

**DBU - Förderprojekt**  
**„Entwicklung einer selbstregulativen, wartungsarmen**  
**Reinigungsanlage für Sümpfungswässer der Naturstein- und**  
**Baurohstoffindustrie zur Direkteinleitung“**  
**- Abschlussbericht -**

---



**DBU - Förderprojekt**  
**„Entwicklung einer selbstregulativen, wartungsarmen**  
**Reinigungsanlage für Sümpfungswässer der Naturstein- und**  
**Baurohstoffindustrie zur Direkteinleitung“**  
**- Abschlussbericht -**

---

**Kontakt:** G.U.B. Ingenieur AG  
- Büro Chemnitz -  
Oberfrohnaer Straße 27  
09117 Chemnitz  
Tel.: 0371 44468-0  
Fax: 0371 44468-20  
E-Mail: info@gub-chemnitz.de  
Internet: www.gub-ing.de

**Kooperationspartner:** GMBU e.V.  
Erich-Neuss-Weg 5  
06120 Halle  
Tel./Fax: 0345 77796-41  
E-Mail: krueger@gmbu.de  
Internet: www.gmbu.de

**Bearbeiter:** Dr.-Ing. Thomas Hubrig  
Dr.-Ing. Christian Konrad  
Dipl.-Geol. Dieter Rost

**Projekt-Nr.:** AKZ 28863 - 23

Chemnitz, 25.02.2014

.....  
Dr. T. Hubrig

.....  
Dr. C. Konrad

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



AZ	28863	Referat	23	Fördersumme	152.068 €
<b>Antragstitel</b>	<b>Entwicklung einer selbstregulativen, wartungsarmen Reinigungsanlage für Sümpfungswässer der Naturstein- und Baurohstoffindustrie zur Direkeinleitung (1. und 2. Phase mit ergänzenden Untersuchungen)</b>				
<b>Stichworte</b>	Wasser, Verfahren, Reinigung, Energie				
Laufzeit <b>30 Monate</b>	Projektbeginn <b>19.08.2013</b>	Projektende <b>18.02.2014</b>	Projektphase(n) <b>2</b>		
Zwischenberichte	21.06.2012	30.11.2012		13.06.2013	
<b>Bewilligungsempfänger</b>	G.U.B. Ingenieur AG Oberfrohnaer Str. 27 09117 Chemnitz E-Mail thomas.hubrig@gub-ing.de	Tel 0371 444 68-11 Fax 0371 444 68-20	Projektleitung Dr. T. Hubrig		
<b>Kooperationspartner</b>	GMBU e.V., Fachsektion Biotechnologie Halle, Herr Dr. K. Krüger Erich-Neuß-Weg 5 D-06120 Halle (Saale) Tel. 0345 77796-41 Fax 0345 77796-41 E-Mail halle@gmbu.de	Bearbeiter: Dr. Trost, Dr. Konrad, Dipl.-Ing. Rost			

### ***Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

Der bergmännische Eingriff in die Umwelt setzt durch den Kontakt der oxidierten geochemisch variiierenden Mineralien mit dem Grundwasser oder infiltriertem Oberflächenwasser belastete Grubenwässer frei, die nur nach entsprechender Behandlung wieder dem Vorfluter zugeführt werden dürfen.

Ziel des Projektes ist es, die Sümpfungswässer eines Grauwacke-Steinbruches, belastet mit niedrigen pH-Werten und erhöhten Konzentrationen an Nickel, Zink, Aluminium und Eisen-II sowie einer erhöhten Sulfatbelastung so zu behandeln, dass eine schadlose Einleitung in den Vorfluter genehmigungsfähig ist. Dies soll mit einer einfachen und preiswerten Reinigungstechnologie erzielt werden.

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Das Untersuchungsgebiet befindet sich in Brößnitz Schieferberg. Die Wasserzusammensetzung ist jeweils in gewissen Schwankungsbreiten geogen differenziert, aber vom grundsätzlichen Charakter regional vergleichbar, so dass eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Standorte der Region zu erwarten ist.

Nach vertiefenden Laboruntersuchungen zur Vorauswahl von geeigneten biologischen Substraten für eine Pilotanlage im größeren Maßstab, vertiefenden Analysen von Anwendungen der Passivtechnologie zur Reinigung geogen belasteter Wässer wird eine Pilotanlage entworfen, gebaut und betrieben. Auf der Grundlage theoretischer Untersuchungen werden durch Variation der eingesetzten Substrate und Prozessstufen die Aufbereitungserfolge unter dem Einfluss von Sommer- und Winterbedingungen untersucht. Dabei steht neben der Eliminierung der unzulässig hohen Metallbelastungen und der Erhöhung des pH-Wertes die Senkung des Sulfatgehaltes, einer Problematik vieler Wasseraufbereitungsanlagen, im Zentrum der Untersuchungen. Nach der Prozessanalyse und Optimierung der Verfahrensprozesse werden Schlussfolgerungen zur Auslegung einer betriebstechnisch geführten Großanlage und zur multiplen Anwendung solcher betriebskostensparender Technologien abgeleitet.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Ausgehend von der geochemischen Beschaffenheit des Grubenwassers in Brößnitz wurde als Grundlage der Wasseraufbereitung das Prinzip des „Reducing and Alkalinity Producing System“ (RAPS) herangezogen. Die bereits weltweit bestehenden passiven Wasseraufbereitungsanlagen verfolgen primär das Ziel der Neutralisation sowie Metallfällung, während die Verminderung der Sulfatkonzentration kaum Beachtung findet und die Anlagenkonfiguration demnach nicht dafür ausgelegt ist. Das System beruht prinzipiell auf der mikrobiellen Zehrung des gelösten Sauerstoffs und der Einstellung reduzierender Verhältnisse. Letztere bilden die Grundvoraussetzung für die mikrobielle Sulfatreduktion, bei der Sulfat in Sulfid umgewandelt und letztlich als Metallsulfid ausgefällt wird. Zeitgleich entsteht bei mikrobiellem Abbau CO<sub>2</sub>, welches die Carbonatlösung in der Kalksteinschicht verstärkt. Nach der RAPS-Stufe muss das Wasser belüftet werden, um die Metalle vollständig auszufällen.

