben und der Kalibrationsstandards wurde Stickstoff als Trägergas mit einem Volumenstrom von 1,6 ml/min eingesetzt. Die Temperatur des Injektors und des FID-Detektors waren gemäß den Herstellerangaben auf jeweils 240 °C eingestellt. Dementsprechend wurde auch während einer Messung das folgende Temperaturprogramm (Abb.13) durchlaufen:

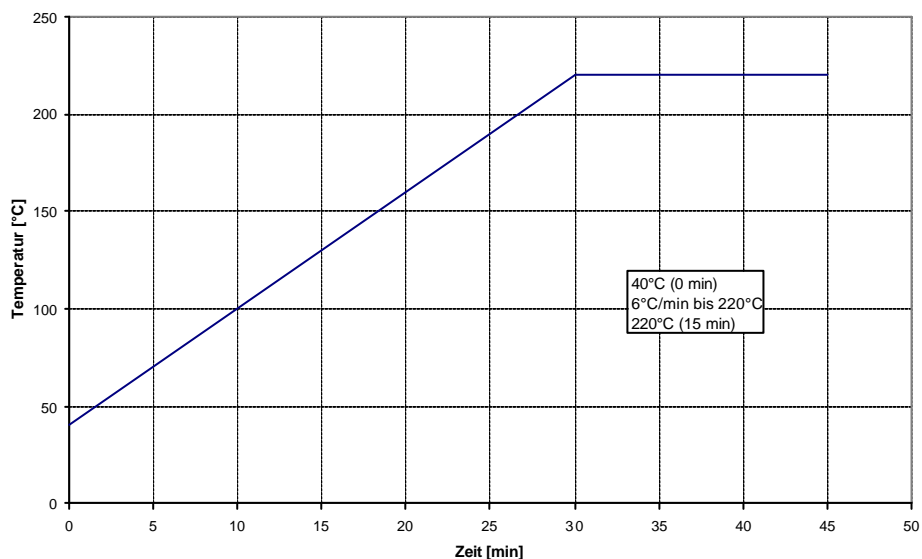
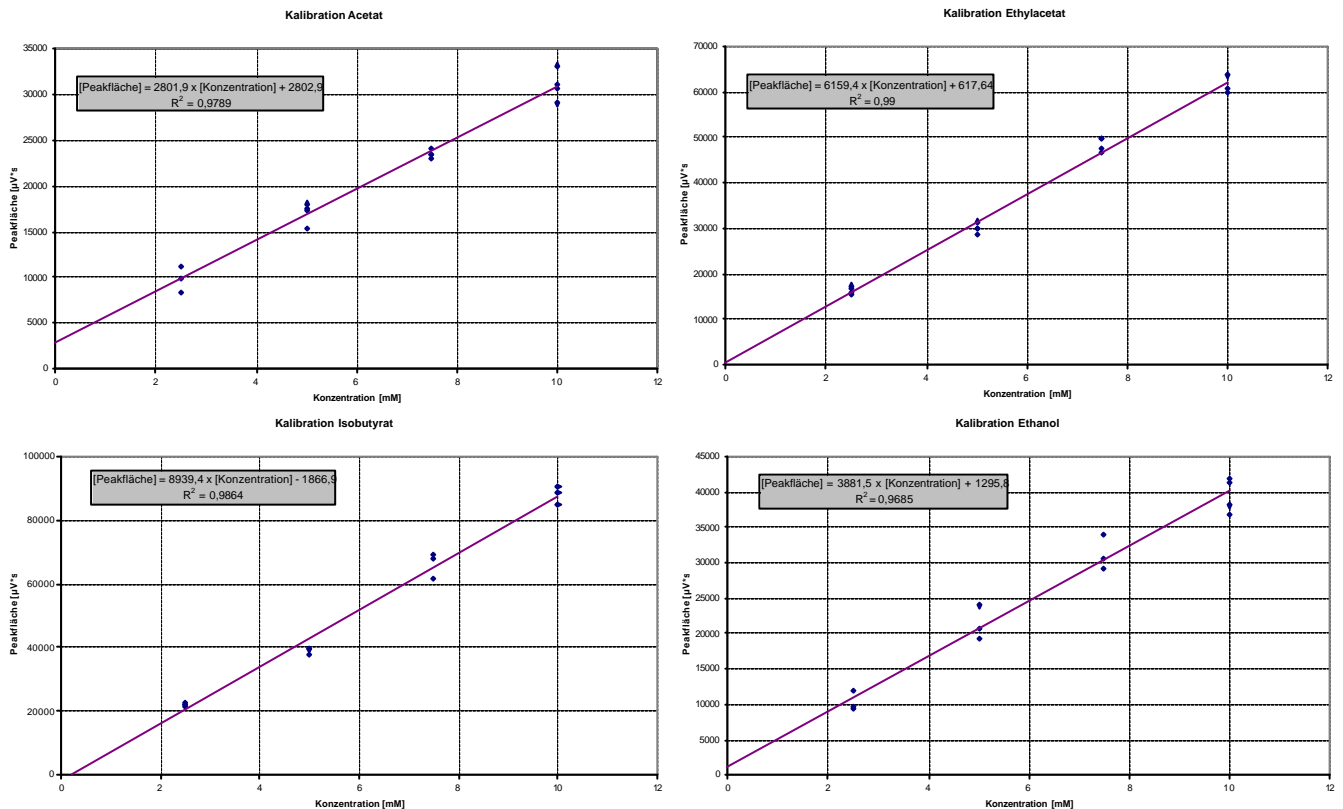


Abbildung 13: Ofenprogramm

Da bei Kapillarsäulen zuviel Analysematerial zu einer Verwischung der Peaks führt, wurde als Probenmenge sowohl bei der Kalibration als auch bei den späteren Messungen nur 0,5µl von Hand injiziert. Allen Proben wurde jeweils 19,8µl Ameisensäure auf 1ml Probe zugegeben, um auch für größere Moleküle ein besseres Adsorptions- und Desorptionsverhalten zu erreichen.

Für unsere Analysen waren vor allem Ethanol, Ethylacetat, Acetat und Isobutytrat von Interesse. Die Kalibrationsgeraden dieser Substanzen zeigt die folgende Grafik (Abb. 14):



**Abbildung 14:** Kalibrationsgeraden

Alle Proben wurden mindestens dreimal gemessen, um ein verlässliches Ergebnis zu erhalten. Mit Hilfe des Analyse-Programms TC4 von Perkin Elmer wurden die Peakflächen ermittelt. Zur weiteren Auswertung wurde jedoch Microsoft-Excel herangezogen. Damit wurden die Kalibrationsgeraden erstellt (s.o.) und aufgrund dieser konnten mit Hilfe einer linearen Regression die Gleichungen bestimmt werden, die für die spätere Berechnung der Konzentrationen verwendet wurden.

### 1.2.5 Ausbildung der Mitarbeiter

Das Projekt wurde von Herrn Dipl.-Ing. (FH) D. Schiller und Herrn Dr. R. Kreikenbohm mit einer Ausbildung als Verfahrenstechniker bzw. Mikrobiologe durchgeführt.

### **1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens**

Bei der Antragstellung des Projektes „Verfahren zur Schwermetallelimination aus sauren Beizabwässern“ (IN-1185) wurde das Forschungsprogramm in Arbeitspakete, die wiederum in Schwerpunkte untergliedert waren, eingeteilt. Für die Durchführung des Projektes war der Zeitraum 01.07.00 bis 30.06.03 vorgesehen. Die Untersuchungen im Werkstoffprüflabor der Fachhochschule wurden jedoch noch bis zum 31.08.03 fortgesetzt.

#### **Arbeitspakete**

##### **100 Aufbau der Laborreaktoren**

- ◆ 101 Koordinierung der Arbeiten und Erfolgskontrolle
- ◆ 102 Entwicklung, Bau und Montage der Laborreaktoren (zwei 1 l Reaktoren aus Glas)
- ◆ 107 Aufbau und Inbetriebnahme der Steuerung der Laborreaktoren
- ◆ 108 Sensoren und Signalverstärker für die Steuerung der Laborreaktoren

##### **200 Zusammensetzung der Bakterienpopulationen und Substratauswahl, Inhibitionstests**

- ◆ 201 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 201a Zusammensetzung der Bakterienpopulationen und Substratauswahl
- ◆ 202 Substratauswahl und Inhibitionstests

##### **300 Anzucht von ausgewählten Bakterienkulturen**

- ◆ 301 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 301a Auswahl und Aufzucht von geeigneten Bakterienkulturen zur Schwermetall-elimination aus Abwässern
- ◆ 302 Gewinnung von Massenkulturen und Optimierung der Anzuchtbedingungen

##### **400 Analytik von Beizabwässern und Reaktorflüssigkeiten**

- ◆ 401 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 402 Untersuchung des Lösungsmittelabbaus mittels Gaschromatographie
- ◆ 403 Untersuchung des Lösungsmittelabbaus mittels Gaschromatographie und der Schwermetallelimination mittels Atomabsorptionsspektroskopie und ionensensitiver Elektroden

## **„1. Meilenstein“**

### **500 Versuche mit ausgewählten Substraten zur Denitrifikation in zwei 10 l Laborreaktoren – 1. Verfahrensstufe**

- ◆ 501 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 501a Versuche zur Denitrifikation mit ausgewählten Mikroorganismen im Laborreaktor 1
- ◆ 504 Aufbau und Erprobung der zwei 10 l Laborreaktoren
- ◆ 505 Formen und Schweißen der Blechteile sowie der Rohrverbindungen für die Laborreaktoren
- ◆ 506 Konstruktionszeichnungen sowie Herstellung der Blechteile für die Laborreaktoren
- ◆ 508 Entwicklung und Bereitstellung von Sensoren für die Steuerung der 1. Verfahrensstufe

## **1. Statusseminar**

### **600 Versuche zur Sulfatreduktion in zwei 10 l Laborreaktoren – 2. Verfahrensstufe**

- ◆ 601 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 601a Versuche für die 2. Verfahrensstufe (Sulfatreduktion)
- ◆ 602 Durchführung von Versuchen zur Optimierung der Sulfatreduktion
- ◆ 608 Entwicklung und Bereitstellung von Sensoren für die Steuerung der 2. Verfahrensstufe

### **700 Optimierung der zweistufigen Laboranlage (zwei 10 l Reaktoren)**

- ◆ 701 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 702 Optimierung der Reaktoranlage im Labormaßstab
- ◆ 703 Entwicklung der Steuerung der Laboranlage
- ◆ 704 Variation der Prozeßparameter der Laboranlage
- ◆ 707 Optimierung und Dauerbetrieb der Laboranlage / Abscheidung der Biomasse
- ◆ 708 Sensor- und Meßgeräte für die Laboranlage

## **800 Dauerbetrieb der Laboranlage mit Beizabwasser im FoM e.V.**

- ◆ 801 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 801a Durchführung und Auswertung von Versuchen im Dauerbetrieb der Reaktoranlage im Labormaßstab
- ◆ 802 Optimierung der Steuerung der Anlage in Bezug auf die Betriebskosten

## **„2. Meilenstein“**

### **2. Statusseminar**

## **900 Entwicklung und Bau einer Technikumsanlage (100 l) bei der Fa. Ritter & Co. Anlagenbau GmbH in Singen**

- ◆ 901 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 901a Untersuchung über Scale-up der Reaktoren für die Beizabwasserbehandlung
- ◆ 908 Adaption vorhandener Sensoren sowie Entwicklung von Labormustern neuer Sensoren (Schwermetall-, Sauerstoffsensoren) auf der Basis der notwendigen Nachweisgrenzen für die Steuerung
- ◆ 909 Aufbau und Inbetriebnahme der Technikumsanlage bestehend aus zwei 50 l Reaktoren aus PE sowie Probelauf im Hinblick auf eine mögliche spätere industrielle Anwendung

## **1000 Untersuchung der Schwermetallelimination mit praxisnahen, industriellen Beizabwässern**

- ◆ 1001 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 1001a Durchführung von Versuchen zur Schwermetallelimination mit dem Ziel der Kostenminimierung durch den Einsatz ausgewählter Mischpopulationen
- ◆ 1002 Auswahl von verbrauchten Beizabwässern aus dem Raum Bodensee für die Erprobung in den verschiedenen Reaktoren in Abhängigkeit der handhabbaren Mengen
- ◆ 1003 Untersuchung mit dem Schwerpunkt Schwermetallanalytik aufgrund der vorhandenen Erfahrungen

- ◆ 1008 Adaption und Entwurf neuer Sensoren (Labormuster) für die Schwermetallgehaltsbestimmung
- ◆ 1009 Untersuchungen bezüglich des Schwermetallabbaus unter industriellen Bedingungen in der vorhandenen Technikumsanlage (100 l) einschließlich der Messung der Schwermetallkonzentrationen im Verlauf der Behandlung

**1100 Erprobung der Technikumsanlage bei einem Kooperationspartner im Dauerbetrieb (Fa. Egmar Pfefferkorn, Mittweida)**

- ◆ 1101 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 1105 Erprobung der Technikumsanlage

**„3. Meilenstein“**

**1200 Entwicklung und Bau einer industriellen Anlage (300 l) für die Beizabwässer eines KMU bei der MAYAS Engineering GmbH Chemnitz**

- ◆ 1201 Koordinierung und Erfolgskontrolle
- ◆ 1201a Verfahrensoptimierung der industriellen Anlage
- ◆ 1202 Erprobung der adaptierten Mischpopulation
- ◆ 1206 Entwicklung, Konstruktion sowie Herstellung der Blechteile für die 150 l Reaktoren
- ◆ 1207 Bau und Erprobung einer industriellen Anlage (300 l) bestehend aus zwei 150 l Reaktoren aus Edelstahl

**„4. Meilenstein“**

**1300 Abschlußbericht**

**Abschlußseminar**

Die geplante zeitliche Abfolge im Projekt ist aus der Position der Statusseminare in der obigen Auflistung der Arbeitspakete ersichtlich: Das erste Statusseminar fand am 25.06.01 in Mittweida, das zweite Treffen am 16.09.02 in Konstanz statt. Ein Abschlußseminar wurde nicht durchgeführt.

Vom Werkstoffprüflabor der Fachhochschule Konstanz wurden sämtliche mit der Endziffer „2“ versehenen Schwerpunkte mit Ausnahme der Erprobung der adaptierten Mischpopulation unter 1202 bearbeitet. Dem Forschungszentrum waren jedoch im Verlauf des Projektes in Konstanz angereicherte bakterielle Mischpopulationen mit einer entsprechenden Vorschrift zur Kultivierung zur Verfügung gestellt worden.

Die Darstellung der Ergebnisse, die unter den einzelnen Punkten gewonnen wurden, erfolgt im vorliegenden Bericht gemäß den Vorgaben zu dessen Abfassung, d.h. die naturwissenschaftlich-technischen Grundlagen sowie die Meßtechnik werden unter 1.2.4 erläutert, während die Ergebnisse in zwei Abschnitten zusammengefaßt sind, die einerseits als Vorversuche (AP 202, AP 302, AP 402) bzw. andererseits als Laborexperimente (AP 102, AP 702, AP1002) angesehen werden können (Abschnitte 2.1.2 und 2.1.3).

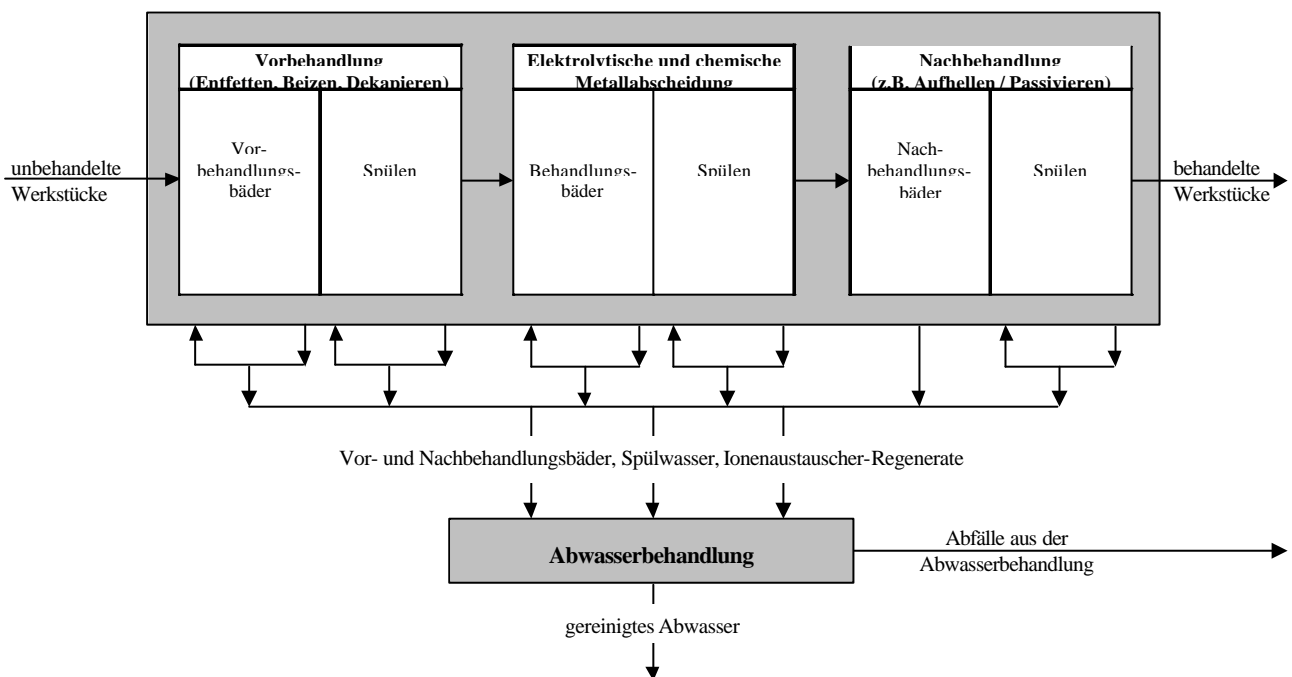
Die Zusammenarbeit und Koordination im Projekt bestand in der gemeinsamen Abfassung der Zwischenberichte und der Durchführung der beiden Statusseminare. Aufgrund der Entwicklungen beim Forschungszentrum Mittweida wurde eine getrennte Abfassung zweier Abschlußberichte für sinnvoll erachtet.

Eine Übertragung der im Labor gewonnenen Ergebnisse in den Technikumsmaßstab fand nicht statt, da der industrielle Partner momentan kaum eine Chance zur kommerziellen Umsetzung sah.

## 1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

### 1.4.1 Abwasserzusammensetzung in der metallbearbeitenden Industrie

In den Betrieben der metallverarbeitenden Industrie wird eine Vielzahl von Prozeßlösungen mit den unterschiedlichsten Inhaltsstoffen zur Oberflächenbehandlung eingesetzt. Abwässer aus diesen Prozessen (z.B. der Metallabscheidung in der Galvanik) können in Konzentrate oder Halbkonzentrate (verbrauchte Bäder) und Spülwässer unterschieden werden [21]. Während die Konzentrate und Halbkonzentrate mit Schwermetallen, Säuren, Komplexbildnern, Inhibitoren, etc. stark belastet sind, ist der Gehalt an Schadstoffen in Spülwässern ohne Kreislaufführung meist gering. Andererseits führen moderne Spültechniken (s. Abb. 14), die unter dem Aspekt der Wassereinsparung installiert werden, aufgrund der Rückführung der Spülwässer auch zu einer Aufkonzentration der verschiedenen Schadstoffe [22].

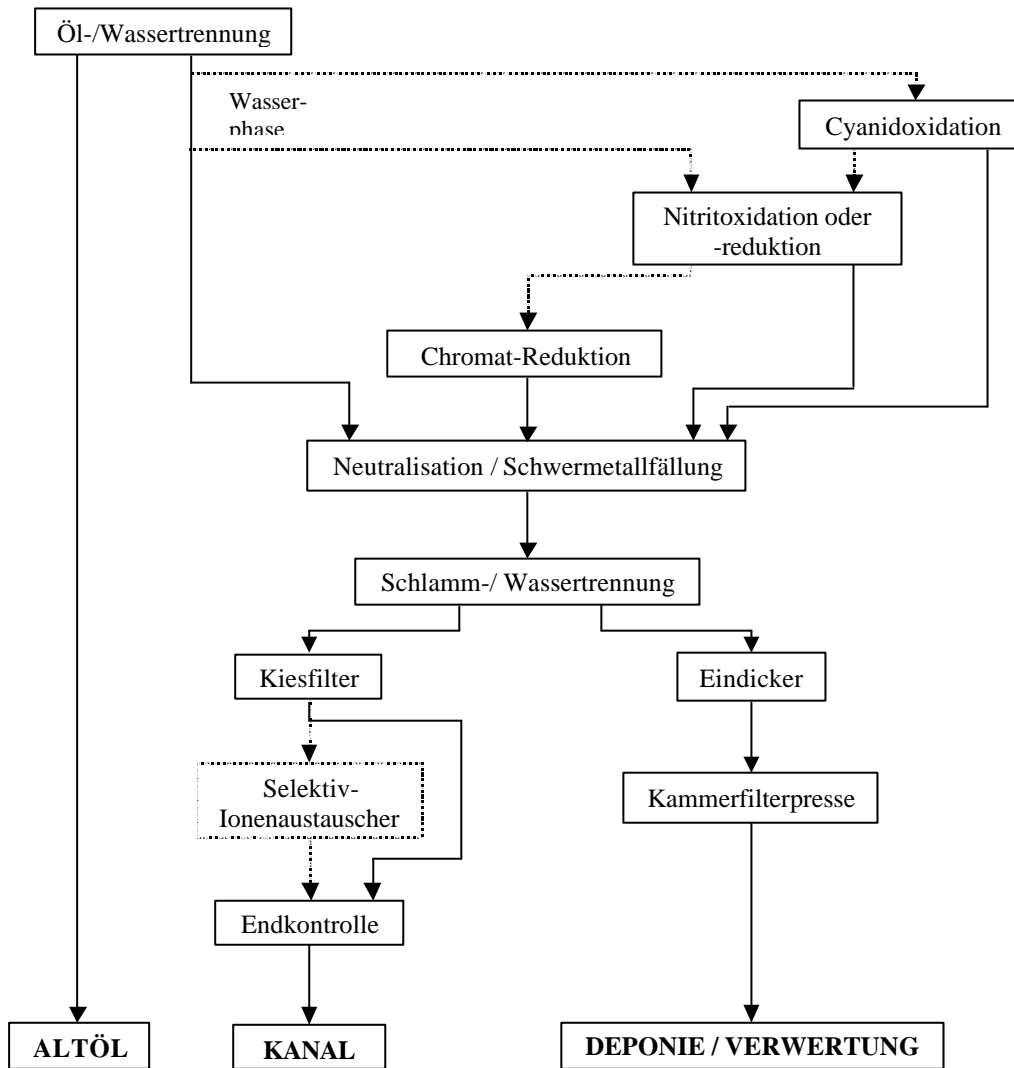


**Abbildung 14:** Schematische Darstellung einer galvanischen Produktion [22]



### 1.4.2 Behandlung nach dem Stand der Technik

In der nachfolgenden Grafik (Abbildung 15) ist die Abfolge der verschiedenen physikalisch-chemischen Prozessschritte bei der Behandlung von Abwässern aus der metallverarbeitenden Industrie nach dem Stand der Technik dargestellt.

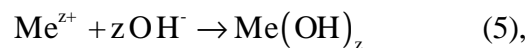


**Abbildung 15:** Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer nach dem Stand der Technik [22]

Neutralisation und Schwermetallfällung werden im Kapitel 1.4.3 unter dem Begriff Fällungsneutralisation erläutert. Die Reaktionsmechanismen der verschiedenen Ionenaustauschertypen werden unter 1.4.5 dargestellt.

### 1.4.1.3 Fällungsneutralisation

Nach geeigneter Vorbehandlung (Oxidation bei cyanidhaltigen und Reduktion bei chromhaltigen Abwasserteilströmen) erfolgt eine pH-Einstellung durch Zufuhr von Säure oder Lauge derart, daß die Schwermetalle als Hydroxide ausfallen. Metallhaltiges Abwasser zu neutralisieren, heißt nicht, einen pH-Wert von  $\text{pH} = 7$  einzustellen, sondern meist unter Berücksichtigung der Löslichkeitsprodukte Metallhydroxide  $L_H$  zu alkalisieren. Entsprechend sollte dieser Vorgang als Fällungsneutralisation bezeichnet werden. In der Praxis ist insbesondere die erreichbare Restkonzentration des zu eliminierenden Metalles von Interesse, die angenähert aus dem Löslichkeitsprodukt der gebildeten Verbindung berechnet werden kann. Die Hydroxidfällung der Metalle erfolgt gemäß der Reaktionsgleichung



für die das Löslichkeitsprodukt

$$L_H = (f_{\text{Me}^{z+}} \times c_{\text{Me}^{z+}}) (f_{\text{OH}^-} \times c_{\text{OH}^-})^z \quad (6)$$

bei gegebener Temperatur eine Konstante darstellt.

In der Gleichung 6 bedeutet  $c$  die Konzentration des jeweiligen Ions und  $f$  bezeichnet den dazugehörigen Aktivitätskoeffizienten, der den Anteil der Ionen angibt, die an der Gleichgewichtseinstellung beteiligt sind. Da in Gegenwart von Neutralsalzen, die typischerweise in schwermetallhaltigen Abwässern vorhanden sind,  $f_i < 1$  gilt, können oftmals Grenzwerte, die aus der von Fremdionen unbeeinflussten Situation ( $f_i = 1$ ) abgeleitet worden sind, nicht eingehalten werden [23]. Ein praktikabler Kompromiß besteht in der Orientierung an Werten für das Löslichkeitsprodukt  $L_H$ , die unter üblichen Abwasserbedingungen bestimmt worden sind. In der Tabelle 5 sind entsprechend angepaßte Werte aus dem Hinweis H 765 Blatt 1 der ATV zusammengestellt [3]. Weiterhin enthält die Tabelle die Löslichkeitsprodukte  $L_S$  für die bekannten Metallsulfide, die sich aus Fällungsvorgängen



bzw.



gemäß der Wertigkeit der Metallionen ergeben. Die Berechnung der Restkonzentration bei einer Metallfällung mit Hilfe von Sulfid erfolgt dann gemäß den Gleichungen

$$L_S = (f_{\text{Me}^{2+}} \times c_{\text{Me}^{2+}}) (f_{\text{S}^{2-}} \times c_{\text{S}^{2-}}) \quad (8a)$$

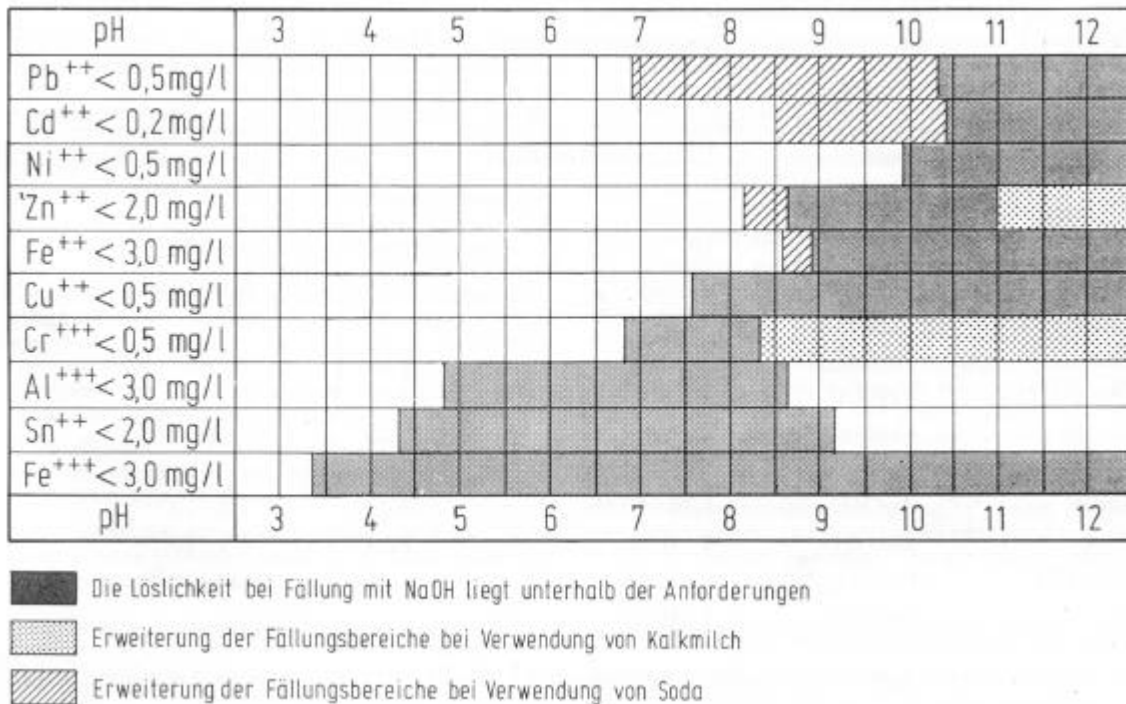
bzw.

$$L_S = (f_{\text{Me}^+} \times c_{\text{Me}^+})^2 (f_{\text{S}^{2-}} \times c_{\text{S}^{2-}}) \quad (8b)$$

**Tabelle 5:** Gegenüberstellung der Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxiden und Metallsulfiden [3]

Metall	Hydroxid Formel	Löslichkeits- produkt	Sulfid Formel	Löslichkeits- produkt
Aluminium	Al(OH) <sub>3</sub>	$2 \cdot 10^{-32}$	-	-
Blei	Pb(OH) <sub>2</sub>	$10^{-7}$ bis $10^{-13}$	PbS	$3 \cdot 10^{-28}$
Cadmium	Cd(OH) <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-14}$	CdS	$5,1 \cdot 10^{-29}$
Chrom	Cr(OH) <sub>3</sub>	$3 \cdot 10^{-28}$	-	-
Eisen (II)	Fe(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-15}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$
Eisen (III)	Fe(OH) <sub>3</sub>	$8,7 \cdot 10^{-38}$	-	-
Kupfer	Cu(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-19}$	CuS	$8 \cdot 10^{-45}$
Nickel	Ni(OH) <sub>2</sub>	$5,8 \cdot 10^{-15}$	NiS	$1 \cdot 10^{-26}$
Silber	Ag(OH)	$1,24 \cdot 10^{-8}$	Ag <sub>2</sub> S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
Zink	Zn(OH) <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-17}$	ZnS	$6,9 \cdot 10^{-26}$
Zinn (II)	Sn(OH) <sub>2</sub>	$6 \cdot 10^{-25}$	SnS	ca. $10^{-20}$
Zinn (IV)	Sn(OH) <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-56}$	-	-

Die Zahlenwerte in Lehrbüchern und Nachschlagewerken für die Löslichkeitsprodukte einzelner Metalle differieren nicht selten um mehrere Zehnerpotenzen. Entsprechend vorsichtig sind die in der Abbildung 16 dargestellten Löslichkeitsdiagramme als Tendenzen für jenen pH-Wert zu interpretieren, der für eine effiziente Schwermetallausfällung mindestens eingestellt werden muß.



**Abbildung 16:** Löslichkeitsdiagramme für verschiedene Metallionen bei alleiniger Anwesenheit [3]

Spezielle Fällmittel für saure Lösungen sind NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Kalkmilch (Ca(OH)<sub>2</sub>). Bei alkalischen Lösungen kommen Rauchgas, CO<sub>2</sub>, Mineralsäuren, HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Anwendung. Die Menge an Fällmittel, die zum Einsatz kommt, ist theoretisch schwer bestimmbar. Als praktische Orientierungshilfe kann die Tabelle 6 verwendet werden.

**Tabelle 6:** Theoretischer Chemikalienbedarf in kg für die Fällung von 100 kg Metallionen [24]

Fällmittel	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	65,9	126,2	113,3	116,6	213,7	411,9	199	132,7
NaOH	71,2	136,3	122,4	125,9	230,8	444,8	214,9	143,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	94,3	180,6	162,1	166,8	305,8	589,3	284,7	189,8
Mg(OH) <sub>2</sub>	51,9	99,4	89,2	91,8	168,3	324,3	156,7	104,1

In komplexen Abwassergemischen ist der Chemikalienverbrauch wenig vorhersehbar, da dort mit Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Substanzen zu rechnen ist. Er muß in der Praxis meist experimentell ermittelt werden. Die Fällung mit NaOH hat den Vorteil, daß der Schlammanfall nicht erhöht wird. Kalk ist im Vergleich dazu billiger. Als Ca(OH)<sub>2</sub> löst es sich in saurem Abwasser sehr schnell. Liegt aber ein basisches Abwasser vor, wie es für die Fällung

vieler Metalle nötig ist, so werden aufgrund der geringeren Löslichkeit hohe Überschüsse an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gebraucht. Folglich kommt es zu einem erhöhten Schlammanfall.

Neben der Hydroxidfällung kommen auch die Carbonat- und seltener auch die Sulfid- oder die Carbonatfällung zum Einsatz. Vor allem Bleicarbonat hat mit  $L_{\text{PbCO}_3} = 3,3 \times 10^{-14} \text{ M}^2$  ein besonders niedriges Löslichkeitsprodukt, so daß auch bei neutralem pH-Wert eine Schwermetallelimination stattfinden kann. Neben dem gleichen Reinigungsgrad bei niedrigerem pH-Wert ist die gute Kristallinität der Niederschläge ein weiterer Vorteil der Carbonatfällung.

