Grundwasser-Zentrum Dresden



Studie zu aktuellen Reinigungsverfahren von Grundwasser und Oberflächengewässern in Braunkohlerevieren

Dr. Felix Bilek

Dresden, 07.02.2012



Dresdner Grundwasserforschung

Eine Projektstudie im Auftrag des

LANDESAMT FÜR UMWELT, LANDWIRTSCHAFT UND GEOLOGIE



Im Rahmen des EU-geförderten sächsischtschechischen Ziel 3-Projektes



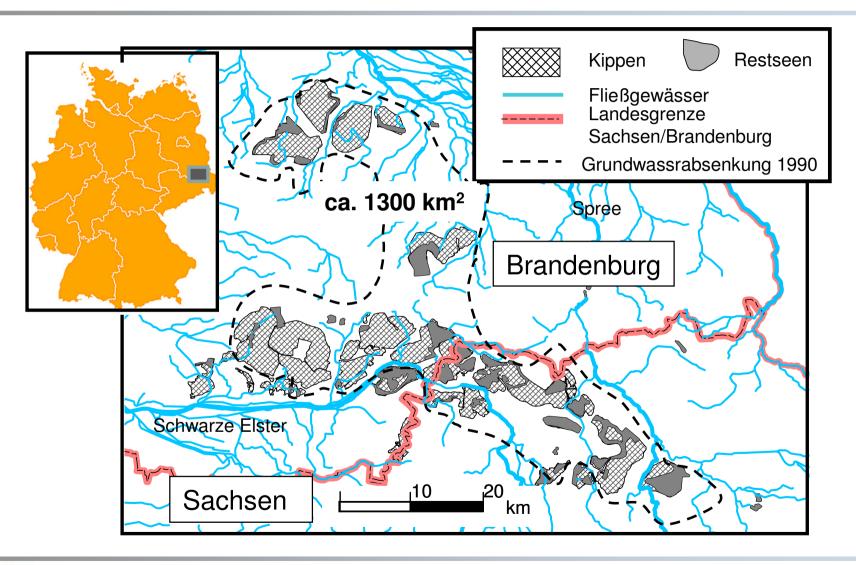
In Bearbeitung durch das



DGFZ

Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V.

Hintergrund





Struktur des Vortrages

Hydraulische/Geochemische Folgen des Kohlebergbaus

Nutzbare Prozesse für die Aufbereitung bergbaubeeinflusster Wässer

Fallbeispiele in der Lausitz

Hintergrund

Braunkohlentagebau: seit Mitte des 19ten Jahrh.

Höhepunkt: ca. 312 Mio. Tonnen im Jahre 1985

Nach 1990 verminderter Bedarf: 58 Mio. t im Jahre 2006

Grundwasservolumendefizit im Jahre 1990: ca. 4,5 Mrd. m³ + ca. 2,5 Mrd. m³ in Restlöchern

Grundwasservolumendefizit im Jahre 2010: ca. 1,0 Mrd. m³ + 0,6 Mrd. m³ in den Restlöchern

Absenkungstriechter 1990: ca. 1300 km² (+ Aktivbergbau: 730 m²)

Wiederauffüllung durch Fremdwasserzufuhr (seit 2004 ca. 150 Mio m³/a)



Heute...



Wiedernutzbarmachung der in Anspruch genommenen Flächen durch die Lausitzer und Mitteldeutschen Bergbauverwaltungsgesellschaft (LMBV mbH) Förderung der Braunkohle durch Vattenfall Europe Mining & Generation



Ziel: Gefahrenabwehr und Wiedernutzbarmachung sowie die Wiederherstellung eines ausgeglichenen, sich selbst regulierenden Wasserhaushaltes nach Menge und Beschaffenheit.



Abnehmendes Wasserdefizit => zunehmende Ankoppelung des Grund- und Oberflächenwasserhaushaltes an den überregionalen Wasserhaushalt.

Hintergrund



Zunehmender Stoffaustrag von bergbaubedingt mobilisierten Stoffen



erhöhte Stoffkonzentrationen insbesondere von **Sulfat** und **Eisen** und damit auch durch teilweise hohe **Aziditäten**



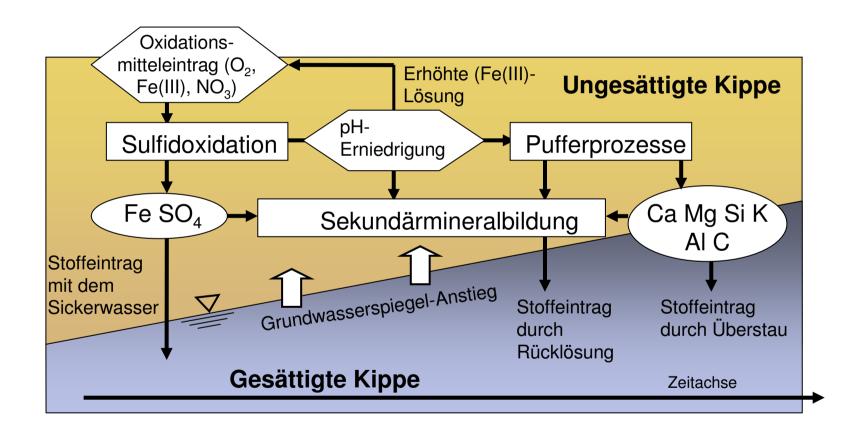
Zum Schutz der Grundwasserkörper und Oberflächenwasserkörper besteht *großer* Bedarf an finanzierbaren und praktikablen Reinigungstechnologien, die dem grubenwasser-typischen Stoffspektrum und den großen Stofffrachten angemessen ist.

Ziel der Studie:



- Erfassung des aktuellen Standes der internationalen und nationalen Entwicklungen auf dem Gebiet der Reinigung und Aufbereitung bergbaubeeinflusster Wässer
- Darstellung am Beispiel des Lausitzer Reviers
- Aufzeigen von Anknüpfungspunkten und Möglichkeiten für die weitere Entwicklungsarbeit

Grubenwasserentstehung / Grundwasserwiederanstieg



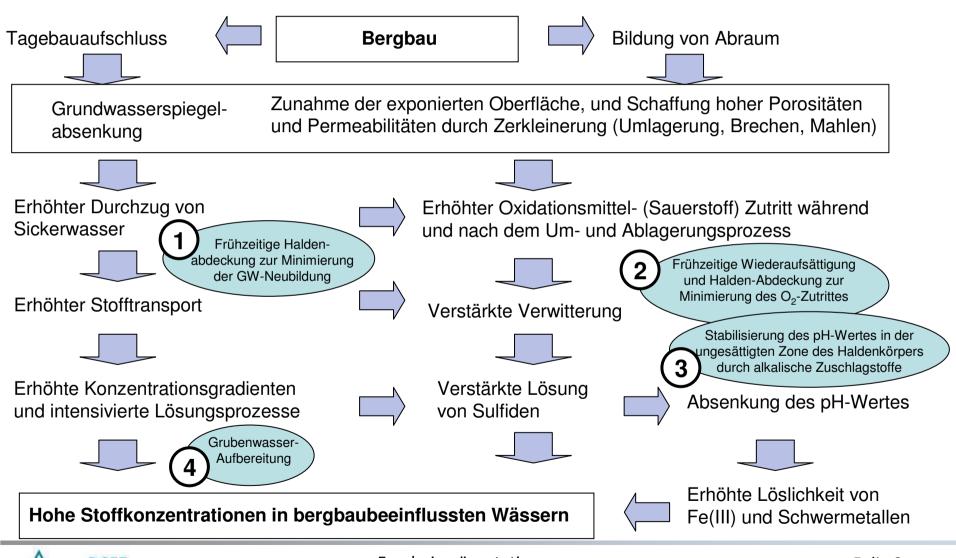
Grubenwasserentstehung / Grundwasserwiederanstieg