In Laborversuchen wurde die Eignung verschiedener organischer Substrate für die Sauerstoffzehrung und Sulfatreduktion überprüft. Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit und die Reaktionszeit bzw. Umsatzrate der sulfatreduzierenden Mikroorganismen untersucht. Pferdemist – eine Mischung aus Dung und Stroh – erwies sich für die Sulfatreduktion als am besten geeignet. Jedoch zeigten auch Maissilage und Heu positive Auswirkungen auf die mikrobielle Aktivität. Aus den Batch- und Säulenversuchen zur Kontaktzeit wurde geschlussfolgert, dass die minimale Verweilzeit im Kalkstein 5 Stunden beträgt. Die Kontaktzeit im organischen Substrat korreliert direkt mit der Effektivität des Sulfatabbaus. Für einen 30%-igen bis 40%-igen Sulfatabbau ist eine Verweilzeit von über 40 Stunden notwendig. Diverse organische flüssige C-Quellen wie Na-Lactat, Acetat, Methanol und Molke wurden hinsichtlich der leistungssteigernden Wirkung auf den Sulfatabbau getestet. Besonders Na-Lactat und Molke eignen sich zur additiven Dosierung in kühlen Jahreszeiten.

Auf Basis der Laborversuche wurde eine Pilotanlage auf dem Steinbruchgelände aufgebaut. Die Variante I der Pilotanlage, bestehend aus drei analog befüllten Behältern mit jeweils 20 m<sup>3</sup> Volumen, wurde entsprechend der ersten Laborversuche mit Pferdemist und Kalkstein befüllt. Die prinzipielle Funktionalität wurde nachgewiesen. Jedoch ergaben sich vor allem hydraulische Probleme, welche durch eine Neubefüllung behoben wurden. Die Neubefüllung (Variante II) und die Separation in Sauerstoffzehrung und Nährstoffbereitstellung (I) durch eine Mischung aus Pferdemist und Maissilage sowie in Sulfatreduktion und Neutralisation (II) durch ein Gemisch aus Pferdemist und Kalkstein erreichte bei deutlich höheren Durchflüssen eine Absenkung der Sulfatkonzentration auf Werte unterhalb des Grenzwertes. Die Neutralisationswirkung und eine zufriedenstellende Entfernung der Metalle war jederzeit gegeben. Im Nachgang wurde zudem ein bepflanzter Sandfilter (III) zur Belüftung und Nachklärung errichtet, welcher diskontinuierlich mit Tagebauwasser beschickt wurde und effektiv zur Minderung des CSBs führte. Zur Steigerung des Sulfatabbaus in den Herbst- und Frühjahrsmonaten wurde mit positivem Ergebnis diskontinuierlich Molke dosiert.

Aussagen zur Langzeitstabilität der sulfatreduzierenden Prozesse über 10 oder 20 Jahre sind in Anbetracht des komplexen organischen Materials, der Ab- und Umbaureaktionen sowie der Mischkulturen an Mikroorganismen innerhalb von wenigen Monaten nicht hinreichend zu treffen.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Forschungsarbeit an dieser Thematik gibt im Hinblick auf Referenzen gute Einstiegschancen in weitere ähnlich gelagerte Projekte und Folgeaufträge. Des Weiteren wurde und wird die Arbeit neben Veröffentlichungen auf der firmeneigenen Homepage zudem auf diversen Tagungen im Rahmen der Firmenpräsentation vorgestellt und über persönliche Kontakte an private und öffentliche Auftraggeber herangetragen. Weiterhin wurde im Rahmen des Projektes eine sehr gut bewertete Masterarbeit an der TU Bergakademie Freiberg angefertigt und so die Grundlage für weitere thematische Ingenieurleistungen und Anwendungen gelegt.

## **Fazit**

Es konnte nachgewiesen werden, dass die entwickelte Aufbereitungstechnologie prinzipiell in der Lage ist, die Metalle zufriedenstellen zu entfernen, das Wasser zu neutralisieren und dauerhaft die Sulfatkonzentration zu senken. Eine Aufrechterhaltung der hohen Sulfatabbauraten war während der Wintermonate nicht möglich. Jedoch ist die Metallelimination und Neutralisation ganzjährig gewährleistet. Durch additive Dosierung von Molke konnte die Sulfatabbaurate bei kühlen Temperaturen verbessert werden. Weiteren Forschungsbedarf gibt es hinsichtlich der Verbesserung der Langzeitstabilität, der Steigerung der Effektivität und Stabilisierung der mikrobiologischen Prozesse.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Deckblatt	
DBU - Projektkennblatt	
Inhaltsverzeichnis	
Abbildungsverzeichnis	
Tabellenverzeichnis	
Abkürzungsverzeichnis	
Anlagenverzeichnis	
<b>1 Problemstellung und Zielsetzung</b>	<b>10</b>
<b>2 Projektverlauf</b>	<b>11</b>
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>16</b>
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>19</b>
4.1 Ausgangssituation	19
4.2 Auswahl geeigneter Substrate	21
4.2.1 Bakterielle Sulfatreduktion und Nährstoffbereitstellung	21
4.2.2 Flüssige organische Additive zur ergänzenden Dosierung	25
4.2.3 Neutralisation/Fällung	33
4.2.4 Eisensubstrate zur Sulfidfällung	35
4.3 Säulenversuche zur Sulfatreduktion im Labormaßstab	38
4.3.1 Simulationsversuch (Kleinmaßstab)	38
4.3.2 Simulationsversuch (Großmaßstab)	39
4.4 Pilotanlage	42
4.4.1 Variante I	43
4.4.2 Variante II	44
4.4.3 Variante II mit Molkedosierung	46
4.4.4 Messwerte und Interpretation	47
4.5 Erkenntnisse	54
4.6 Vorläufige Ökologische Bilanzierung und Wirtschaftlichkeitsbilanzierung	60

<b>5</b>	<b>Aussichten/Aktuelle Situation am Markt</b>	<b>62</b>
<b>6</b>	<b>Fazit</b>	<b>64</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>65</b>