Die niedrigsten Löslichkeitsprodukte besitzt die Sulfidfällung. Der Einfluß von Fremdsalzen ist deshalb wesentlich geringer und die Fällung sowohl in Anwesenheit von Komplexbildnern als auch bei niedrigem pH-Wert möglich. Trotz dieser Vorteile ist die Sulfidfällung in der Praxis kaum vorzufinden. Gründe dafür sind die Giftigkeit des  $\text{H}_2\text{S}$  und dessen niedriger Geruchsschwellenwert von  $< 1 \text{ ppm}$ . Dadurch wird eine solche Anlage apparativ aufwendig und kann nur von fachkundigem Personal betreut werden.

### 1.4.3 Flockung

Ergänzend und teilweise parallel zur Fällung werden aus schwermetallhaltigen Abwässern kleinere ungelöste Feststoffe mittels Flockung eliminiert. In der Regel müssen dabei Flockungsmittel zugesetzt werden, um eine bessere Sedimentation zu erreichen. Die Flockung läuft in zwei Schritten ab. Zuerst werden dem Abwasser anorganische Verbindungen zugegeben, die als Koagulationsmittel wirken, indem sie die feinstverteilten Suspensa in Mikroflocken überführen. Zu diesen Chemikalien zählen Calciumhydroxid, Fe(II)- und Fe(III)-Salze sowie Al-Salze (z.B.:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ). Beim zweiten Schritt werden organische Flockungsmittel zugesetzt, die aus den Mikroflocken stabile große Makroflocken formen. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Polymere (z.B.: Polyacrylate, Polyethylenimin, Polyvinylalkohol, Polyethylenoxid), die sich bzgl. Ladung und Hydrophobizität unterscheiden. Bei der Flockung werden zuerst die anorganischen Substanzen sequentiell zudosiert, um dann nach ausreichender Zugabe die organischen Stoffe einzuleiten. Durch den Einsatz von Flockungsmitteln erhält man immer mit organischen Substanzen verunreinigte Hydroxid-Niederschläge, wodurch die Wiederverwertung erschwert wird.

### 1.4.4 Ionenaustauscher

Ionenaustauscher werden zur Schlußreinigung bei Abwässern aus der Galvanik, bei Beizereien und Brünnerereien, in der Leiterplatten- und Batterienherstellung sowie bei Abwässern aus der chemischen Industrie, dem Bergbau und der Erzaufbereitung eingesetzt. Dieses Verfahren ist besonders wirtschaftlich, wenn die Restkonzentrationen der Schwermetalle  $< 3 \text{ g/l}$ , besser noch  $< 500 \text{ mg/l}$  liegen.

Ionenaustauscher bestehen aus einer Säule, die mit Schüttungen aus Harzkügelchen vom Durchmesser 0,3 – 1,5 mm gefüllt ist. Die Kugeln enthalten je nach Austauschertyp und Porosität zwischen 50% und 65% Wasser. Das Gerüst der festen Ionenaustauscher (Matrix) besteht vielfach aus einem mit Polyvinylaromaten vernetzten Polystyrol oder Polyacrylat (Copolymerisate). Darin sind aktive Gruppen eingebaut, die  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$  Ionen abgeben können. Wird das Abwasser durch den Ionenaustauscher geleitet, findet ein Austausch von Ionen

gleicher Ladung statt. Fremdionen, d.h. Ionen mit vergleichbarer Austauschcharakteristik, die eigentlich nicht entfernt werden sollen, können die Leistungsfähigkeit des Ionenaustauschverfahrens mindern.

Neben den Kunstharzaustauschern gibt es auch Austauscher auf anorganischer Basis (Zeolithe). Heute haben nur noch synthetische, organische Ionenaustauscher eine wirtschaftliche Bedeutung. Sie sind chemisch sehr beständig und widerstehen auch starken osmotischen Belastungen. Natürliche Ionenaustauscher finden kaum noch Anwendung [25].

Man unterscheidet zwischen Kationen- und Anionenaustauschern. Kationenaustauscher enthalten Harze, die durch Sulfonsäure- und Carboxylsäure-Gruppen zum Austausch von Kationen befähigt sind. Sie binden positiv geladene Schwermetallionen und setzen im Austausch Natrium- oder Wasserstoffionen frei. Anionenaustauscher sind z.B. Harze mit Aminogruppen. Sie binden u.a. Sulfate, Cyanide oder anionenaktive Metallkomplexe im Austausch gegen Chlorid- oder Hydroxylionen. Die Auswahl des Austauschertyps richtet sich nach dem pH-Wert der Lösung.

Anionenaustauscher sind im stark sauren bis schwach alkalischen Bereich aufnahmefähig. Bei den Kationenaustauschern unterscheidet man stark saure Harze mit einem Einsatzbereich von pH 1 bis 13, schwach saure Harze mit pH 4 bis 9, und chelatbildende Harze mit pH 1,5 bis 10. Letztere haben eine ausgeprägte Selektivität für Schwermetallionen, die pH-abhängig ist. Vor allem der Iminoessigsäure-Typ hat in der metallverarbeitenden Industrie Bedeutung erlangt. Wegen seiner Fähigkeit, einen Großteil der umweltrelevanten Metallionen zu binden, wird er bei der Entfernung des Restgehaltes an Schwermetallen nach der konventionellen Hydroxidfällung als sogenannter Schlußaustauscher eingesetzt.

Da die Aufnahmekapazität der Harze begrenzt ist, müssen Kationenaustauscher mit HCl und Anionenaustauscher mit NaOH rückgespült werden. Bei dieser Regenerierung (Elution) fällt eine bis zu 500fach konzentrierte Lösung an, die die ausgetauschten Abwasserinhaltsstoffe enthält, dabei lautet die Reaktionsgleichung z.B. für einen Kationenaustauscher



Der Reaktionspfeil von links nach rechts steht für die Beladung, während die Regeneration in umgekehrter Richtung läuft.

Um gewisse technische Probleme, wie Schlupf, in den Griff zu bekommen, werden verschiedene Ausführungen von Ionenaustauschern angeboten. Es gibt Festbettionenaustauscher mit Gleichstrom von Abwasser und Reinigungschemikalien. Weiterhin werden Rinsebett-, Schwebbett- und Liftionenaustauscher mit Gegenstrom verwendet. Schließlich gibt es noch Mischbettionenaustauscher, die eine Mischung der beiden Prinzipien darstellen. Gleichstromionenaustauscher sind besonders für kleine Durchsatzmengen ausgelegt, da der Bedarf an Regenerierchemikalien bei 250% - 400% der stöchiometrischen Relation liegt. Gegenstromionenaustauscher brauchen dagegen nur 120% - 150%. Da diese Verfahrensführung jedoch technisch aufwendiger ist, lohnt sich die Investition erst für höhere Durchsätze.

Ionenaustauscher werden oft mit Elektrolyse oder Fällungsverfahren kombiniert, wobei sie meistens für die Feinreinigung verwendet werden. Alle Anlagen sind mit einem Filter ausgerüstet, um mechanische Verunreinigungen, Öle und Fette aufzufangen. Nachgeschaltet folgen dann der Kationen- und/oder der Anionenaustauscher.

Die Restwerte an Schwermetallen in der gereinigten Lösung liegen zum Teil weit unter 0,2 mg/l. Den Effluentgehalt an Metallionen und die Kapazität des Füllbetts bestimmen vor allem die Kontaktzeit (regelbar über den Durchsatz), die Eingangskonzentration, Fremdionen sowie äußere Einflüsse (pH-Wert, Temperatur, usw.) [10].

Organische Wasserinhaltsstoffe können sich in der Matrix der Ionenaustauscher lösen, sie quellen und zerstören. Daher wird der Ionenaustausch vorzugsweise nur für anorganisch belastete Abwässer mit einer Schadstofffracht bis maximal 5 meq/l angewendet. Mit EDTA oder Organosulfiden komplexierte Metalle können nicht entfernt werden. Andere in der Galvanotechnik anzutreffende Komplexe können i.d.R. gespalten werden. Ein Nachteil von Ionenaustauschern ist die Erhöhung der Salzfracht im Abwasser beim Austausch von Na<sup>+</sup>- oder Cl<sup>-</sup>-Ionen und bei der Regenerierung.

#### **1.4.5 Elektrolyse**

Die Elektrolyse hat als Rückgewinnungsverfahren für Metalle den Vorteil, daß keine Chemikalien eingesetzt werden müssen und sich das Metall in fester Form auf der Anode abscheidet. Im günstigsten Fall kann das Metall gleich wiederverwertet werden. Elektrochemische Verfahren haben im allgemeinen die Vorteile, daß keine Vorbehandlung erforderlich ist, keine Schlämme zu entsorgen sind, eine direkte Metallrückgewinnung möglich ist, Oxidation und Reduktion organischer Inhaltsstoffe parallel laufen können und keine Aufsatzung stattfindet.

Die selektive Abscheidung verschiedener Metalle erfolgt selektiv innerhalb gewisser Spannungsreihen. Als Nachteil der Elektrolyse kann angesehen werden, daß eine spezielle Anlagenauslegung mit komplizierten Reaktoren erforderlich ist. Außerdem müssen die Komponenten des Apparatebaus konzeptionell sorgfältig aufeinander abgestimmt und eine zusätzliche Stromversorgung installiert werden [26].

Bei der Elektrolyse werden mittels einer angelegten Gleichspannung Ionen durch den Elektrolyten transportiert. Wird das Verfahren für ein galvanisches Aktivbad eingesetzt, wird das zu galvanisierende Werkstück als Kathode gewählt. Die positiven Metallionen wandern zum Werkstück, nehmen dort Elektronen auf und werden darauf abgeschieden.

Es gibt mehrere verschiedenartige Bauweisen, die für unterschiedliche Aufgaben ausgelegt sind, wie z.B. Konzentrator- oder Metallgewinnungszellen. Das Verfahren lohnt sich jedoch erst bei höher konzentrierten Medien, wie dem Regenerat aus Ionenaustauschern. Anwendung findet die Elektrolyse auch bei cyanid- oder komplexbildnerhaltigen Abwässern, wobei diese Substanzen anodisch oxidiert werden. Weiterhin kann emulgiertes Öl, welches in Abwässern enthalten ist, durch Elektrolyse gespalten werden.

#### 1.4.6 Membrantrennverfahren

Umkehrosmose, Elektrodialyse und Flüssigmembran-Permeation sind Verfahren, bei denen zwei Kompartimente durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt sind. Durch Diffusion des Lösungsmittels oder des gelösten Stoffes über diese Membran, welche von Konzentrationsgradienten oder elektrischem Strom induziert wird, lassen sich Schwermetalle auf einer Kompartimentseite anreichern. Die drei Verfahren finden aber nur in Spezialfällen Anwendung [26]. Sie werden an dieser Stelle deshalb nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

#### 1.4.7 Biosorption

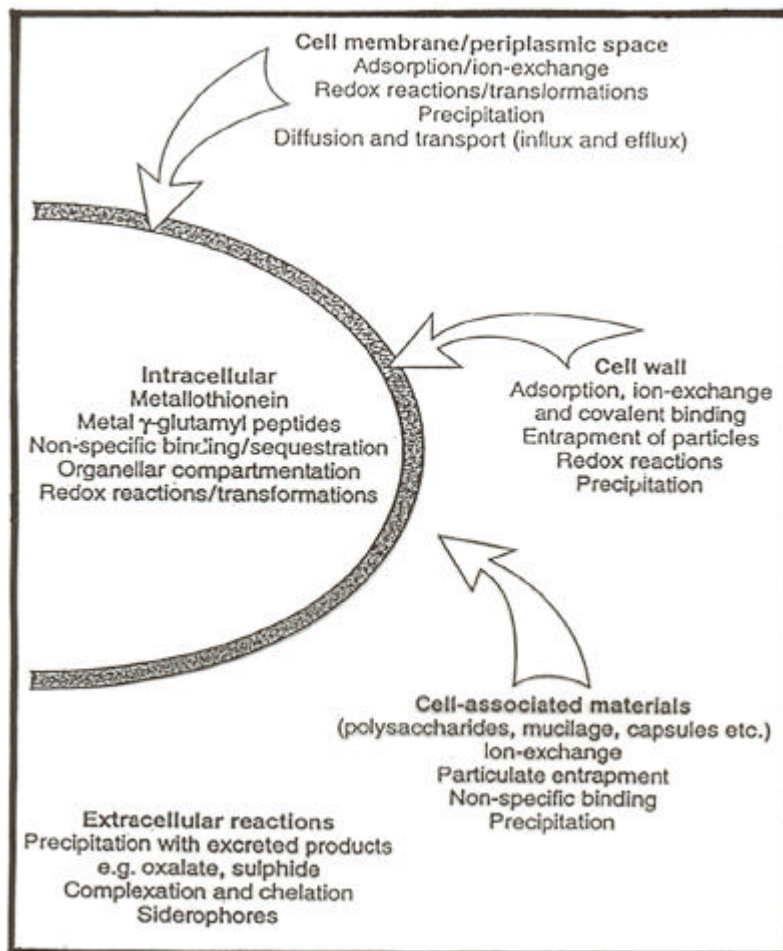
Bei der Analyse von Klärschlämmen, die von Abwasserreinigungsanlagen stammten, welche auch schwermetallhaltige Abwässer zu reinigen hatten, fiel auf, daß sich in diesen Klärschlämmen Schwermetalle in hohen Konzentrationen anreicherten. Man machte für dieses Phänomen die Fähigkeit der im Schlamm befindlichen Mikroorganismen zur Biosorption verantwortlich [27].

Als Möglichkeiten für die Interaktionen von Mikroorganismen mit Schwermetallen wurden insgesamt sechs chemische Reaktionen beschreiben [28]:

1. Transport der Schwermetalle ins Zellinnere; dort werden sie teilweise in Enzyme eingebaut (vor allem Kupfer und Zink) oder in Organellen abgelagert.
2. Adsorption oder Ionenaustausch an der Zellmembran.
3. Extrazelluläre Interaktion mit Siderophoren (organische Moleküle mit geringem Molekulargewicht, die von Mikroorganismen abgegeben werden, um  $\text{Fe}^{3+}$  zu importieren); sie wurde für Molybdän und Kupfer bereits nachgewiesen.
4. Extrazelluläre Präzipitation durch Metabolite von Mikroorganismen (z.B. Sulfid) oder Freisetzung aus unlöslichen Verbindungen durch mikrobiell produzierte Säuren.
5. Extrazelluläre Präzipitation oder Einschluß in Polymere (Schleimschicht oder -kapsel aus Polysacchariden; Exopolysaccharidkomplexation).
6. Redoxreaktion und Transformation der Metalle (z.B. Hg-Methylierung oder Methyl-Hg-Demethylierung, Reduktion von  $\text{Hg}^{2+}$  zu  $\text{Hg}^0$ ). Die Transformationen können sowohl intra- als auch extrazellulär durchgeführt werden.

In Abbildung 17 sind die sechs oben erläuterten Interaktionsmöglichkeiten zusammengestellt [29].





**Abbildung 17:** Zusammenstellung der möglichen Prozesse bei Kontakt von Schwermetallen mit pro- und eukaryotischen Mikroorganismen (verändert nach [29])

Mit dem Begriff Biosorption werden alle Vorgänge aus Abbildung 17, die sich an und in der Zelle abspielen, zusammengefaßt (Punkte 1 und 2 der Interaktionsliste). Definitionsgemäß versteht man darunter die Aufnahme eines Stoffes (hier Schwermetall) durch lebende oder tote Biomasse mit physikalisch-chemischen Mechanismen wie Adsorption oder Ionenaustausch [29]. Bei lebenden Zellen wird die stoffwechsellenergieabhängige Aufnahme ins Zellinnere (Absorption) dazugezählt. Dadurch erhöht sich evtl. die Sorptionseffizienz, doch besteht bei toxischen Schwermetallkonzentrationen die Gefahr, daß die lebenden Zellen absterben und der Vorteil verloren geht [29].

In vielen Studien wurden die Kapazitäten der verschiedensten pro- bzw. eukaryontischen Mikroorganismen zur Biosorption von Schwermetallen und anderen Problemstoffen (z.B. Uran) ermittelt. Mit Hilfe der Adsorptionsisotherme nach Langmuir und Freundlich ließen sich die Biosorptionsdaten häufig gut beschreiben. Meist wurde tote Biomasse verwendet, um sie mit den Leistungen herkömmlicher Ionenaustauscher vergleichen zu können und um keine Einbußen durch die Schwermetalltoxizität zu erhalten.

Die Untersuchung des Biosorptionsverhaltens von inaktiver Biomasse von *Streptomyces noursei* (Aktinomyceten) gegenüber verschiedenen Schwermetallen ergab als Reihenfolge bzgl. der Bindungskapazität [30]: Ag>Cr>Pb>Cu □ Zn>Cd>Co>=Ni.

Für *Sphagnum*-Torfmoos wurde gegenüber Nickel eine pH-Abhängigkeit der Biosorption (Optimum zwischen pH 4 und 7) gefunden. Außerdem wurde dieses Schwermetall im Vergleich zu anderen viel schlechter gebunden [31].

Verschiedene Pilz –Abfallbiomassen aus biotechnischer Produktion (*Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium chrysogenum* und *Saccharomyces cerevisiae*) wurden dazu verwendet, Uran aufzunehmen [32]. Mit 0,4 mM Uranlösung konnten Kapazitäten von 200 mg/g TG erreicht werden. Für *Tolaromyces emersonii* wurde eine Kapazität von 240 mg Uran/g TG ermittelt [33].

Bei *Rhizopus arrhizus* wurde eine Biosorptionskapazität bzgl. Blei von 104 mg/g TG gefunden [34]. In einer weiteren Untersuchung mit demselben Organismus wurden zusätzlich die Schwermetalle Zink, Nickel; Silber und Cadmium erfaßt. Die maximale Bleibiosorption wurde bei pH = 7 gemessen und betrug 211 mg/g TG. Mit den anderen Metallen wurden bei gleichem pH-Wert als Maximum der Biosorption niedrigere maximale Kapazitäten erzielt [35]: Pb □ Cd>Ag>Zn>Ni.

Auch Algenmaterial fand Verwendung. Für verschiedene Braunalgen (Arten der Gattungen *Ascophyllum* und *Sargassum*) wurden maximale Bleibiosorptionskapazitäten bis 360 mg Pb/g TG bestimmt. Hauptverantwortlich für die gute Biosorptionsleistung der Algen ist ihr hoher Polysaccharidanteil, welcher mit vielen geladenen Gruppen (z.B. Carboxylgruppen) für die Metallbindung günstig ist.

Einige der genannten Biosorptionsbiomassen fanden schon technische Anwendung. Mit Hilfe gängiger Immobilisationsverfahren (Bildung von Biofilmen, Einschluß in Mikrokapseln, Crosslinking u.a.) wurden Biosorbentien hergestellt, die so effektiv wie Ionenaustauscher arbeiten (z.B.. AlgaSORB<sup>TM</sup>, BIO-FIX; s. [36]). Meist handelt es sich um Mischprodukte von mehreren miteinander kombinierten Biomassen (z.B.: BIO-FIX: Hefe, Cyanobakterien, Algen und Moose).

Die Untersuchung der in Punkt 5 der Interaktionsliste aufgeführten Reaktion von Schwermetallen mit mikrobiellen Exopolymeren hat zunehmend an Interesse gewonnen [37]. Die hohen Schwermetallrückhalteleistungen von Belebtschlamm in Abwasserreinigungsanlagen werden im wesentlichen auch auf die Exopolymerkomplexation zurückgeführt [38]. Da Bakterien Schleime und –kapseln vornehmlich aus Polysacchariden bestehen und diese aufgrund stark negativ geladener Carboxylgruppen hohen anionischen Charakter besitzen, wurden auch entsprechend hohe Bindungskapazitäten festgestellt. Exopolysaccharide von *Zoogloea ramigera* vermögen z.B. bei Einsatz von < 1g/l TG □ 3mMCu/gTG zu binden [37]. Bei Vergleichsmessungen zwischen der Aufnahme von Blei und Kupfer durch Biomasse von Aktinomyceten und durch deren extrazelluläre Komponenten wurde Blei von beiden Systemen gegenüber Kupfer besser aufgenommen. Die Fraktion mit den extrazellulären Komponenten übertraf aber die Biomassenfraktion um das Doppelte [37].

Neben Exopolysacchariden können aber auch Proteine oder Peptide zur Schwermetallbindung genutzt werden [37]. Metallothioneine, kleine cysteinreiche Polypeptide, die z.B. in der Leber von Säugern als Schutzprotein gegen Schwermetalle synthetisiert werden, binden vor allem Cadmium, aber auch Zink und Kupfer sehr effektiv [39]. In *Saccharomyces cerevisiae* wird damit eine Kupferresistenz vermittelt [37]. Metall-glutamyl-Peptide (Phytochelatine), ebenfalls nur kleine Moleküle, die in Pflanzen, Algen, Pilzen und Hefen aktiv sind, besitzen auch die Fähigkeit zur Schwermetallbindung [37]. Obwohl die genannten Proteine bisher keine technische Anwendung fanden, tragen die gewonnenen Kenntnisse doch dazu bei, geeignete Organismen mit Schwermetallresistenzen zu selektieren.

Die dritte Anwendung mikrobieller Reaktionen mit Schwermetallen bezieht sich auf Punkt 4 der Interaktionsliste, der Interaktion von mikrobiellen Metaboliten mit Schwermetallen. Als wichtigsten Metaboliten, der zur Schwermetallpräzipitation genutzt werden kann, ist das von sulfatreduzierenden Bakterien gebildete Sulfid zu nennen. Die geringe Löslichkeit der Schwermetallsulfide wurde bereits an anderer Stelle erwähnt (s. Tabelle 5).

## 2. Ergebnisse, Nutzen, Fortschritte bei anderen Stellen, Veröffentlichungen

### 2.1 Ergebnisse

Die Ergebnisse, die im Verlauf des Projekts gewonnen wurden, sind nachfolgend geordnet nach den Bedingungen, unter denen die bakteriellen Mischpopulationen kultiviert wurden, dargestellt. Vorab werden die Kulturmedien und die stöchiometrischen Gleichungen für den Abbau der als Substrate eingesetzten Lösungsmittel erläutert (s. Abschnitt 2.1.1). Die während des Projektes eingesetzten Methoden mit ihren Nachweisgrenzen wurden bereits unter 1.2.4 beschrieben.

#### 2.1.1 Wachstumsbedingungen und Substratabbau

Systeme zur biologischen Abwasserreinigung bestehen im wesentlichen aus drei Komponenten: dem zu eliminierenden Schadstoff, der eingesetzten Bakterienpopulation und den gewählten Kulturbedingungen. Zu den Kulturbedingungen zählen vor allem die verwendete Mineralsalz- und Spurenelementlösung, das Puffersystem und die Zufuhr oder der Ausschluß von Sauerstoff. Weiterhin ist das Wachstum von Bakterien bestimmt durch den Einsatz von Reduktionsmitteln, die Anwesenheit von Elektronenakzeptoren und die Zufuhr von Substraten.

Diese Systemkomponenten wurden an die Abwassersituation angepaßt und werden nachfolgend in dieser speziellen Form aufgelistet (s. Tabelle 7). Sofern bei bestimmten Versuchen Modifikationen in den Wachstumsbedingungen notwendig wurden, sind diese an den entsprechenden Stellen aufgeführt.

**Tabelle 7:** Zusammensetzung der definierten Salz- und Spurenelementlösung

Endkonzentration	Mineralsalz/ Spurenelement	Konzentration der Stammlösung	Zugabe pro 1 l Medium
0,4 g/l	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10 g/l	40 ml
0,2 g/l	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10 g/l	20 ml
0,25 g/l	NH <sub>4</sub> Cl	10 g/l	25 ml
0,3 g/l	KCl	10 g/l	30 ml
0,15 g/l	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10 g/l	15 ml
2,5 g/l	NaHCO <sub>3</sub>		2,5 g
122 µg/l	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	122 mg/l	1 ml
190 µg/l	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	190 mg/l	
36 µg/l	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	720 mg/l	50 µl
4 µg/l	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	80 mg/l	
3 µg/l	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	60 mg/l	

### **2.1.1.1 Wachstumsbedingungen für die bakteriellen Mischkulturen**

Die verwendeten bakteriellen Mischpopulationen entstammten einem Technikumsreaktor, an dem in einem Industriebetrieb Versuche mit Beizabwasser und Lösungsmitteln durchgeführt worden waren. Das Animpfmaterial für diesen Reaktor war ein anaerober Schlamm aus einem Regenwasserüberlaufkanal der Kläranlage Konstanz.

Aufgrund der Konzentrationen an Spurenelementen, die durch den Einsatz von schwermetallhaltigem Abwasser zu erwarten waren, wurde die Lösung von Mineralsalzen und Spurenelementen gemäß Tabelle 7 eingesetzt.

### **2.1.1.2 Stöchiometrie des Substratabbaus im Zuge der ausgewählten Stoffwechselprozesse**

Im folgenden werden die Untersuchungen zum Abbau verschiedener Substrate - vor allem von Lösungsmitteln – durch denitrifizierende und sulfatreduzierende Bakterien unter Schwermetallbelastung und anderen Einflüssen (pH-Wert, Reduktionsmittel, Inhibitoren, etc.) zusammenfassend dargestellt. Die Auswahl der Substrate für das Wachstum der beiden Bakteriengruppen orientierte sich an den lösungsmittelhaltigen Abwässern, die in verschiedenen Industriezweigen, vor allem der Aluminium- und der Pharmaindustrie, anfallen.

Gemische mit Inhaltsstoffen, für die eine Rückgewinnung aus verschiedenen Gründen (ungenügende Qualität des Recyclingproduktes oder zu hohe Kosten bei der Aufarbeitung) nicht praktikabel ist, stellen ein Problem für viele Betriebe dar, in denen Folien veredelt, Autos lackiert, Papier oder Textilien bedruckt oder Chemikalien extrahiert werden. Ausgangspunkt für die Untersuchungen im Forschungsprojekt waren lösungsmittelhaltige Abfälle, wie sie u.a. in der aluminiumverarbeitenden Industrie anfallen und für den Betrieb einer Technikumsanlage auch zur Verfügung gestellt worden wären.

Bei den Substraten wurde eine Auswahl getroffen, die sich daran orientierte, ob die eingesetzten Chemikalien Vertreter von Substanzklassen darstellen, die industriell bedeutend (s. Abschnitt 1.1.3.4) und ökotoxikologisch relevant im Sinne einer Schädigung unterschiedlicher Organismen in natürlichen Systemen sind. Deshalb wurden in den Experimenten hauptsächlich Lösungsmittel als Substrate verwendet.

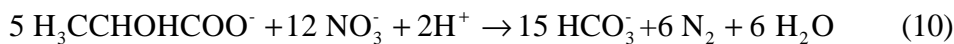
Im Anwendungsfall kann davon ausgegangen werden, daß die Lösungsmittelabfälle aus Bandanlagen zur Beschichtung von Aluminiumfolien ca. 85% Methylethylketon enthalten. Neben diesem Keton werden zusätzlich Ester, Alkohole und Glykole in wechselnden Verhältnissen eingesetzt.

Aufgrund der Abwasserzusammensetzung war für die Prozeßführung vorgesehen, daß Denitrifikation und die Sulfatreduktion in getrennten Reaktoren nacheinander ablaufen sollten. Nur über die Sulfatreduktion wird mit Sulfid als Endprodukt eine Ausgangssubstanz für effiziente Schwermetallausfällung bereitgestellt. Die anderen anaeroben Abbauprozesse Homoacetatgärung, Aromatenabbau, Sticklandreaktion und Methanogenese können nur über die Bildung von Carbonat die Schwermetallelimination unterstützen. Relevant ist dieser Fällungstyp aufgrund des niedrigen Löslichkeitsproduktes jedoch nur für Blei (s. Abschnitt 1.4.1.3).

Die Umsetzung jeder einzelnen Substanz wurde unter den speziellen Wachstumsbedingungen für denitrifizierende bzw. sulfatreduzierende Bakterien geprüft. Methanol und Ethanol vertraten dabei die monovalenten Alkohole, Ethylacetat die Ester, Ethylenglykol die bivalenten Alkohole (Glykole) sowie Methylethylketon die Ketone. Als Kontrollsubstanz wurde D,L-Lactat eingesetzt, da diese Hydroxycarbonsäure von sehr vielen bekannten Bakterienarten unter Bildung von ATP abgebaut wird und folglich zur Vermehrung der Zellmasse beiträgt. Sämtliche Umsetzungen im Zuge der Denitrifikation (10) – (15) sind in Form einer vollständigen Mineralisation angegeben, da eine Ausscheidung von Zwischenprodukten für die Bakterien dieser Gruppe energetisch und kinetisch nicht sinnvoll ist.

### Stöchiometrie zur Denitrifikation

◆ D,L-Lactat



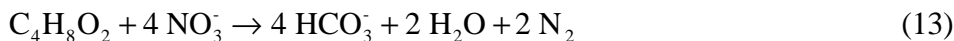
◆ Methanol



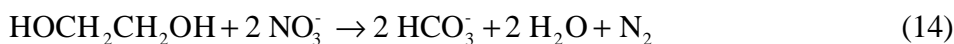
◆ Ethanol



◆ Ethylacetat



◆ Ethylenglycol



◆ Methylethylketon



Die oben aufgeführten Substrate wurden nicht nur gemäß den Gleichungen (10) – (15) auf Umsetzung im Zuge der Denitrifikation, sondern auch bzgl. des Abbaus während der Sulfatreduktion (20) - (25) getestet. In den ersten Versuchsserien wurden daneben auch noch Isopropanol und Diethylenglycol eingesetzt. Die Gleichungen für die vollständige Umsetzung durch denitrifizierende Bakterien lauten:

#### Isopropanol

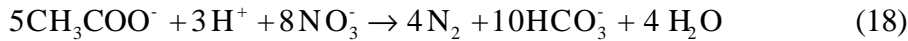


#### Diethylenglycol



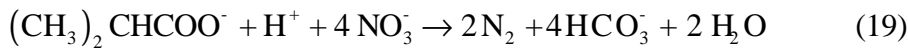
Sofern bei der Prozeßführung im 2stufigen Reaktorsystem die Denitrifikationsstufe nachgeschaltet wird, ist mit einem Eintrag von Acetat aus der Sulfatreduktionsstufe zu rechnen. Die Gleichung für die Umsetzung im Zuge der Denitrifikation lautet dann:

Acetat



Entsprechend gilt für die Umsetzung von Isobutyrat, das neben Ethanol und Acetat als weiteres Zwischenprodukt des Lösungsmittelabbaus in der Denitrifikationsstufe gas-chromatographisch nachgewiesen wurde:

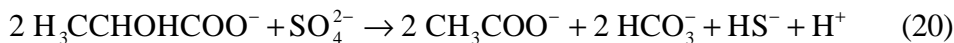
Isobutyrat



Die Gleichungen zur Sulfatreduktion sind – soweit bekannt - als vollständige oder unvollständige Umsetzung (20) – (25) angegeben. Die Stöchiometrie der Umsetzung von Methylethylketon (25) ist bisher nicht bestimmt worden, entsprechend ist die angegebene Gleichung für den Fall eines vollständigen Abbaus nur hypothetisch.

#### Stöchiometrie zur Sulfatreduktion

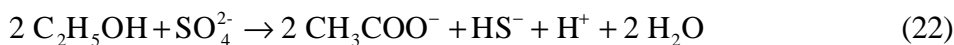
◆ D,L-Lactat



◆ Methanol



◆ Ethanol



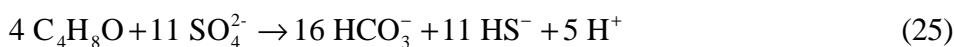
◆ Ethylacetat



◆ Ethylenglycol

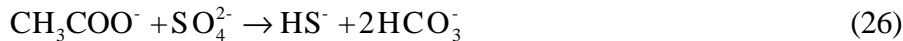


◆ Methylethylketon



Bei ausreichender Verweildauer in einem Reaktor für sulfatreduzierende Bakterien wird im letzten Abbauschritt Acetat gemäß der nachfolgenden Gleichung vollständig mineralisiert, und zwar durch Bakterien, die fast ausschließlich auf diese Umsetzung spezialisiert sind.