Beschaffenheiten bergbaulich beeinflusster Kippengrundwässer

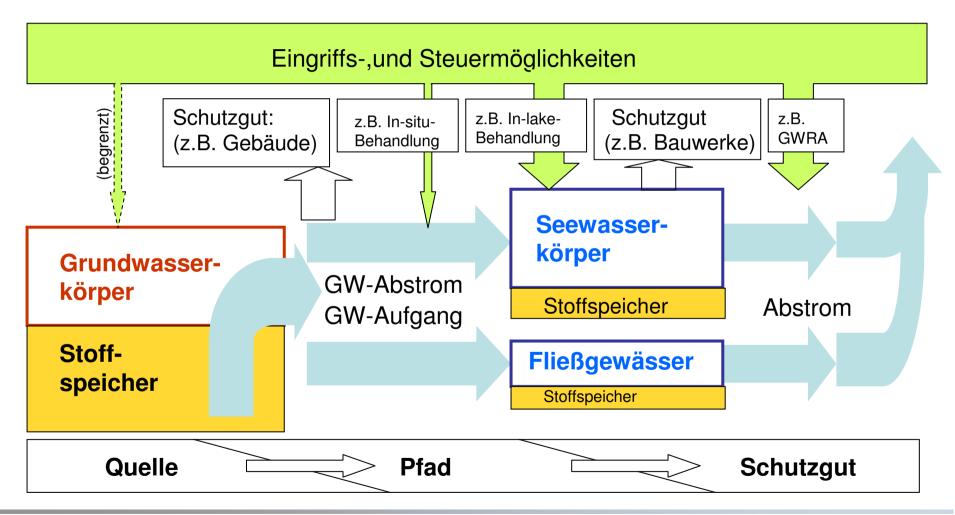
	mittlere Konzentrationen		maximale Konzentrationen	
LFV	2798			
рН	5.3			
	mmol/L	mg/L	mmol/L	mg/L
Ca	10.6	426	24.9	995
CI	0.8	28	19.6	696
Fe(+2)	7.4	414	46.6	2605
K	0.3	13	4.4	173
Mg	3.6	85	23.7	569
Mn	0.1	7	0.7	40
Na	0.9	21	13.6	313
Si	0.8	21	5.2	144
Sulfat	22.0	2115	87.5	8400
TIC	8.6	822	37.8	3632



Grubenwasserentstehung und Belastungs-Minderung

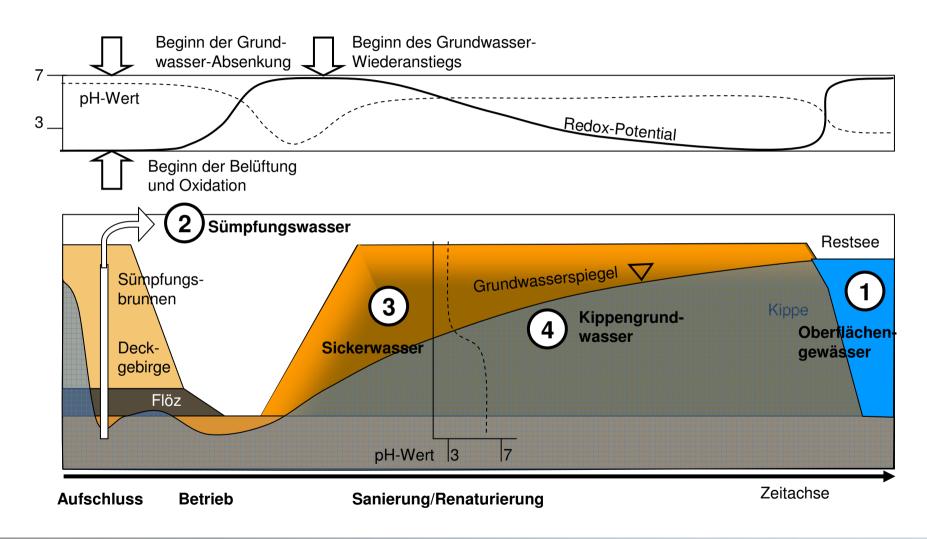


Grubenwasserentstehung / Grundwasserwiederanstieg



Bergbauspezifische Wasserbeschaffenheiten

Genese und Charakteristika verschiedener Wässer



Aufbereitungstechnologien für Bergbauwässer

Kriterien für die Auswahl bestimmter Reinigungsverfahren

Faktoren, die die Auswahl eines Reinigungsverfahrens bestimmen, sind:

- <u>Schadstoffspektrum</u> => Technologien,
- Quellvolumen, und Quellmasse und die räumliche Ausdehnung der (des) Schadherde(s)
- <u>Transportpfade</u>, => Ausdehnung einer möglichen Stoffsenke (Fassungsanlagen, Ableitungssystem, wetland etc.),
- mobilisierbarer Stoffmengenanteil => zu behandelnde Stoffmenge,
- Freisetzungsprozess, => zeitabhängige Freisetzungsrate,
- Stofffracht und initiale Stoffkonzentration
- die Senken entlang des Transportpfades,
- technologische und wirtschaftliche Möglichkeiten für eine Wasserbehandlung
- räumliche Verhältnisse, in Abh. v. Klima, Morphologie, Geologie und Landnutzung
- <u>Verfügbarkeit von Betriebsmitteln</u> wie Energie, Rohstoffe (Chemikalien, Zuschlagstoffe, Baumaterial, bergbaueigene Produkte) und Deponieraum aber auch Personal,
- der durch gesetzliche Vorgaben <u>einforderbare finanzielle Rahmen</u>, der für eine Sanierungs-, Schutz- oder Behandlungslösung zur Verfügung steht,
- der <u>rechtliche Rahmen</u>, => qualitative Einordnung der Wässer, Festlegung der Ablauf-Beschaffenheiten, Festlegung des Ortes der Messung und Zuordnung der Verantwortlichkeiten.



Neutralisation

<u>Kalkstein (CaCO₃):</u> Preisgünstig, reagiert träge; pH bis 7,5 => für aktive Behandlung ungeeignet; Einsatz in lime stone drains und Inlake-Behandlung bis pH 5. Tests zur pH-Anhebung bis pH 7,5 mit sehr stark aufgemahlenem Kalksteinmehl. Mahlkosten? Tests an Lausitzer Weichwasser-See. Übertragbarkeit auf die für die Lausitzer Bergbaufolgeseen?.

<u>Kalkhydrat (Ca(OH)₂):</u> Feststoff mit Schüttdichte v. ca. 0,5- 0,6 t/m³ Lagerung in Tanks. Einsatz als Kalkmilch mit 5-10% Feststoffanteil. Preisgünstig; In GWRA und bei der Inlake-Behandlung ab pH 5,0 häufig eingesetzt.

<u>Branntkalk (CaO)</u>: Pulver, welches abgelöscht werden muss (Investition); heftige exotherme Reaktion mit Wasser Lagerung in geschlossenen Silos. Kosteneinsparung durch Preis und hohe Schüttdichte (ca. 1,0 t/m³) Einsatz in den GWRA Pösnitz und Tzschelln.

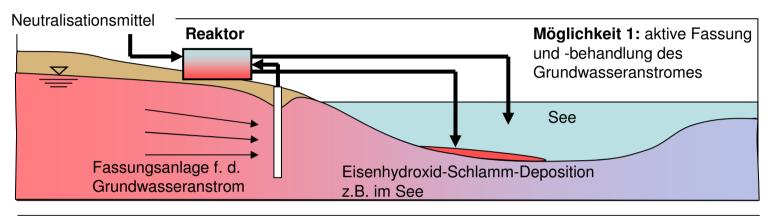
<u>Magnesiumhydroxid (Mg(OH)</u>₂) reagiert langsamer wie Kalkhydrat => größere Aufenthaltszeiten. Einsatz sinnvoll, wenn Vergipsung vermieden werden soll.

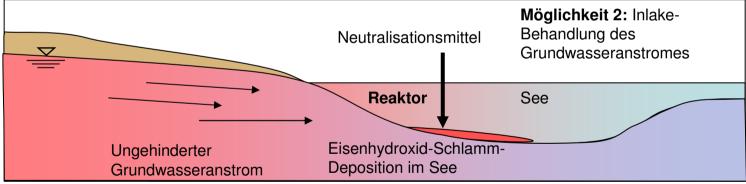
<u>Natronlauge (NaOH)</u> wird in flüssiger Form eingesetzt. Teuer, jedoch hinsichtlich der Lagerung und Dosierung kostengünstig. Eignung zur temporären, mobilen und prozessangepassten Neutralisation speziell im Umfeld aktiver Bergbaue.

<u>Soda (Na₂CO₃)</u> Feststoff; Teuer; Einsatz wenn einfache Lösung nötig bzw. wenn der Eintrag von Calcium vermieden werden soll.