### **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1:	Geotextil um Drainagerohr mit Ablagerungen	13
Abbildung 2:	Ablagerungen im Behälter 1	13
Abbildung 3:	pH-Abhängigkeit der Sulfidspezies (modelliert mit PhreeqC, Datenbank wateq4f)	18
Abbildung 4:	Erstes Absetzbecken mit leicht rötlichen Eisenausfällungen - von hier aus Abpumpen des Wassers zur Pilotanlage (20.03.2012)	19
Abbildung 5:	Ausgewählte Stoffkonzentrationen und pH-Wert des Zuflusswassers der Pilotanlage für die Jahre 2011 bis 2013	21
Abbildung 6:	Ausgewählte substratvergleichende Batchversuche ohne Zubehör nach 5 Tagen Standzeit: Rapsstroh (1), Weizenstroh (2), Wiesenheu (3), Miscanthus (4), Pferdemist (5,6) und mit 400 mL Tagebauwasser gespülter Pferdemist (7).	22
Abbildung 7:	Schematische Darstellung der Batchreaktoren	23
Abbildung 8:	links: Zeitabhängige Sulfatreduktion Batchversuch zum Substratvergleich mit Weizenstroh, Heu, Miscanthus, Pferdemist (PfM) und zuvor gewaschenem Pferdemist, Zugabe von Ammoniumhydrogenphosphat (Pfeil) am Tag 55 zu Weizenstroh, rechts: pH-Wert-Entwicklung	24
Abbildung 9:	Einfluss verschiedener C-Quellen auf den Sulfatabbau in Gegenwart von 50 mg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	27
Abbildung 10:	Einfluss verschiedener C-Quellen auf den Sulfatabbau in Gegenwart von 50 mg Harnstoff/50 mg $\text{KH}_2\text{PO}_4$	28
Abbildung 11:	Einfluss verschiedener C-Quellen auf den Sulfatabbau in Gegenwart von 50 mg $\text{NH}_4\text{Cl}$ /50 mg $\text{KH}_2\text{PO}_4$	28
Abbildung 12:	Sulfatabbau mit Süßmolke und Roggenstroh	29
Abbildung 13:	Sulfatabbau mit Süßmolke und Miscanthusstroh	29
Abbildung 14:	Sulfatabbau mit Süßmolke und Natriumlactat	30
Abbildung 15:	Zyklus 1 der Kühlversuche im Versuchszeitraum 15.11.-19.11.2013	31

Abbildung 16: Zyklus 2 der Kühlversuche im Versuchszeitraum 19.11.-20.12.2013	32
Abbildung 17: Säulenversuch zur Neutralisation des Tagebauwassers mit Kalkstein (Reußen)	34
Abbildung 18: Konzentration ausgewählter Elemente vor und nach der Kalksteinsäule (nach 24-fachem Wasseraustausch, 11,5 h Kontaktzeit)	35
Abbildung 19: Aufbau eines Säulenversuchs zur Sulfidadsorption	37
Abbildung 20: Verwendete FerroSorp Granulate: oben: FerroSorp Plus (2-4mm), unten: FerroSorp DG+ (0,06-0,5 mm)	37
Abbildung 22: Sulfatabbau des RAPS im Kleinmaßstab nach der 2. und 3. Säule in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei jeweiligem Durchfluss	39
Abbildung 23: Großmaßstäbliche Säulenversuche mit Pferdemist-/Miscanthus- und Kalksteinfüllung	40
Abbildung 24: Verhalten der mittleren Sulfatkonzentration der vier Säulen (und Standardabweichung) im Vergleich zur Zuflusskonzentration und zur Wassertemperatur (Sulfat photometrisch)	41
Abbildung 25: Ausgewählte Metallkonzentrationen als gesamte gelöste und kolloidale Fracht im Zufluss und Abfluss der einzelnen Säulen als arithmetisches Mittel (S 1, S 2 = Pferdemistsäulen, S 3, S4 = Miscanthussäulen)	42
Abbildung 26: Schematische Abfolge der passiven Wasseraufbereitung	43
Abbildung 27: Bau der Pilotanlage (I) auf dem Stein- bruchgelände (Behälter je 20 m <sup>3</sup> )	44
Abbildung 28: Winterfest abgedeckte Pilotanlage (I) im Frühjahr 2012	44
Abbildung 29: Erweiterung der Drainage in den beräum- ten Reaktoren	45
Abbildung 30: Erweiterung des Systems durch einen Sand- filter (hier im Baustadium)	45
Abbildung 31: Ausgewählte Parameter im Zu- und Abflusswasser der Pilotanlage (II) noch vor dem Sandfilter als arithmetische Mittelwerte (07/2012-11/2013) (Al – Aluminium, Ni – Nickel, Zn – Zink, Fe <sub>ges</sub> – Eisen gesamt)	46
Abbildung 32: Mit Schilf bepflanzter Sandfilter inklusive Kippvorrichtung (August 2013)	47
Abbildung 33: Substrat des Sandfilters - weiße Ablagerungen (Oberste Schicht), schwarze Ablagerungen (darunterliegende Schicht) (August 2013)	47
Abbildung 34: Entwicklung des pH-Wertes	48
Abbildung 35: Entwicklung der Sulfatkonzentration	49
Abbildung 36: Entwicklung der Sulfatabbaurate	50
Abbildung 37: Entwicklung der Sulfidkonzentration	50
Abbildung 38: pH-Wert – Redoxpotential – Diagramm (links: Variante I: 3-stufiges RAPS, Durchfluss 0,5 L/min, rechts: Variante II: 2-stufiges RAPS, Durchfluss 0,5 – 4 L/min)	51

Abbildung 39: Entwicklung der Zinkkonzentration	52
Abbildung 40: Entwicklung der Nickelkonzentration	53
Abbildung 41: Entwicklung der Aluminiumkonzentration	54
Abbildung 42: Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) der Pilotanlage von Juli bis November 2012 und Mai 2013 in den verschiedenen Stufen der Aufbereitungsanlage	56
Abbildung 43: Oxidierte Eisen-Ausfällungen (rot) und Aluminiumausfällungen (weiß) am Zutritt von sauerstoffreichem sauren Wasser in Kalkstein	59
Abbildung 44: Ausfällungen nach Neutralisation in der Kalksteinsäule	59