Acetat



In der Reaktorflüssigkeit der Denitrifikationsstufe wurde gasschromatographisch neben den bereits erwähnten Substraten und Produkten auch Ethanol nachgewiesen, daß wahrscheinlich aus der hydrolytischen Spaltung von Ethylacetat stammt:

Ethylacetat



## 2.1.2 Versuche zur Denitrifikation und Sulfatreduktion in mineralischer Salzlösung und bei Zugabe von Beizabwasser unter statischen Bedingungen

### 2.1.2.1 Versuche zur Denitrifikation bei Zugabe von Beizabwasser

#### ◆ Substratabbau durch denitrifizierende Bakterien bei Zugabe von Beizabwasser

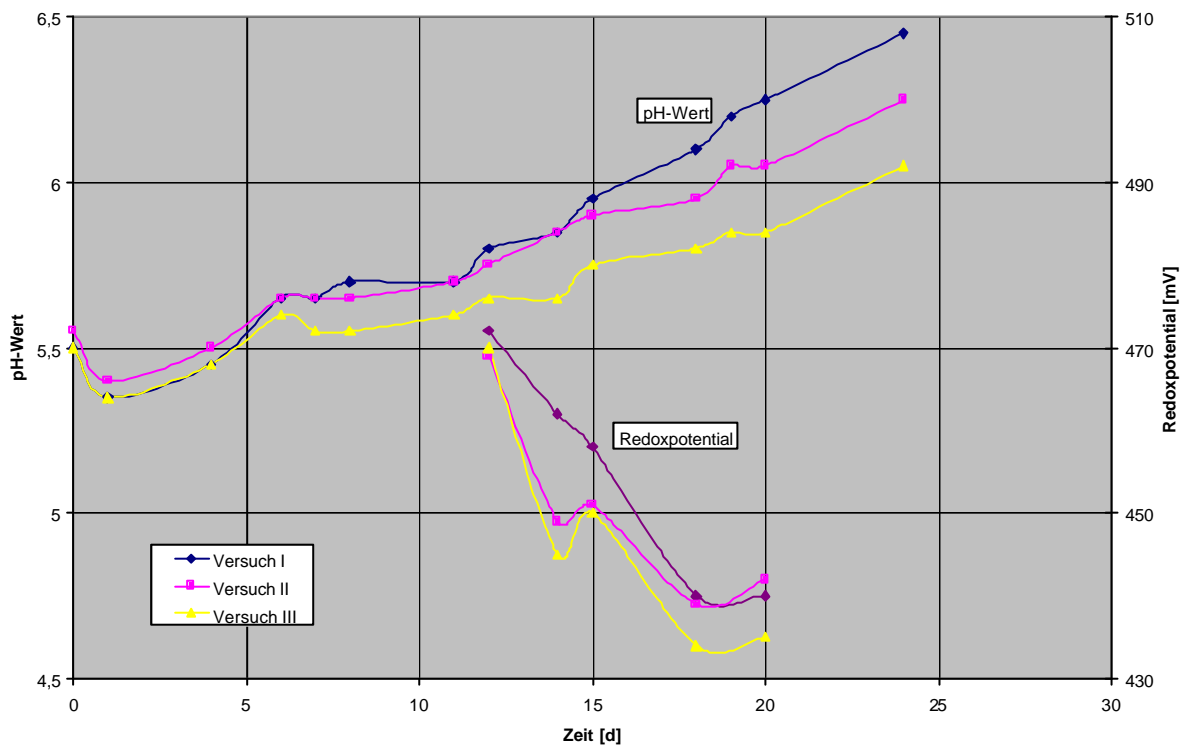
Wie oben bereits erläutert, orientierte sich die Auswahl der Substrate für das Wachstum der denitrifizierenden und sulfatreduzierenden Bakterien zu Beginn des Projekts an den lösungsmittelhaltigen Abwässern, die in der aluminiumverarbeitenden Industrie anfallen.

Zur Eingrenzung der Auswahl an Substraten wurden insgesamt drei Versuche in 1-l-Laborflaschen zur Untersuchung der Denitrifikation mit PP-Füllkörpern angesetzt. Bei diesen Versuchen wurde eine definierte Salz- und Spurenelementlösung mit der oben angegebenen Zusammensetzung (s. Tabelle 7) verwendet. Die rein mineralische Salzlösung hat einen pH-Wert von  $\text{pH} = 8,55$ . Nicht enthalten in der oben aufgelisteten Lösung sind jene Elemente, die in Beizabwässern typischerweise vorhanden sind. Anoxische Bedingungen können durch Erhitzen und anschließendes Abkühlen unter einer  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ -Atmosphäre und/oder durch Zugabe von Dithionit hergestellt werden. Für die nachfolgend dargestellten Versuche zur Denitrifikation wurde entsprechend den zu erwartenden Betriebsbedingungen auf eine Reduzierung der Lösung verzichtet.

Als Substrate für die Bakterien wurden 4 verschiedene Lösungsmittel in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. In den 3 Versuchen wurden pro 1 l Flüssigkeit 68,5 ml Beizabwasser eingesetzt, das aus einem Betrieb stammte, der Spritzkabinen und industrielle Reinigungsanlagen herstellt. Durch die Zugabe dieses Abwassers wurde in der Lösung eine Konzentration von 20 mM Nitrat eingestellt. Im Versuchsansatz I wurde Methylethylketon in einer Konzentration von 4,55 mM zupipettiert, so daß gemäß der stöchiometrischen Gleichung (15) ein vollständiger Verbrauch des Nitrats stattfinden sollte. Beim Versuchsansatz II wurden als Substrate 4,09 mM Methylethylketon und 0,5 mM Ethylacetat eingesetzt. Gemäß den stöchiometrischen



Gleichungen (15) und (13) sollten 90% des Nitrats zur Umsetzung des Ketons verbraucht werden, während 2 mM Nitrat zum Abbau des Esters zur Verfügung standen. Im Versuchsansatz III verteilte sich die Nitratreduktion zu 90% auf Methylthylketon und zu 5% auf Ethylacetat (0,25 mM), während gemäß den Gleichungen (16) und (17) jeweils 5% für den Abbau von 0,147 mM Isopropanol bzw. 0,125 mM Diethylenglycol von Bakterien verbraucht werden konnten. Durch die Zugabe von 50 ml einer denitrifizierenden Anreicherungskultur wurden die drei Versuche gestartet und über die Dauer von 3 Wochen die pH-Werte gemessen. Zusätzlich wurde ab dem 12. Versuchstag jeden 2. Tag das Redoxpotential ( $E_{O/R}$ ) mit Hilfe einer Pt-Elektrode bestimmt (s. Abb. 18).



**Abbildung 18:** Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes und des Redoxpotentials beim Substratabbau durch denitrifizierende Bakterien unter Einfluß von Beizabwasser

Wie aus der Abbildung 18 ersichtlich, ergaben die Messungen des Redoxpotentials bei diesen ersten 3 Versuchsansätzen relativ hohe positive Werte, die ein Indikator für einen ungünstig hohen Restgehalt an Sauerstoff sind, durch den die denitrifizierenden Bakterien in ihrer Stoffwechseltätigkeit reprimiert werden. In Folge dieser Hemmung sank dann auch das Redoxpotential nur sehr langsam ab und die Wachstumsbedingungen blieben für die Denitrifizierer suboptimal.

Als Ergebnis dieser Versuchsserie kann somit festgehalten werden, daß bei Erniedrigung des pH-Wertes durch Zugabe von Beizabwasser auf Werte im Bereich von pH = 5,5 kein optimaler Start der Denitrifikation mehr möglich ist. Außerdem bewirken leicht abbaubare Lösungsmittel wie Ethylacetat und Diethylenglycol eher eine Verzögerung als eine Beschleunigung des

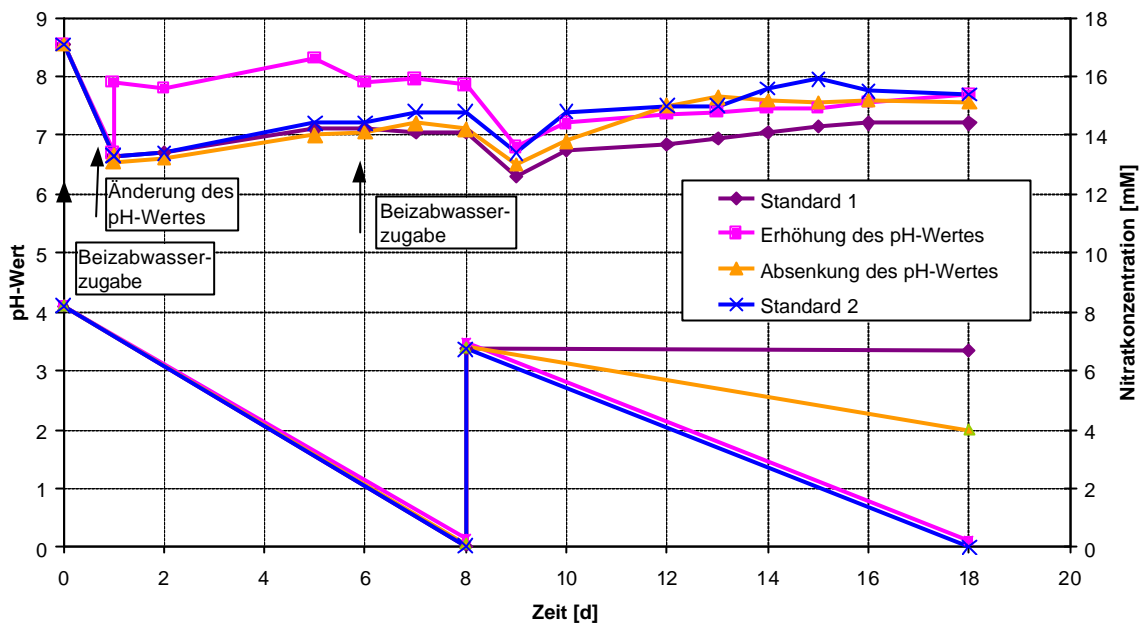
notwendigen Anstiegs des pH-Wertes, da beim Abbau dieser Substanzen intermediär Säuren auftreten können.

#### ◆ **Zeitlicher Verlauf der pH-Werte bei Substratüberschuß**

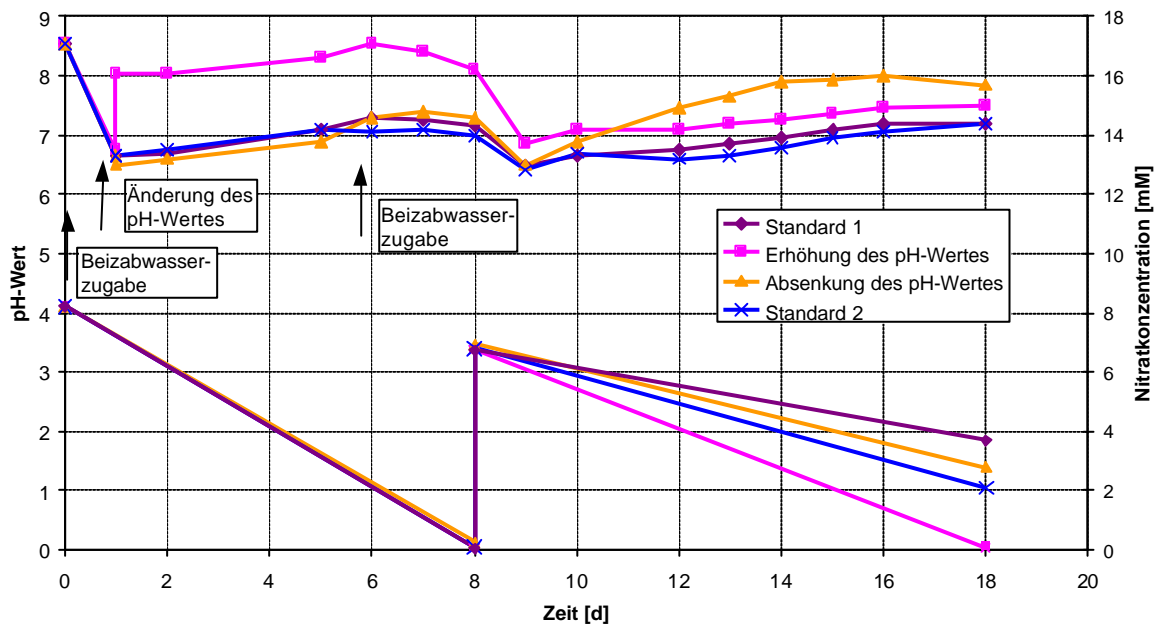
In dieser Versuchsserie wurde der zeitliche Verlauf des pH-Wertes bei Substratüberschuß bei 8 verschiedenen Ansätzen mit 100-ml-Fläschchen registriert. Nach Zugabe von 2,2 ml Beizabwasser und 4 ml denitrifizierender Vorkultur wurden die Fläschchen mit Salzlösung auf 80 ml befüllt. Die Konzentration an Nitrat betrug aufgrund der Ausgangssituation im Beizabwasser bei allen Versuchsansätzen 8 mM. Wie aus den unten stehenden Zeichnungen (Abb. 19 und 20) ersichtlich, sank der pH-Wert durch die Zugabe an Beizabwasser nur geringfügig ab. Die Zugabe der Substrate erfolgte gemäß den stöchiometrischen Gleichungen, jedoch wurde die 2,5fache Konzentration eingestellt, um weitere Zugaben an Beizabwasser vornehmen zu können. In den Versuchsansätzen 1 bis 4 wurde als einziges Substrat Methylethylketon (Abb. 19: Ansätze 1 - 4) eingesetzt, während bei den anderen Ansätzen (Abb. 20: Ansätze 5 - 8) das Keton und Ethylacetat im Verhältnis 90:10 vorlegt wurden.

Die Grafiken zeigen nach einem Tag für alle Versuchsansätze relativ einheitlich einen leicht sauren pH-Wert, der durch die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Ansätze 2 und 6) nach oben korrigiert und durch die Zugabe von  $\text{HCl}$  (Ansätze 3 und 7) leicht nach unten verstärkt wurde. Der weitere Verlauf der Experimente ergab, daß zwischen dem 2. und dem 5. Versuchstag der wesentliche Anstieg des pH-Wertes stattfand, d.h., in einem Bereich von  $6,5 \leq \text{pH} \leq 8,05$  setzt die Denitrifikation trotz Schwermetallbelastung nahezu verzögerungsfrei ein. Aufgrund des Substratüberschusses beginnen danach Gärungsprozesse, die zu einer Ansäuerung des Mediums führen.

Am 8. Versuchstag wurde die Restkonzentration an Nitrat bestimmt und der Versuch durch die Zugabe von 1,6 ml Beizabwasser fortgesetzt, wodurch die Nitratkonzentration um ca. 6,7 mM angehoben wurde.



**Abbildung 19:** Zeitlicher Verlauf der pH-Werte und der Nitratkonzentrationen bei Substratüberschuß (Substrat: Methylethylketon) für die Versuchsansätze 1-4



**Abbildung 20:** Zeitlicher Verlauf der pH-Werte und der Nitratkonzentrationen bei Substratüberschuß (Substrate: Methylethylketon + Ethylacetat im Verhältnis 90:10) für die Versuchsansätze 5-8

Wie aus den obigen Abbildungen ersichtlich, fand innerhalb von 8 Tagen nach dem Start des Versuches eine fast vollständige Nitratreduktion statt, die in dem gegebenen, relativ begrenzten Bereich vom pH-Wert unabhängig war. Diese Umsetzung setzte sich jedoch nicht gleichmäßig fort.

Durch die Zugabe des Beizabwassers fiel der pH-Wert um  $\Delta\text{pH} = 0,8$ . Bereits nach einem Tag konnte jedoch bei sämtlichen Ansätzen ein erneuter Anstieg in der Größenordnung von  $\Delta\text{pH} = 0,4$  beobachtet werden. Innerhalb der nächsten 9 Tage erfolgte bei den 8 Versuchsansätzen eine weitere Zunahme des pH-Wertes, dies geschah jedoch relativ uneinheitlich; auch der Abbau des Nitrats war nur bei einigen Ansätzen noch vollständig. Die Versuchsserie wurde beendet, da durch die Probenentnahme für die Nitratmessungen ein sehr großer Gasraum (ca. 40%) entstanden war, wodurch der Eintrag an Sauerstoff in das System zu groß wurde, so daß die aerobe Atmung mit der Nitratreduktion um den Verbrauch des Substrats konkurrierte.

Als Ergebnis der beiden ersten Versuchsserien kann festgehalten werden, daß unabhängig von der Substratzusammensetzung und dem pH-Wert die Abbaurate für Nitrat in der 1.Phase mit 2,5% Beizabwasser ca. 1 mM/d betrug. Nach erneuter Zugabe von Beizwasser, wodurch der Anteil an der Lösung auf 5% anstieg, sank die Abbaurate auf Werte von 0,67 mM/d und darunter. Als Voraussetzung für die weiteren Experimente zur Abwasserreinigung ergab sich, daß bei Zugabe von Beizabwasser in einen Reaktor in der Startphase ein pH-Wert von  $\text{pH} < 6,3$  nicht unterschritten werden sollte. Nur oberhalb dieses pH-Wertes reagiert das System auch anfangs relativ stabil. Der Zusatz von geringen Anteilen des leicht vergärbaren Ethylacetats zu einer Methylethylketon abbauenden Bakterienkultur wirkt sich in diesem pH-Bereich dann auch nicht mehr nachhaltig negativ aus im Gegensatz zu einer Startsituation mit einem niedrigeren pH-Wert.

#### **2.1.2.2 Einflußfaktoren auf den Substratabbau durch denitrifizierende Bakterien in mineralischer Lösung**

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse der Experimente zur Auswirkung verschiedener Faktoren (Gasvolumen, Reduktionsmittel, Molybdätkonzentration, Inhibitoren und Komplexbildner) auf den Substratabbau durch denitrifizierende Bakterien zusammengefaßt. Außerdem wird eine systematische Untersuchung der Wirkung von jeweils einem Schwermetall auf den Abbau verschiedener Substanzen vorgestellt.

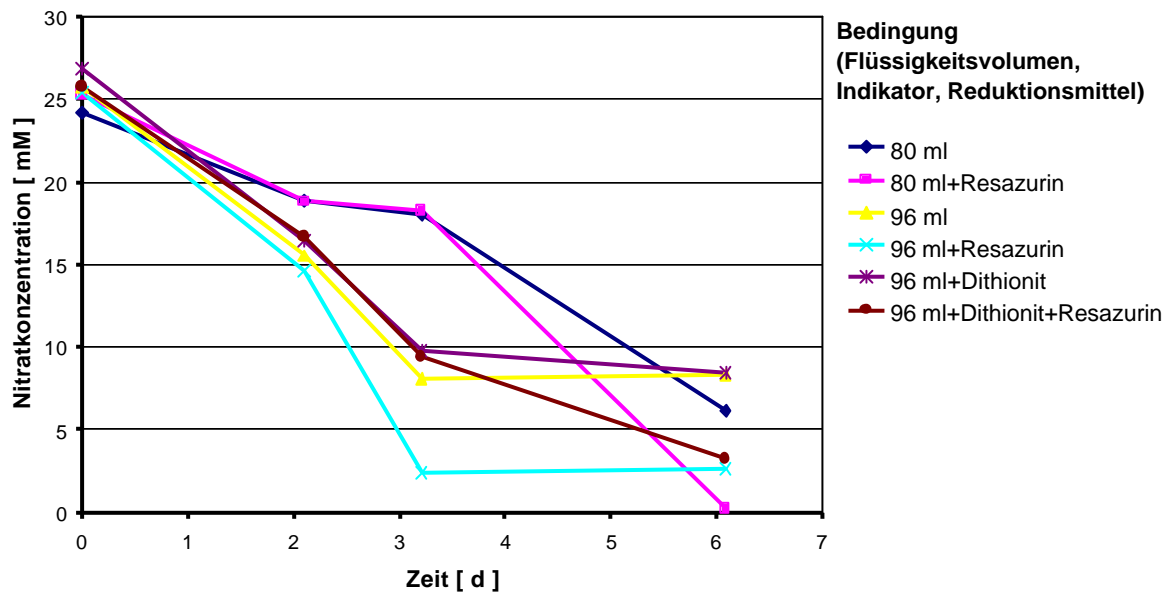
##### **◆ Einfluß des Gasvolumens bzw. eines Reduktionsmittels**

Zur Überprüfung der Frage, ob zunehmend reduzierende Bedingungen die Denitrifikation fördern, wurde das Gasvolumen oberhalb der Flüssigkeitsphase in den 100-ml-Fläschchen von ca. 20 ml auf etwa 4 ml vermindert. Außerdem wurde bei zwei Versuchsansätzen zusätzlich das Reduktionsmittel Dithionit zusetzt. Um den Wechsel in der Redoxsituation anzuzeigen, wurde Resazurin als Indikator verwendet, der unterhalb von  $E_{O/R} = 55\text{mV}$  von rot nach farblos umschlägt. Die Zusammensetzung der Versuchsansätze zeigt Tabelle 8.

**Tabelle 8:** Zusammensetzung der Versuche zum Einfluß des Gasvolumens und des Reduktionsmittels Dithionit

Ansatz	Vorkultur	Resazurin	MEK	Dithionit	V <sub>ges</sub>
1	2 ml		43 µl		80 ml
2	2 ml	80 µl	43 µl		80 ml
3	2,4 ml		51,7 µl		96 ml
4	2,4 ml	96 µl	51,7 µl		96 ml
5	2,4 ml		51,7 µl	5 mg	96 ml
6	2,4 ml	96 µl	51,7 µl	5 mg	96 ml

Bei den Versuchsansätzen 3 bis 6 wurde nach einer Inkubationsdauer von einem Tag bereits ein Umschlag des Indikators beobachtet, während zunehmend reduzierende Verhältnisse bei den Ansätzen 1 und 2 erst nach zwei Tagen angezeigt wurden. In der nachfolgenden Grafik (Abb. 21) sind die Ergebnisse der Nitratbestimmungen während des Versuches dargestellt.



**Abbildung 21:** Nitratabbau unter verschiedenen Einflußfaktoren auf das Redoxpotential

Aus den Abschnitten mit den größten Konzentrationsänderungen lassen sich die maximalen Abbauraten für das Nitrat abschätzen (s. Tabelle. 9).

**Tabelle 9:** Maximale Werte für die Abbaurrate des Nitrats und Endwerte der pH-Messung bei Variation der Redoxverhältnisse

Ansatz	1	2	3	4	5	6
pH-Wert	7,65	7,9	7,1	8,2	7,05	7,2
Nitrat-Abbaurrate [mM/d]	4,1	6,3	6,8	11,1	6,1	6,6

Sowohl bezüglich der absoluten Meßwerte als auch bei den Abbauraten verhalten sich die Ansätze mit und ohne Indikator unterschiedlich. Worauf dieser Effekt zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden. Der Einfluß eines verminderten Gasvolumens war gering, ein positiver Effekt des Reduktionsmittels war nicht nachweisbar.

Fazit: Die Denitrifikation durch die vorhandene Mischkultur ist in den bisher gewählten Volumenverhältnissen relativ stabil gegenüber dem Einfluß von Sauerstoff in der Gasphase und konnte in diesem Punkt nicht weiter optimiert werden.

#### ◆ Einfluß von Molybdat auf die Denitrifikation

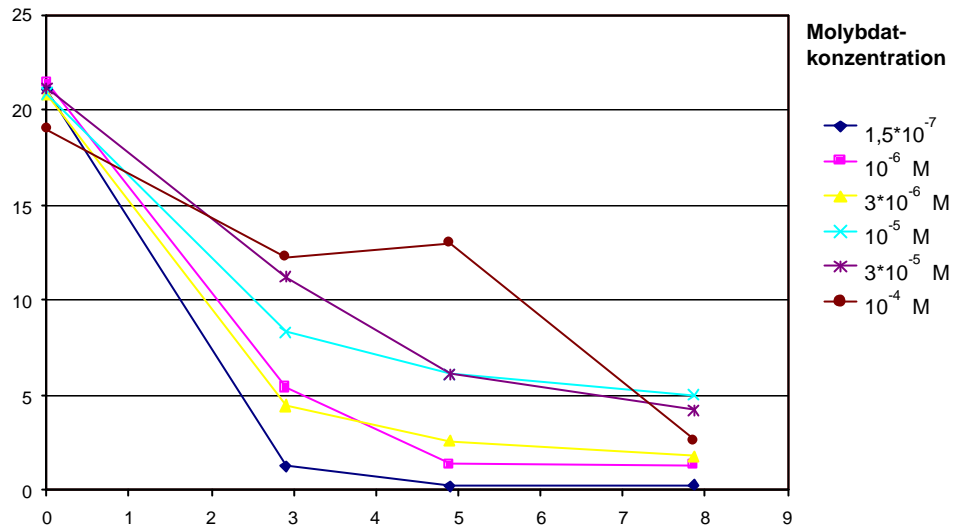
Als Vorversuch zur Gewinnung von Massenkulturen wurde die Abhängigkeit des Wachstums der denitrifizierenden Bakterien von der Molybdän-Konzentration untersucht. Gleichzeitig sollte durch diese Versuchsserie die Frage, ob durch eine Zufuhr von Molybdat die Abbauleistung in einem Reaktor dauerhaft gesteigert werden kann, geklärt werden, da Molybdän als Cofaktor in der Nitratreduktase denitrifizierender Bakterien nachgewiesen worden ist.

In 6 100-ml-Fläschchen mit 80 ml Salzlösung (s. Tabelle 10) wurden 2 ml Vorkultur mit 4,55 mM Methylethylketon als Kohlenstoff- und Energiequelle und 20 mM NaNO<sub>3</sub> als Elektronenakzeptor eingesetzt. Die einzelnen Versuchsansätze unterscheiden sich nur in der vorgegebenen Konzentration an Molybdän. Neben der Standardkonzentration von  $1,5 \cdot 10^{-7}$  M wurden Versuchsansätze mit 1 µM, 3 µM, 10 µM, 30 µM und 0,1 mM durch Einsatz entsprechender Mengen aus einer Stammlösung hergestellt.

**Tabelle 10:** Versuchsansätze zur Untersuchung des Einflusses von Molybdat auf den Nitratabbau

Versuchsansatz	Endkonzentration	$5 \cdot 10^{-3}$ M Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1 M HCl
1	$1,5 \cdot 10^{-7}$ M		500 µl
2	$10^{-6}$ M	13,6 µl	500 µl
3	$3 \cdot 10^{-6}$ M	45,6 µl	500 µl
4	$10^{-5}$ M	158 µl	500 µl
5	$3 \cdot 10^{-5}$ M	478 µl	700 µl
6	$10^{-4}$ M	1,6 ml	1,2 ml

Die in der unten stehenden Grafik (Abb. 22) dargestellten Versuche ergaben keine Steigerung der Abbaurrate des Nitrats in Abhängigkeit von der Molybdän-Konzentration. Vielmehr erwies sich die Standardkonzentration aufgrund der eingesetzten Spurenelementlösung als optimal.



**Abbildung 22:** Abhängigkeit des Nitratabbaus von der Molybdatkonzentration

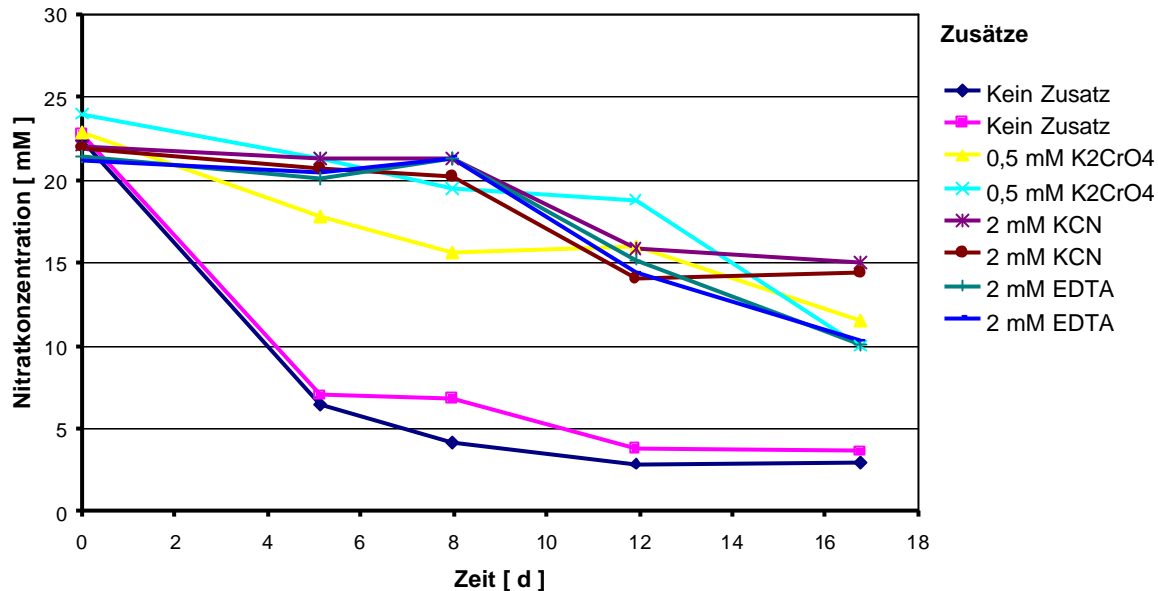
#### ◆ Einfluß von Inhibitoren und Komplexbildnern auf die Denitrifikation

Um einen ersten Überblick über die Wirkung von potentiellen Hemmstoffen bei der Denitrifikation zu bekommen, wurde eine denitrifizierende Bakterienkultur in Gegenwart von 0,5 mM Chromat, 2 mM Cyanid bzw. 2 mM EDTA inkubiert. Gemäß der nachfolgenden Tabelle 11 wurden die Ansätze als Doppelbestimmungen durchgeführt.

**Tabelle 11:** Versuchsansätze zum Einfluß von Chromat, Cyanid und EDTA auf die Denitrifikation

Ansatz	Vorkultur	MEK	100 mM K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	100 mM KCN	250 mM EDTA	V <sub>ges</sub>
1	2,5 ml	44,8 µl				100 ml
2	2,5 ml	44,8 µl				100 ml
3	2,5 ml	44,8 µl	500 µl			100 ml
4	2,5 ml	44,8 µl	500 µl			100 ml
5	2,5 ml	44,8 µl		2 ml		100 ml
6	2,5 ml	44,8 µl		2 ml		100 ml
7	2,5 ml	44,8 µl			800 µl	100 ml
8	2,5 ml	44,8 µl			800 µl	100 ml

Der zeitliche Verlauf der Nitratkonzentration der 8 Ansätze ist in der nachfolgenden Grafik (Abb. 23) aufgezeichnet. Der Versuch wurde nach 17 Tagen beendet, da aufgrund der Probenentnahme ein zu großes Gasvolumen entstanden war.



**Abbildung 23:** Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration unter Einfluß von Chromat, Cyanid und EDTA

Als Ergebnis der obigen Versuchsserie kann festgehalten werden, daß die Denitrifikation unter dem Einfluß der drei Hemmstoffe in den gewählten Konzentrationen deutlich verzögert, aber nicht 100%ig gehemmt wurde.

#### ◆ **Abbau von Nitrat unter Schwermetallbelastung bei Einsatz verschiedener Substrate**

Um einen möglichst vollständigen Überblick über die Wirkung einzelner Schwermetalle auf den Abbau von Nitrat bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel als Substrat zu erhalten, wurde ein Gemisch von den Bakterienkulturen aus mehreren Versuchsreihen hergestellt und gemäß dem nachfolgenden Schemata (s. Tabellen 12, 13, 14) in 100-ml-Fläschchen mit Substraten und Schwermetallen in einer Salzlösung inkubiert, die neben den in der Tabelle 7 aufgelisteten Spurenelementen noch zusätzlich Eisen, Nickel und Kupfer enthielt. In der Tabelle 12 sind die 30 verschiedenen Kombinationen sowie die Startkonzentrationen an Nitrat angegeben. Neben den Lösungsmitteln wurde bei diesen Experimenten D,L-Lactat als Kontrollsubstanz eingesetzt. Bei Verwendung dieser Monocarbonsäure als Substrat wird allein die Toxizität der Schwermetalle getestet, denn D,L – Lactat ist einerseits nicht giftig, leicht abbaubar und besitzt andererseits eine hohe Energieausbeute, die für das Zellwachstum genutzt werden kann.



**Tabelle 12:** Anfangskonzentrationen an Nitrat bei den verschiedenen Kombinationen aus Schwermetallen und Substraten

	D,L-Lactat	Methanol	Ethanol	Ethylacetat	Ethylen-glycol	Methyl-ethylketon
Chrom	18,10 mM	18,10 mM	18,10 mM	18,10 mM	18,10 mM	18,11 mM
Kupfer	17,32 mM	17,32 mM	17,32 mM	17,32 mM	17,32 mM	17,32 mM
Nickel	17,03 mM	17,03 mM	17,03 mM	17,03 mM	17,03 mM	17,03 mM
Zinn	17,47 mM	17,47 mM	17,47 mM	17,47 mM	17,47 mM	17,47 mM
Ohne	18,19 mM	18,19 mM	18,19 mM	18,19 mM	18,19 mM	18,20 mM

Die in der Tabelle 12 aufgelisteten Anfangskonzentrationen für Nitrat lassen sich aus der Zusammensetzung der einzelnen 100-ml-Fläschchen berechnen, wie sie in der Tabelle 13 angegeben sind.