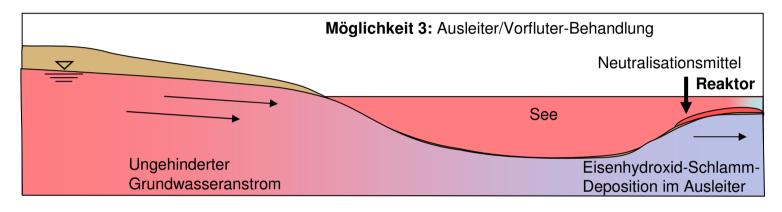


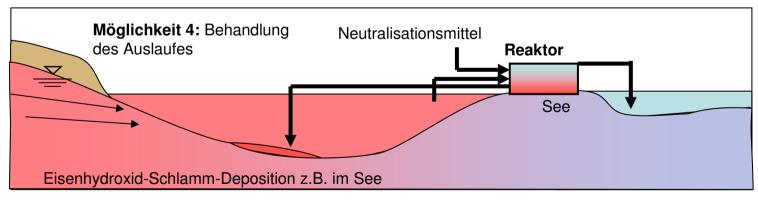
Neutralisation





Neutralisation



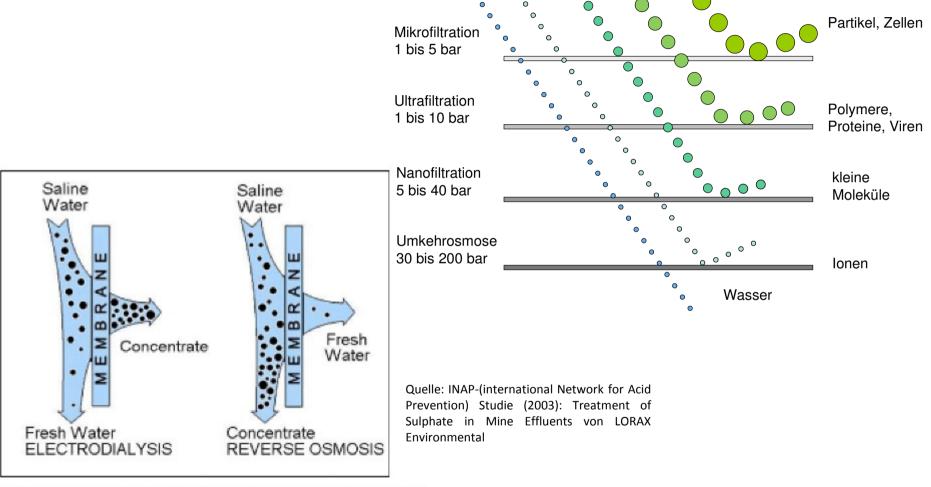


Nutzbare Prozesse für die Aufbereitung bergbaubeeinflusster Wässer Oxidation und Reduktion

 $Sulfid_{(aq o. g)}$ Me e-- Donator Metallsulfid-Fällung SO₄ $Sulfid_{(\underline{aq}_o.\ g)}$ SO₄ Me B) Sulfat-R. Sulfat-R. Metallsulfid- SO_4 Fällung Me-Sulfid e-- Donator. Fe-Sulfid 2 e⁻ -Akzeptor→ Sulfidrück- $Sulfid_{(a\underline{q}\ o.\ g)}$ oxidation e-- Donator $Ca(QH)_2$ $\underline{\text{Sulfid}}_{(g)}$ SO₄ SO_4 3 SO₄ Sulfid_(ag) Me Me Sulfat-R. Gips-Fällung Metallsulfid-SulfidpH-Anhebung Strippung Fällung Me-Sulfid Gips, (Hydroxide, Mg(OH)₂)



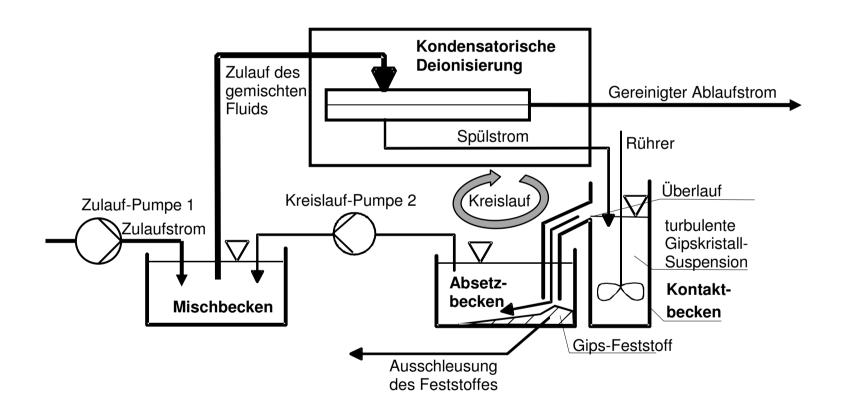
Elektrochemische Verfahren und Membrantechnologien



Function of Membrane in Electrodialysis and Reverse Osmosis



Nutzbare Prozesse für die Aufbereitung bergbaubeeinflusster Wässer Elektrochemische Verfahren und Membrantechnologien



Sorptionsprozesse

Beispiele für Anwendungsfälle: Abreinigung von Arsen oder Schwermetallen

Grundsätze:

- Gleichgewicht zwischen gelöster Phase und Festphase =>
 Restkonzentration und evtl. Desorption bei Konzentrationsänderung
- Jede Sorption erfolgt in Konkurrenz mit anderen Sorbenten,
- Mit Sorbenten belegtes Material steht für eine weitere Reaktion nicht mehr zur Verfügung und muss regeneriert oder sicher deponiert werden.
- Vorteilhaft bei der Grubenwasseraufbereitung: Nutzung von Eisen-Hydroxiden.

Einordnung verschiedener Technologien

Passiv on-site Aktiv on-site Passiv in-situ **Aktiv in-situ**

Aktive und passive Technologien Definition

Definition passive Verfahren

Younger et al. (2002): "Passive treatment is the deliberate improvement of water quality using only naturally-available energy sources (gravity, microbial metabolic energy, photosynthesis), in systems which require only infrequent maintenance in order to operate effectively over the entire system design life"

Definition aktive Verfahren

- Volumen- und Stoffströme werden durch hydraulische Einrichtungen gesteuert und geregelt sowie messtechnisch kontinuierlich erfasst,
- Kontinuierliche, gesteuerte und geregelte Stoffzu- und Abfuhr,
- Regelmechanismen zur kurzfristigen Wiederherstellung der SOLL-Werte.

Interesse an "passiven" Technologien" speziell im Bergbau-Umfeld, da

- oft genügend Fläche hierfür vorhanden ist,
- bergbaubeeinflusste Wässer auch nach Beendigung des aktiven Bergbaus anfallen und dadurch großer Kostendruck durch die fehlende Gewinnerwirtschaftung entsteht und
- der dauerhafte Verbleib der abzuscheidenden Stoffe in Grubennähe aufgrund ihres geogenen Charakters in einigen Fällen genehmigungsfähig wird.



Definition

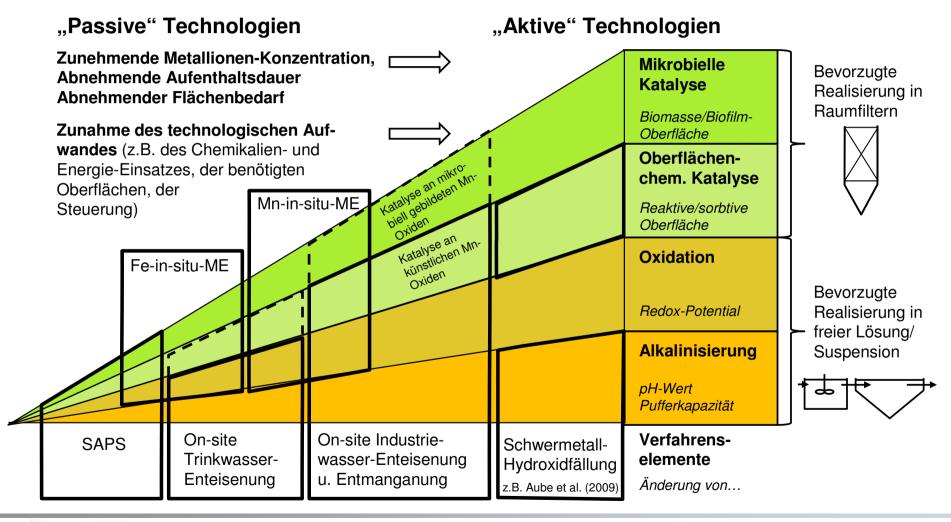
	Passive Verfahren	Aktive Verfahren
Investitions- und Betriebskosten	Verschieden: Stark abhängig vom Personalbedarf und der Standzeit	Hoch: stark abhängig von den Betriebsmitteln und den Personalkosten
Energieeinsatz	Gering	Hoch
Maschineneinsatz	Gering	Hoch
Einsatz v. umweltgefährd. Reagenzien	Kaum	Häufig
Personeller Einsatz	Verschieden	Hoch
Wartungsaufwand	Verschieden	Hoch
Prozessidentifikation	Aufwändig, Site-spezifisch; hoher Analysebedarf; schlechte Bemessungsmöglichkeiten	Standardisiert; geringer Analysebedarf; vorhandene Bemessungsmöglichkeiten
Prozesskontrolle	Schlecht	Gut
Flexibilität hinsichtlich der Zulaufwasser- Qualität und -Quantität	Gering	Hoch