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Gegenüberstellung der Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxiden und -sulfiden und die pH-Werte der Hydroxidfällung durch NaOH-Zugabe (Hartinger 1991)	17
Tabelle 2:	Konzentration ausgewählter Stoffe im Grubenwasser des Steinbruchs, * Anforderungen an die Beschaffenheit des Einleitungswassers in das Landschaftsschutzgebiet gem. Planänderungsbeschluss des SOBA v. 15.11.2001	20
Tabelle 3:	In Laborversuchen verwendete organische Substrate und deren Eigenschaften sowie Wirkung bzgl. biologischer Wasserreinigung des Brößnitzer Tagebauwassers (Sulfatabbau mit Kalkstein ohne Zugabe von Additiven)	24
Tabelle 4:	Vergleich der Verwendeten Süß- und Sauermolkeprodukte	26
Tabelle 5:	Sulfatabbau während der Adoptionsphase des Faulschlamms	27
Tabelle 6:	Konzentration an Sulfid nach 30 min bzw. 90 min in Kontakt mit dem jeweiligen Eisen-Substrat	36
Tabelle 7:	Vor- und Nachteile passiver Grubenwasserreinigungsanlagen (nach Younger et al. 2002)	60

## Abkürzungsverzeichnis

CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
FM	Festmasse
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ( <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )
K <sub>S</sub> /K <sub>B</sub>	Säure-/Basekapazität
PfM	Pferdemist
RAPS/SAPS	Reduzierendes/Sukzessives und Alkalinität produzierendes System ( <i>Reducing/ successive and alkalinity producing system</i> )
SRB	Sulfatreduzierende Bakterien
TIC	Gesamter anorganischer Kohlenstoff ( <i>total inorganic carbon</i> )
TM	Trockenmasse
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff ( <i>total organic carbon</i> )
TS	Trockensubstanz

## Anlagenverzeichnis

- Anlage 1: Schema der Pilotanlage im Bauzustand ab September 2012
- Anlage 2: Adaptonsversuche zur Anzucht einer sulfatabbauenden Mikroorganismenpopulation
- Anlage 3: Versuche zur Stickstoff-/Phosphorquelle in Anwesenheit von Methanol und Natriumlactat
- Anlage 4: Säulenversuche zur Sulfidbildung mit Eisensubstraten

## 1 Problemstellung und Zielsetzung

In der Literatur wird häufig über Versauerung und Wiederaufbereitung von Tagebauseen berichtet, seltener jedoch über die Problematik der Wasserhaltung in laufenden Tagebauen. Nicht nur im Erz- oder Kohlebergbau, sondern auch als Nebenerscheinung bei dem Abbau von Grauwacke, wie in dem betrachteten Steinbruch Brößnitz/Schieferberg, kann es aufgrund der Freilegung von pyritführenden Schichten und der Oxidation durch Regenwasser zu pH-Werten unter 4 kommen. Da bei stetig wachsender Einzugsgebietsgröße des Steinbruchs die Sümpfungswässer in absehbarer Zeit nicht mehr im Eigenverbrauch beseitigt werden können, sondern in die Vorflut abgeleitet werden müssen, ist hier dringender Handlungsbedarf notwendig.

Da die natürliche geochemische Beschaffenheit der Sümpfungswässer nicht den behördlichen Vorgaben entspricht, muss eine preisgünstige Methode zur Aufbereitung von sauren, metall- und sulfathaltigen Wässern mit einer Leistung im Bereich von mehreren Zehnern bis hunderten Kubikmetern pro Stunde gefunden werden. Diese sollte nach Möglichkeit sowohl kostengünstig in Anschaffung, Betrieb und Wartung, als auch mit wenig personellem Aufwand betreibbar sein. Erfüllt die Methode zuletzt genannte Kriterien, bleibt die Problematik der möglichst preisgünstigen abfallrechtlichen Entsorgung der Verbrauchsmaterialien und Nebenprodukte. Das saure Wasser stört das natürliche Hydrogencarbonat-Puffersystem und konfrontiert Organismen mit toxischen Konzentrationen an Metallen- und Halbmällen. Die Folge ist eine starke Reduktion der Biodiversität und die Verminderung sensibler Arten. Die Einleitung von hohen Sulfatkonzentrationen führt zur Aufsalzung des Wassers und verlagert das Aufbereitungsproblem auf Trinkwassergewinnungsanlagen.

Eine Option zur kostengünstigen Reinigung von sauren, sulfat- und metallhaltigen Wässern könnte in der passiven biologischen Aufbereitung liegen. Neben der Erhöhung des pH-Wertes wird auch eine Verminderung der Konzentrationen von Zink, Nickel, Aluminium, Eisen sowie vor allem von Sulfat angestrebt. Da aktive Reinigungsverfahren mit hohem technischem und energetischem Aufwand sowie der Nutzung von Chemikalien verbunden sind, wird hierfür eine passive Alternative auf der Basis von natürlichen mikrobiellen Prozessen untersucht.

Mit Hilfe einer auf dem Gelände des Grauwacke-Steinbruchs in Brößnitz errichteten Pilotanlage soll die Eignung einer auf der Grundlage des sogenannten RAPS (*Reducing and Alkalinity Producing System*) basierenden Technologie getestet werden. Das System beruht auf der Eliminierung von Sulfat und Metallen durch Sulfatreduktion mit anschließender Metallpräzipitation sowie der pH-Wert-Anhebung durch die Neutralisation mit Hilfe von Kalkstein. Begleitend sollten Laborversuche vom GMBU e.V. in Halle und eine studentische wissenschaftliche Arbeit weitere Erkenntnisse zum Prozessverständnis und zur Optimierung der Pilotanlage liefern.

Ziel des Projektes war es, das Verständnis der auf Sulfatreduktion basierenden Passivtechnologie zu erweitern und mit Hilfe von Versuchen im Labor- und Pilotmaßstab eine selbstregulative und wartungsarme Reinigungsanlage für die Aufbereitung der Sümpfungswässer zu entwickeln. Dabei standen folgende Aspekte im Vordergrund:

- Auswahl eines geeigneten organischen Substrats zur bakteriellen Sulfatreduktion
- Auswahl eines geeigneten Neutralisationsmittels
- Konzipierung einer Aufbereitungstechnologie durch Variation der Prozessstufen
- Leistungsfähigkeit und Prozessstabilität der Technologie
- Hydraulische Durchlässigkeit und Langzeitstabilität des Systems

## 2 Projektverlauf

Der im Projektantrag vom 21.01.2011 dargestellte Zeitplan der Arbeiten mit dem geplanten Projektbeginn zum 01.04.2011 wurde mit Erhalt des Zuwendungsschreibens zum 07.06.2011 entsprechend aktualisiert. Damit wurde der Projektbeginn auf den 01.06.2011 angesetzt.