**Tabelle 13:** Zusammensetzung der Lösungen bei der Kombination einzelner Substrate und Schwermetalle

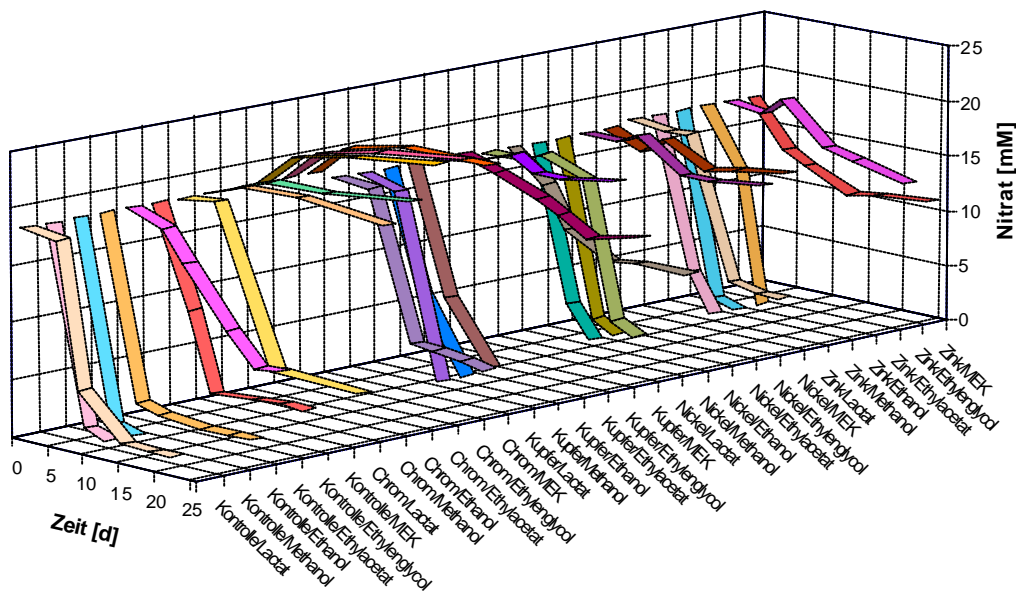
	Volumen	Endkonzentration
Vorkultur	10 ml	
Salzlösung	85 ml oder 90 ml	
Substratlösung	50 µl bis 80 µl	s. Tabelle 14
Schwermetallösung	0,6 ml bis 6 ml	0,5 mM
1M NaNO <sub>3</sub>	1,7 ml	ca. 18 mM

Die in der 2. Spalte der Tabelle 12 angegebenen Volumina wurden so gewählt, daß aus unterschiedlich konzentrierten Stammlösungen nach Zugabe in die 100-ml-Fläschchen die in der 3. Spalte bzw. in den Tabellen 13 und 14 aufgelisteten Konzentrationen eingestellt werden konnten.

**Tabelle 14:** Konzentrationen der einzelnen Substratlösungen in den Testansätzen

Substrat	Endkonzentration
D,L-Lactat	10 mM
Methanol	20 mM
Ethanol	10 mM
Ethylacetat	6 mM
Methylethylketon	5,5 mM

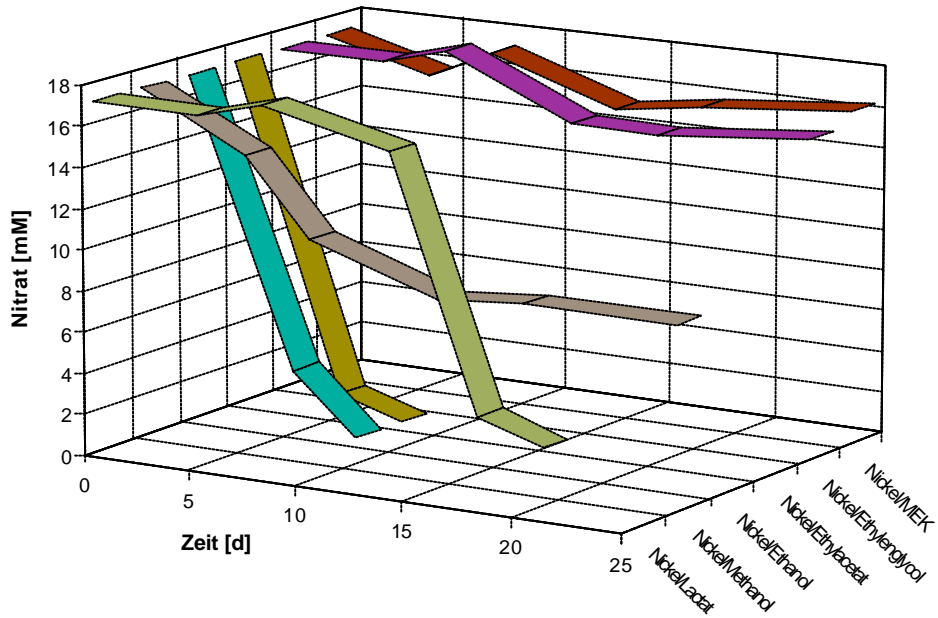
Als Ergebnis wurden die in der nachfolgenden Grafik aufgezeichneten Werte für den zeitlichen Verlauf der Nitratkonzentration erhalten (s.: Abbildung 24).



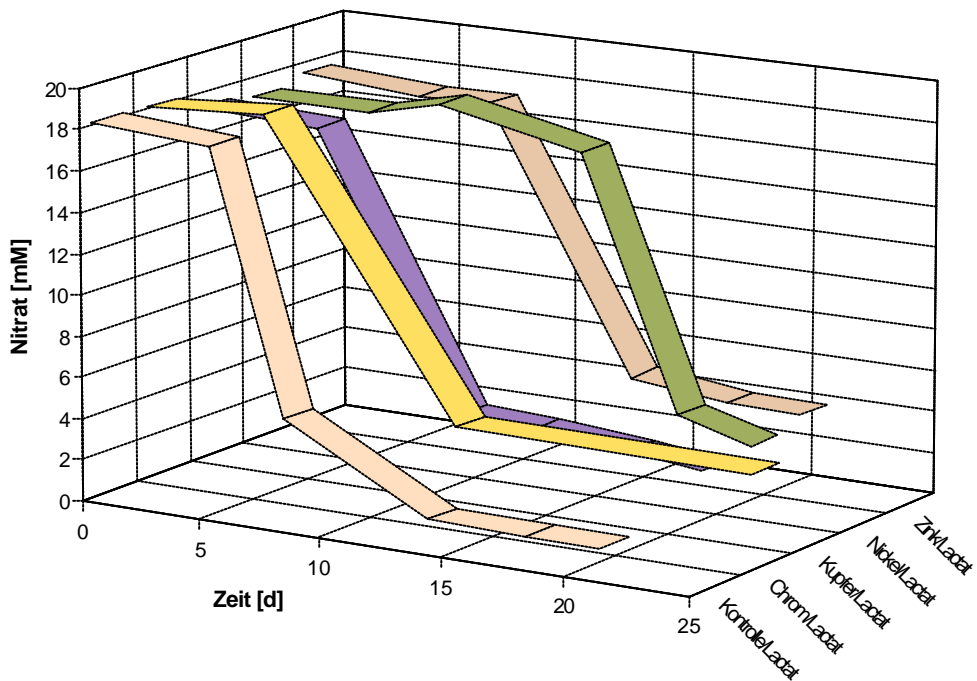
**Abbildung 24:** Nitratabbau bei Einsatz von verschiedenen Substraten unter Schwermetallbelastung

Der unter 30 verschiedenen Bedingungen gemessene zeitliche Verlauf des Nitratabbaus im Zuge der Denitrifikation kann qualitativ bzgl. der Schwermetalle folgendermaßen zusammengefaßt werden: Zink hemmt in der eingesetzten Konzentration den Abbau der Lösungsmittel nur geringfügig oder gar nicht, Kupfer und Nickel (s. Abbildung 25) haben eine durchgehend verzögernde Wirkung, während Chrom unabhängig vom Substrat die Denitrifikation vollständig inhibiert. Betrachtet man das Spektrum der eingesetzten Substrate so ergibt sich, daß Methylethylketon, sobald ein Schwermetall anwesend ist, kaum noch umgesetzt wird, während bei den anderen Lösungsmitteln meist nur eine leichte Verzögerung im Nitratabbau zu beobachten war. Aufgrund der bekannten Stoffwechselreaktionen kann D,L-Lactat als ideales

Substrat für anaerobe Bakterien angesehen werden, das immer dann eingesetzt werden kann, wenn die Population aufgrund einer hohen Schwermetallkonzentration stark belastet ist (s. Abbildung 26).



**Abbildung 25:** Nitratabbau bei Einsatz von verschiedenen Substraten in Gegenwart von Nickel



**Abbildung 26:** Nitratabbau bei Einsatz von D,L-Lactat als Substrat unter Schwermetallbelastung

### 2.1.2.3 Versuche zur Sulfatreduktion

#### ◆ Versuche zum Substratabbau

Der Abbau von 6 Substraten aus verschiedenen Stoffklassen im Zuge der Sulfatreduktion wurde unter Berücksichtigung verschiedener Aspekte (Reproduzierbarkeit des Wachstums, Verfügbarkeit der Substrate, Einfluß einzelner Schwermetalle) verfolgt.

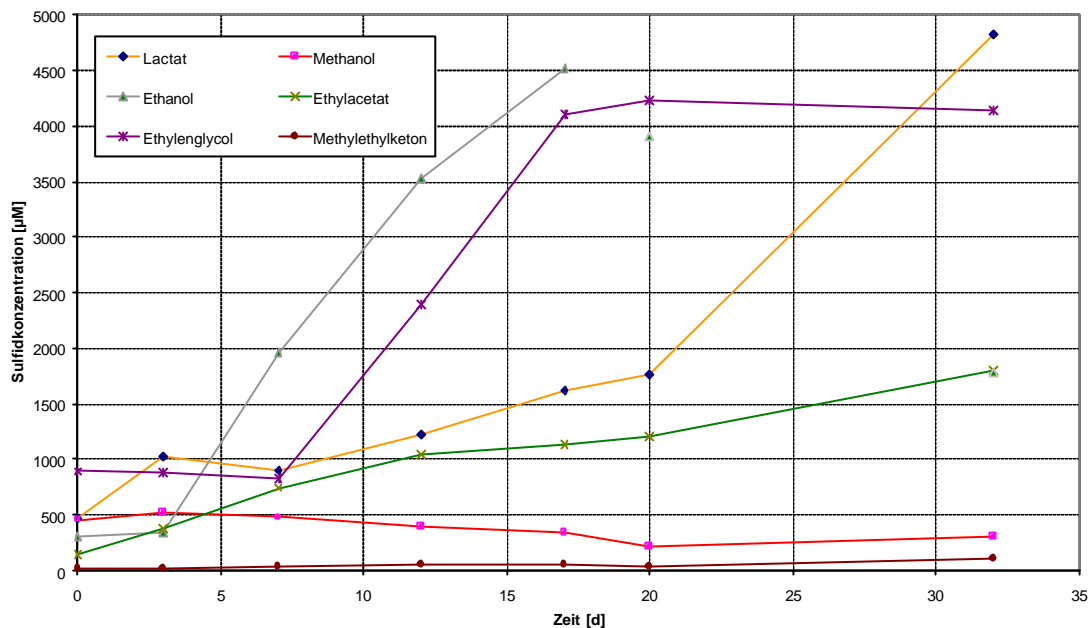
Ausgangspunkt für die vorliegenden Untersuchungen waren die Ergebnisse einer Reihe zur Umsetzung von 6 verschiedenen Substraten durch eine sulfatreduzierende Anreicherungs-kultur in einem mineralischen Medium. Unter der Rubrik „Vorversuch“ sind in der entsprechenden Spalte der Tabelle 15 die im Vorversuch erreichten Konzentrationen des Stoffwechsellendproduktes Sulfids eingetragen.

**Tabelle 15:** Sulfidbildung beim Abbau einzelner Substrate in zwei aufeinander folgenden Versuchsreihen

Substrat	Vorversuch [ $\mu\text{M}$ ]	1. Versuchsreihe [ $\mu\text{M}$ ]	2. Versuchsreihe [ $\mu\text{M}$ ]
D,L-Lactat	3110	4827	1011
Methanol	6010	517	nicht getestet
Ethanol	5220	4524	nicht getestet
Ethylacetat	2650	1798	1215
Ethylenglycol	1430	4234	nicht getestet
Methylethylketon	1790	107	nicht getestet

Unter Berücksichtigung der gewählten Startkonzentrationen an Substrat und Sulfat erhält man aus diesen Werten folgende Tendenzen: Bei Einsatz von D,L-Lactat, Ethanol und Ethylenglycol konnte die maximal mögliche Konzentration von 5 mM Sulfid auch in der 1. Versuchsreihe noch erreicht werden. Wenn Methanol als einziges Substrat eingesetzt wird, ist der Abbau nicht durchgehend gesichert oder nur auf niedrigem Niveau möglich, während der Abbau von Methylethylketon fraglich bleibt. In beiden Fällen kann davon ausgegangen werden, daß die Bakterien aufgrund der Toxizität nicht dauerhaft mit diesen Substraten kultiviert werden können. Ethylacetat zeigte stabile Werte für die Sulfidbildung, die als eine schnelle, aber unvollständige Substratoxidation im Zuge der Sulfatreduktion sprechen.

Die Geschwindigkeit und die Phasen des Abbaus der einzelnen Substrate sind aus der Abbildung 27 ersichtlich. Die einzelnen Beobachtungen können zusammenfassend folgendermaßen interpretiert werden: Sulfatreduzierende Bakterien sind gegenüber Sulfid bei steigenden Konzentrationen zunehmend empfindlich, wobei die Höhe, bei der eine Produkthemmung einsetzt, artspezifisch ist.

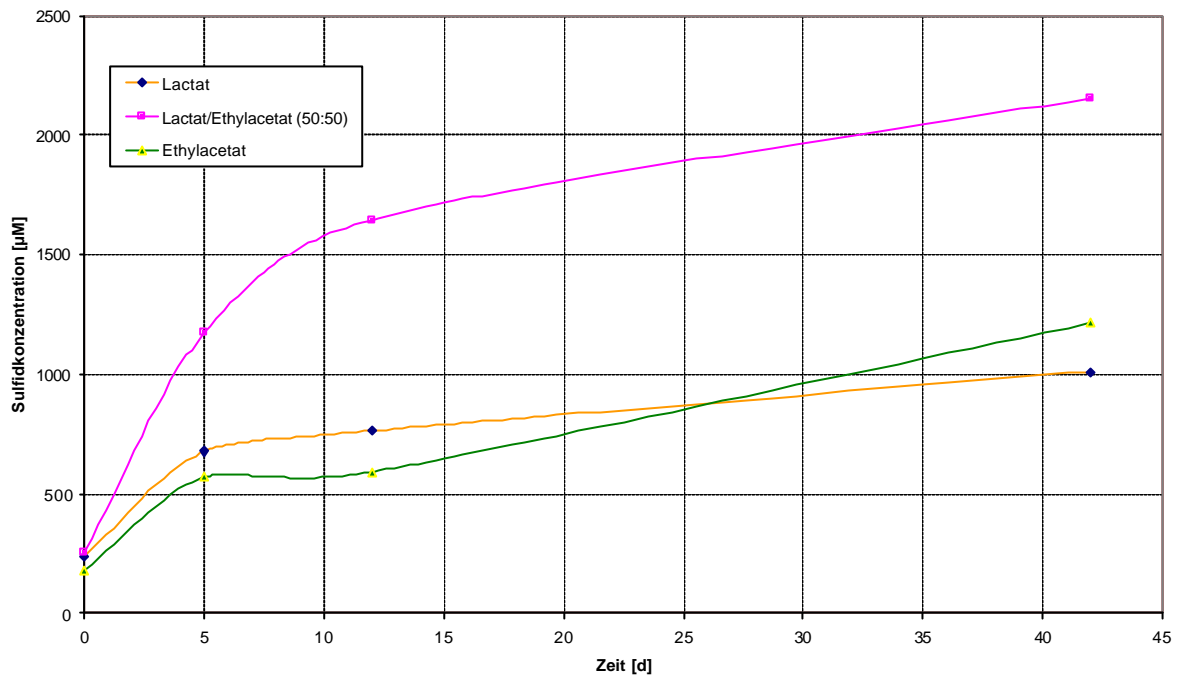


**Abbildung 27:** Zeitlicher Verlauf der Sulfidbildung bei Einsatz verschiedener Substrate

Ein erstes Niveau, bei dem die Sulfatreduktion zum Stillstand kommen kann, liegt in der Größenordnung von 1,5 mM bis 2 mM. Diese Konzentrationen sind jedoch noch ausreichend, um Schwermetalle aus Abwässern effektiv zu eliminieren, begrenzen jedoch die ausfällbare Menge pro Substratumsatz. Das zweite Niveau von ca. 20 mM wurde bei den vorliegenden Experimenten zwar nie erreicht, Sulfidkonzentrationen > 4,5 mM deuten jedoch an, daß die Bakterien vorhanden waren, die auch oberhalb von 2 mM Sulfid noch effektiv Sulfat reduzieren können.

Mit der 2. Versuchsreihe wurde geprüft, ob eine Sulfatreduktion mit D,L-Lactat, Ethylacetat und einer Mischung dieser Substanzen auch in Gegenwart des Überlaufs aus der Denitrifikationsstufe (ca. 80% des Volumens der Testansätze) möglich ist. Als Vorkulturen wurden die entsprechenden Mischpopulationen aus der 1. Versuchsreihe verwendet.

Abbildung 28 zeigt, daß bei wiederholter Kultivierung die Sulfidbildung bei Kombination der Substrate D,L-Lactat und Ethylacetat schneller und effektiver abläuft als bei den Einzelsubstraten (s. 2. Versuchsreihe in Tabelle 15).

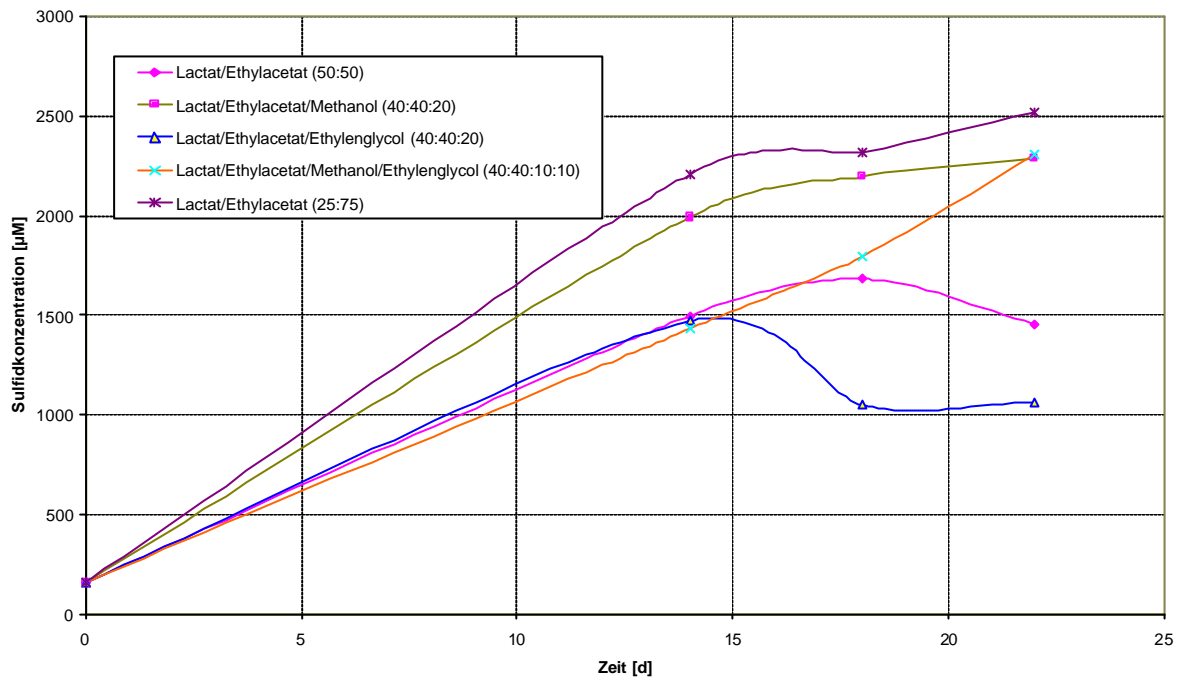


**Abbildung 28:** Substratabbau unter Einfluß des Überlaufs aus der 1. Reaktorstufe

In Fortsetzung der Versuche der 2. Serie wurde in der 3. Meßreihe die Sulfidbildung bei verschiedenen Kombinationen an Lösungsmitteln untersucht. Ziel dieser Versuche war die reproduzierbare Bildung von Sulfid bei einem möglichst hohen Anteil der Lösungsmittel am Substratgemisch relativ zum Anteil des D,L-Lactats. Das Ergebnis dieser Experimente (s. Tabelle 16 und Abbildung 29) lautet, daß die Bakterien bei sämtlichen Kombinationen ausreichend Sulfid für die Schwermetallelimination produzieren können. Der zeitliche Verlauf der Abbauxperimente mit verschiedenen Substratkombinationen deutet an, daß möglicherweise bei einem Reaktor nach der Anlaufphase auf die Zugabe von D,L-Lactat verzichtet werden kann. Entsprechend wurde der Reaktorbetrieb in der Sulfatreduktionsstufe in den letzten Versuchsabschnitten allein mit Lösungsmittel durchgeführt.

**Tabelle 16:** Sulfidbildung beim Abbau verschiedener Substratkombinationen

	2. Versuchsreihe [µM]	3. Versuchsreihe [µM]
Lactat/Ethylacetat (50:50)	2157	1683
Lactat/Ethylacetat/Methanol (40:40:20)	-	2285
Lactat/Ethylacetat/Ethylenglycol (40:40:20)	-	1472
Lactat/Ethylacetat/Methanol/Ethylenglycol (40:40:10:10)	-	2311
Lactat/Ethylacetat (25:75)	-	2522

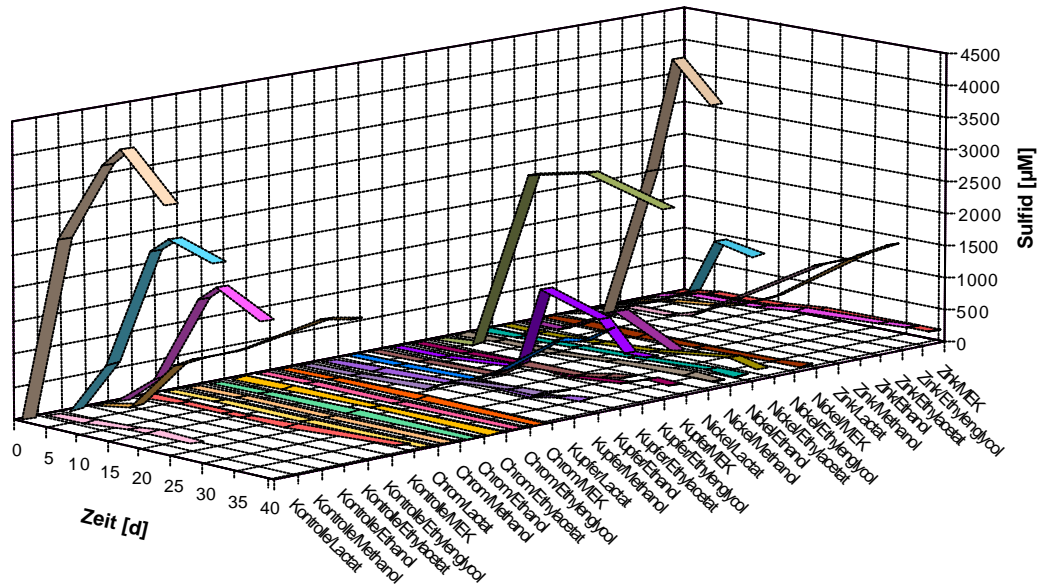


**Abbildung 29:** Einfluß verschiedener Substratgemische auf die Sulfidbildung

◆ **Bildung von Sulfid unter Schwermetallbelastung bei Einsatz verschiedener Substrate**

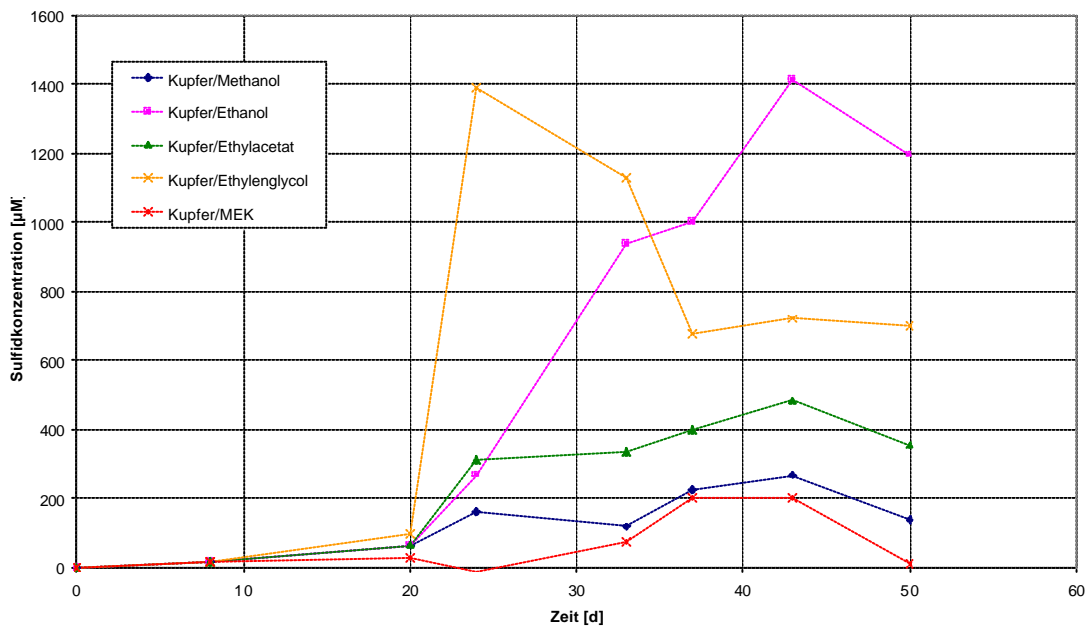
Um vergleichbare Ergebnisse für die Denitrifikation und die Sulfatreduktion in Gegenwart von Schwermetallen bei Verwendung von Lösungsmitteln als Substraten zu erhalten, wurde die Sulfidbildung bei denselben 30 Kombinationen wie vorher der Nitratabbau getestet. Als Vorkultur für diese Versuchsserie wurde eine Anreicherungskultur eingesetzt, die aus einer Abimpfung eines industriellen Technikumsreaktors gewonnen worden war. Die Zusammensetzung der Lösungen in den Versuchsfläschchen erfolgte bzgl. der Kombinationen der Substrate und der Schwermetalle gemäß den Angaben in der Tabelle 12, außer daß anstelle von 20 mM  $\text{NO}_3^-$  als Elektronenakzeptor 4 mM  $\text{SO}_4^{2-}$  eingesetzt wurde. Durch die Zugabe der Substrate wurden die in der Tabelle 14 aufgelisteten Anfangskonzentrationen eingestellt.

Als Ergebnis wurden die in der nachfolgenden Grafik aufgezeichneten Werte für den zeitlichen Verlauf der Sulfidkonzentration erhalten (s. Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Sulfidbildung bei Einsatz von verschiedenen Substraten unter Schwermetallbelastung

Die in der Abbildung 30 dargestellten Kontrollversuche zeigen, daß Methanol und Methylethylketon als Substrate bei der Sulfatreduktion auch ohne Schwermetallbelastung nur geringfügig abbaubar waren. Wie bereits bei der Denitrifikation beobachtet, hatte Zink in der vorgegebenen Konzentration fast durchgehend einen fördernden Einfluß auf den bakteriellen Stoffwechsel. In Gegenwart von Kupfer setzte die Sulfidbildung meist verzögert ein und führte in keinem Fall zu einer vollständigen Umsetzung (s. Abbildung 31).



**Abbildung 31:** Sulfidbildung unter Einfluß von Kupfer



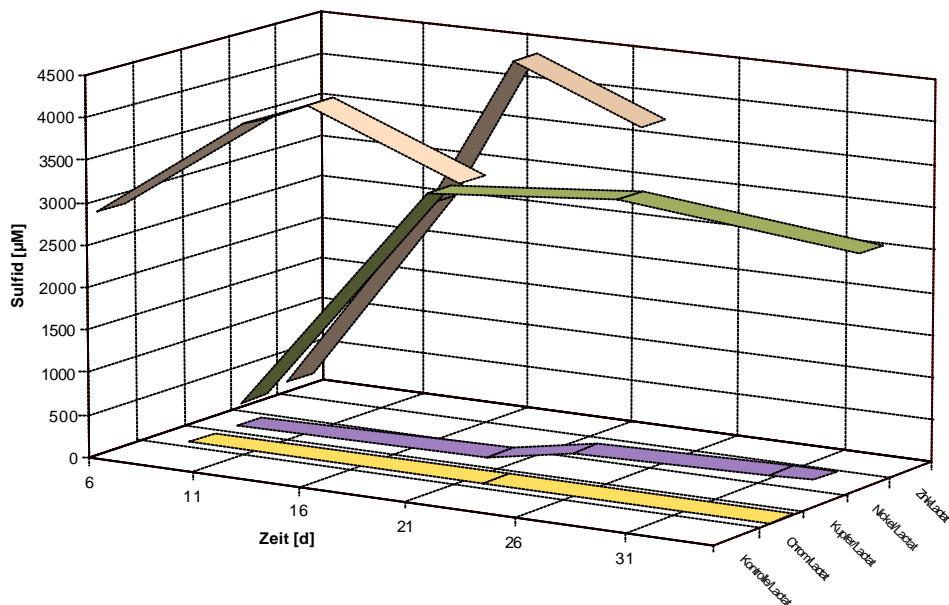
Abbildung 31 zeigt am Beispiel von Kupfer das typische Bild der Entwicklung von Sulfid durch sulfatreduzierende Kulturen unter Schwermetalleinfluß. Oftmals wurde dabei gegen Ende des Versuchs ein Abfall der Konzentration registriert. Für einen derartigen Abfall der Meßwerte gibt es meist mehrere Erklärungsmöglichkeiten: Verluste an Sulfid durch wiederholtes Öffnen zur Probenentnahme, Bildung von Metallsulfiden, die durch den verwendeten optischen Test nicht erfaßt werden, Störungen der Messung durch die eingesetzten Metallverbindungen oder durch reaktive organische Stoffwechselprodukte.

Um einen Eindruck über die maximal erreichbaren Sulfidkonzentrationen zu erhalten, sind die entsprechenden Werte in der nachfolgenden Tabelle 18 zusammengestellt.

**Tabelle 17:** Maximale Sulfidkonzentrationen [ $\mu\text{M}$ ] bei verschiedenen Substraten unter Einfluß von Schwermetallen

Substrat	Schwermetallzugabe				
	Kontrolle	Chrom	Kupfer	Nickel	Zink
D,L-Lactat	4393	26	548	3066	4324
Methanol	78	17	267	148	1613
Ethanol	2921	17	1410	148	1345
Ethylacetat	2496	15	483	253	1969
Ethylenglycol	2071	15	1388	476	339
MEK	140	16	203	74	268

Beim Vergleich der 6 Substrate erkennt man, daß bei D,L-Lactat – außer unter Einfluß von Kupfer – die jeweils höchsten Sulfidkonzentrationen nachgewiesen werden. In der Abbildung 32 ist nun der zeitliche Verlauf der Sulfidbildung im Zuge des Abbaus von D,L-Lactat dargestellt. Bei Zugabe von Nickel war nur mit D,L-Lactat eine effiziente Umsetzung von Sulfat zu Sulfid zu beobachten. Schließlich ist festzuhalten, daß in Gegenwart von 0,5 mM Chrom keine Sulfatreduktion stattfinden kann.



**Abbildung 32:** Sulfidbildung bei Einsatz von D,L-Lactat als Substrat unter Schwermetallbelastung

◆ **Sulfatreduktion bei Einsatz verschiedener Substratkombinationen in Reaktorflüssigkeit**

Aufgrund der Ergebnisse der vorangegangenen Versuchsserie wurden verschiedene Kombinationen von D,L-Lactat mit Lösungsmitteln als Substratgemisch in Gegenwart von Reaktorflüssigkeit aus der Denitrifikationsstufe getestet. In den 5 verschiedenen Ansätzen in 100-ml-Fläschchen wurden die folgenden Volumina bzw. Konzentrationen eingesetzt (s. Tabellen 19 und 20).

**Tabelle 18:** Sulfatreduktion in Reaktorflüssigkeit aus der 1.Stufe

	Versuchsansatz				
	1	2	3	4	5
Salzlösung	20 ml	20 ml	20 ml	20 ml	20 ml
Reaktorflüssigkeit	78 ml	77 ml	77 ml	77 ml	78 ml
Vorkultur	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
Sulfat	3,7 mM	3,7 mM	3,7 mM	3,7 mM	3,7 mM
D,L-Lactat	5,5 mM	4,4 mM	4,4 mM	4,4 mM	2,2 mM
Ethylacetat	5,5 mM	4,4 mM	4,4 mM	4,4 mM	6,6 mM
Methanol		1,5 mM		0,7 mM	
Ethylenglykol			4,4 mM	2,2 mM	

**Tabelle 19:** Sulfidbildung unter Vorgabe verschiedener Substratkombinationen

Substratanteile gemäß Stöchiometrie		Versuchsansatz				
		1	2	3	4	5
	D,L-Lactat	50	40	40	40	25
	Ethylacetat	50	40	40	40	75
	Methanol		20		10	
	Ethylenglycol			20	10	
	Sulfid	1,52 mM	2,12 mM	1,31 mM	2,15 mM	2,36 mM

Die Ergebnisse in der Tabelle 20 zeigen, daß auch bei Einsatz von Reaktorflüssigkeit anstelle einer definierten Salz- und Spurenelementlösung eine deutliche Sulfatreduktion stattfindet, die jedoch das Niveau von ca. 2 mM kaum überschreitet.

Abschließend ist zu diesen Untersuchungen noch festzuhalten, daß im mikroskopischen Bild der Bakterienkulturen überwiegend Organismen aus der Gattung *Desulfovibrio* beobachtet wurden.