Aktive und passive Technologien Definition

Platzbedarf	Hoch: z.B. 15 $g_{Fe}/(m^2 d) * 4 kg_{Fe}/h = 6400 m^2 *)$	Gering
Behandelbare Volumenströme	Meist gering 10 bis 100 m ³ /h	Variabel; meist hoch: 100 bis 3000 m ³ /h
Abreinigbare Stofffrachten	Gering: z.B. $20m^3/h * 200 g_{Fe}/(m^2 h) = 4 kg_{Fe}/h$;	Hoch; z.B. $2000\text{m}^3/\text{h}$ * $200\text{ g}_{\text{Fe}}/(\text{m}^2\text{ h}) = 400\text{ kg}_{\text{Fe}}/\text{h}$; an verschiedene Zulaufbeschaffenheiten adaptierbar
Abfuhr der Produkte	Verbleib im Reaktionsraum oder diskontinuierlich	Kontinuierliche Abfuhr notwendig
Investitions- und Betriebskosten	Verschieden: Stark abhängig vom Personalbedarf und der Standzeit	Hoch: stark abhängig von den Betriebsmitteln und den Personalkosten

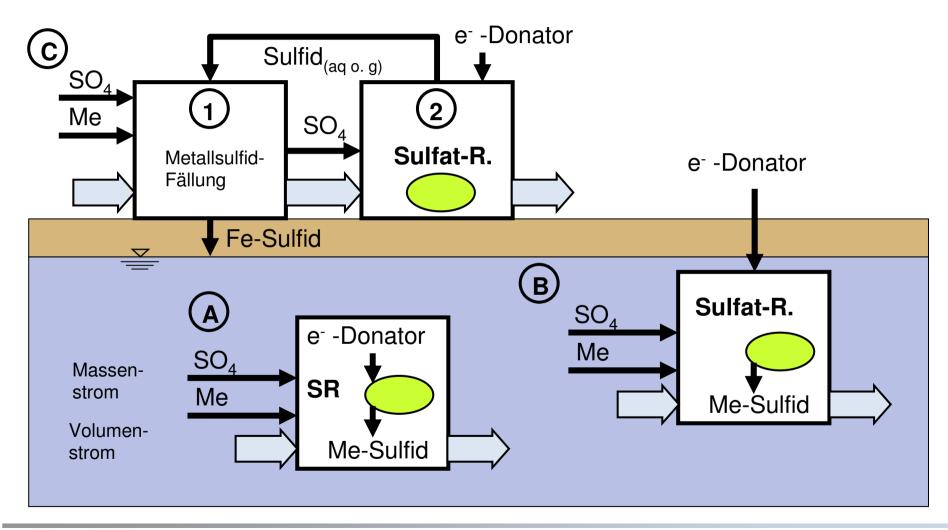
^{*)} Younger et al. (2002): Typische Abreinigungsrate für ein alkalines GW in einem passiven Verfahren