Die Vorgehensweise erfolgte in den nachstehenden Hauptschritten, wobei diese z. T. nicht in zeitlicher Abfolge, sondern parallel gegangen wurden:

### Jahr 2011 (ab Juni)

- ① Analyse praktischer Anwendungen von biologischen Passivanlagen weltweit
  - a. Verwendete Substrate
  - b. Aufbau der Anlagen, Problemstellungen
  - c. Abschätzung der Leistungsfähigkeit, Randbedingungen
- ② Laboruntersuchungen (Batchmaßstab) im Labor des Projektpartners GMBU e.V.
  - a. Neutralisationspotential diverser Kalksteine
  - b. Eignung verschiedener Substrate zur Anwendung in der Passivanlage (Gärrest, Biertrieber, Misanthus (Chinaschilf), Pferdemist)
- ③ Entwicklung eines Verfahrenskonzepts in Form eines mehrstufigen RAPS (*Reducing and Alkalinity Producing Systems*) sowie eines Analyseprogramms
- ④ Umsetzung des Verfahrenskonzeptes: Entwurf und Errichtung einer Pilotanlage auf dem Gelände des Steinbruchbetreibers bestehend aus drei Reinigungsstufen mit einem Volumen von jeweils 10 m<sup>3</sup>/Stufe auf dem Gelände des Steinbruchbetreibers mit anschließender Inbetriebnahme

### Jahr 2012

- ⑤ Neubefüllung der Pilotanlage (II) bestehend aus zwei Reinigungsstufen mit einem Volumen von jeweils 10 m<sup>3</sup>/Stufe (Aufbau siehe unten), Inbetriebnahme, Monitoring
- ⑥ Betreuung einer Praktikantin der Fachrichtung Hydrogeologie der TU Bergakademie Freiberg von März bis Mai 2012
- ⑦ Betreuung einer Masterarbeit von Juni bis Dezember 2012: Wissenschaftliche Untersuchungen von G.U.B. Ingenieur AG/GMBU e. V. zur Optimierung von biologischen Substraten zum Sulfatabbau und zur Sauerstoffreduzierung in einem anaeroben Reaktormilieu; experimentelle Untersuchungen des GMBU e.V. und der Praktikantin in den Laboren von GMBU e.V. und TU Bergakademie Freiberg
  - a. Durchführung von ein- und zweistufigen Säulenversuchen mit Tagebauwasser: Misanthus-Häcksel und Pferdemist mit Kalksteinschicht
  - b. Testen weiterer organischer Substrate im Batch-Labormaßstab (Heu, Weizenstroh, Rapsstroh, Champignonkompost) und der Temperaturabhängigkeit des biologischen Prozesses

- c. Schlussfolgerungen zur Erweiterung der Pilotanlage um eine bepflanzte Bodenfilterstufe
- (8) Erweiterung der Pilotanlage durch Neubau eines bepflanzten Bodenfilters als „Nachklärungsstufe“ (Stufe IV)

*Infolge der positiven Zwischenergebnisse konnte durch Verfügung des Sächsischen Oberbergamtes die Wasserrechtliche Erlaubnis zur Betreibung der Pilotanlage auf 31.12.2013 verlängert werden.*

### **Jahr 2013**

- (9) Fortführung der Versuche und Analysen sowie vorläufige Abschlussdokumentation
- (10) Verlängerung des Forschungsprojektes mit Fokus auf ergänzender Nährstoffdosierung und Sulfideliminierung
- (11) Planung und Durchführung von Laborexperimenten zur Sulfidelimination mit verschiedenen Eisensubstraten in Säulen und Batchversuchen
- (12) Planung und Durchführung von Batchversuchen zur ergänzenden Nährstoffdosierung mit Ammoniumchlorid, Ammoniumphosphat, Harnstoff, Molke, Milchsäure und/oder Na-Lactat
- (13) Planung und Durchführung einer vor-Ort-Dosierung mit Molke an der Pilotanlage während der Herbstmonate

### **Jahr 2014**

- (14) Abschließende weiterführende Laborversuche und Auswertung der Ergebnisse der Untersuchungen im Labor- und Pilotmaßstab

### **Folgende Hauptprobleme bzw. hemmende Umstände waren zu bewältigen:**

#### 1 Technische Probleme:

- a. Hydraulische Kurzschlüsse zwischen den Behältern: Zwischen den Aufbereitungsstufen bzw. Behältern fließt das Wasser ausschließlich durch die Gravitationskraft getrieben, die vom hydraulischen Gradienten abhängig ist. Das Drainagesystem bzw. die Überleitungen zwischen den Behältern wurden, um einen gewissen Wasserstand im System zu halten, im Ablauf mit U-Profilen versehen. Dennoch kam es innerhalb der Rohrleitungen zu einem Sog, welcher zum „Leerpumpen“ der Behälter führte.

**Lösung:** Die U-Profile wurden umgestaltet und durch eine senkrechte Verstrebung ein Luftzutritt ermöglicht.

- b. Kolmation/Verstopfung der Pilotanlage(I): Durch das Zusetzen von Substrat, Trennvlies und Drainage konnten die Durchflüsse der ersten Variante der Pilotanlage nicht ausreichend variiert werden.

**Lösung:** Die Pilotanlage wurde erneut befüllt, das Drainagesystem erweitert und die Trennliese entfernt. Zur Verbesserung der hydraulischen Leitfähigkeit wurde der Anteil an Holzhackschnitzeln im organischen Material erhöht, sowie im zweiten Behälter die Mischung aus organischem Substrat und Kalkstein lokalisiert.



Abbildung 1: Geotextil um Drainagerohr mit Ablagerungen



Abbildung 2: Ablagerungen im Behälter 1

- c. Winterbetrieb der Pumpenanlage/Gewährleistung des Zulaufs: Da das Tagebauwasser zunächst aus dem Pumpensumpf (3. Sohle) zum Absetzbecken und von dort ein Teil zu dem Standort der Pilotanlage auf der Dammkrone gehoben werden musste, war der Einsatz einer Pumpe notwendig. Die Frostsicherheit der Pumpe und der Zulaufleitungen konnte im Winter nicht ausreichend gewährleistet werden. Dieser Umstand führte zum Stillstand der Anlage während der Frostperioden.