#### 2.1.2.4 Gewinnung von Massenkulturen und Optimierung der Anzuchtbedingungen

Die Versuche zur Anzucht von Massenkulturen denitrifizierender Bakterien wurden mit 4 Vorkulturen (500 ml) mit verschiedenen Substratkombinationen (s. Tabelle 21) gestartet und dann mit zwei Massenkulturen (6 l) mit und ohne Schwermetallbelastung fortgesetzt. Ziel dieser Versuchsserien war die Ermittlung des Ertragskoeffizienten – angegeben als gebildete bakterielle Trockenmasse pro Mol abgebauten Nitrats - unter Kontrollbedingungen und unter dem Einfluß von Beizabwasser bei Verwendung derselben Substratkombination.

Zur Ermittlung einer sinnvollen Kombination von leicht abbaubaren Substraten, wurde ein Vorversuch mit 4 Ansätzen in 500-ml-Flaschen durchgeführt. Als Vorkultur wurden dabei 40 ml aus der 1. Reaktorstufe und als Substrate die in der nachfolgenden Tabelle aufgelisteten Substanzen eingesetzt.

**Tabelle 20:** Versuchsansätze zur Ermittlung einer optimalen Substratkombination

Ansatz	D,L-Lactat		Ethylacetat		Ethylenglycol		Methanol	
1	10 mM	100%	-.-		-.-		-.-	
2	5 mM	50%	3 mM	50%	-.-		-.-	
3	4 mM	40%	2,4 mM	40%	2,4 mM	20%	-.-	
4	4 mM	40%	2,4 mM	40%	1,2 mM	10%	2 mM	10%

Bei der Festlegung der aufgelisteten Konzentrationen wurde vorausgesetzt, daß der bakterielle Abbau gemäß den stöchiometrischen Gleichungen für D,L-Lactat (10), Ethylacetat (13), Ethylenglycol (14) und Methanol (11) stattfindet. Außerdem wurde berücksichtigt, daß ein zusätzlicher Bedarf an Kohlenstoffverbindungen (20% der Substratkonzentration) für den Aufbau der bakteriellen Biomasse besteht.

Als Ergebnis des Nitratabbaus wurden bei einer Startkonzentration von ca. 18,6 mM nach 5 Tagen Inkubation die folgenden Werte (s. Tabelle 22) erhalten:

**Tabelle 21:** Nitratkonzentration nach 5 Tagen Inkubation mit unterschiedlichen Substraten

Ansatz (s. Tab. 21)		Nitrat [mM]
	1	8,93
	2	5,81
	3	6,61
	4	7,85

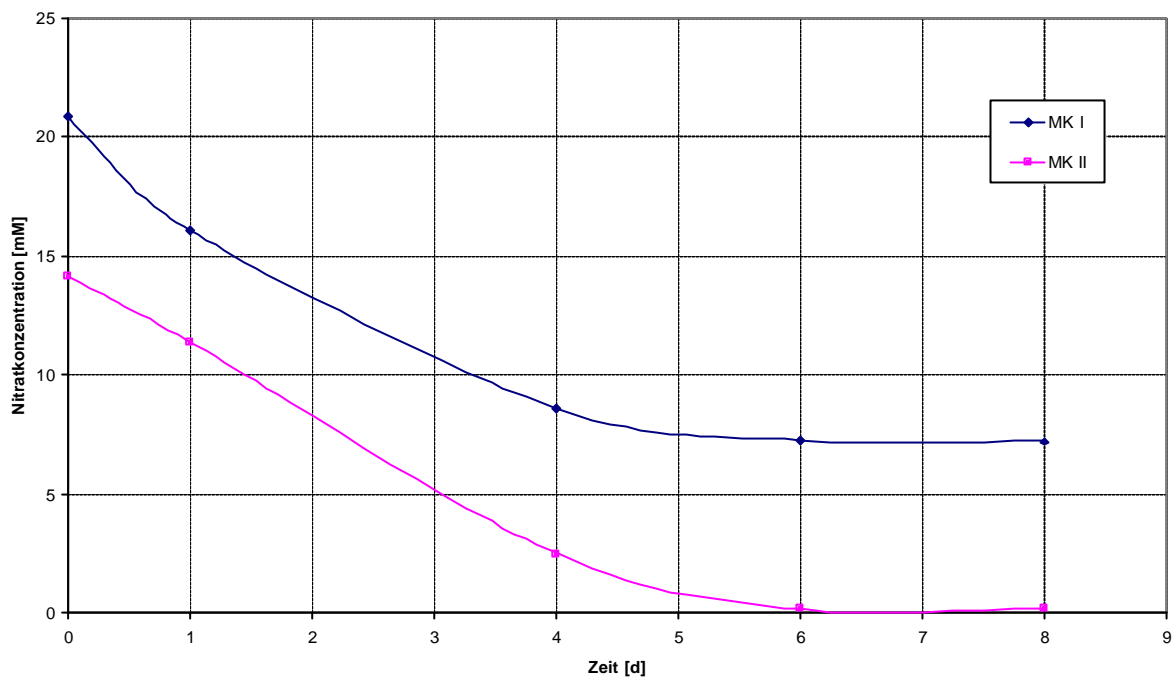
Gemäß Tabelle 22 war der Abbau des Nitrats bei der Kombination von D,L-Lactat und Ethylacetat (Ansatz 2) nach 5 Tagen am weitesten fortgeschritten, so daß diese Substratkombination für den Versuch mit und ohne Beizabwasser ausgewählt und jeweils 200 ml vom Ansatz 2 als Vorkultur für die beiden 6-l-Flaschen verwendet wurden.

In der nachfolgenden Tabelle 23 sind nun die Chemikalien aufgelistet, die - außer den Substraten - in 6 l Medium gelöst waren. Dabei wurde der Eintrag einzelner Ionen und Moleküle durch das Beizabwasser berücksichtigt. Insbesondere wurde bei dem Ansatz mit Beizabwasser kein weiteres Nitrat zugesetzt. Während des Versuches wurden die beiden Flüssigkeiten leicht gerührt. Die Inkubation fand bei Raumtemperatur statt.

**Tabelle 22:** Zusammensetzung der definierten Salz- und Spurenelementlösungen zur Anzucht von Massenkulturen denitrifizierender Bakterien unter Einfluß von Schwermetallen

Endkonzentration		Mineralsalz/ Spurenelement	Konzentration der Stammlösung	Kontrollansatz	Ansatz mit Beizabwasser
				Zugabe pro 6 l Medium	Zugabe pro 6 l Medium
0,3 g/l	0,4 g/l	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O		1,8 g	2,4 g
0,1 g/l		MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	10 g/l	60 ml	
0,2 g/l		KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10 g/l	120 ml	120 ml
0,25 g/l		NH <sub>4</sub> Cl	10 g/l	150 ml	150 ml
0,3 g/l		KCl	10 g/l	180 ml	180 ml
0,15 g/l		CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O		0,9 g CaCl <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	0,9 g CaCl <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O
2,5 g/l		NaHCO <sub>3</sub>		15 g	15 g
3 mg/l		FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1 g/l	3 ml	
70 µg/l		ZnCl <sub>2</sub>	700 mg/l	600 µl	
24 µg/l		NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	240 mg/l		
2 µg/l		CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	20 mg/l		
122 µg/l		MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1,22 g/l		
190 µg/l		CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,9 g/l		
122 µg/l		MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	122 mg/l		
190 µg/l		CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	190 mg/l		6 ml
36 µg/l		Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	720 mg/l	300 µl	300 µl
4 µg/l		Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	80 mg/l		
3 µg/l		Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	60 mg/l		
20 mM		NaNO <sub>3</sub>		10,2 g	
20 mM		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			240 ml Beizabwasser

Abbildung 33 zeigt den zeitlichen Verlauf der Nitratkonzentration in den beiden Ansätzen (Kontrollansatz: MKI, Ansatz mit Beizabwasser: MKII) vom Beginn des Versuchs bis zum Zeitpunkt der Entnahme der Volumina (MKI: 690 ml, MKII: 680 ml) zur Trockengewichtsbestimmung.



**Abbildung 33:** Nitratabbau bei der Gewinnung von Massenkulturen in Gegenwart von Beizabwasser und im Kontrollansatz

Abbildung 33 zeigt, daß zum Zeitpunkt der Trockengewichtsbestimmung das Nitrat entweder völlig verbraucht (MKII) oder der Abbau zum Stillstand gekommen war. Die in dem Ansatz mit Beizabwasser ausgefallenen Schwermetallhydroxide und -carbonate trennten sich innerhalb weniger Minuten nach Beendigung der Rührung ab, so daß sie als Störfaktor bei einer Probenentnahme aus dem oberen Drittel der 6-l-Flaschen nicht weiter berücksichtigt wurden.

Jeweils 12 Rörchen mit ca. 10 ml Bakterienkultur wurden 10 min bei 6000 Upm zentrifugiert, der jeweilige Überstand verworfen und die Sedimente in 50 mM-Phosphatpuffer aufgenommen. Nach erneuter Zentrifugation wurden die Sedimente wiederum in der Pufferlösung resuspendiert, in zwei vorher abgewogene Rörchen übertragen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Ergebnis ist in der Tabelle 24 zusammengefaßt.

**Tabelle 23:** Ergebnis der Trockengewichtsbestimmung

	Nitratkonzentration [mM]		Konzentrationsdifferenz [mM]	Trockengewicht pro Volumen [g/l]	Ertrag [g/Mol]
	Start	Ende			
MK I	20,82	7,2	13,62	0,158	11,6
MK II	14,13	0,19	13,94	0,174	12,4

Die gemessenen und berechneten Werte in der Tabelle 24 zeigen, daß auch unter Einfluß der Schwermetalle aus dem Beizabwasser eine effiziente Bildung bakterieller Biomasse im Zuge der

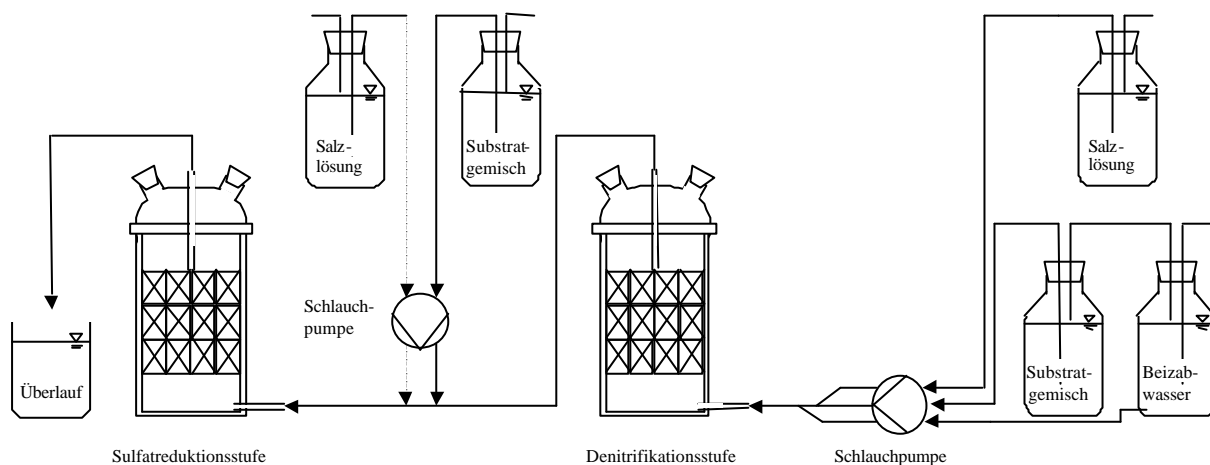
Denitrifikation erfolgt. Die Ertragskoeffizienten können aufgrund der üblichen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung mikrobiologischer Größen als annähernd gleich angesehen werden.

### 2.1.3 Versuche mit Laborreaktoren

#### 2.1.3.1 Prozeßführung gemäß Patentidee

In den Arbeitsschwerpunkten 102, 702, 802 und 1002 wurden vier Laborreaktoren aufgebaut, in Betrieb genommen und zur Durchführung von Experimenten mit industriellen Abwässern eingesetzt.

Gemäß der Patentschrift 196 04 689 „Verfahren zum Entfernen von Eisen und/oder einem Schwermetall, Nitrat und Fluorid aus sauren Lösungen.“ war eine zweistufige Prozeßführung vorgesehen, wie in der Abbildung 1 dargestellt. Zu diesem Konzept gehört eine bestimmte Reihenfolge der mikrobiellen Prozesse, wobei zuerst eine Denitrifikationsstufe vorgesehen war, der dann eine Stufe für die Sulfatreduktion nachgeschaltet werden sollte. Die Abbildung 34 illustriert diesen Ablauf der Prozesse im Labormaßstab.

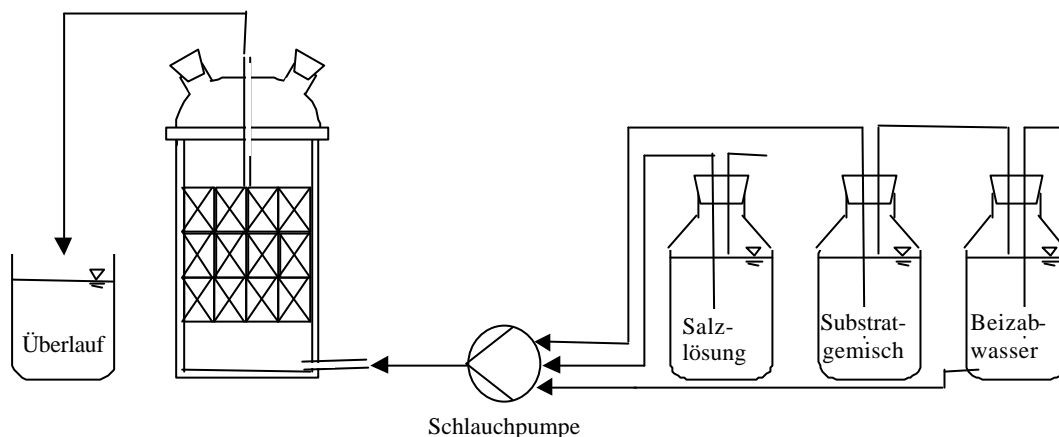


**Abbildung 34:** Versuchsaufbau bei zweistufiger Prozeßführung

Als Voraussetzung für Versuche mit einer Laboranlage gemäß Abbildung 34 wurde geprüft, ob die Denitrifikationsstufe unter Zufuhr von Abwasser stabil betrieben werden kann. Als Alternativen wurden die Zufuhr von Abwasser in die Sulfatreduktionsstufe bzw. die Ausfällung von Schwermetallen durch das Sulfid im Überlauf der 2. Stufe untersucht.

### 2.1.3.2 Reaktoraufbau für die Untersuchung einstufiger Prozesse

Wie bereits oben erwähnt, wurden vier Laborreaktoren (R1 bis R4) aufgebaut und zuerst unabhängig voneinander betrieben, um - wie in der Patentschrift vorgeschlagen – zuerst die Denitrifikation als erste Stufe und die Sulfatreduktion als zweite Stufe zu etablieren. Gemäß Abbildung 35 wurde jeder Reaktor über eine peristaltische Pumpe mit Salzlösung, Substratgemisch und Beizabwasser versorgt.



**Abbildung 35:** Versuchsaufbau bei einstufiger Prozeßführung

Die Fließraten der drei Flüssigkeiten über die Pumpe in den Reaktor waren annähernd gleich, so daß sich die Konzentration jeder zugeführten Substanz im Reaktor auf ein Drittel des Ausgangswertes in dem Vorratsbehälter verminderte. Die Reaktorflüssigkeit gelangte dann über ein Einleitungsrohr in den Überlauf, wobei durch die Eintauchtiefe des Rohrs der Füllstand im Reaktorgefäß bestimmt wurde.

Die vier doppelwandigen 1-l-Glasreaktoren waren autoklavierbar und hatten einen Innendurchmesser von 60 mm. Die Flüssigkeitszufuhr (Beizabwasser, Salzlösung, Substrate) erfolgte über einen Bodeneinlaß. Das temperierte Innenvolumen beträgt bei den Reaktoren jeweils ca. 1,15 l, während sich oberhalb der Ummantelung noch ein freier Raum von ca. 350 ml befand. Dieses Volumen konnte als Gas- oder Flüssigkeitsraum genutzt werden.

Jeder Reaktor hatte einen Deckel mit 7 Stutzen, die sowohl für den Ablauf der Reaktorflüssigkeit, den Gasauslaß, die Aufnahme von Meßsonden sowie die Zufuhr von Titrationslösungen genutzt werden konnten. Auch die manuelle Probenentnahme und die Zugabe weiterer Lösungen waren hier möglich.

In die Reaktoren für die denitrifizierenden Bakterien (R1, R3) wurden bis zur Höhe des Wassermantels ca. 50 g bzw. 80g 1“-Polypropylenfüllkörper der Fa. NSW Umwelttechnik, Nordenham, gefüllt. Aufgrund der Geometrie der Füllkörper ergibt sich aus den Herstellerangaben eine Gesamtoberfläche von 1200 cm<sup>2</sup> bzw. 2000 cm<sup>2</sup>, die die Bakterien anfänglich besiedeln konnten (s. Tabelle 25).



Die Reaktoren für die sulfatreduzierenden Bakterien (R2, R4) enthielten die in der Tabelle 25 angegebenen Mengen an 5/8“- PP-Füllkörper, wodurch die aufgelisteten Flächen für die bakterielle Besiedlung zur Verfügung standen. Um die Biofilmbildung auf der Kunststoffoberfläche zu erleichtern, wurde auf den Füllkörpern vor der Animpfung mit Bakterien Eisensulfid abgeschieden. Hierzu wurde zuerst durch Zufuhr einer hoch konzentrierten Vorratslösung in der Reaktorflüssigkeit eine Konzentration von 1,5 mM FeSO<sub>4</sub> hergestellt, danach festes Na<sub>2</sub>S·9 H<sub>2</sub>O in stöchiometrischer Relation zugegeben, so daß fein verteilt FeS auf den Füllkörpern ausfällt.

**Tabelle 24:** Reaktorkonfigurationen

<b>Bezeichnung</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>
<i>Prozeß</i>	<i>Denitrifikation</i>	<i>Sulfatreduktion</i>	<i>Denitrifikation</i>	<i>Sulfatreduktion</i>
Flüssigkeitsvolumen	1,5 l	1,5 l	1,5 l	1,5 l
Masse, Größe und Oberfläche der PP-Füllkörper	50 g	75 g	80 g	100 g
	1“	5/8“	1“	5/8“
	1250 cm <sup>2</sup>	2200 cm <sup>2</sup>	2000 cm <sup>2</sup>	2950 cm <sup>2</sup>
Medium	mineralisch	Mineralisch	mineralisch	mineralisch
Substrate	Methylethylketon (Phase 1-3) Ethylacetat, D,L-Lactat (Phase 3-5)	Ethylacetat, D,L-Lactat	Ethylacetat, D,L-Lactat	Ethylacetat, D,L-Lactat
Abwasserzufuhr	Eisenmann (Phase 1-3) Grau (Phase 3-5)	Keine Zufuhr, sondern nachgeschaltete Sulfidfällung	Grau: Beizabwasser	Wendt Diawal: Gemisch aus drei Abwässern
Aufgabenstellung in verschiedenen Versuchsphasen	diskontinuierliche Zufuhr von Beizabwasser	Zufuhr von D,L-Lactat und Ethylacetat im Verhältnis 50:50	Reaktivierung der Biomasse nach Beizabwasserzufuhr	Zugabe des Abwassergemisches direkt in den Reaktor
	Optimierung des Nitratabbaus	Steigerung des Anteils der Lösungsmittel am Substratgemisch	Zufuhr cyanidhaltiger Abwässer nach Vorbehandlung	Zugabe verschiedener Abwassergemische

In der Tabelle 25 sind neben den geometrischen Faktoren, die das Verhalten der Bakterien in den Reaktoren bestimmten, auch die Bedingungen bzw. Problemstellungen angegeben, die für verschiedene Versuchsphasen charakteristisch waren, bis zu jenem Zeitpunkt, ab dem die Prozeßführung grundlegend umgestellt wurde. Bevor die Ergebnisse der Untersuchungen an Reaktoren im einzelnen dargestellt werden, wird zuerst noch erläutert, wo die Grenzen der Steuerbarkeit der Vorgänge in den Reaktoren lagen.

### 2.1.3.3 Steuerung der Laborreaktoren

Die Kontrolle der wesentlichen Parameter beim Betrieb der Reaktoren 1 und 3 (Denitrifikationsstufen) der Laboranlage zur Schwermetallelimination wurde – wie folgt – durchgeführt: pH-Wert, Redoxpotential, Optische Dichte und Nitratkonzentration wurden meist einmal täglich und bei Bedarf ggf. häufiger gemessen.

pH-Wert und Redoxpotential wurden mit Hilfe von Elektroden gemessen, die über die Stutzen in die Reaktorflüssigkeit eingeführt wurden. Die Anzeige des pH-Wertes war nach relativ kurzer Zeit konstant, während stabile Werte für das Redoxpotential erst nach etwa 15 min bis 30 min erreicht wurden. Theoretische Überlegungen und praktische Erfahrungen zeigen, daß nur unter anoxischen Bedingungen sinnvolle Werte erhalten werden können. Das bedeutet, daß bei Überlastung der 1. Reaktorstufe mit Beizabwasser die Anzeige zu niedrig war, da die wahren Redoxverhältnisse nur unzureichend erfaßt wurden, sobald sie durch Sauerstoff bestimmt wurden. Unabhängig von der Zufuhr von Beizabwasser ergeben Messungen des Reduktionspotentials mit Pt-Redoxelektroden in Gegenwart von Sauerstoff zu niedrige Werte [40].

Für die Messung der Optischen Dichte und der Nitratkonzentration wurden ca. 15 ml Flüssigkeit aus dem oberen Drittel des Reaktors abpipettiert. Die Bestimmung der Optischen Dichte erfolgte in 1-cm-Küvetten bei  $\lambda = 578$  nm und kann als Maß für Bakteriendichte in der Flüssigkeit angesehen werden. Probleme traten auf, sobald das Beizabwasser eine gelblich braune Verfärbung der Lösung bewirkte, so daß ergänzend eine mikroskopische Kontrolle an der Probe vorgenommen werden mußte.

Bei der Messung von Nitrat mit Hilfe einer ionensensitiven Elektrode wurde, sofern niedrige Konzentrationswerte erwartet wurden, maximal 10 ml Probenvolumen eingesetzt, wozu 20 ml Konditionierlösung gegeben werden mußten, um Störungen der Messung durch weitere Anionen, insbesondere Chromat, zu minimieren. Weitere Einzelheiten zum Umgang mit den Schwierigkeiten und Problemen bei der Nitratbestimmung sind unter 1.2.4.1 erläutert.

Der Einsatz einer Nitratelektrode zur online Messung war nicht möglich, da die zu messende Probe außerhalb des Systems in einer Probenkonditionierlösung aufgenommen werden mußte. Ob eine Online-Messung des pH-Wertes sinnvoll ist, wurde nicht erprobt, ist jedoch zweifelhaft, denn es ist bereits bekannt, daß handelsübliche Elektroden durch die längerfristige Einwirkung von Sulfid geschädigt werden. Eine ähnlich negative Wirkung ist auch durch die Komponenten des Beizabwassers zu erwarten.

Der Messung des Redoxpotentials in der Reaktorflüssigkeit war aus den oben genannten Gründen enge Grenzen gesetzt. Weiterhin reagieren Redoxelektroden meist viel zu langsam auf negative (ggf. auch positive) Veränderungen, um auf ein entsprechendes Signal eine effektive Regelung aufbauen zu können.

### 2.1.3.4 Versuchsphasen 1 bis 6 des Reaktors R1

Aus dem Vorratsbehälter für das Beizabwasser wurde Nitrat mit einer Konzentration von  $c_{\text{NO}_3} = 105 \text{ mM}$  in den Reaktor für die denitrifizierenden Bakterien gepumpt. Aufgrund älterer Analysen wurde jedoch angenommen, daß die Konzentration  $c_{\text{NO}_3} = 60 \text{ mM}$  betrug. Aufgrund dieser Vorgabe wurde im 2. Vorratsbehälter für das Substrat eine Konzentration an Methylethylketon von  $c_{\text{MEK}} = 13,65 \text{ mM}$  eingestellt. Diese Konzentration entspricht genau jener Konzentration an Substrat, die benötigt wird, um  $60 \text{ mM}$  Nitrat gemäß Gleichung (25) umzusetzen.

Im 3. Vorratsbehälter befand sich eine Salz- und Spurenelementlösung in 3fach erhöhter Konzentration (s. Tabelle 26), um die Verdünnung durch die Zufuhr von Lösungsmitteln und Beizabwasser auszugleichen.

**Tabelle 25:** 3fach konzentrierte Salz- und Spurenelementlösung

Endkonzentration	Mineralsalz/ Spurenelement	Konzentration der Stammlösung	3fache Konzentration für 2 l
0,3 g/l	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	10 g/l	60 ml
0,9 g/l	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10 g/l	180 ml
0,6 g/l	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10 g/l	120 ml
0,75 g/l	NH <sub>4</sub> Cl		1,5 g
0,9 g/l	KCl	10 g/l	180 ml
0,45 g/l	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10 g/l	90 ml
366 µg/l	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	122 mg/l	6 ml
570 µg/l	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	190 mg/l	
108 µg/l	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	720 mg/l	300 µl
12 µg/l	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	80 mg/l	
9 µg/l	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	60 mg/l	

Die Salz- und Spurenelementlösung enthielt nur jene Anionen und Kationen, die nicht bereits durch das Beizabwasser (Eisen, Zink, Nickel) in den Reaktor gelangten. Nach dem Einwiegen der Salze hatte die Lösung einen pH-Wert von  $\text{pH} = 4,6$ , der mit Hilfe von NaOH-Plätzchen auf  $\text{pH} = 6,6$  eingestellt wurde.

Der Reaktor wurde bestückt mit 32 1"-PP-Füllkörpern, auf denen sich aufgrund des Einsatzes bei einer vorangegangenen früheren Versuchsserie bereits ein schleimiger bräunlicher Belag befand. Im mikroskopischen Bild waren im Belag hauptsächlich kleine Stäbchen sichtbar, die nur lokal begrenzt beweglich waren, da sie wahrscheinlich in einer Polymermatrix eingebunden waren.

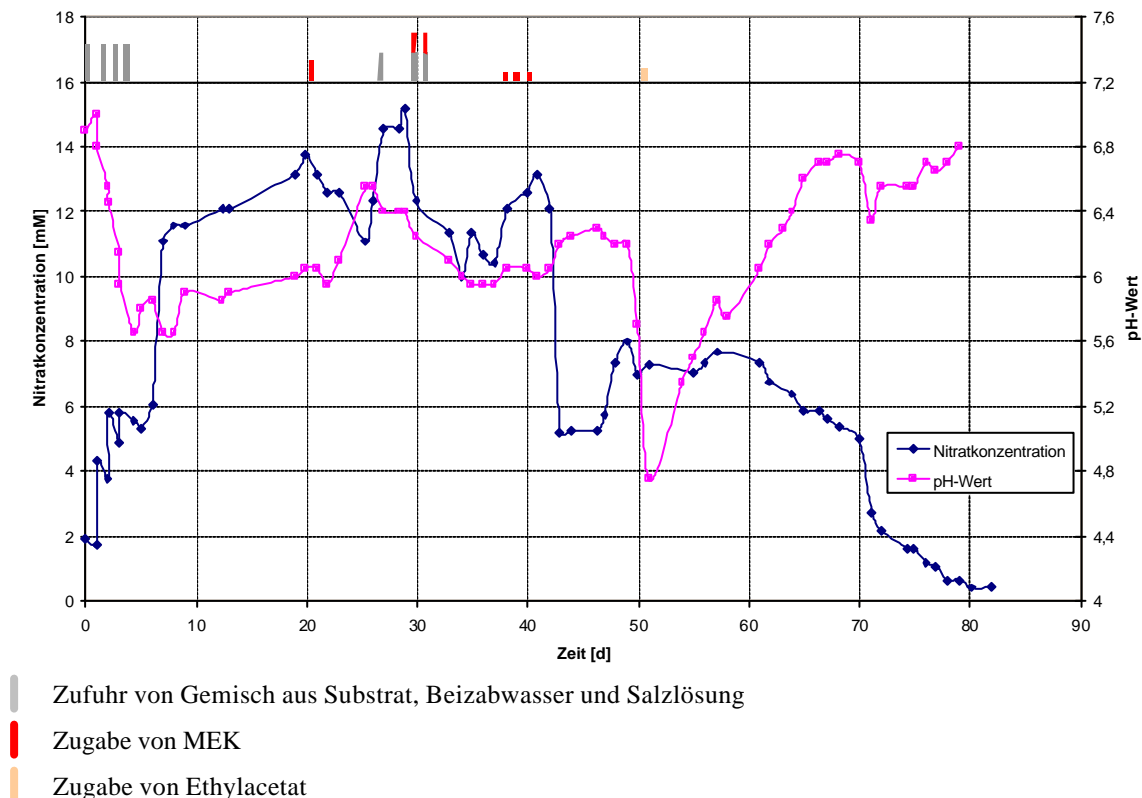
Daneben traten ovale größere Zellen auf, bei denen es sich möglicherweise um Hefen handelte, die an ein saures Milieu besser angepaßt sind als die meisten Bakterienarten.

Die Flüssigkeit im Reaktor bestand zu Beginn der Versuche aus 850 ml einer denitrifizierenden Massenkultur und 350 ml einer Salzlösung, die für Bakterien mit diesem Stoffwechsellyp spezifisch ist.

### ◆ Versuchsphase 1 der 1. Reaktorstufe

Anfangs war geplant, über die tägliche Zufuhr von ca. 28 ml Beizabwasser die Nitratkonzentration um  $\Delta c_{\text{NO}_3} = 1,37 \text{ mM}$  zu erhöhen, den Abbau innerhalb eines Tages stattfinden zu lassen und durch Messung am nächsten Tag zu kontrollieren. Da die spätere Nachkontrolle des Vorrats an verdünntem Beizabwasser jedoch eine Konzentration von  $c_{\text{NO}_3} = 105 \text{ mM}$  ergab, mußte mit einer Konzentrationserhöhung von  $\Delta c_{\text{NO}_3} = 2,4 \text{ mM}$  gerechnet werden. Die Volumina, die für die Proben entnommen und durch die Salz- und Substratlösung sowie Beizabwasser zugeführt wurden, waren in etwa gleich groß, so daß es keinen Überlauf gab.

Wie der nachfolgenden Abbildung 36 zu entnehmen ist, stieg innerhalb von 4 Tagen die Nitratkonzentration deutlich an, während der pH-Wert um  $\Delta \text{pH} = 1,35$  abfiel. Der Wert für Nitrat am 5. Versuchstag lag dann in der Größenordnung ( $c_{\text{NO}_3} = 11,08 \text{ mM}$ ), die man erhält, wenn annimmt, daß kein Abbau stattfand.



**Abbildung 36:** Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der Versuchsphase 1 des Reaktors R1

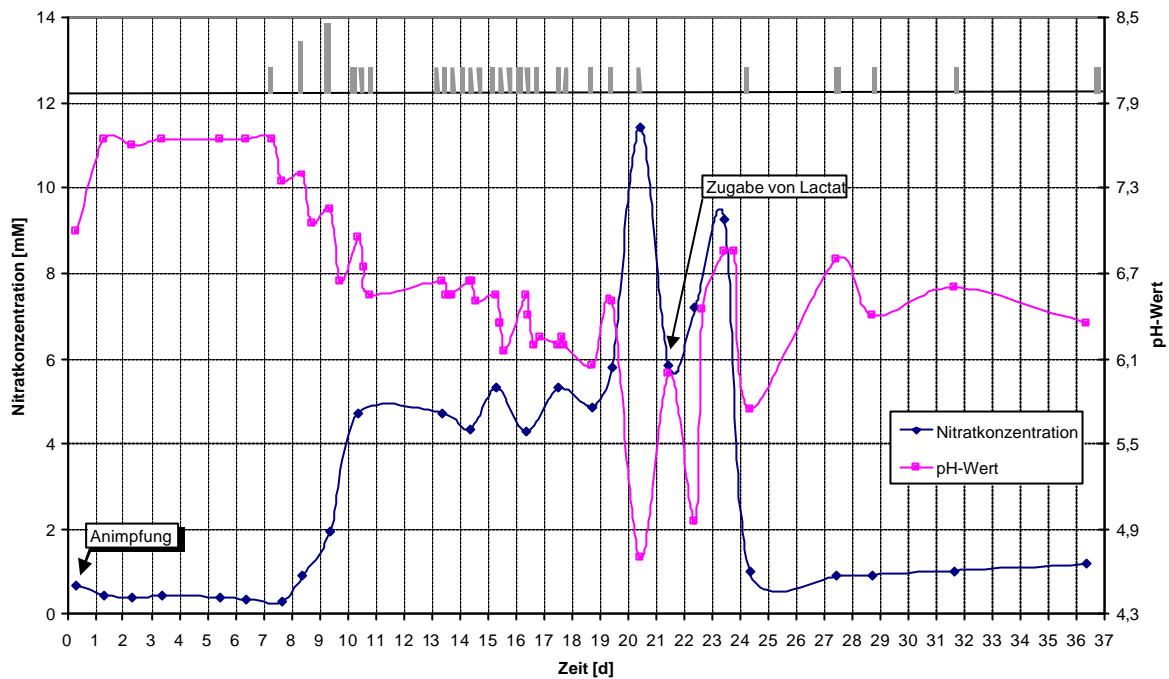
Da in den folgenden 14 Tagen kein Abbau zu beobachten war, wurde versucht, durch eine einmalige Substratzugabe den Nitratabbau zu fördern. Daraufhin stieg der pH-Wert an und die Nitratkonzentration sank. Folglich wurde versucht, das Versuchsprogramm wieder aufzunehmen. Das Ergebnis war, daß die Nitratkonzentration ab dem 30. Versuchstag relativ stabil bei Werten in der Größenordnung von 10 bis 12 mM blieb. Zur Absenkung der Nitratkonzentration wurde dreimal Methylethylketon in den Reaktor pipettiert. Diese zusätzliche Substratzufuhr wirkte sich jedoch erst mit einer gewissen Zeitverzögerung aus. Die einmalige Zugabe von Ethylacetat hatte den unerwünschten Nebeneffekt einer vorübergehenden Ansäuerung der Reaktorflüssigkeit, so daß erst nach einer nochmaligen Verzögerung von 10 Tagen der vollständige Nitratabbau einsetzte.