Kontinuum aktiver und passiver Verfahren

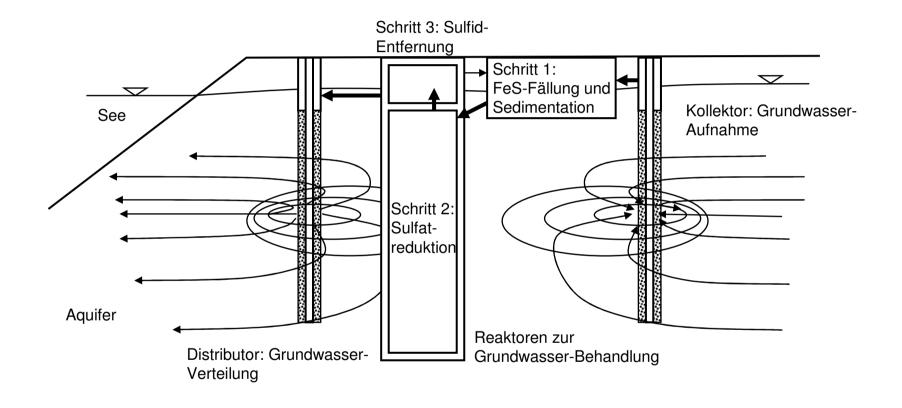




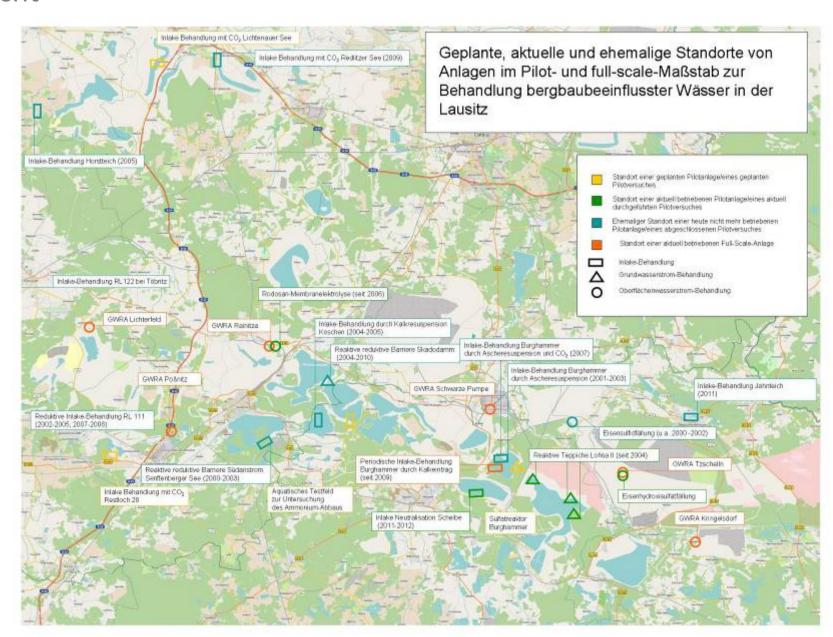
Onsite und in-situ-Verfahren



Onsite und in-situ-Verfahren

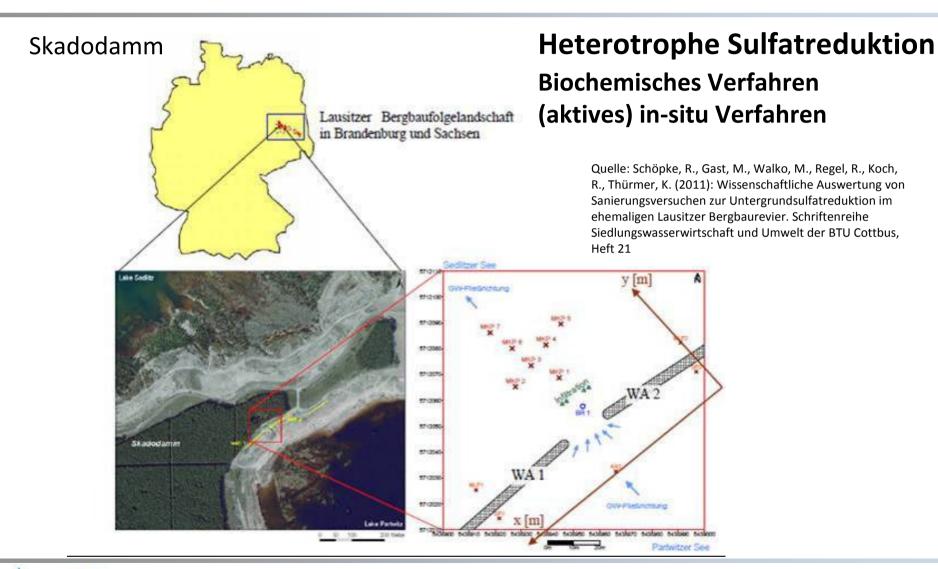


Übersicht

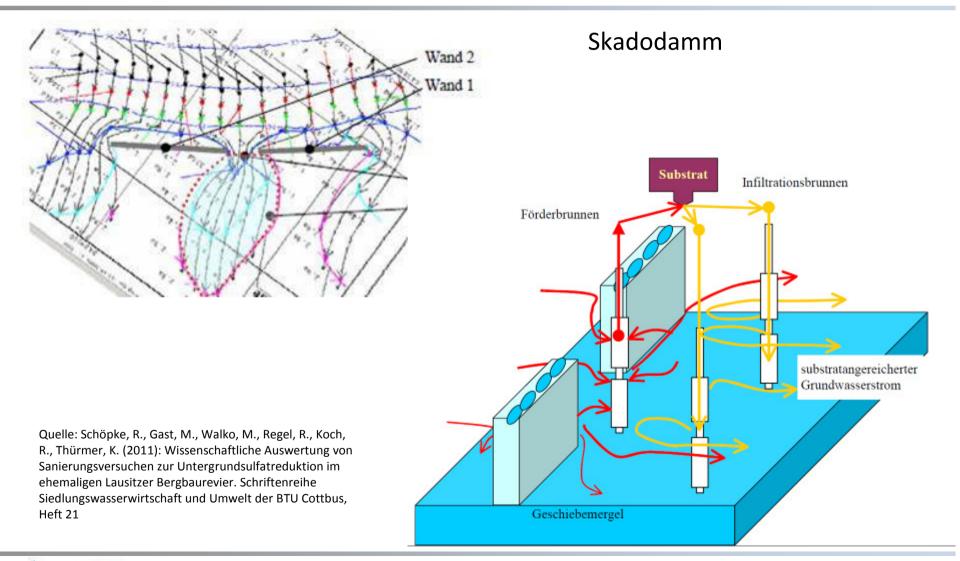




Grundwasserbehandlungstechnologien



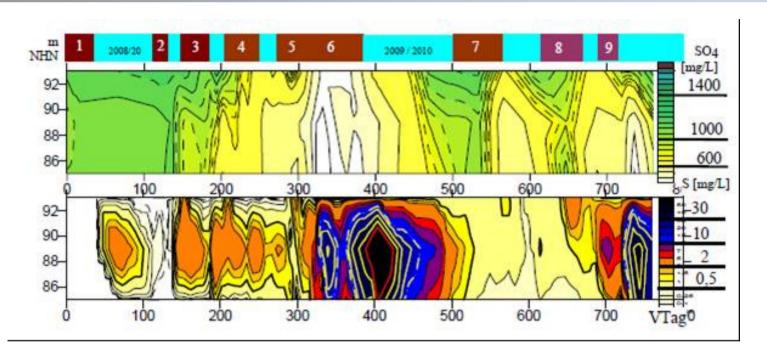
Grundwasserbehandlungstechnologien





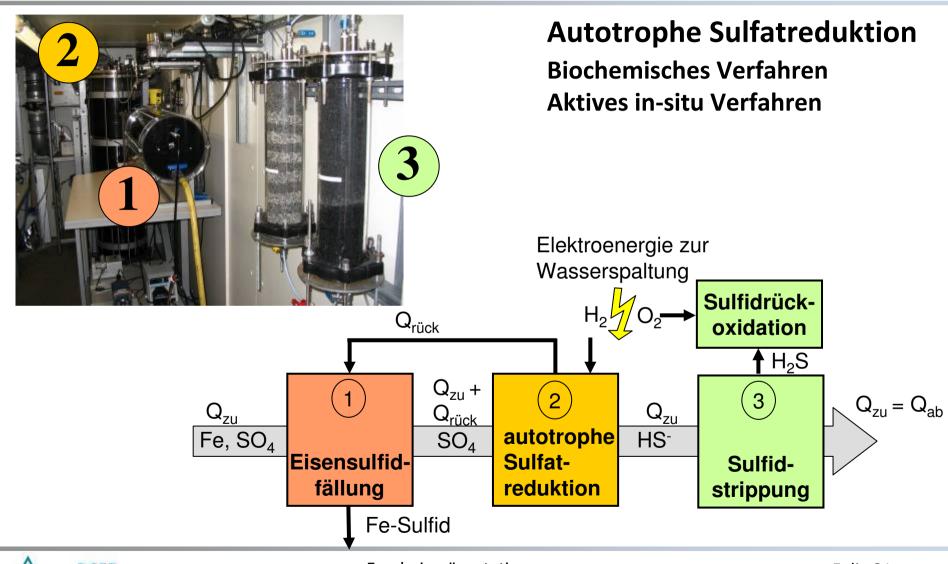
Grundwasserbehandlungstechnologien

Skadodamm



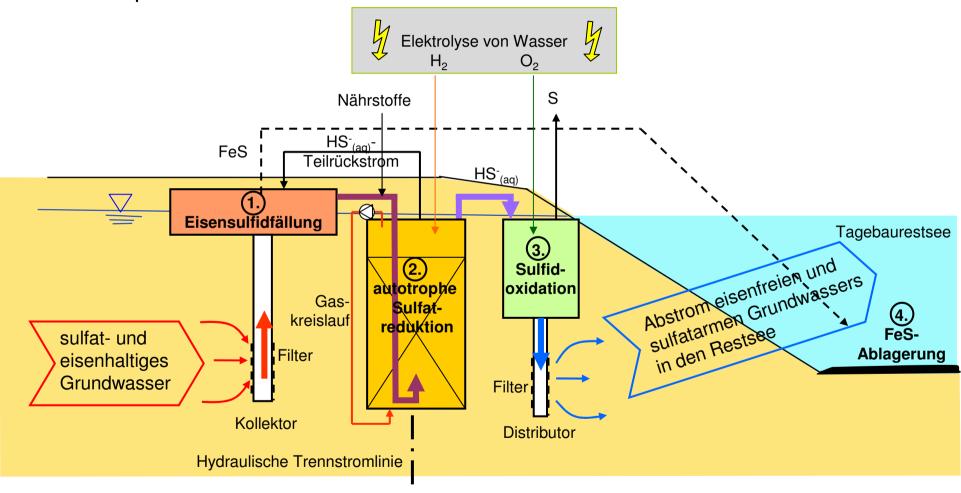
Quelle: Schöpke, R., Gast, M., Walko, M., Regel, R., Koch, R., Thürmer, K. (2011): Wissenschaftliche Auswertung von Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion im ehemaligen Lausitzer Bergbaurevier. Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt der BTU Cottbus, Heft 21

Grundwasserbehandlungstechnologien



Grundwasserbehandlungstechnologien

Autotrophe Sulfatreduktion



Seewasserbehandlungstechnologien

Die in der Lausitz bisher getesteten In-Lake Verfahren hatten folgende verschiedene Zielstellungen:

- Entschwefelung des Seewassers und dessen pH-Anhebung durch Forcierung der Sulfatreduktion,
- •pH-Anhebung und Metallfällung durch Eintrag von alkalinitätstragenden Stoffen
- •Neutralisation und Konditionierung des Seewasserkörpers durch Kombination von Neutralisationsmitteleintrag und CO₂,
- •die **Senkung der Ammoniumkonzentration** durch Schaffung vorteilhafter Bedingungen für Nitrifizierer.

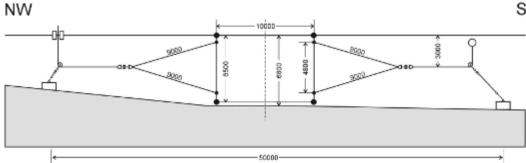
Seewasserbehandlungstechnologien

Inlake-Behandlung zur Sulfatlast- und Aziditätsminderung

Biologisch-Chemisches Verfahren

Passives/Aktives Verfahren







Seewasserbehandlungstechnologien

Inlake-Behandlung durch Neutralisation

Chemisches Verfahren Aktives Verfahren

Sodaneutralisation Bockwitz





Neutralisation Hainer und Haubitzer See



Quelle: http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/wasser/download/8_Forum_WE_Diskussionsrunde_Bergbaufolgen_BENTHAUS_.pdf

Seewasserbehandlungstechnologien

Inlake-Behandlung durch Neutralisation

- Inlake-Behandlung am Tagebaufolgesee Koschen (2004 und 2005): Neutralisation mit auf dem Seegrund abgelagerter Kalkschlamm => Saugspülbagger => Verteilungsleitung => Starkregnern; 1,9%tigen Suspension; windgetriebene Konvektion => zur Verteilung.
- Speicherbecken Burghammer Verteilung einer Aschesuspension (2002-2003):
 Neutralisation mit alkalischem Aschesediment => Saugspülbagger => Druckrohrleitung.
- Speicherbecken Burghammer Verteilung von CaCO3 und Ca(OH)₂ (2009): Schiffe mit Wasserwerfern; Zuerst CaCO₃-Suspension, nach Erreichen von pH 5 Ca(OH)₂-Suspension; => Wiederholte Behandlungsmaßnahmen.
- Horstteich (2005): Neutralisationsmitteleintrag über die Gewässeroberfläche mit Wasserwerfer.
- Bockwitz (2004): Sodaapplikation direkt vom Silofahrzeug; Initialneutralisation: 2004,
 Nachsorgephase 2007). => neutrale Seewasserbeschaffenheit bei schwacher
 Pufferung; unvollständige Einlösung; evtl. Seebodensediment als Aziditätsspeicher.
- Hainer See (2008-2010): pH-Anhebung von 3,1 auf 6,2
- *Die Neutralisation des Restsees Scheibe* durch eine landgestützte Neutralisationsanlage findet aktuell statt: Eintrag und Verteilung der Kalkmilchsuspension mittels Eintragsleitung über Düsen nach dem Prinzip der Freistrahlen.