**Lösung:** Die Probleme treten hauptsächlich bei geringen Durchflüssen auf und können bei einer großmaßstäblichen Anlage behoben werden. Eine Verbesserung war bereits bei der Erhöhung der Durchflussrate von 0,5 L/min auf 4 L/min zu erkennen und der Einsatz verschiedener Pumpen wurde getestet.

## 2 Verfahrensbedingte Probleme:

- a. Sulfidentwicklung: Bei der bakteriellen Sulfatreduktion kommt es zur Umwandlung von Sulfat zu Sulfid. Entstehendes Sulfid kann entweder zusammen mit Metallen ausgefällt oder zu Schwefel oxidiert werden. Es kann aber auch in Lösung verbleiben oder als toxischer Schwefelwasserstoff entgasen. Im ersten Versuchsaufbau (2011) traten aufgrund der verhaltenen Sulfatreduktion lediglich geringe Probleme bzgl. der Sulfidbildung auf. Im Jahr 2012 wurden analog zu der verbesserten Sulfatreduktion große Mengen Sulfid gemessen, welches nicht ausgefällt werden konnte. Die Ursache lag u. a. in den im Vergleich zu den Vorjahren deutlich niedrigeren Metallkonzentrationen im Zuflusswasser.

**Lösung:** Eine kostengünstige Lösung ist noch zu testen. Entstehendes Sulfid, welches nicht durch bereits gelöste Metalle gefällt werden kann, könnte durch eine bereits etablierte aktive Zugabe von gelöstem Eisenchlorid gefällt werden. Dies ist jedoch als sehr kostenintensiv und bei stark variierenden Konzentrationen als problematisch anzusehen. Daher liegt die Lösung in einer noch zu erprobenden Fällung im Festbettreaktor durch Eisengranulat, in einer Mischung von metallreichem mit sulfidreichem Wasser oder in der Etablierung von schwefelbildenden Mikroorganismen.

- b. Freisetzung hoher Nährstoffkonzentrationen und Trübung in der Einlaufphase: Durch das auf der Reduktion basierende Verfahren und den Einsatz von organischem Material kommt es während der Einlaufphase zu einer erhöhten Nährstoffkonzentration und Trübung. Des Weiteren wird der Sauerstoff im Wasser fast vollständig verbraucht.

**Lösung:** Im August 2012 wurde im Anschluss an die Pilotanlage ein bepflanzter Sandfilter mit vorgesetzter Kippvorrichtung gebaut. Dieser dient sowohl zur Anreicherung mit Sauerstoff, als auch zur Minderung von Nähr-, Geruchs- und Trübstoffen.

- c. Neubefüllung vs. komplexe biologische Mechanismen: Aufgrund der im Vergleich zu anderen Mikroorganismen geringen Wachstumsrate der Sulfatreduzierer und infolge der gezwungenermaßen notwendigen Neubefüllung der Anlage kann keine verlässliche Aussage zur Langzeitstabilität getroffen werden. Verglichen mit anderen passiven Anlagen, wie bspw. konstruierten Feuchtgebieten ist die Abschätzung der Langzeitstabilität erst nach mehreren Jahren bzw. frühestens nach 1,5-2 Jahren (2 Sommer-/ Winterperioden) möglich. Eine Beschleunigung der biologischen Prozesse, v. a. in Anbetracht der jahreszeitlichen Temperaturschwankungen ist nicht möglich.

**Lösung:** Das Projekt wurde bis einschließlich des Jahres 2013 verlängert. In diesem Zeitraum wurden weitere Untersuchungen zur Sulfidproblematik durchgeführt.

- d. Temperaturabhängigkeit der Prozesse: In Anbetracht der jahreszeitlichen Temperaturschwankungen und sich damit ergebenden veränderten Randbedingungen ist eine geschlossene Betrachtung und Interpretation der Prozesse nur bedingt möglich. Vor allem ein Zusammentreffen verschiedener Faktoren, wie technische Probleme, erhöhte Zuflusskonzentrationen und sinkende Temperatur erschwert die Lösungsfindung. Ein zufriedenstellender Winterbetrieb wurde nicht erreicht.

**Lösung:** Ausgehend von dem aktuellen Kenntnisstand ist in Wintermonaten mit einer verminderten Durchsatzrate der Aufbereitungsanlage zu rechnen. Demnach sind ein temporärer Einstau des während dieser Zeit anfallenden Wassers und die anschließende Aufbereitung bei ansteigenden Temperaturen notwendig. Eine Möglichkeit zur verbesserten Funktionalität bei niedrigen Temperaturen wird in der Kombination aus Pferdemist und See-/Flusssedimenten gesehen, in denen psychrotolerante oder psychrophile Mikroorganismen ansässig sind. Verbesserte Ergebnisse könnten auch bereits durch eine variable Nährstoffversorgung durch eine kombinierte Variante aus Festbettreaktor und flüssiger Nährstoffzugabe erzielt werden. Da dies in einer zunehmenden Vitalität einer Erweiterung des Spektrums an Bakterienkulturen resultieren kann. Um die Lösungsstrategie dieser Problematik zu vertiefen, wurde das Projekt bis zum Ende des Jahres 2013 verlängert.

### 3 Vor-Ort-Bedingungen

- a. Variierende Qualität des Zuflusswassers: In den letzten beiden Jahren schwanken die Zuflusswerte an Sulfat um über 400 mg/L bei einem Mittelwert von ca. 780 mg/L. Auch beispielsweise die Nickel und Zinkkonzentrationen schwanken um 40% bzw. 25% des Mittelwertes. Die Schwankungen in der Sulfatkonzentration führen zu einer stark variierenden Sulfidproduktion und ebenso einem variierenden Stoffumsatz der Mikroorganismen. Bei einer aktiven Dosierung von Eisenchlorid kann es bei einer Minderung der Konzentration um 400 mg/L Sulfat- bzw. 4 mmol/L Schwefel und gleichbleibender Dosierung zu einer Freisetzung von 230 mg/L Eisen kommen.

**Lösung:** Es ist auf eine ausreichende Dimensionierung des Speicherbeckens zu achten, um eine optimale Durchmischung zu erreichen und extreme Schwankungen zu vermeiden. Mit Hilfe von wasserchemischen Analysen sind regelmäßig Veränderungen und Trends oder Muster zu erfassen. In Abhängigkeit des aktuellen Abbaugebietes ist bei bergbaulichen Tätigkeit auf den unteren Sohlen nach Niederschlagsereignissen mit höheren Sulfatkonzentrationen zu rechnen, als im bereits verwitterten Bereich nahe der ehem. Geländeoberfläche. Mit Hilfe des Festbettreaktors und des komplexen organischen Materials ist eine Anpassung des Stoffumsatzes der Mikroorganismen und somit der Abbau schwankender Sulfatkonzentrationen möglich.