Das Fazit dieser 1. Versuchsphase besteht darin, daß die angestrebte Prozeßführung mit einem Lösungsmittel als Substrat und einem auf ein Drittel der Ausgangskonzentration verdünnten Beizabwasser nicht erfolgreich durchgeführt werden kann, da keine stabile Prozeßführung möglich ist und in Situationen, in denen die Umsetzungen gehemmt sind, die Blockaden nur mit erheblicher zeitlicher Verzögerung überwunden werden können.

Als Erklärung für das Verhalten des Systems während der 1. Phase des Reaktorbetriebs kann angenommen werden, daß Nitrit und Aceton als potentielle Zwischenprodukte den Denitrifikationsprozeß hemmen. Weiterhin könnte sich auch die Toxizität der Schwermetalle erst bei wiederholter Zufuhr akkumulierend und letztlich irreversibel erweisen.

#### ◆ **Versuchsphase 2 der 1. Reaktorstufe**

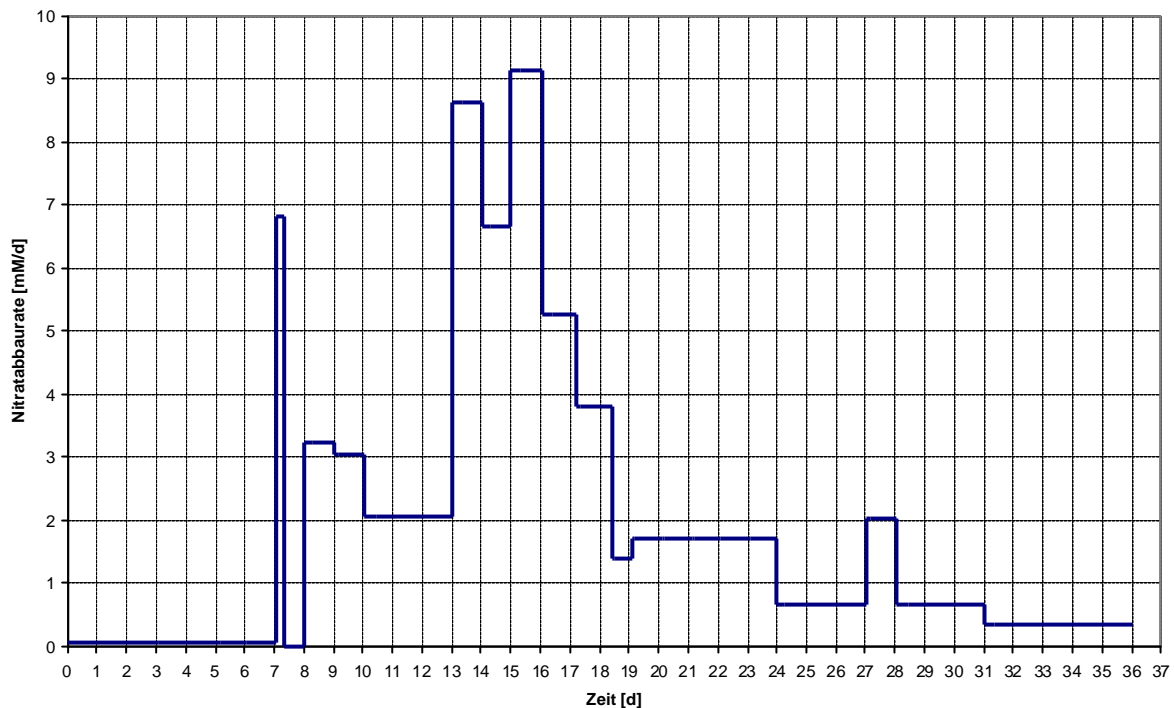
Am Ende der Versuchsphase 1 war durch mehrmalige Probenentnahme ohne nachfolgende Zufuhr aus den Vorratsgefäßen das Flüssigkeitsvolumen derartig gesunken, daß ein Auffüllen mit ca. 600 ml verschiedener denitrifizierender Kulturen nötig wurde. Nach einer Woche wurde dann mit der gleichzeitigen Zufuhr von Beizabwasser, Salzlösung und einer Substratlösung mit 60 mM D,L-Lactat begonnen. In dieser Versuchsphase lag die Konzentration des zugeführten Substrats um 25% über derjenigen, die gemäß der Stöchiometrie bei 115 mM Nitrat im verdünnten Beizabwasser erforderlich gewesen wäre. In der nachfolgenden Abbildung 37 sind die einzelnen Zufuhrintervalle angegeben.



Zufuhr von Substratlösung, Beizabwasser und Salzlösung

**Abbildung 37:** Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der Versuchsphase 2 des Reaktors R1

Nach einem anfänglichen Anstieg von ca. 4 mM blieb die Nitratkonzentration über 10 Tage stabil, so daß ein durchgehender Abbau von Nitrat - wenn auch mit variierenden Raten - festgestellt werden konnte (Abbildung 38). Es folgten dann mehrere Tage ohne Zufuhr, jedoch mit großen Schwankungen der Nitratkonzentration und des pH-Wertes. Durch eine einmalige Zugabe von D,L-Lactat sank dann mit einer Verzögerung von 3 Tagen die Nitratkonzentration deutlich, so daß mit einer sehr geringen Frequenz der Reaktorbetrieb fortgesetzt werden konnte. Die Versuchsphase 2 wurde beendet, um den Abbau von Substratgemischen aus D,L-Lactat und einem Lösungsmittel zu untersuchen.



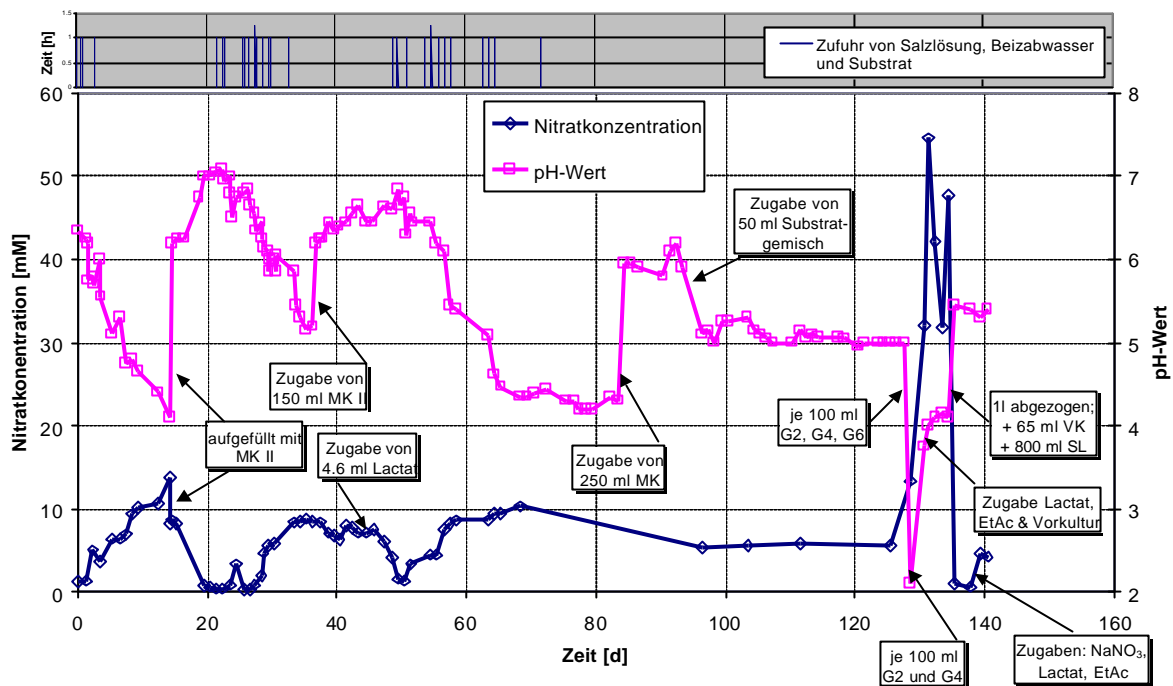
**Abbildung 38:** Zeitlicher Verlauf der Raten des Nitratabbaus während der Versuchsphase 2

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß ein stabiler Reaktorbetrieb mit D,L-Lactat möglich ist, wenn der Substratüberschuß (relativ zur Stöchiometrie) höher als 25% gewählt wird. Bei den bisherigen Versuchen wurde eine maximale Nitratabbaurate von  $r = 9,14$  mM/d erreicht, die ca. 15% der angestrebten Rate für den Reaktorbetrieb darstellt.

### ◆ Versuchsphase 3 der 1. Reaktorstufe

Die 3. Versuchsphase wurde mit frischer Salzlösung im Reaktor, einer frisch hergestellten Verdünnung des Beizabwassers und unter Einsatz von D,L-Lactat und Ethylacetat als Substratgemisch gestartet. Wie in Abbildung 39 gezeigt, fiel der pH-Wert aufgrund der Zufuhr von Beizabwasser, während sowohl die Nitratkonzentration als auch das Redox-potential stiegen. Im Verlauf dieser Versuchsphase zeigte das System dreimal ein ähnliches Verhalten, wobei nur durch Zugabe von Bakterien in Form der vorhandenen Massenkultur MK II ein Anstieg des pH-Wertes erreicht werden konnte. Der gewünschte Nitratabbau setzte dagegen nur ein, wenn zusätzlich Substrat zugeführt wurde.

Schließlich kam es zum Stillstand auf hohem Niveau bzgl. der Nitratkonzentration (ca. 5 mM) und niedrigem pH-Wert von  $\text{pH} = 5$ . Auch durch die Zugabe des Substratgemisches konnte in dieser Situation keine anhaltende Verbesserung bzgl. der Abbauleistung mehr erzielt werden.



**Abbildung 39:** Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der 3. ^ Versuchsphase der Reaktors R1

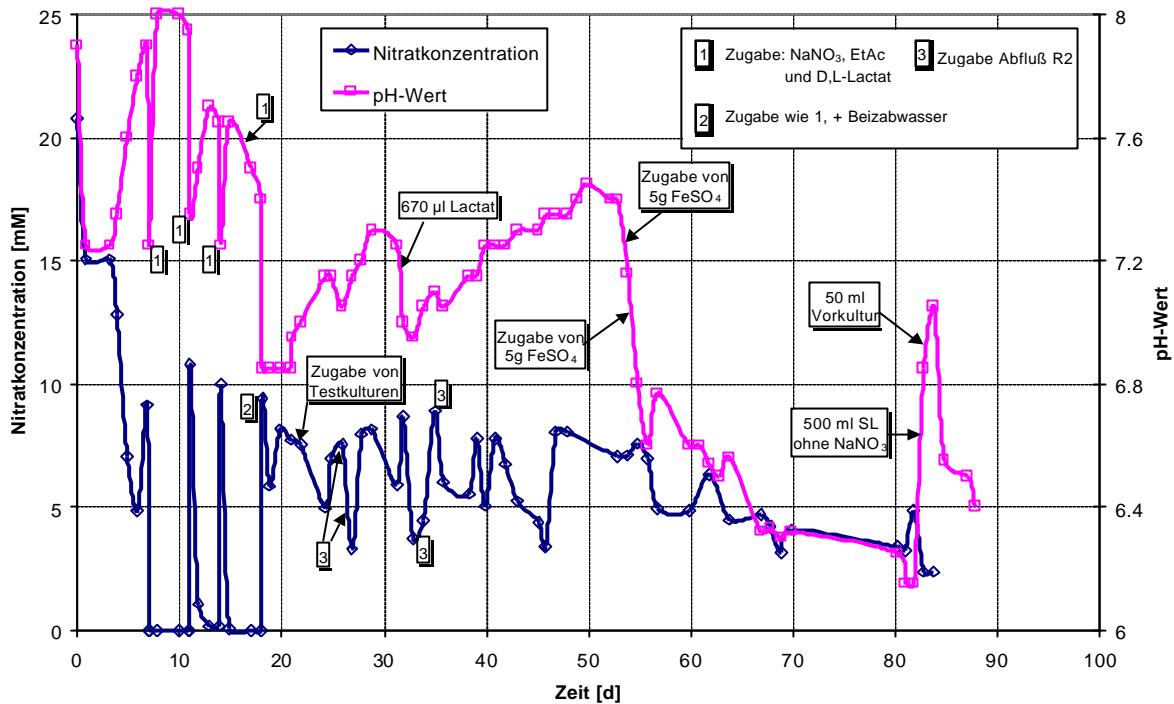
Die 3. Versuchsphase endete mit der Zugabe von jeweils 100 ml der Galvanikabwässer G2, G4 und G6. Die vorhandenen Daten über ihre Zusammensetzung sind im nachfolgenden Abschnitt (2.1.3.5) in der Tabelle 27 aufgelistet.

Die Versuche, durch den teilweisen Ersatz der Reaktorflüssigkeit das System zu reaktivieren, wurden schließlich aufgegeben und die Reaktorflüssigkeit vollständig abgelassen. Der Reaktor wurde mit Leitungswasser gespült und das System in der 4. Versuchsphase neu gestartet.

#### ◆ Versuchsphase 4 der 1. Reaktorstufe

Die 4. Versuchsphase wurde unter Einsatz von 500 ml der denitrifizierenden Massenkultur gestartet. Als Substrat wurde ein Gemisch aus D,L-Lactat und Ethylacetat eingesetzt, so daß die Anfangskonzentration 5 mM bzw. 3 mM betrug. Die Zugabe von Nitrat, D,L-Lactat und Ethylacetat wurde viermal wiederholt, um das System optimal auf die Zugabe des Gemisches der Galvanikabwässer vorzubereiten., d.h. Einstellung einer relativ hohe Bakteriendichte bei leicht basischem pH-Wert und vollständigem Nitratabbau. Abbildung 40 zeigt diese Ausgangssituation und den Effekt der Zugabe der Abwasserkombination G2, G4, G6.





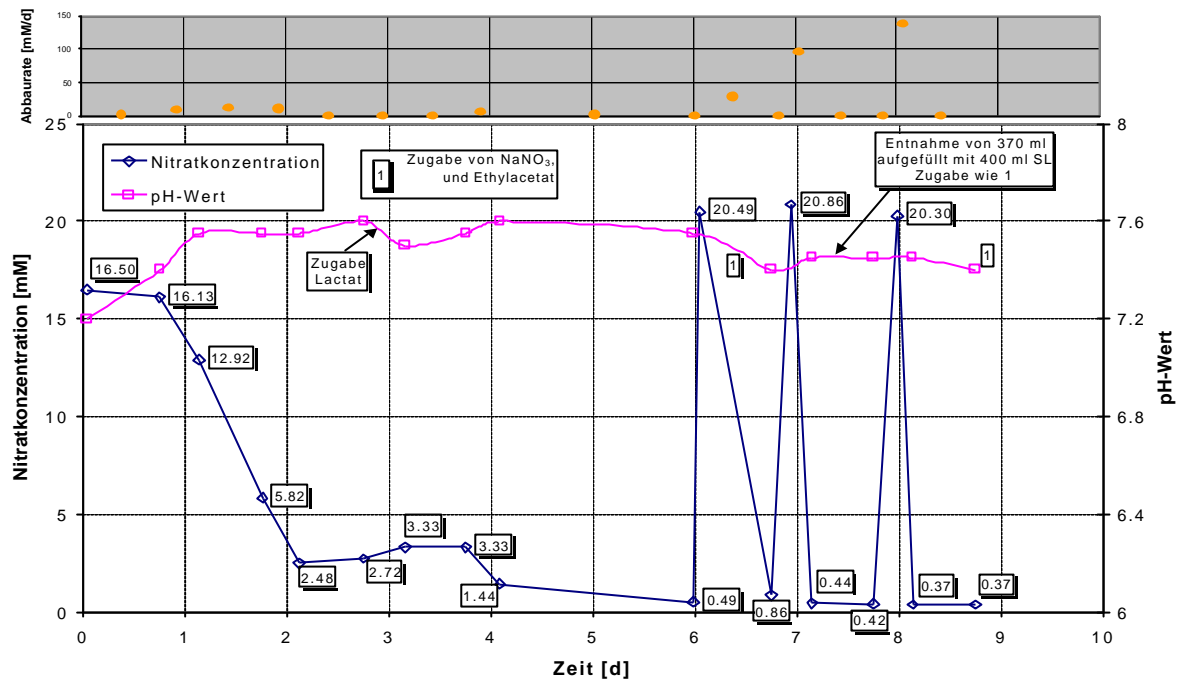
**Abbildung 40:** Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der 4. Versuchsphase der Reaktors R1

Der Effekt der kombinierten Abwasserzufuhr bestand darin, daß der Abbau von Nitrat zum Stillstand kam, der durch schwankende Konzentrationswerte gekennzeichnet war. Dies änderte sich auch durch die Zugabe von Flüssigkeit vom Überlauf aus dem Reaktor R2 nicht. Diese Zugabe war erfolgt, um die Bedingungen im Reaktor R1 zu verbessern, z.B. über die Ausfällung von Schwermetallen über eingebrachtes Sulfid.

Danach wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe von  $\text{FeSO}_4$  Cyanid, das durch die Abwässer G2 und G4 in die Reaktoren gelangt war, zu entgiften. Die Zugabe dieser Eisenverbindung führt zu einem Absinken des pH-Wertes und nur zu einer sehr langsamen Abnahme der Nitratkonzentration. Da der cyanidische Geruch nie nachließ, wurde der Versuch schließlich beendet, da trotz weiterer Zugaben des Substratgemisches die Konzentration an Nitrat nicht unter ca. 3 mM abgesenkt werden konnte.

#### ◆ Versuchsphase 5 der 1. Reaktorstufe

Die Versuchsphase 5 (s. Abbildung 41) diente der Einstellung optimaler Bedingungen für die Schwermetallelimination auf der Basis der bis zu diesem Zeitpunkt gewonnenen Erkenntnisse. Deshalb begann diese Versuchsphase mit einem völligen Neustart des Systems, nachdem der Reaktor und die Füllkörper in der Spülmaschine gereinigt worden waren. Die Startbedingungen waren 16,7 mM Nitrat, 5,8 mM D,L-Lactat, 3,5 mM Ethylacetat, 2,5 ml pastöses Material von einer zentrifugierten Massenkultur, 500 ml Vorkultur, 1 l Salzlösung sowie 100 ml Überlauf aus dem Reaktor R2.



**Abbildung 41:** Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der 5. Versuchsphase der Reaktors R1

Nach der ersten Zugabe von Substrat und Nitrat erfolgten noch drei weitere, wobei die Nitratkonzentration auf Werte in der Größenordnung von 20 mM erhöht wurde. Aus dem Kurvenverlauf konnte eine Abbaurrate von Nitrat im ungehemmten Fall von 136 mM/d bestimmt werden.

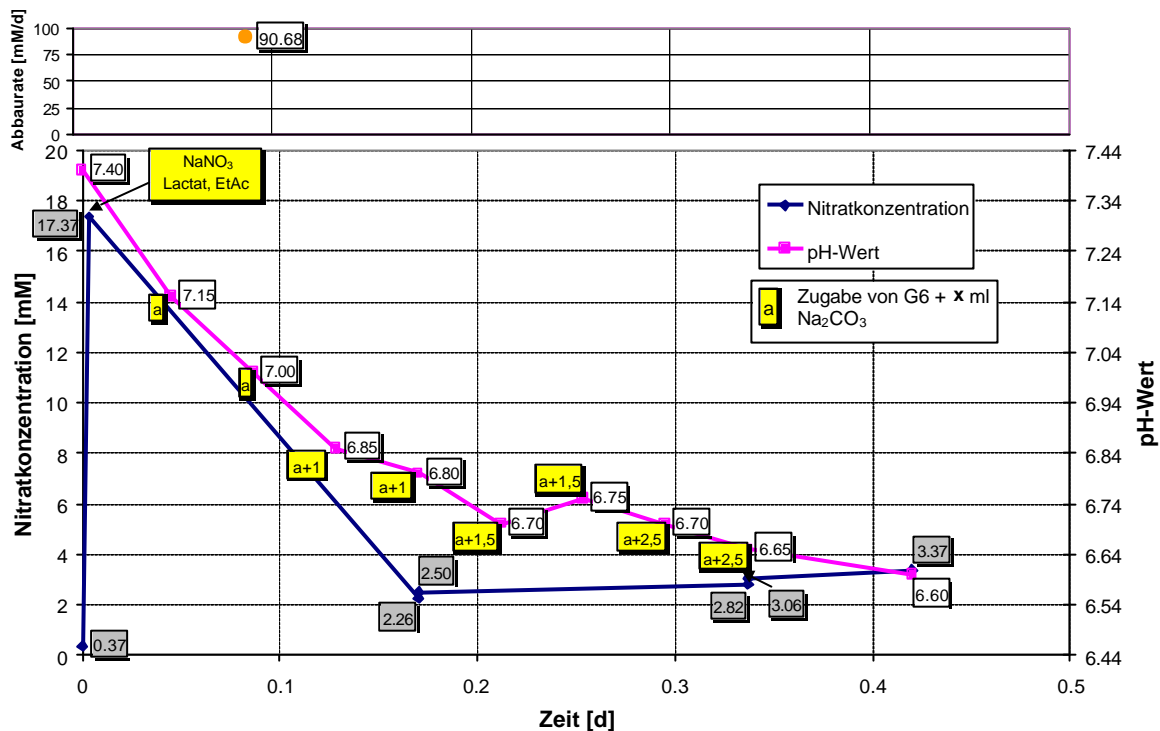
Am Ende dieser Phase wurde eine Populationsdichte mit einer extrem hohen Optischen Dichte von  $OD_{578nm}^{1cm} = 1,25$  erreicht, das Redoxpotential war mit  $E_{O/R} = -40$  mV leicht negativ und der pH-Wert betrug  $pH = 7,4$ . Die Füllkörper waren teilweise schwarz. Dies ist ein Indiz dafür, daß sich auf den Oberflächen ein Biofilm gebildet hatte, in den FeS eingelagert war. Das bedeutet, daß die Sulfatreduktion im Reaktor die Denitrifikation abgelöst hatte. Die in dieser Versuchsphase erreichte Situation definiert die optimalen Ausgangsbedingungen für Experimente mit schwermetallhaltigen Abwässern.

#### ◆ Versuchsphase 6 der 1. Reaktorstufe

Der Versuch in der 6. Untersuchungsphase wurde gestartet durch die Zugabe von 17 mM  $NaNO_3$  und einem Gemisch aus 5,8 mM D,L-Lactat und 3 mM Ethylacetat, so daß eine Substratkonzentration vorlag, die einen Abbau von 20 mM Nitrat ermöglichen würde. Also konnten in Summe 3 mM Nitrat über das Abwasser G6 zugegeben werden. Nach einer Stunde erfolgte die erste Zugabe von 10 ml Beizabwasser G6, die dann jeweils nach einer Stunde wiederholt wurde.

Der Effekt der Abwasserzugaben bestand in den ersten drei Stunden darin, daß zwar der pH-Wert stark abfiel, jedoch auch die Nitratkonzentration abnahm. Es konnte in diesem Versuchsabschnitt eine Abbaurrate für das Nitrat von  $r = 96 \text{ mM/d}$  ermittelt werden.

Ab der 3. Zugabe des Beizabwassers wurde durch gleichzeitige Zugabe von  $2 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$  der Abfall des pH-Wertes teilweise kompensiert. Trotzdem nahm die Abbaurrate für das Nitrat auf den Wert von  $r = 2.4 \text{ mM/d}$  ab. Dieser zweiphasige Verlauf des Experimentes ist in der Abbildung 42 gezeigt.



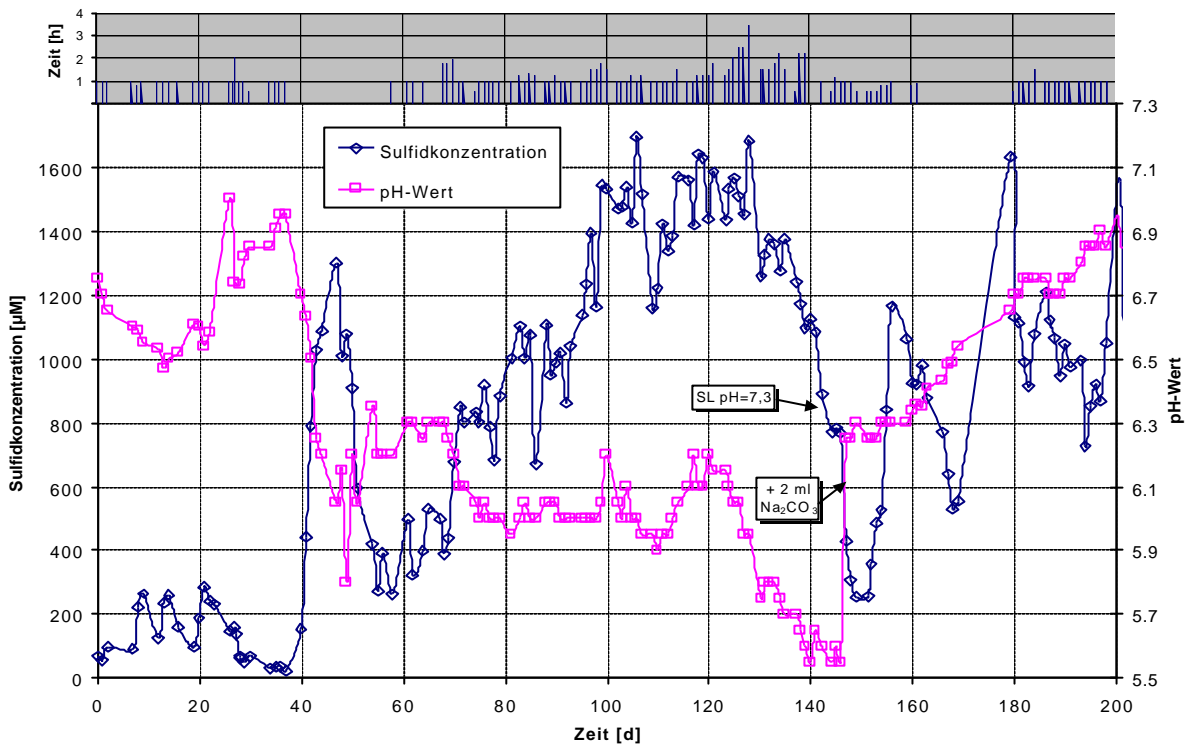
**Abbildung 42:** Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der 6. Versuchsphase der Reaktors R1

Am Ende des Experimentes konnte aus Messungen der Optischen Dichte ermittelt werden, daß ein Teil der Biomasse (ca. 72%) in Folge der Zugabe des Beizabwassers als Bodensatz ausgefallen und somit wahrscheinlich stoffwechselphysiologisch inaktiv war. Messungen des Redoxpotentials ergaben einen Anstieg auf Werte von  $E_{OR} = 340 \text{ mV}$ , wovon sich das System erst nach 4 Tagen mit einem Wert von  $E_{OR} = 160 \text{ mV}$  erholt hatte.

Das Fazit der Versuchsphase 6 besteht in folgenden zwei Punkten: Erstens ist trotz Zugabe von Beizabwasser bei optimaler Einstellung der Systemparameter pH-Wert, Redoxpotential und Bakteriendichte ein Abbau von Nitrat mit relativ hoher Rate möglich. Dies jedoch nur kurzfristig, bis sich aufgrund der wiederholten Zufuhr von Beizabwasser die Akkumulation der Schadstoffe im Reaktor auf die Mikroorganismen negativ auswirkt.

### 2.1.3.5 Versuche zur Sulfatreduktion mit dem Reaktor R2

In den Testphasen des Reaktors R2 wurde die Produktion von sulfidhaltigem Abwasser unter Verwendung eines Substratgemisches aus 10 mM D,L-Lactat und 10 mM Ethylacetat in Gegenwart der in Tabelle 6 aufgelisteten Salz- und Spurenelementlösung, die um 5 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ergänzt worden war, untersucht. Der zeitliche Verlauf der Sulfidkonzentration und des pH-Wertes über eine Versuchsdauer von 200 Tagen zeigt die Abbildung 43.



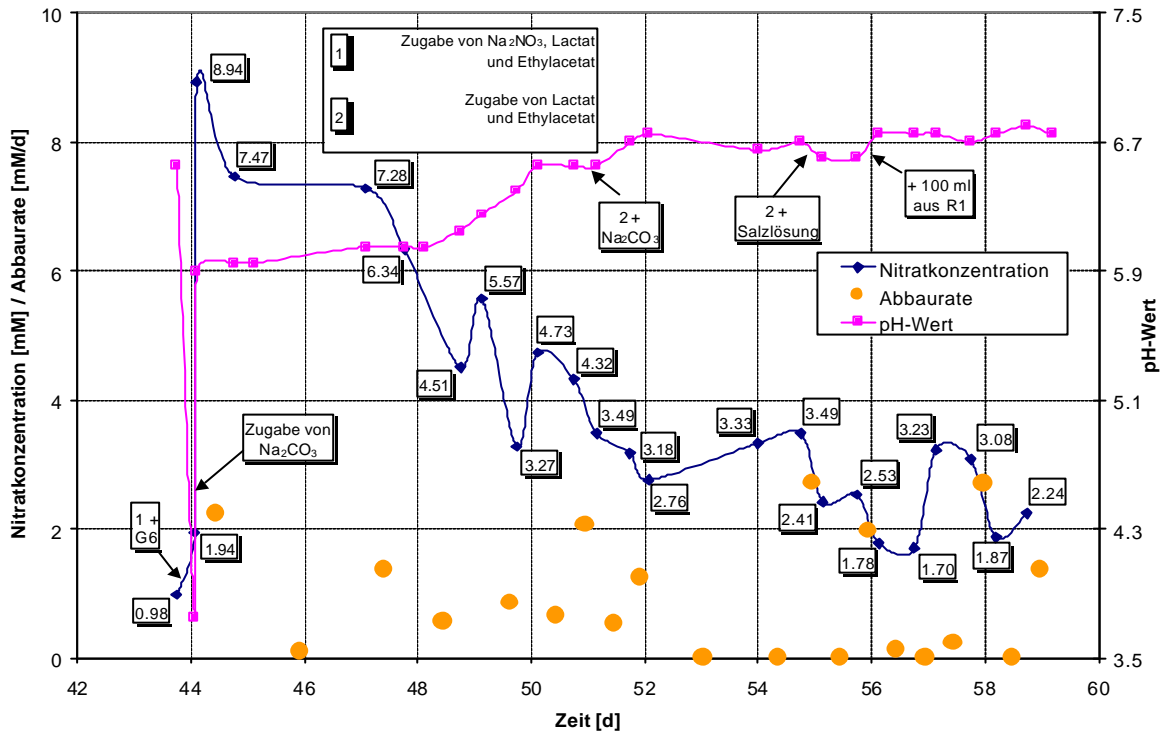
**Abbildung 43:** Zeitlicher Verlauf der Sulfidbildung während der 1. Testphase der Reaktors R2

Bei einstündiger Zufuhr pro Tag hat die Reaktorflüssigkeit einen relativ stabilen Sulfidgehalt zwischen 700  $\mu\text{M}$  und 1,2 mM. Eine Steigerung der Zufuhr auf 2 Stunden und somit eine Verdopplung der Sulfidproduktion war nur vorübergehend und unter Absenkung des pH-Wertes möglich. Bei einer Erhöhung der Zufuhr auf insgesamt 3,5 h reagierte das System mit einem Einbruch im Sulfidgehalt und beim pH-Wert. Der sinkende pH-Wert war wahrscheinlich verursacht durch die Anhäufung von Gärungsprodukten (Acetat, Propionat, etc.) aus dem unvollständigen Abbau von D,L-Lactat und Ethylacetat.

Erst nach einer Unterbrechung von mehr als 2 Wochen wurde eine Sulfidkonzentration von 1,6 mM erreicht und das System konnte erneut durch eine einstündige Zufuhr belastet werden. Über weitergehende Experimente mit veränderter Zusammensetzung des Substratgemisches wird abschließend unter 2.1.4.7 berichtet.

### 2.1.3.6 Versuche zur Denitrifikation mit dem Reaktor R3

Unter Einsatz des Reaktors R3 wurde getestet, ob eine denitrifizierende Bakterienpopulation eine punktuell relativ hohe Zugabe des Beizabwassers G6 entgiften kann. In der Abbildung 44 ist das Verhalten des Systems R3 bzgl. der Nitratkonzentration und des pH-Wertes gezeigt.