Seewasserbehandlungstechnologien

Reaktive Teppiche Chemisches Verfahren Passives Verfahren

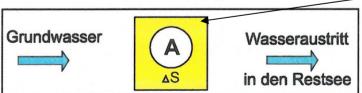
Dünne Schichten reaktiven permeablen Materials, welches vom zu behandelnden Wasser durchflossen wird.

Ziel: Wasserbeschaffenheitsänderung oder Kolmation

<u>Prinzip</u>: Material des Teppichs wechselwirkt mit dem Wasser während seiner Aufenthaltszeit im Teppich

Grundwasser Restsee

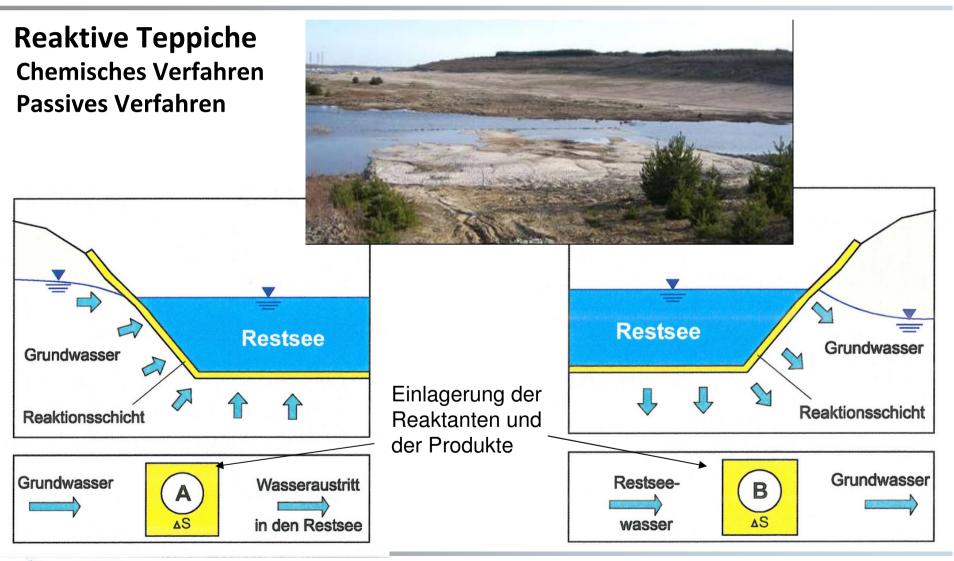
Reaktionsschicht



<u>Prozesse</u>: Lösung, Fällung, Änderung des geochemischen Milieus, Umsatz organischen Materials => Zielreaktionen (z.B. Fällung von Sulfiden)

- Aller für die Reaktion notwendige Stoff muss im Teppich bevorratet werden. Alle aus dem Wasserstrom abgeschiedenen Stoffe werden im Teppich abgelagert.
- <u>Hauptschwierigkeit</u>: Vermeidung präferentieller Fließwege, das Nachlassen der Permeabilität und die Inertisierung der Oberflächen.