- b. **Topographische Gegebenheiten:** Da die topographischen Gegebenheiten die Förderung des Wassers aus dem Pumpensumpf in das 70 m höher gelegene Speicherbecken und von dort auf die Dammkrone erforderlich machten, mussten Rohrleitungen verlegt werden, welche im Bereich des Damms nicht unterirdisch und somit nicht frostsicher eingebaut werden konnten. Daraus ergaben sich Probleme bei der Durchführung des Winterbetriebes.

**Lösung:** Bei einer Großanlage muss die Geländeoberfläche derart umgestaltet werden, dass eine frostsichere Verlegung der Zu- und Abflussleitungen gewährleistet werden kann. Der Pumpbetrieb zur Förderung des Wassers aus dem Pumpensumpf zu einem Speicherbecken ist auch in einem Großmaßstab nicht vermeidbar. Jedoch sollte die Wasserführung innerhalb der Aufbereitungsanlage weitgehend auf gravitativer Basis erfolgen.

- c. **Wasserrechtliche Erlaubnis:** Im Herbst 2012 wurde auf Antrag eine Verlängerung der wasserrechtlichen Erlaubnis bis Ende des Jahres 2013 bewilligt.

### 3 Material und Methoden

Zur Auswahl geeigneter organischer Substrate für die bakterielle Sulfatreduktion sowie einsetzbaren Kalksteins zur Neutralisation wurden zunächst verschiedene Batchversuche im Labormaßstab durchgeführt. Dabei wurden sowohl die eingesetzten Materialien, als auch die Verhältnisse von Feststoff- zu Flüssigkeit und die Umgebungstemperaturen verändert.

Neben Batchversuchen wurden die gewählten Materialien ebenfalls in Langzeit Säulenversuchen unterschiedlicher Maßstäbe getestet. Die aus Laborversuchen gewonnenen Erkenntnisse wurden in den Großmaßstab einer Pilotanlage auf dem Steinbruchgelände umgesetzt. Folgende Parameter wurden unter anderem zur Analyse einzelner Experimente herangezogen:

**Vor-Ort-Parameter:** Temperatur, Leitfähigkeit, Redoxpotential, pH-Wert

#### Konzentrationen:

Sauerstoff (gelöst),	Sulfid (gelöst),	Sulfat,	Phosphor,	Zink
----------------------	------------------	---------	-----------	------

Ammonium,	Nitrat,	Eisen,	Aluminium,	Nickel
-----------	---------	--------	------------	--------

Mangan,	Calcium,	Magnesium,	Kalium,	Natrium
---------	----------	------------	---------	---------

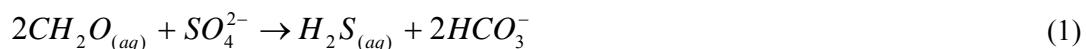
Methan (g),	CO <sub>2</sub> (g)
-------------	---------------------

**Summenparameter:** CSB, BSB, Gesamtkeimzahl, TOC/TIC

**Sonstige:** Trockensubstanz, Verweilzeit (Uranin/LiCl), Durchfluss

Eine kurze Beschreibung der Methodik bzw. Durchführung sowie die Ergebnisse der Teilversuche sind im Abschnitt 4 dargestellt.

Das angewandte Verfahren beruht auf dem sogenannten RAPS-System, bei dem es zur Einstellung reduzierender Verhältnisse und nachfolgender bakterieller Sulfatreduktion sowie Neutralisation kommt. Der Prozess der Sulfatreduktion durch sulfatreduzierende Bakterien kann wie in Gleichung (1) ausgedrückt werden, in der kurzkettige organische Kohlenstoffmoleküle durch CH<sub>2</sub>O repräsentiert werden (Neculita & Zagury 2008). Das resultierende Sulfid kann im nachfolgenden Schritt (Gleichung (2)) mit einem zweiwertigen Metall (M<sup>2+</sup>) ausfallen. Durch die Dissoziation des Schwefelwasserstoffes können wiederum Protonen freigesetzt werden. Demnach hat die Sulfatreduktion mit nachfolgender 100%-iger Ausfällung als Eisensulfid keinerlei direkten Einfluss auf den pH-Wert oder die Alkalinität, obwohl die Acidität gesenkt wird. Im neutralen und schwach sauren pH-Wert-Bereich liegt Sulfid jedoch auch in Form von HS<sup>-</sup> vor, sodass eine Metallsulfidbildung auch nach Gleichung (3) ablaufen und so zu einem Alkalinitätsgewinn führen könnte.



Für die Fällungsreaktion kommen beispielsweise Cadmium, Kupfer, Eisen, Blei, Quecksilber, Nickel und Zink in Frage. Arsen, Antimon und Molybdän würden hingegen komplexere Minerale bilden (Figueroa 2005). Spear et al. (2000) wies außerdem nach, dass manche sulfatreduzierende Bakterien (SRB)-Spezies weitere Metalle, wie zum Beispiel Uran(VI) zu einer unlöslichen Form, wie Uran(IV), reduzieren können. Die Fällung der Sulfide ist abhängig von dem pH-Wert, dem Löslichkeitsprodukt

der einzelnen Metallsulfide und der Konzentration der Reaktionsprodukte (vgl. auch Tabelle 1). Das erste sich bildende Sulfid ist CuS, gefolgt von PbS, ZnS und CdS. FeS ist eines der letzten Metallsulfide, welches ausfallen kann. MnS wird aufgrund seiner hohen Löslichkeit nicht präzipitieren (Hammack et al. 1993). Die dreiwertigen Metalle Aluminium und Chrom bilden keine beständigen Sulfide. Sie hydrolysieren sofort unter Bildung beständigerer und somit schwerlöslicherer Hydroxide. Eisen(III)-Salze werden durch Sulfid zunächst zu zweiwertigem Eisen reduziert, welches anschließend mit weiterem Sulfid als Eisensulfid ausfällt. Je schwerer löslich ein Fällungsprodukt ist, desto mehr liegen bei der Fällung Bedingungen für hohe Keimbildungsgeschwindigkeiten und zum Entstehen feindisperser Niederschläge vor.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxiden und -sulfiden und die pH-Werte der Hydroxidfällung durch NaOH-Zugabe (Hartinger 1991)