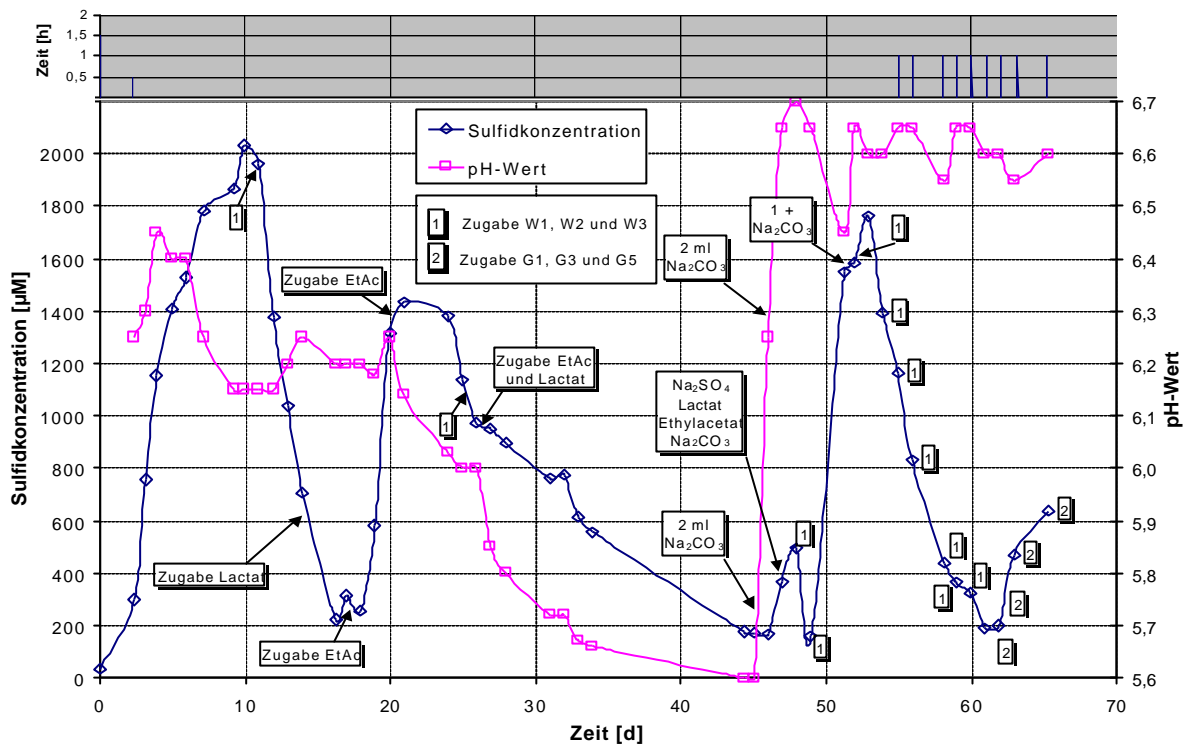


**Abbildung 44:** Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration, der Nitrat-Abbauraten und des pH-Wertes bei einmaliger Belastung des Reaktors R3

Die Zugabe von 83 ml Beizabwasser pro 1,5 l Reaktorvolumen führte zu einem extremen Abfall des pH-Wertes, der nur durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  teilweise kompensiert werden konnte. Trotz dieser Anhebung setzte der Nitrat-Abbau nur sehr zögerlich ein. Auch die wiederholte Zugabe des Substratgemisches, von Salzlösung und eines Volumenanteils aus den Reaktor R1 führten zu keiner Verbesserung der Abbauleistung. Entsprechend konnten nur Abbauraten in der Größenordnung von  $r = 2 \text{ mM/d}$  erreicht werden. Daraus folgt als generelle Strategie für Reaktoren mit denitrifizierenden Bakterien, daß nur eine semikontinuierliche Zufuhr hoch belasteten Abwassers möglich ist.

### 2.1.3.7 Versuche zur Sulfid-fällung mit dem Reaktor R4

Der Reaktor R4 wurde eingesetzt, um die Abwässer, die kein Nitrat enthielten, direkt durch eine Sulfid-fällung zu entgiften. Wie in Abbildung 45 gezeigt, führte die Zugabe eines Abwassergemisches mit der Bezeichnung (W1, W2, W3), dessen wesentliche Komponenten in der Tabelle 28 im nächsten Abschnitt angegeben sind, zu einer Stabilisierung des pH-Wertes.



**Abbildung 45:** Sulfidfällung bei direkter Abwasserzugabe in den Reaktor R4

Der Verlauf des Experimentes zeigt, daß das System nur durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zumindest bzgl. des pH-Wertes stabil gehalten werden konnte, nicht jedoch in der Sulfidkonzentration. Erst der Wechsel zu einer Kombination der Abwässer G1, G3 und G5 bei gleichzeitiger Zufuhr von Substratgemisch sowie Salz- und Spurenelementlösung führte zu einem langsamen Anstieg in der Sulfidkonzentration.

Unter Abschnitt 2.1.4 wurden die Untersuchungen am Reaktor 4 fortgesetzt, und zwar mit verändertem Substratgemisch und nachgeschalteter Sulfidfällung.

## 2.1.4 Kombinierte Entsorgung von verbrauchten Beizabwässern aus dem Bodenseeraum

### 2.1.4.1 Abwässer von oberflächenbearbeitenden Betrieben im Bodenseeraum

Laut Auskunft der Industrie- und Handelskammer Hochrhein-Bodensee fallen im Landkreis Konstanz 17 Betriebe und in den Landkreisen Lörrach und Waldshut-Tiengen 28 Betriebe die unter die Vorgaben des Anhangs 40 der Abwasserverordnung fallen. Diese Betriebe bearbeiten und veredeln Metalle, wobei entsprechend der Art der Oberflächenbehandlung verschiedene Abwässer anfallen. Die im Bodenseeraum zuständigen Gewerbeaufsichtsämter in Villingen-Schwenningen bzw. Ravensburg erteilen aus Gründen des Datenschutzes über die einzelnen Abwasserströme keine näheren Auskünfte.

Für den industriellen Partner, der für die Umsetzung der Laborergebnisse in eine Technikumsanlage (Fa. Ritter&Co., Singen) vorgesehen war, lag die Begründung für die Nichtbeteiligung am Projekt an den fehlenden Perspektiven bzgl. der Markteinführung des zu

entwickelnden Produkts (Reaktoranlage für die Entsorgung schwermetallhaltiger Abwässer auf der Basis der ermittelten Prozeßführung). Aufgrund der oben dargestellten Schwierigkeiten in der Beschaffung der Detailinformationen über oberflächenbearbeitende Betriebe, konnten die Bedenken des industriellen Partners nicht ausgeräumt werden.

#### **2.1.4.2 Zusammensetzung der untersuchten Abwässer**

In diesem Arbeitsschwerpunkt wurden die Versuche zur Denitrifikation und Sulfatreduktion hauptsächlich an einem Industrieabwassergemisch fortgesetzt, dessen Komponenten bisher für die Experimente im Projekt gesondert gesammelt wurden. Aufgrund der einfachen Verfügbarkeit, aber auch der spezifischen Zusammensetzung wurde das aus allen Teilströmen vermischte Abwasser (Entgiftungsvorrat G7a, s. Tabelle 27) der Firma Galvanotechnik Grau in D-78224 Singen untersucht. Daneben wurde der Effekt der Abwässer der Fa. Wendt-Diawal in CH-9315 Neukirch-Egnach auf die Prozeßführung beobachtet(s. Tabelle 28). Zur Erweiterung des Anwendungsbereiches wurden außerdem von der Fa. Bernina, CH-8266 Steckborn fünf verschiedene Abwässer zur Verfügung gestellt (s. Tabelle 29).

**Tabelle 26:** Merkmale der Abwässer der Fa. Grau

Labor-bezeichnung	Firmen-Bezeichnung	PH-Wert	Nitrat-konzentration [mM]	Cyanid
G1	Stapelbehälter I	6,55	1,3	
G2	Stapelbehälter II	9,7	7,9	Vorhanden
G3	Zinkautomat	6,6	3,8	
G4	Silberautomat	10,4	18,9	Vorhanden
G5	alkalische Entfettung	9,55	0,3	
G6	Beizen	0,3	36,2	
G6a	saures Abwasser	-0,25	116	
G7	Entgiftungsvorrat	8,5	63	Vorhanden
G7a	Entgiftungsvorrat	9,25	82	Vorhanden
G8	saures Abwasser	1,35	318,1	
G9	alkalisches Abwasser	9,85	24,2	Vorhanden

**Tabelle 27:** Merkmale der Abwässer der Fa. Wendt-Diawal

Labor-bezeichnung	Firmen-bezeichnung	pH-Wert	Säure/Lauge	weitere Bestandteile
W1	Nickelabwasser	1,45	Sulfaminsäure	Ester
W2	Abnicklung	12,4	NaOH	Ethylendiamin
W3	Entfettung	13,1	NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Tenside

**Tabelle 28:** Merkmale der Abwässer der Fa. Bernina

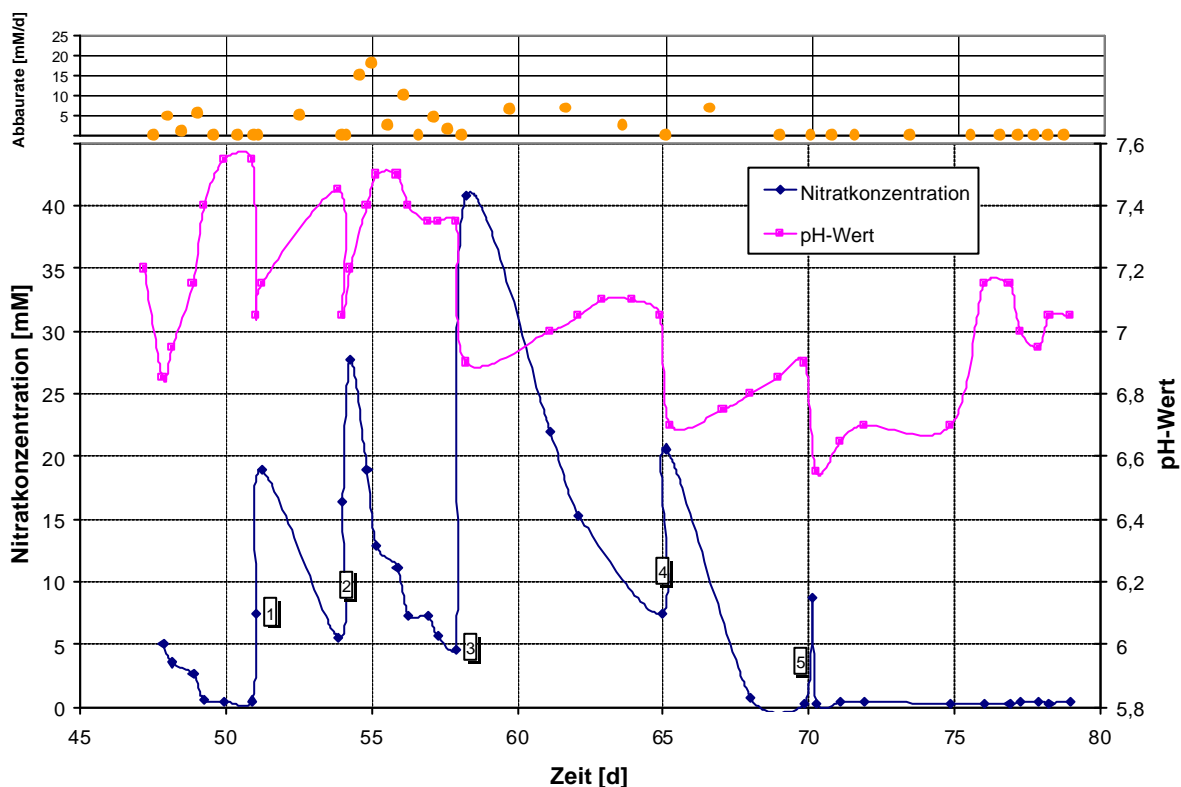
Labor-bezeichnung	Firmen-bezeichnung	pH-Wert	Nitrat-konzentration [mM]	Cyanid
B1	Alkalische Entfettung	12,3	1,31	
B2	Säure-Abwasser	1,7	7,94	
B3	Cyanid-Abwasser	12	3,75	Vorhanden
B4	Chrom-Abwasser	2,95	18,92	
B5	Neutral-Abwasser	6,4	0,31	



### 2.1.4.3 Versuche zur Denitrifikation an einem mit Hypochlorit vorbehandelten Abwassergemisch „Entgiftungsvorrat“

In den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde das mit Hypochlorit vorbehandelte Abwasser aus dem Entgiftungsvorrat (G7a) verwendet. Zur Entfernung des Cyanids wurden pro 100 ml Abwasser 5g 70%iges  $\text{CaCl}_2\text{O}_2$  eingesetzt. Durch die Einstellung dieses Verhältnisses zwischen Abwassermenge und Oxidationsmittel war sichergestellt, daß der Restgehalt an Cyanid unterhalb der Geruchsschwelle lag.

In der Abbildung 46 sind nun die Versuche dargestellt, in denen zuerst Hypochlorit behandeltes Abwasser und zusätzlich Nitrat (Zugaben [1], [2], [3]) und danach nur das oxidativ behandelte Abwasser ([4] & [5]) dem Reaktor R1 zugeführt wurden. Bei der Bestimmung des Nitrats an Proben aus dem Reaktor 1 konnten nicht durchgehend sinnvolle Werte für die Konzentration zu gemessen werden, da vor allem im Verlauf des Abbaus unbekannte und nicht auszuschließende Störionen auftraten. Trotz einer gleichmäßigen leichten Durchmischung war die Reaktorflüssigkeit keine vollständig homogene Lösung, wodurch sich nach den Zugaben oft unrealistisch geringe Konzentrationen an Nitrat ergaben.



**Abbildung 46:** Nitratabbau im Reaktor R1 bei Zufuhr von oxidativ vorbehandeltem Abwasser aus dem Entgiftungsvorrat

Festzuhalten ist, daß bei Zufuhr von einem weitgehend neutralem Abwassergemisch (Entgiftungsvorrat) und vorgeschalteter Elimination von Cyanid Nitratabbauraten von  $r = 5$  mM/d bis 20 mM/d erreicht wurden. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, daß nach der 5. Zugabe sogar eine maximale Rate von etwa  $r = 45$  mM/d erreicht wurde.

Die Versuche mit Abwasser aus dem Entgiftungsvorrat wurden fortgesetzt, wobei das Cyanid nicht mehr mit dem bisher verwendeten Oxidationsmittel, sondern mit Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) entgiftet wurde, da bei Einsatz von Hypochlorit mit der Bildung toxischer chlororganischer Verbindungen zu rechnen ist. Zusätzlich zur oxidativen Entgiftung ist noch eine vorgeschaltete Sulfidfällung vorgesehen, um so den Schwermetallgehalt des Abwassers bereits vor der Denitrifikation deutlich zu vermindern.

#### 2.1.4.4 Einfluß von alkalischen Entfettungsbädern auf die Sulfatreduktion

Diese Versuchsserie wurde durchgeführt, um zu erproben, in welchen Mengen alkalische Entfettungsbäder, die typischerweise kein oder nur geringe Mengen Nitrat enthalten, direkt in eine Reaktorstufe mit sulfatreduzierenden Bakterien eingeleitet werden können. Hierzu wurde dem Reaktor 2 ein Gemisch der alkalischen Entfettungsbäder der Firmen Grau (G5) und Wendt-Diawal (W3) zugeführt, das durch Zusatz einer bestimmten Menge an saurem Nickelabwasser (W1) neutralisiert wurde. Vorversuche hatten gezeigt, daß ohne die neutralisierende Wirkung des Nickelabwassers der pH-Wert kontinuierlich in Richtung  $pH = 9$  stieg und die Sulfidkonzentration - als Maß für eine vollständig ablaufende Sulfatreduktion - ständig abfiel. In der durchgeführten Versuchsserie wurde als Substrat für die Bakterien ein Gemisch aus 10 mM Ethylacetat, 6 mM Ethylenglycol und 4 mM D,L-Lactat eingesetzt. Die Dauer der jeweiligen Zufuhr ist in der Abbildung 47 ebenso eingetragen wie die einzelnen Mengen der zugegebenen Abwässer.

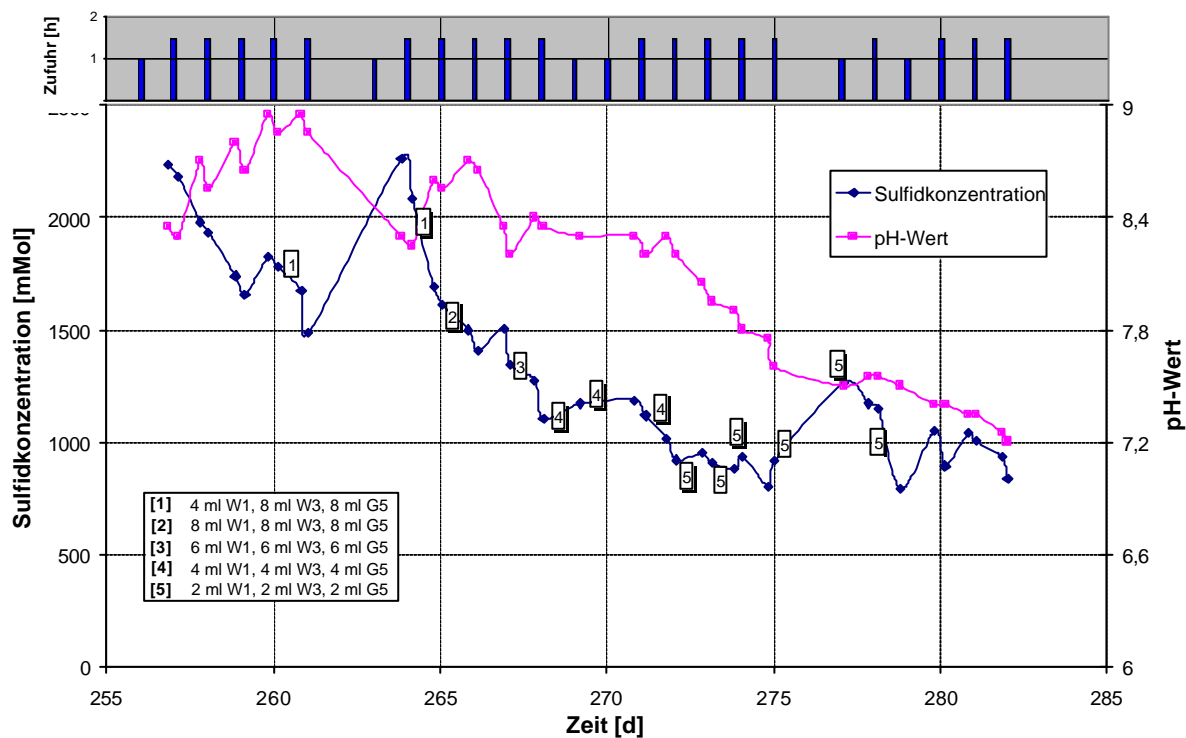
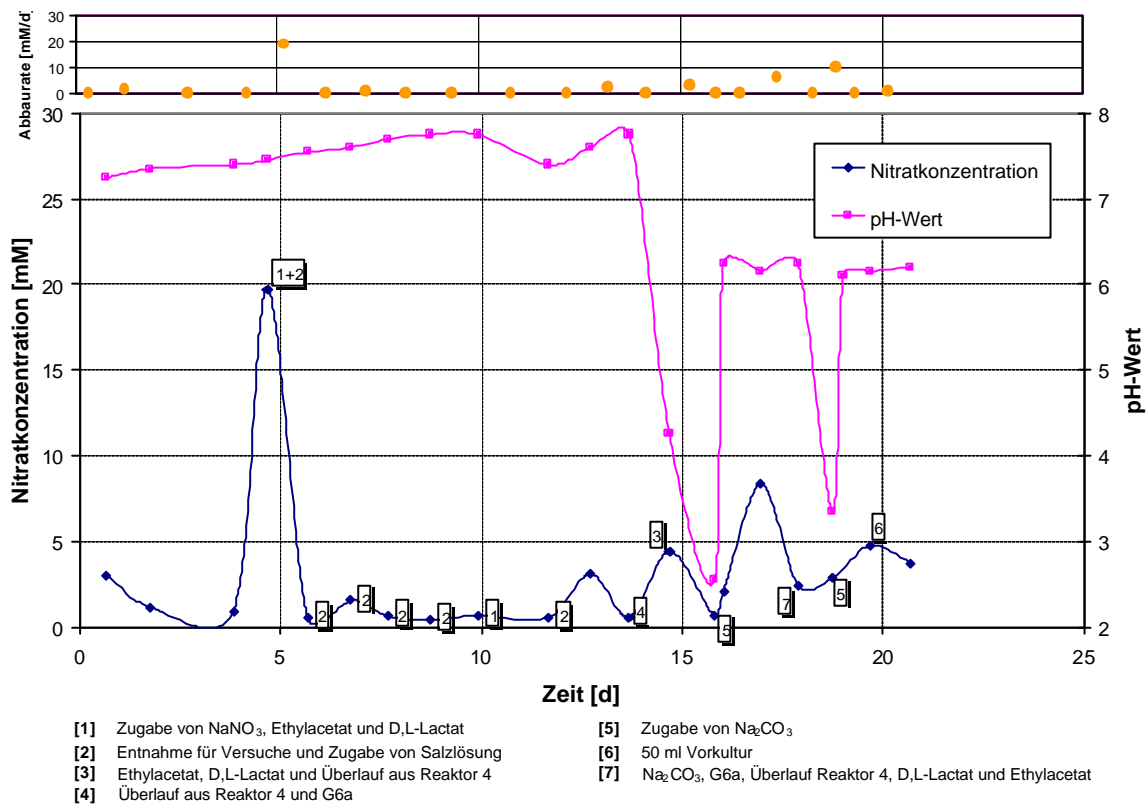


Abbildung 47: Sulfatreduktion im Reaktor 2 unter Zugabe von alkalischen Entfettungsbädern

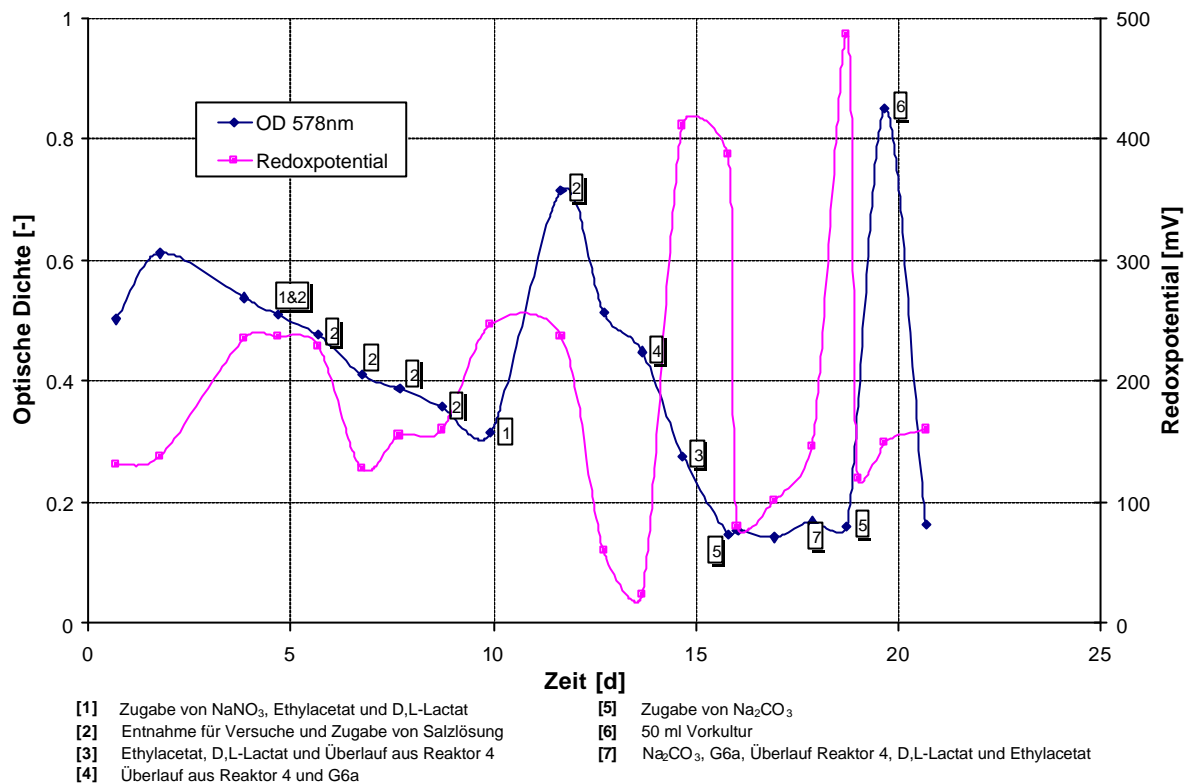
Aus der Abbildung 47 ist ersichtlich, daß die neutralisierten Entfettungsbäder in den zuletzt eingestellten Mengenverhältnissen gemäß [5] in eine Reaktorstufe mit sulfatreduzierenden Bakterien eingeführt werden konnten, wobei die Sulfidkonzentration in der Größenordnung von  $[HS^-] = 1 \pm 0,2 \text{ mM}$  lag. Eine zusätzliche Bildung von Sulfid aufgrund des Abbaus organischer Substanzen (Tenside), die nach der Entfettung als Substrat zur Verfügung stehen könnten, wurde nicht beobachtet.

#### 2.1.4.5 Versuche zur Denitrifikation bei Zufuhr eines sauren Abwassers

Die nachfolgend dargestellten Versuche zeigen den Einfluß der direkten Zugabe von saurem Abwasser (G6a) in den Reaktor 3, in dem durch mehrfache Zugabe von 20 mM Nitrat und entsprechenden Konzentrationen an D,L-Lactat und Ethylacetat [1] eine Bakterienpopulation mit hoher Dichte aufgebaut worden war. Entsprechend war das Redoxpotential auf niedrige Werte abgefallen und das zugeführte Nitrat vollständig verbraucht (s. Abbildungen 48 und 49).



**Abbildung 48:** Zeitlicher Verlauf der Nitratkonzentration und des pH-Wertes während der Denitrifikation im Reaktor 3 unter Zugabe eines sauren Abwassers (G6a)



**Abbildung 49:** Zeitlicher Verlauf der Optischen Dichte und des Redoxpotentials während der Denitrifikation im Reaktor 3 unter Zugabe eines sauren Abwassers (G6a)

Die Abbildungen 48 und 49 zeigen die Auswirkung von zwei Zugaben des sauren Abwassers, wobei im ersten Versuchsabschnitt durch gleichzeitige Zugabe [4] von sulfidhaltigem Überlauf aus dem Reaktor 4 ein zu starker Anstieg des Redoxpotentials vermieden werden sollte. Trotz eines Verdünnungsfaktors von 30 sank der pH-Wert extrem ab, das Redoxpotential stieg und die Optische Dichte als Maß für die Bakteriendichte fiel deutlich ab.

Im 2. Teil des Experiments wurde versucht, durch zusätzliche Zugabe [5] von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  den Abfall des pH-Wertes im Reaktor zu vermeiden. Zwar fiel der pH-Wert nicht mehr so extrem ab, aber die Bakterienpopulation war trotzdem nicht mehr aktiv. Auch die Zugabe [6] von Bakterien aus einer Vorkultur führte zu keiner merklichen Reaktivierung. Es ist anzunehmen, daß das in dem Abwasser enthaltene Chromat eine dauerhaft schädigende Wirkung ausübt.

Aus den Versuchen kann für die Prozeßführung abgeleitet werden, daß extreme Schwankungen des pH-Wertes im Reaktor durch gegenseitige Neutralisation von sauren und neutralen Abwasserteilströmen vor der Zufuhr in den Reaktor vermieden werden sollten.

### 2.1.4.6 Versuche zur Sulfatreduktion mit einem neutralen Gemisch der Abwässer der Fa. Wendt-Diawal und cyanidfreen Abwässern der Fa. Grau

Wurden dem Reaktor 2 im wesentlichen nur die Entfettungsbäder (G5 und W3) zugeführt, so erhielt der Reaktor 4 sechs verschiedene Abwässer in folgender Zusammensetzung: 4ml W1, 0,2 ml W2, 2 ml W3, 4 ml G1, 4 ml G3, 8 ml G5. Die gemeinsamen Kennzeichen dieser Abwässer sind: kein oder nur geringfügiger Gehalt an Nitrat sowie ein fast neutraler oder alkalischer pH-Wert. Bei regelmäßiger Zufuhr des oben angegebenen Substratgemisches konnten der pH-Wert und die Konzentration an Sulfid über mehrere Wochen fast konstant gehalten werden (s. Abbildung 50). Trotzdem konnte die Frequenz der Abwasserzufuhr nicht weiter erhöht werden, da eine Sulfidkonzentration von 0,5 mM nicht unterschritten werden sollte, um einen ungestörten Ablauf der Sulfatreduktion zu sichern.

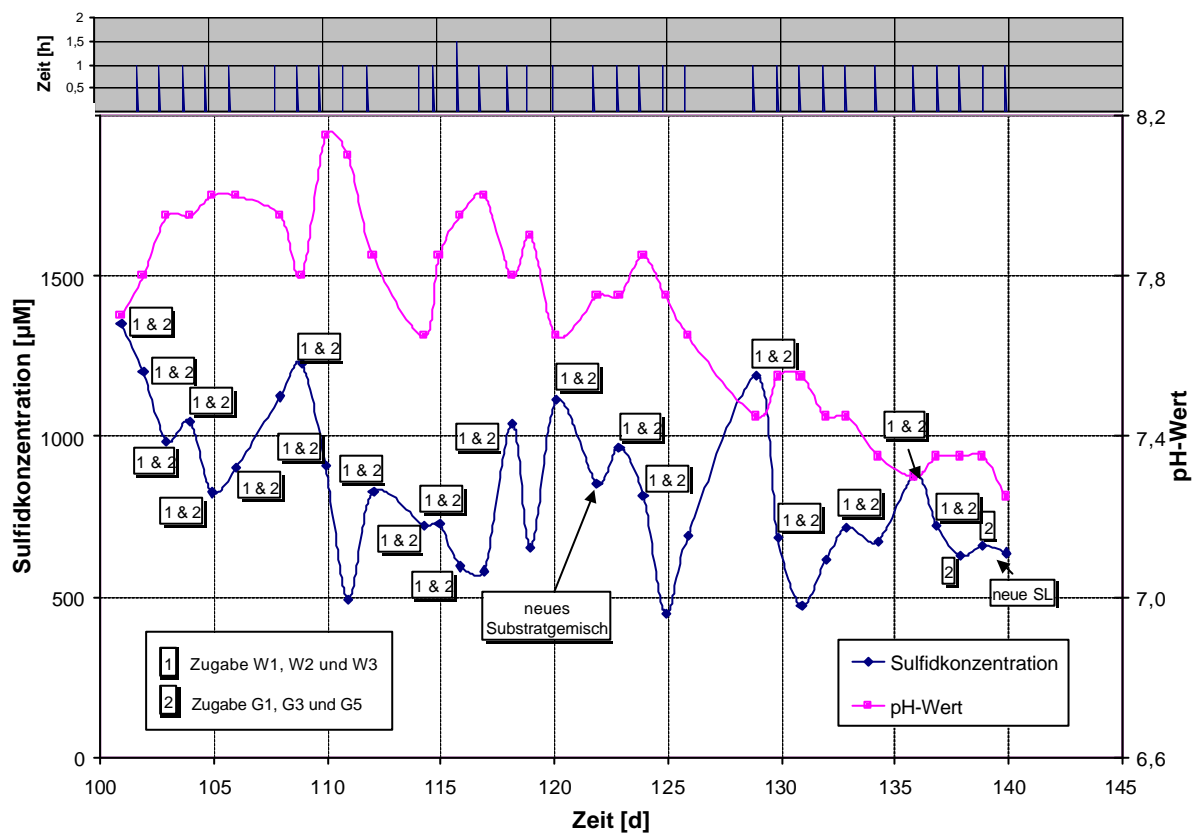
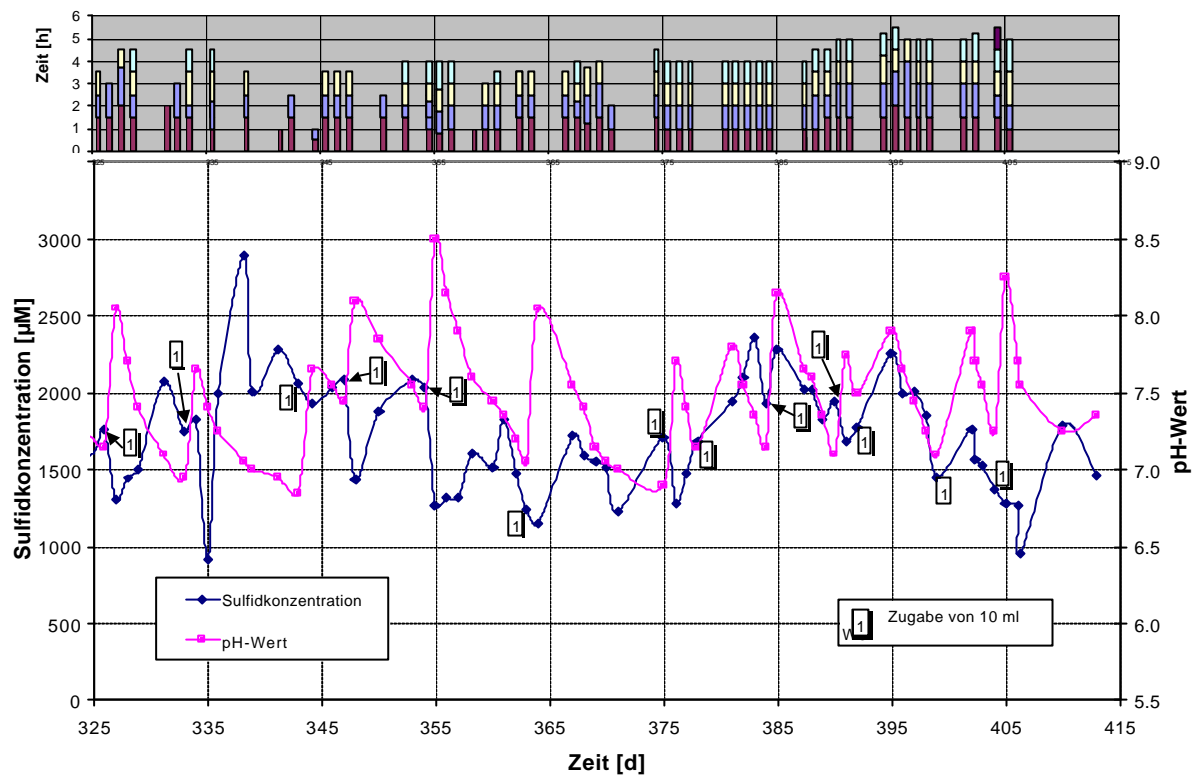


Abbildung 50: Sulfatreduktion im Reaktor 4 bei Zufuhr verschiedener nitratfreier Abwässer

### 2.1.4.7 Langzeitversuch zur Sulfatreduktion

Zum Abschluß der Versuche zur Sulfatreduktion wurde die Substratzufuhr bei dem Reaktor R4 auf das folgende Gemisch umgestellt: 4,8 mM Ethylacetat, 4 mM Ethylenglycol und 0,8 mM Methanol. Zur Stabilisierung des pH-Wertes wurde nur noch das alkalische Abwasser W3 eingesetzt, dessen Zugaben in der Abbildung 51 entsprechend markiert sind.