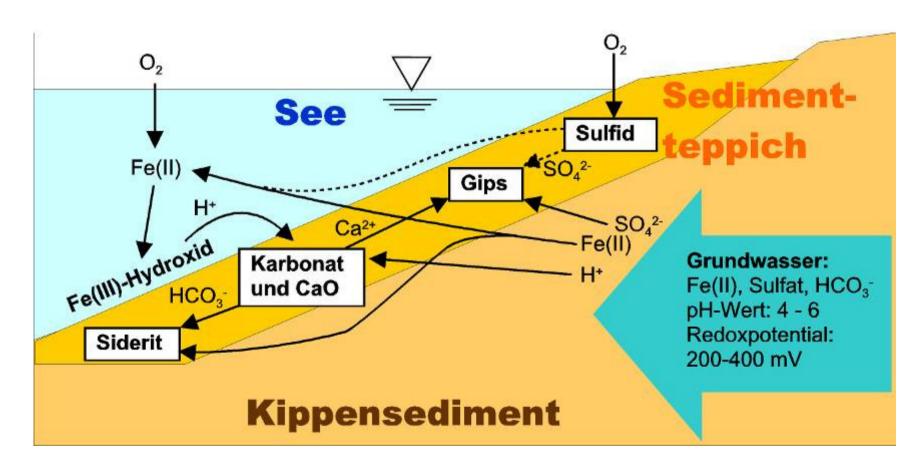
Seewasserbehandlungstechnologien





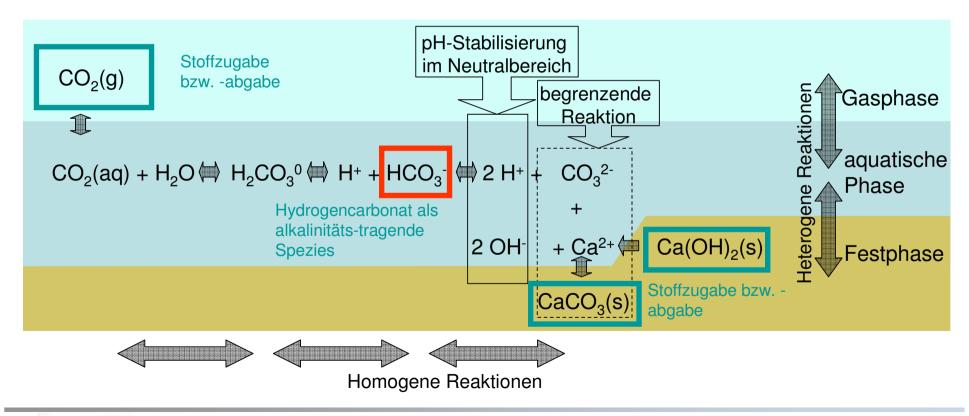
Seewasserbehandlungstechnologien

Reaktive Teppiche

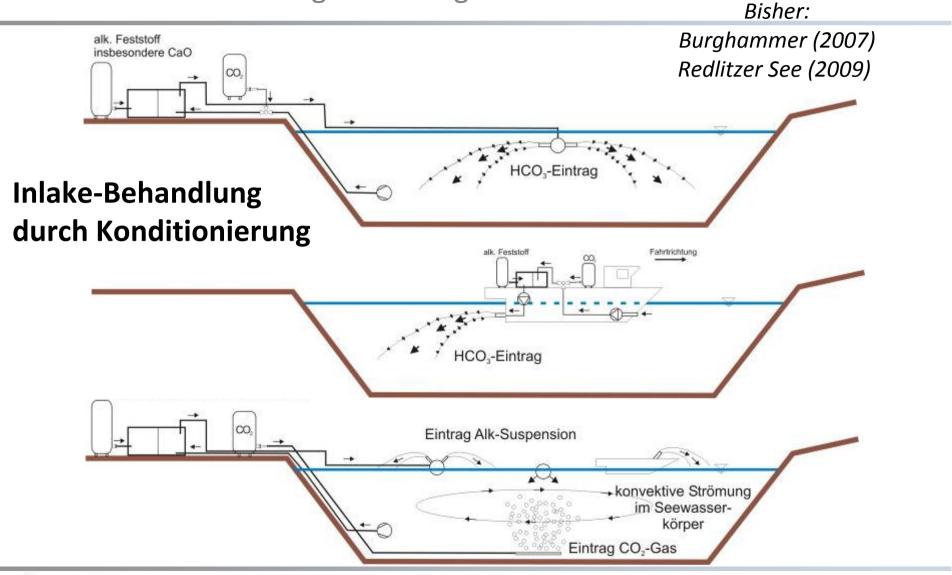


Seewasserbehandlungstechnologien

Inlake-Behandlung durch Konditionierung Chemisches Verfahren Aktives Verfahren



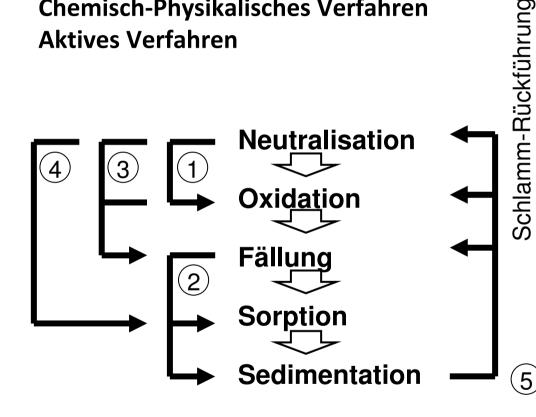
Seewasserbehandlungstechnologien





Behandlung eines Oberflächenwasserstromes

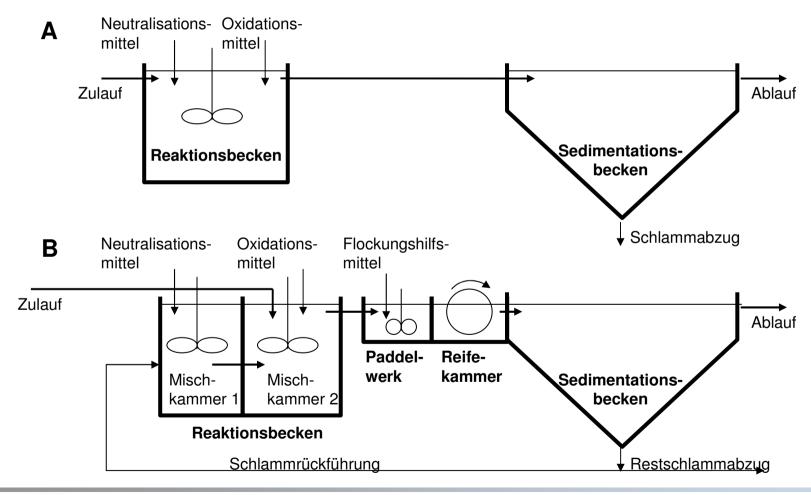
Oxidative Grubenwasserreinigung Chemisch-Physikalisches Verfahren Aktives Verfahren



- Steigerung der homogenen und heterogenen Oxidationsraten durch pH-Anhebung
- Feststoffbildung als Voraussetzung zur Sorption weiterer lonen, der heterogenen Oxidationskatalyse und für die Bildung von sedimentierbaren Flocken
- pH-Anhebung und Oxidation als Voraussetzung für die Feststoff Metallhydroxidbildung und zu deren Beschleunigung
- pH-Anhebung zur Steigerung der Sorptionskapazität
- Schlammrückführung zur besseren Ausnutzung des Neutralisationsmittels, zur Steigerung der heterogen katalysierten Oxidationsraten und zur Steigerung der Schlammdichte

Behandlung eines Oberflächenwasserstromes

Oxidative Grubenwasserreinigung

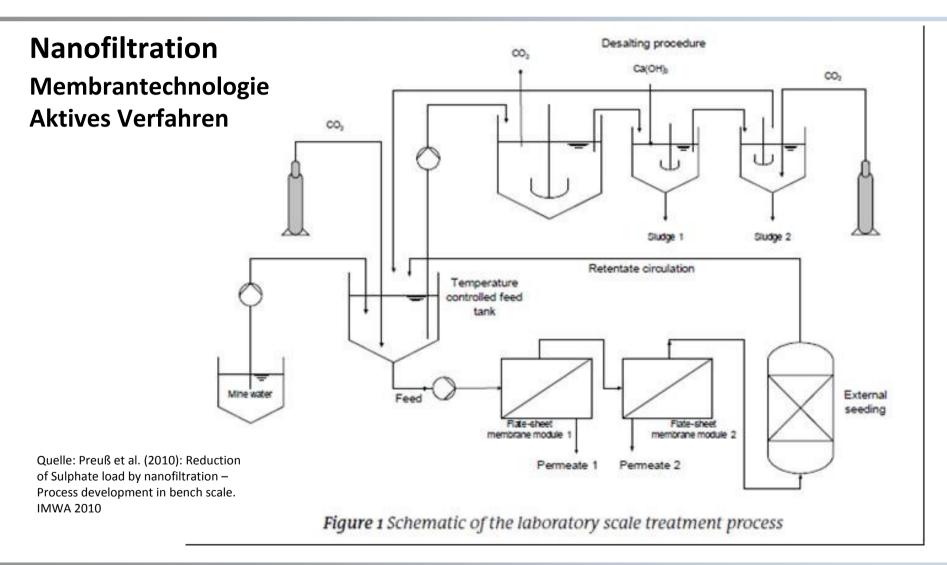


Behandlung eines Oberflächenwasserstromes

Oxidative Grubenwasserreinigung

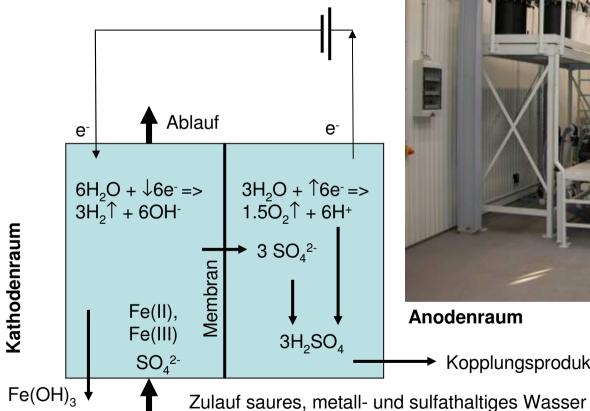


Behandlung eines Oberflächenwasserstromes



Behandlung eines Oberflächenwasserstromes

Membranelektrolyse Membrantechnologie **Aktives Verfahren**





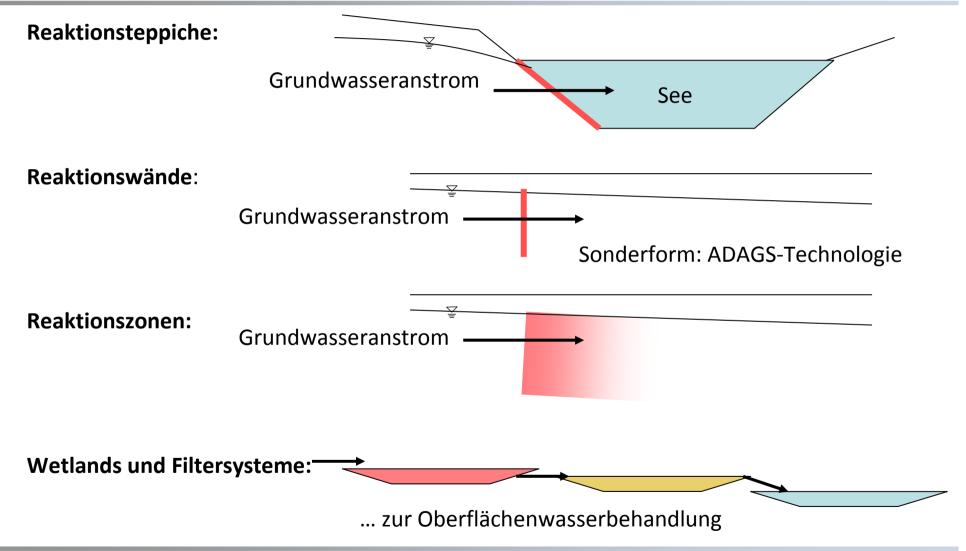
Anodenraum

Kopplungsprodukte

Standort: GWRA Rainitza

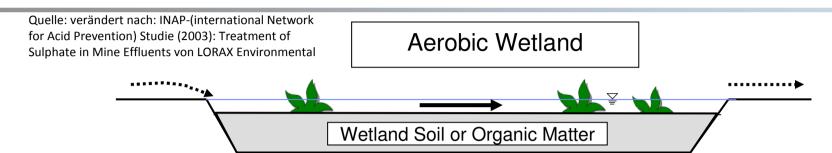
DGFZ Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V.