**Abbildung 51:** Sulfatreduktion im Reaktor 4 bei Zufuhr eines lösungsmittelhaltigen Substratgemisches im Langzeitversuch

Die Dauer der Zufuhr des Substratgemisches und somit die Zeit für die Produktion eines sulfidhaltigen Überlaufs konnte von 15,5 h pro Woche auf 25,75 h pro Woche gesteigert werden. Die Sulfidkonzentration im Reaktor R4 betrug dabei mit wenigen Ausnahmen zwischen 1,2 mM und 2,3 mM und der pH-Wert lag über 7 Wochen stabil im Bereich von pH = 7,1 bis pH = 8,3.

Dieser Versuch zeigt, daß es möglich ist, geeignete alkalische Abwässer zur Stabilisierung des pH-Wertes bei gleichzeitiger Steigerung der Stoffwechselleistung der sulfatreduzierenden Bakterien zu nutzen. Im Mittel produzierte der Reaktor R4 dabei in der letzten Versuchsphase 275 ml sulfidhaltiges Abwasser mit einer mittleren Sulfidkonzentration von 1,75 mM.

### 2.1.5 Zusammenfassung

Im Vorhaben zur „Schwermetallelimination aus sauren Beizabwässern“ wurden die Grenzen für den Einsatz eines umweltbiotechnologischen Verfahrens zur Reinigung von industriellem Abwasser deutlich. Vorteil und Nachteil biologischer Verfahren ist ihre Spezifität, die den Gegebenheiten im Betrieb (diskontinuierliche Abwasserströme mit variierender Zusammensetzung) gegenübersteht. Die im Projekt aufgezeigte notwendige Anpassung des zugrundeliegenden Konzeptes führte zwangsläufig zu einer Erweiterung der Prozeßführung um Komponenten, die sicherstellen, daß die biologischen Prozesse auch unter schwierigen Bedingungen ablaufen, die durch eine Vielzahl an Hemmstoffen aus verschiedenen Substanzklassen gekennzeichnet sind.

Als wesentlichen Erkenntnisse aus dem Projekt können festgehalten werden:

1. Um eine ungestörte Denitrifikation ablaufen zu lassen, müssen aus einem schwermetall- und nitrathaltigem Abwasser Cyanid entfernt und Chromat stark vermindert werden.
2. Eine weitgehende Elimination der Schwermetalle mittels vorgeschalteter Sulfidfällung führt auch zu einer Verminderung des Chromgehaltes durch Bildung von  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Eine mikrobielle Reduktion von **Chromat** ist im Prinzip möglich, wahrscheinlich ist jedoch im Reaktorsystem mit hoher Schadstoffbelastung nur eine chemische Ausfällung zu erreichen.
3. Durch **Cyanid** im Abwasser wird der Abbau des Nitrats im Reaktor dauerhaft verhindert. Da kein bakterieller Cyanidabbau einsetzt, muß Cyanid vorab oxidativ unter Einsatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  entfernt werden.
4. Unter Einsatz eines Substratgemisches aus D,L-Lactat und Ethylacetat werden im Reaktorsystem ohne Zugabe von Beizabwasser **Nitratabbauraten** von  $r = 135 \text{ mM/d}$  oder  $8400 \text{ mg/l-d}$  erreicht. Nach der Zugabe von Beizabwasser sinkt die Abbaurate auf  $r = 2,4 \text{ mM/d}$  oder  $150 \text{ mg/l-d}$ , sobald ein pH-Wert von  $\text{pH} = 6,8$  unterschritten und ein Wert für das Redoxpotential von  $E_{\text{O/R}} = 350 \text{ mV}$  überschritten wird.
5. Als Abbauraten für Nitrat können bei Einsatz eines Abwassers aus einem Entgiftungsvorrat Werte von  $20 \text{ mM/d}$  möglicherweise bis  $45 \text{ mM/d}$  erreicht werden.
6. Substratgemische mit einem relativ hohen Anteil an D,L-Lactat ergeben die besten Wachstumsbedingungen sowohl für denitrifizierende als auch für sulfatreduzierende Bakterien. Methylethylketon ist als Substrat ungeeignet, andere Lösungsmittel wie Ethylacetat oder Ethylenglykol können jedoch bei beiden Stoffwechselformen eingesetzt werden. Unter semikontinuierlichen Bedingungen ist eine optimale Sulfidproduktion unter Einsatzes eines Gemisches aus Ethylacetat, Ethylenglycol und Methanol möglich.

## 2.2 Nutzen und Wertbarkeit

Gemäß Hinweis H 765 Blatt 1 des Regelwerkes „Abwasser – Abfall“ der ATV kann aus Erfassungen des Statistischen Bundesamtes zur Wasserversorgung und Abfallbeseitigung geschätzt werden, daß es in der Bundesrepublik Deutschland weit über 20.000 Betriebe gibt, in denen in irgendeiner Weise Metalloberflächen naß behandelt werden [3].

Wie bereits im Abschnitt 1.4.1.3 festgestellt, beruht das am häufigsten eingesetzte Reinigungsverfahren auf dem Prinzip der Neutralisationsfällung. Dieser Vorgang wird um die in Abbildung 15 gezeigten zusätzlich möglichen Prozessschritte ergänzt, entsprechend der Zusammensetzung der anfallenden Abwässer (Säuren, Schwermetall, Komplexbildner, Biozide, etc.). Als Endprodukt dieses Verfahrens fallen Hydroxidschlämme an, die entweder schon verwertet werden können oder noch entsorgt werden müssen. Einen Überblick zum Aufkommen von Galvanik- und anderen Metallhydroxidschlämmen gibt die Tabelle 52, die die Entwicklung in Baden-Württemberg aufgrund von Datenerhebungen des Statistischen Landesamtes dokumentiert [41]:

**Tabelle 29:** Aufkommen an Galvanik- und sonstigen Metallhydroxidschlämmen in Baden-Württemberg

Jahr	Anzahl Betriebe	Gesamtmenge	Durchschnittsmenge	Davon zur Verwertung
1990	528	25423 t	ca. 48 t/Betrieb	Ca. 13%
1993	448	14803 t	ca. 33 t/Betrieb	Ca. 21%

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß sowohl die Anzahl der Betriebe als auch die Gesamtmenge der Schlämme rückläufig ist. Gleichzeitig steigt der Anteil der Abfälle, die einer Verwertung zugeführt werden.

Bei Anwendung der Prozeßführung (s. Abbildung 2), die sich aus dem durchgeführten Projekt ergibt, sollte eine weitere Minderung des Schlammanfalles die Folge sein. Außerdem kann der Einsatz von Chemikalien vermindert, nicht jedoch vermieden werden. Vor allem ist eine effektive Entgiftung von Cyanid nicht ohne Oxidationsmittel möglich, wobei aus ökologischen Gründen  $H_2O_2$  verwendet werden sollte.

Enthält ein Abwasser Schwefelsäure oder Sulfat, so ist zuerst zu prüfen, ob eine bakterielle Sulfatreduktion in einer Reaktorstufe ohne vorherige Fällung der Schwermetalle direkt durchgeführt werden kann. Sofern das Abwasser organische Verunreinigungen enthält, die anaerob abgebaut werden können, erübrigt sich die Zufuhr einer Kohlenstoff- und Energiequelle für das Wachstum der Bakterien.

Der zweite Vorteil des entwickelten Verfahrens besteht in der Entsorgung lösungsmittel-haltiger Abwässer, deren Inhaltsstoffe von den Bakterien als Substrat genutzt werden können. Die Entsorgung der Schadstoffe aus zwei unterschiedlichen Abwasserströmen, die bisher getrennt gereinigt werden müssen, ist somit ein wesentlicher Vorteil des entwickelten Verfahrens.



## **2.3 Fortschritte bei anderen Stellen**

### **2.3.1 Gegenwärtige Tendenzen in der Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer**

Im November 2000 fand an der TU Berlin ein Kolloquium zum Thema „Behandlung von Abwässern mit schwermetallhaltigen Verbindungen“ statt [42]. Sieben von insgesamt 15 Beiträgen hatten biologische Verfahren zum Thema. Mit leichten Modifikationen handelte es sich dabei um Untersuchungen, bei denen die Biosorption der entscheidende Prozeß bei der Reinigung von schwermetallhaltigen Abwässern bildete. In den meisten Untersuchungen wurde Biomasse in Form immobilisierter Zellen von Mikroalgen oder Cyanobakterien eingesetzt, so daß allein ihre Funktion als biologischer Ionenaustauscher geprüft wurde.

Andrerseits gab es bei dem oben zitierten Kolloquium keinen Beitrag zur Verwendung aktiver Biomasse bei der Reinigung schwermetallhaltiger Abwässer. Weiterhin sind keine Publikationen über die Nutzung der Denitrifikation in diesem Zusammenhang bekannt, während der Einsatz sulfatreduzierender Bakterien bei der Reinigung radionuklidhaltiger Abwässer bereits erprobt wird [43]. Die Ausfällung von Schwermetallen mit Hilfe von mikrobiell gebildetem Sulfid wird außerdem in dem unten beschriebenen Metex® –Verfahren der Firma Linde genutzt [44, 45].

### **2.3.2 Anwendung der Biosorption beim Metex® - Verfahren**

Seit ca. 15 Jahren bietet die Firma Linde AG, Höllriegelskreuth, das sogenannte Metex® – Verfahren als biologische Nachreinigungsstufe für schwermetallhaltiges Abwasser an. Diesem Verfahrensschritt wird bei Schwermetallbelastungen > 30 mg/l eine konventionelle Hydroxidfällung vorgeschaltet, die aus einer Neutralisation mit nachgeschaltetem Absetz-becken besteht. Diese 1. Stufe dient der Grobabscheidung des fällbaren Metallanteils. Das auf diese Weise vorbehandelte Abwasser gelangt zur Nachreinigung in den Metex® - Reaktor, der als ein senkrecht stehender, von unten nach oben durchströmter zylindrischer Behälter mit einem Schlammbett als Reaktionszone betrieben wird.

Im Schlammbett findet die Biosorption und Biopräzipitation statt. Der Reaktor ist mit einem langsam laufenden zeitschaltuhrgesteuertem Krählwerk zur Umwälzung ausgerüstet. Um einen gleichmäßig dicken Schlammpegel zu gewährleisten, befindet sich parallel zum Reaktor ein Kreislaufbehälter. Der obere Teil des Metex® - Reaktors dient als Klarwasserzone zur Trennung von Wasser und Schlamm. Das gereinigte Wasser läuft aus dieser Zone ab und wird danach einer Mikrofiltration im Querstromverfahren unterworfen. Damit ist der Ablauf klar, farblos und keimfrei und kann mehrfach wiederverwendet werden. Der Filter wird alle drei Monate gereinigt.

Das Verfahren wurde bisher in der Elektroindustrie, der Metallbearbeitung und in Großwäschereien eingesetzt. Auch wurde ein Versuch mit Weinschlempe beschrieben [44, 45].

### **2.3.3 Reinigung saurer schwermetall- und radionuklidhaltiger Wässer mittels Sulfatreduktion**

Das von Dr. F. Glombitza und Mitarbeitern entwickelte Verfahren zur Elimination von Schwermetallen und Radionukliden in sauren Prozeßwässern – vor allem – aus dem Bergbau beruht auf der Reduktion von Sulfat mit Methanol als alleiniger Kohlenstoff- und Energiequelle [43]. Methanol ist als Substrat zwar kostengünstig zu beziehen, jedoch - wie auch in den

vorgelegten Untersuchungen gezeigt – nur relativ langsam abbaubar. Entsprechend beträgt die Verweilzeit im Reaktorsystem 8 Stunden bis 3 Tage, je nach Art der Belastung durch das zu reinigende Abwasser.

## **2.4 Veröffentlichungen**

Unter dem Titel „Denitrifikation und Sulfatreduktion unter Schwermetallbelastung“ wurde auf dem International Symposium on Life Sciences and Computer Technology (LifeCom) in Düsseldorf im März 2002 über die Verwendung von Lösungsmittelgemischen als Substrate und die Wirkungsweise verschiedener Schwermetalle auf diese beiden Stoffwechselprozesse berichtet [46]. Die Kurzfassung des Beitrags ist im Internet unter [www.lifecom.de/Tagungsband](http://www.lifecom.de/Tagungsband) hinterlegt.

Eine weitere Veröffentlichung der Ergebnisse aus dem Vorhaben ist auf der nächsten LifeCom im Jahr 2004 unter dem Titel „Grenzen des Einsatzes mikrobieller Prozesse bei der Behandlung von schwermetallhaltigen Abwässern“ geplant.

## **3 Erfolgskontrollbericht**

### **3.1 Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen**

Das FuE-Vorhaben unter dem Titel „Verfahren zur Schwermetallelimination aus sauren Beizabwässern sollte im Rahmen des Programms „Förderung von innovativen Netzwerken InnoNet“ als Projekt IN-1185 einen Beitrag leisten, die Wirtschaftskraft der am Vorhaben beteiligten KMU durch die Übernahme der wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Forschungsergebnisse zu stärken. Diese direkte Verwertung von Ergebnissen und die Umsetzung vom Labor- in den Technikumsmaßstab sollte für die beteiligten KMU ein Schritt zu einer Diversifizierung in Richtung auf den Umweltsektor einleiten werden.

Der erreichte technische und wissenschaftliche Fortschritt besteht vor allem darin, daß gezeigt werden konnte, wie Start- und Betriebsbedingungen einer Reaktoranlage eingestellt werden müssen, damit eine Schwermetallelimination aus industriellem Abwasser unter Einsatz stoffwechselphysiologisch aktiver Bakterien stattfinden kann. Im Rahmen des Projektes konnte das Spektrum der zu behandelnden Abwässer, basierend auf der ursprünglichen Konzeption, durch eine stark modifizierte Prozeßführung erheblich erweitert werden. Die erarbeitete Reihenfolge der einzelnen Prozeßschritte kann entsprechend als Vorlage für den prinzipiellen Aufbau einer Technikumsanlage angesehen werden (s. Abbildung 52).

### **3.2 Wissenschaftlicher und technischer Erfolg**

#### **3.2.1 Zielsetzung des Projektes**

Ziel des Projektes, die Entwicklung einer flexiblen Strategie für die Prozeßführung bei der Elimination von Schwermetallen aus sauren Beizabwässern unter Einsatz von speziellen Mikroorganismen, konnte auf der Ebene der Laborreaktoren erreicht werden.

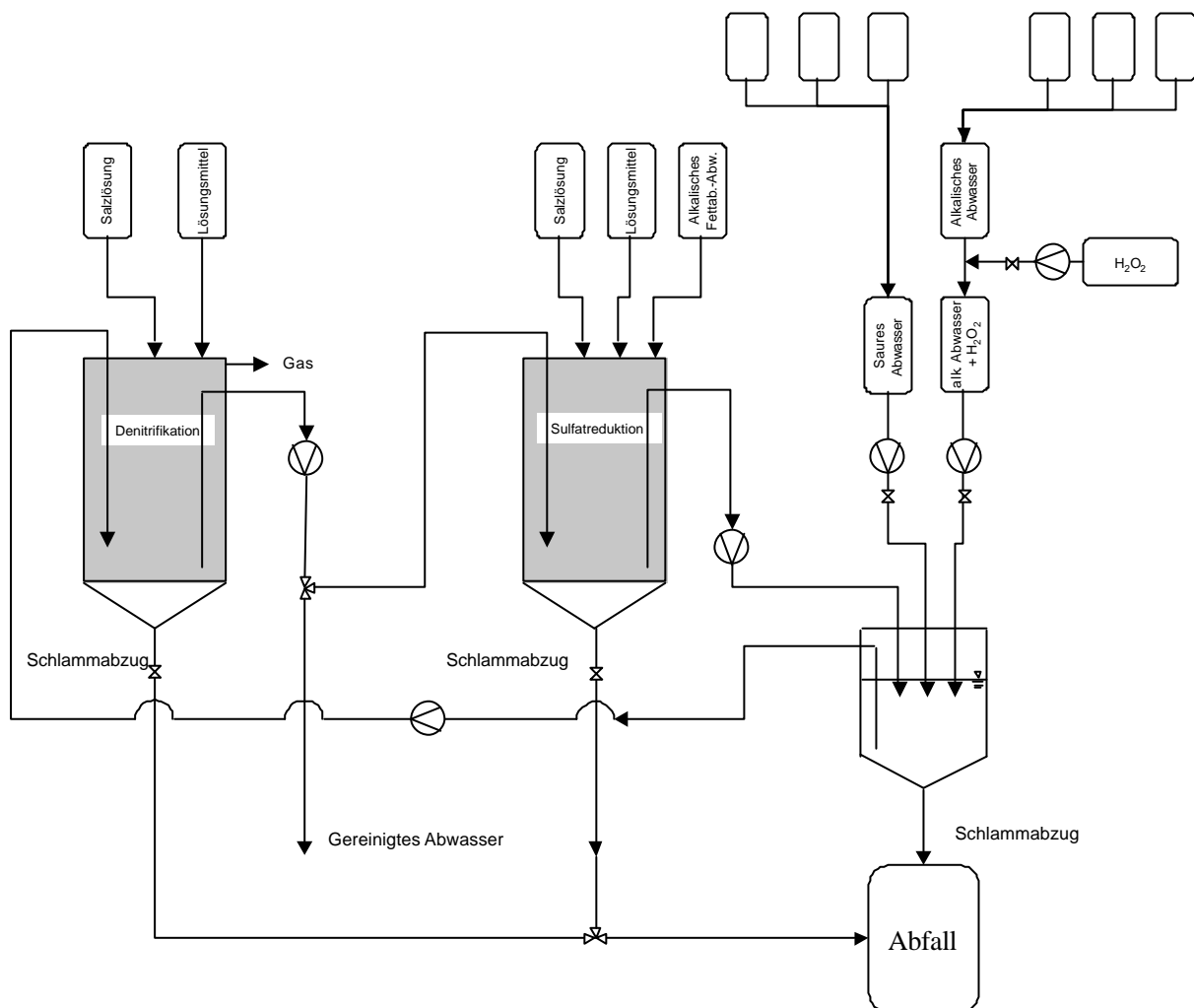
#### **3.2.2 Reaktorkonzept**

Um Schwermetalle aus industriellen Abwässern zu eliminieren, wurde ein biologisches Verfahren weiterentwickelt, dessen prinzipielle Schritte bereits in einer Patentschrift niedergelegt worden waren [16]. Die in dieser Patentschrift vorgeschlagene Prozeßführung wurde der Vielfalt und Komplexität schwermetallhaltiger Industrieabwässer angepaßt.

Drei wesentlichen Ergebnissen der während des Projekts durchgeführten Experimente wird durch die unten dargestellte Prozeßführung Rechnung getragen:

- 1 Eine vorgeschaltete Sulfidfällung entlastet die Denitrifikationsstufe bzgl. der Schwermetallbelastung. Vor allem Chromat muß vorab unter reduzierenden Bedingungen als  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ausgefällt werden.

2. Cyanid wird aus den alkalischen Abwasserteilströmen oxidativ mit Hilfe von  $H_2O_2$  oxidativ entfernt, bevor ggf. alkalische und saure Teilströme zusammengeführt werden, um einen möglichst neutralen pH-Wert einzustellen.
3. Alkalische Entfettungsbäder können direkt zur Stabilisierung des pH-Wertes in der Reaktorstufe für die sulfatreduzierenden Bakterien eingesetzt werden.



**Abbildung 52:** Prozeßführung bei Reinigung schwermetallhaltiger Industrieabwässer gemäß dem im Projekt gewonnenen Erkenntnisfortschritt

### **3.3 Fortschreibung des Verwertungsplanes**

#### **3.3.1 Erfindungen**

Das Forschungsvorhaben basierte auf dem Patent Nr.: 196 04 689 „Verfahren zum Entfernen von Eisen und/oder einem Schwermetall, Nitrat und Fluorid aus sauren Lösungen.“ [16].

Erfinder: Prof. Dr.-Ing. P. Gümpel, Dr. R. Kreikenbohm

Im Laufe bzw. nach Abschluß des Projektes wurden keine Patentanmeldungen vorgenommen.

#### **3.3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten**

Durch die erweiterte Prozeßführung ist das Spektrum der industriellen Abwässer, die mit diesem Verfahren behandelt werden können, deutlich erweitert worden. Das Argument, dass die Spezifität biologischer Prozesse deren Anwendung stark einschränkt, kann durch die vorgenommene Neuordnung in der Reihenfolge der Prozesse zusammen mit der Ergänzungen um physikalisch-chemische Reaktionen als weitgehend entkräftet betrachtet werden.

Jedem sinnvollen Entsorgungskonzept stehen die in den letzten Jahren gestiegenen Deponiegebühren gegenüber [41]. Andererseits ist die Tendenz zur Sekundärrohstoff-gewinnung aus schwermetallhaltigen Schlämmen für eine Anwendung des Verfahrens sicher förderlich, denn die Bilanz der Prozeßkombination wird dadurch positiv verändert.

#### **3.3.3 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende**

Die Gewinnung neuer Partner für die Fortsetzung der wissenschaftlichen Arbeit an dem Problem der Reinigung schwermetallhaltiger Industrieabwässer wird von der erfolgreichen Präsentation der im Projekt gewonnenen Daten abhängen. Ein erster Vortrag ist für das nächste Frühjahr auf der LifeCom 2004 in Düsseldorf geplant.

Im Projekt wurden sowohl neue Erkenntnisse bzgl. der Umsetzung von Lösungsmitteln durch denitrifizierende und sulfatreduzierende Bakterien gewonnen. Außerdem wurden die Grenzen der Belastbarkeit biologischer Abwasserreinigungssysteme durch Chromat und Cyanid aufgezeigt.

#### **3.3.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlußfähigkeit**

Die Umsetzung der Ergebnisse, die auf der Ebene der Laborrektoren gewonnen wurden, in den Technikumsmaßstab ist unter den gegebenen wirtschaftlichen Bedingungen davon abhängig, ob für den Bau, die Ausstattung mit Meßgeräten und den Betrieb Fördermittel akquiriert werden können.

### **3.4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben**

Eines der grundlegenden Probleme der Reinigung von sauren Beizabwässern ist die Messung von Nitrat in der Reaktorflüssigkeit. Bisher gibt keine Lösung für die online Messung mit Hilfe einer ionensensitiven Elektrode, auch versagt auch die Messung außerhalb des Systems mit den derzeit erhältlichen Meßsystemen.

### **3.5 Präsentationsmöglichkeiten**

Um die Ergebnisse des Projektes zu präsentieren und ggf. neue Partner für eine Umsetzung der Ergebnisse zu gewinnen, ist – wie bereits erwähnt - ein Vortrag auf der nächsten LifeCom-Tagung im Frühjahr 2004 in Düsseldorf geplant.

### **3.6 Einhaltung der Zeitplanung**

Die experimentellen Arbeiten wurden gemäß dem Arbeitsplan zu dem geförderten Projekt in der Zeit vom 01.07.2000 bis 31.08.2003 durchgeführt. Sämtliche Arbeitsschwerpunkte, die im Werkstoffprüflabor der Fachhochschule Konstanz bearbeitet werden sollten, konnten mit Ergebnissen abgeschlossen werden, die eine Umsetzung in Form einer Technikumsanlage ermöglichen würden. Diese Umsetzung fand aus terminlichen und ökonomischen Gründen von seiten des vorgesehenen industriellen Partners nicht mehr statt.

Die Zwischenberichte zum jeweiligen Stand des Projektes wurden termingerecht erstellt und an den Projektkoordinator weitergeleitet. Außerdem wurden zwei Statusseminare durchgeführt.

## Literatur

- [1] Worch, E.: Wasser und Wasserinhaltsstoffe. Teubner, Stuttgart, 1997
- [2] Kümmel, R. & Papp, S.: Umweltchemie – Eine Einführung. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988
- [3] Abwassertechnische Vereinigung e.V. (ATV): Abwasser, das in der metall-verarbeitenden Industrie anfällt. (Hinweis H 765 Blatt 1: Grundlagen der Behandlung) Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V. (GFA), St. Augustin, 1991
- [4] Madigan, T. M. et al.: Brock Mikrobiologie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2001
- [5] Lovley, D. R.: Dissimilatory metal reduction. *Ann. Rev. Microbiol.* 47 (1993) 263-290
- [6] Moore, J. W.: Inorganic contaminants of surface water. Springer, New York, 1991
- [7] Nriago, J. O.: A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environ. Poll.* 50 (1988) 139 - 161
- [8] Nriago, J. O., & Pacyna, J. M.: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333 (1988) 134 - 139
- [9] Schwedt, G.: Ökochemie der Metalle: Cd und Zn, Pb, Hg, Cu, Co und Ni. Die Umschau 1983: S. 760/761; 1984: S. 109/110, 172/173, 306/307, 371/372
- [10] Koch, R.: Umweltchemikalien – Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten. 2. Auflage. VCH VG, Weinheim, 1991
- [11] Knowles, C. J.: Cyanide utilisation and degradation by microorganisms. In: Cyanide compounds in biology. (Evered, D. & Harnett, S., eds) Wiley, Chichester, 1988. S.3 - 15
- [12] Dhillon, J. K. & Shivaraman, N.: Biodegradation of cyanide compounds by a *Pseudomonas* species (S1). *Can. J. Microbiol.* 45 (1999) 201 - 208
- [13] Rheinheimer, G. et al. (Hrsg.): Stickstoffkreislauf im Wasser. Oldenbourg, München, 1988.
- [14] Widdel, F.: Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: *Biology of Anaerobic Microorganisms*. (Zehnder, A. J. B., ed.) 1988. S.469 – 585
- [15] Umweltbundesamt (UBA): Ermittlung der Emissionen organischer Lösungsmittel in der BRD. Forschungsbericht 10404116/01, 1990
- [16] Patent Nr.: 196 04 689 „Verfahren zum Entfernen von Eisen und/oder einem Schwermetall, Nitrat und Fluorid aus sauren Lösungen.“  
Erfinder: Prof. Dr.-Ing. P. Gumpel, Dr. R. Kreikenbohm

- [17] Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim:  
Bedienungsanleitung NO 500
- [18] Cline, J. D.: Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 14 (1969) 454 - 458
- [19] Dr. Lange LCK 315 Cyanid: Hinweise zur Durchführung des Küvettentests
- [20] PerkinElmer Instruments: Elite Series GC Capillary Column Performance Summary
- [21] Härtel, G.: Chemische Methoden der Abwasserreinigung. In: *Abwasserreinigung (Schmok., Hrsg.) expert, Renningen-Malmsheim, 1995. S. 10 – 35*
- [22] Bosse, K.: Schwermetallhaltige Abwässer aus der Oberflächenbehandlung – Vermeidung, Verminderung, Behandlung. 2000, publiziert in [42]
- [23] Hartinger, L.: Metallfällung nach dem Stand der Technik. In: *Abwasser und Abfall der Metallindustrie (Zimpel, J., Hrsg.) expert, Renningen-Malmsheim, 1995. S. 120 – 126*
- [24] Kerner, K.: Physikalisch-chemische Verfahren zur Wasser-, Abwasser-, Schlammbehandlung und Wertstoffrückgewinnung. Teil 2. Verlag für Bauwesen, Berlin, 1990
- [25] Brost, H. R. et al.: Abwasserbehandlung mit Ionenaustauschern und Adsorberharzen. *Korrespondenz Abwasser* 10 (1994) 1802 - 1810
- [26] Kunz, P.: *Behandlung von Abwasser. 2. Auflage. Vogel, Würzburg, 1990*
- [27] Röhricht, M. et al.: Abtrennung von Schwermetallen aus Abwasserströmen – Biosorption im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren. *Chem. Ing. Tech.* 62 (1990) 582 - 583
- [28] Ford, T. & Mitchell, R.: Microbial transport of toxic metals. In: *Environmental Microbiology (Mitchell, R., ed.) S. 83 - 101*
- [29] Gadd, G. M. & White, C.: Microbial treatment of metal pollution – a working biotechnology. *Trends in Biotechnology* 11 (1993) 353 - 359
- [30] Mattuschka B. & Straube, G.: Biosorption of metals by a waste biomass. *J. Chem. Tech. Biotech.* 58 (1993) 57 – 63
- [31] Ho, Y. S. et al.: Batch nickel removal from aqueous solution by *Spagnum* moss peat. *Water Res.* 29 (1995) 1327 - 1332
- [32] Gadd, G. M.: Fungi and yeast for metal accumulation. In: *Microbial mineral recovery (Ehrlich, H. L., ed.) McGraw-Hill, 1990. S. 249 – 275*



- [33] Bengtsson, L. et al.: Studies of the biosorption of uranium by *Talaromyces emersonii* CS 814.70 biomass. Appl. Microbiol. Biotechnol. (1994)
- [34] Tobin, J. M. et al.: Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. Appl. Environ. Microbiol. 47 (1984) 821 – 824
- [35] Fourest, E. et al.: Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomass (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. FEMS Microbiol. Rev. 14 (1994) 325 – 332
- [36] Volesky, B.: Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. FEMS Microbiol. Rev. 14 (1994) 291 – 302
- [37] Brown, M. J. & Lester, J. N.: Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers. Water Res. 13 (1979) 817 – 837
- [38] Pradhan, A. A. & Levine, A. D.: Role of extracellular components in microbial biosorption of copper and lead. Wat. Sci. Technol. 26 (1992) 2153 - 2156
- [39] Stryer, L.: Biochemie. 5. Auflage. Spektrum der Wissenschaft VG, Heidelberg, 1990
- [40] Sigg, L. & Stumm, W.: Aquatische Chemie. vdf, Zürich, 1996
- [41] Abfallberatungsagentur (ABAG, Fellbach): Verwertung von Galvanikschlämmen. Fachtagung am 13.11.96 in Stuttgart
- [42] Kornmüller, A. (Red.): Behandlung von Abwässern mit schwermetallhaltigen Verbindungen. Kolloquium an der TU Berlin, 20. und 21. November 2000 Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung 14
- [43] Glombitza, F. et al.: Die mikrobielle Sulfatreduktion zur Reinigung saurer schwermetall- und radionuklidhaltiger Wasser. DECHEMA-Jahrestagung 1995, S. 181 – 183
- [44] Morper, M. & Fürst, P.: Biologische Schwermetallentfernung aus Abwässern der Leiterplatten- und Galvanikindustrie in Anlagen nach dem Metex<sup>®</sup>-Verfahren. Linde AG Berichte aus Technik und Wissenschaft 66 (1991) 40 - 42
- [45] Morper, M.: Schwermetallentfernung aus Abwässern durch anaerobe Biosorption. Linde AG Berichte aus Technik und Wissenschaft 57 (1985) 43 - 47
- [46] Kreikenbohm, R. & Gümpel, P.: Denitrifikation und Sulfatreduktion unter Schwermetallbelastung: Untersuchungen zur Reinigung von Industrieabwässern mit Hilfe von Mikroorganismen. International Symposium on Life Sciences and Computer Technology in Düsseldorf 12. – 14. März 2002