Verfahren der Wasseraufbereitung mit passivem Charakter





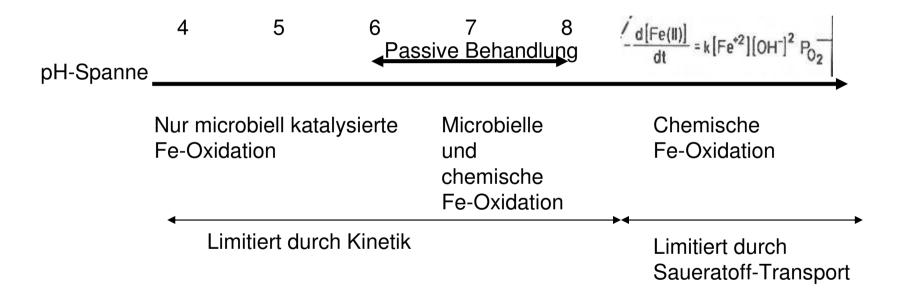
Verfahren der Wasseraufbereitung mit passivem Charakter Aerobe Wetlands



- Einsaz zur mikrobiell- und oberflächenkatalysierten Abscheidung von Metallhydroxiden aus gering versauerten, alkalinen oder neutralisierten Wässern
- Passive Variante einer GWRA
- Nötig: ausreichender Sauerstoffinput während der Aufenthaltszeit von mehreren Stunden bis Tagen (z.B. durch Gefällestufen)



Verfahren der Wasseraufbereitung mit passivem Charakter Aerobe Wetlands



Verfahren der Wasseraufbereitung mit passivem Charakter Wetlands mit anaeroben Stufen

RAPS (reducing and alkalinity producing system):

Abhängig von der Ausgangswasserbeschaffenheit können einzelne Behandlungsschritte auch separat oder wiederholt eingesetzt werden.

Funktion der Pflanzen:

- mechanische Filtration,
- Bildung von Fe(III)-Hydroxid-Oberflächen => Sorption weiteren Eisens, Katalyse der Oxidation.
- Pflanzen begünstigen Mikrobiologie (Aufwuchskörper, Sorptionsflächen, Katalyse),
- Bildung von Komplexbildnern
- Metallaufnahme spielt keine Rolle.

Lösung gut bioverfügbaren Kohlenstoffes

Reduktion of Fe(III) zur Verhinderung der Inhibierung nachfolgender Prozessschritte (Kalksteinlösung)

Sulfatreduktion

- => Zunahme der Alkalinität
- ⇒Abnahme der Metallkonzentrationen
- ⇒ Abnahme der Sulfatkonzentration

Kalksteinlösung

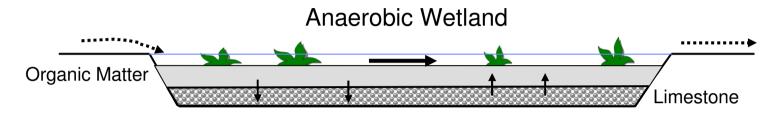
=> Zunahme des pH und der Alkalinität

CO₂-Ausgasung => pH Zunahme Oxische fällung verbleibender Hydroxide

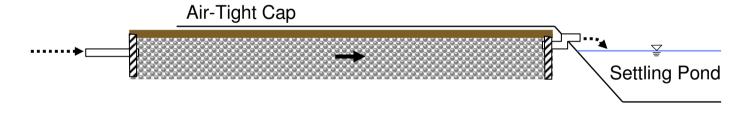


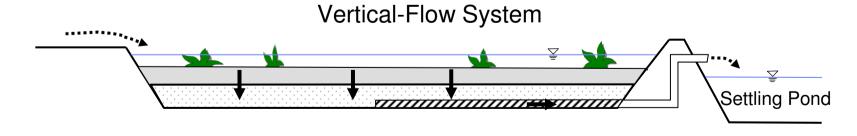
Verfahren der Wasseraufbereitung mit passivem Charakter Wetlands mit anaeroben Stufen

Quelle: verändert nach: INAP-(international Network for Acid Prevention) Studie (2003): Treatment of Sulphate in Mine Effluents von LORAX Environmental



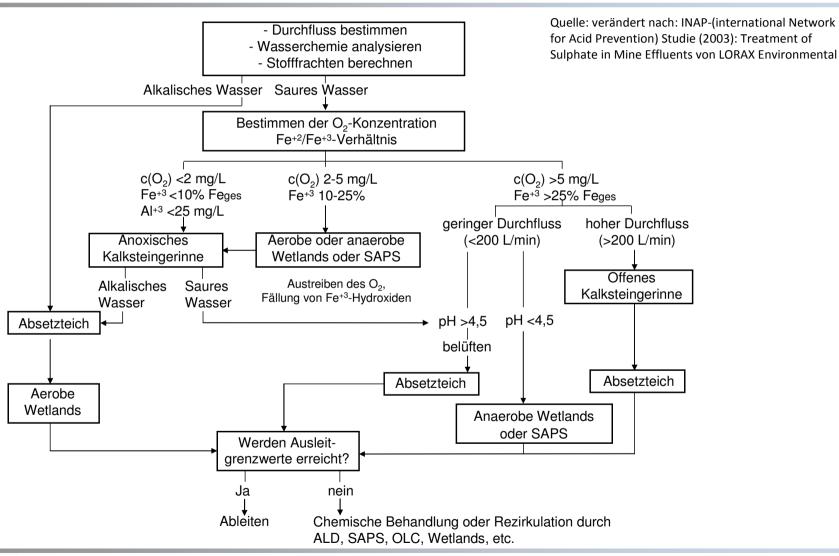
Anoxic Limestone Drain





Verfahren der Wasseraufbereitung mit passivem Charakter

Planung passiver Verfahren



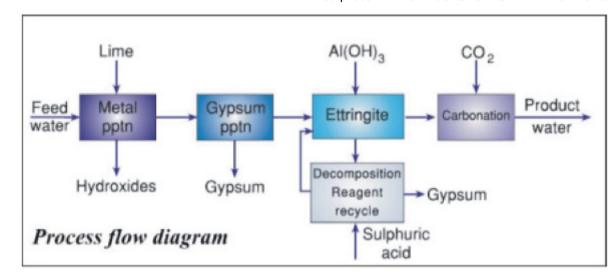


Weitere in der Lausitz noch nicht realisierte Verfahren

Kondensatorische Deionisierung

Ettringitfällung
Bariumsulfat-Fällung
Gipsfällung

Ammoniumoxidation (in Vorbereitung) Quelle: verändert nach: INAP-(international Network for Acid Prevention) Studie (2003): Treatment of Sulphate in Mine Effluents von LORAX Environmental



Zusammenfassung

Stand der Entwicklung

Verfahren zur Sulfatlast-Kontrolle Kondensatorische Deionisierung

Technikum

Ettringitfällung

Inlake-Behandlung (Sulfatreduktion)

Passive Verfahren/ anaerobe Wetlands **Autotrophe Sulfatreduktion**

Membranelektrolyse

Nanofiltration

Heterotrophe Sulfatreduktion

im Grundwasserleiter

Heterotrophe Sulfatreduktion

Onsite

Eisenhydroxisulfat-Fällung

Pilottest im Feld

Seekörperkonditionierung

Inlake-Behandlung (Neutralisation)
Oxidative Eisenabscheidung (GWRA)

Stand der Technik

Zusammenfassung

- 1) Die jeweilig notwendigen Sanierungs-Handlungen werden stark von der jeweiligen Gesetzeslage bestimmt. Die Abscheidung eines Großteils der Problemstoffe oft mit einfachen Mitteln möglich. Für Erreichung des Zielwertes oft aufwändige Technologie notwendig. Kosten steigen überproportional zur abscheidbaren Stofffracht an.
- 2) Rein chemisch-oxidativ arbeitende on-site-Verfahren sind Stand der Technik
- 3) Bei Verfahren zur Sulfatabscheidung besteht noch großer Entwicklungsbedarf. Pilotmaßstab und lässt jeweils hohe Behandlungskosten erwarten. => weiterer Entwicklungsbedarf. Genehmigungsrechtliche Aspekte
- 4) "Standard-Lösungen" sind nur in wenigen Fällen anwendbar.
- 5) Investitions und Betriebskostenschätzungen für den Einsatz von Full-scale Verfahren sind aus dem Betrieb von Technikums- und Pilotanlagen nur sehr bedingt ableitbar. Investitionskosten proportional ungleich höher als für eine full-scale-Anlage. Testbetrieb einer Pilotanlage bedarf prozessbgleitender Analytik sowie interne und externe Überwachung.