Metall	Hydroxid				Sulfid	
	Formel	pH-Wert bei Fällung		Löslichkeitsprodukt	Formel	Löslichkeitsprodukt
		Beginn	Quantitativ			
<b>Al</b>	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>*</sup>	4,3	4,8	2·10 <sup>-32</sup>	-	-
<b>Pb</b>	Pb(OH) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	6,5	10,3	10 <sup>-7</sup> bis 10 <sup>-13</sup>	PbS	3·10 <sup>-28</sup>
<b>Cd</b>	Cd(OH) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	9,1	10,4	1,3·10 <sup>-14</sup>	CdS	5,1·10 <sup>-29</sup>
<b>Cr</b>	Cr(OH) <sub>3</sub> <sup>*</sup>	5,8	6,8	3·10 <sup>-28</sup>	-	-
<b>Fe(II)</b>	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	7,0	8,9	2·10 <sup>-15</sup>	FeS	3,7·10 <sup>-19</sup>
<b>Fe(III)</b>	Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>*</sup>	2,8	3,5	8,7·10 <sup>-38</sup>	-	-
<b>Cu</b>	Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	5,8	7,6	2·10 <sup>-19</sup>	CuS	8·10 <sup>-45</sup>
<b>Ni</b>	Ni(OH) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	7,8	9,9	5,8·10 <sup>-15</sup>	NiS <sup>**</sup>	1·10 <sup>-26</sup>
<b>Zn</b>	Zn(OH) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	7,6	9,0	4·10 <sup>-17</sup>	ZnS <sup>**</sup>	6,9·10 <sup>-26</sup>

<sup>\*</sup>) Es sind die bei Abwasserverhältnissen ermittelten Löslichkeitsprodukte, soweit ermittelt, angegeben

<sup>\*\*) Es sind die Werte für die jeweils schwerlöslichere Modifikation eingesetzt</sup>

Im Wasser liegt H<sub>2</sub>S in Abhängigkeit vom pH-Wert teils in der nicht dissoziierten Form H<sub>2</sub>S und teils als Ion (HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>) vor, wie Abbildung 3 wiedergibt. Demnach kann der Anteil an S<sup>2-</sup>-Ionen im neutralen bis schwach alkalischen Bereich vernachlässigt werden.

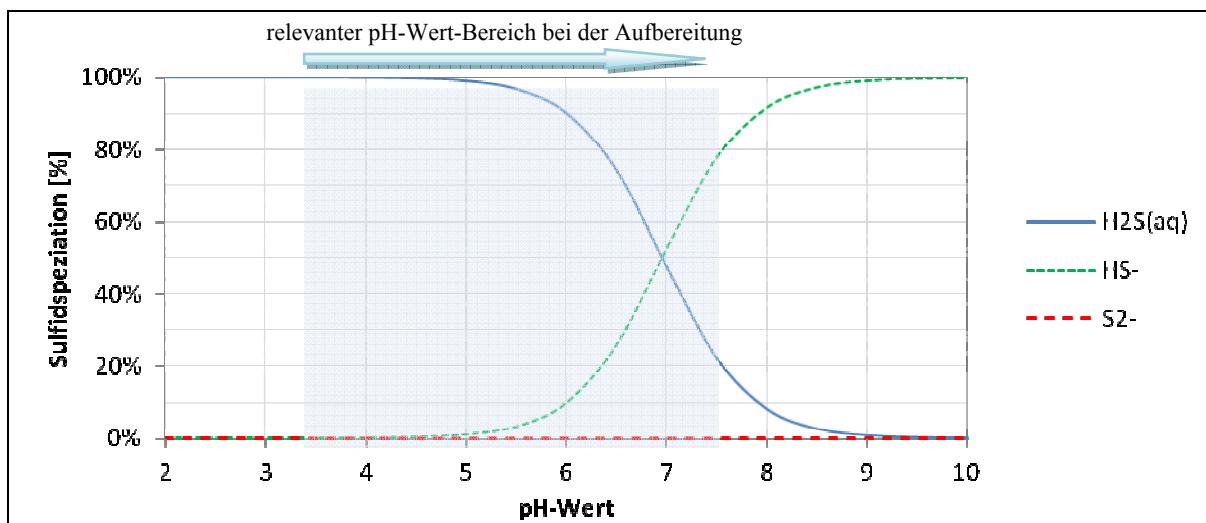


Abbildung 3: pH-Abhängigkeit der Sulfidspezies (modelliert mit PhreeqC, Datenbank wateq4f)

Sulfide im Wasser hemmen teilweise die Bakterienaktivität und sind ab bestimmten Konzentrationen für Mikroorganismen toxisch. Demnach sollte ein Austrag an Sulfid vermieden werden. Bei äquivalentem Vorhandensein von Metallen wird das Sulfid analog der Gleichungen (2) und (3) ausgefällt, entgast oder nach Sauerstoffzutritt zu Sulfat rückoxidiert.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Ausgangssituation

Durch die Grundwasserabsenkung und den Abbau im Grauwacke-Tagebau Brößnitz/Schieferberg kommt es zur Belüftung von Deckgebirge und Abraum. Dies führt zu einer Oxidation von Eisen-Disulfiden (bspw. Pyriten und Markasiten) und im Nachgang bei Wiederanstieg des Grundwassers oder Zutritt von Oberflächenwasser zu schwefelsäurehaltigen Verwitterungsprodukten. Der Vorgang der direkten Pyritoxidation durch Luftsauerstoff stellt dabei den untergeordneten Versauerungsprozess dar. Weit aus schwerwiegender ist die Oxidation des Eisensulfids durch dreiwertiges Eisen, welches dabei zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert wird. Letzteres kann durch weiteren Kontakt mit dem Luftsauerstoff wiederum erneut zu dem Oxidationsmittel dreiwertiges Eisen oxidiert werden. Sowohl die Pyritoxidation durch Eisen(III) als auch die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) sind unter sauren Bedingungen oft kinetisch gehemmt und werden erst durch die Beteiligung von Eisen- und Schwefeloxidierenden Bakterien katalysiert. Dadurch werden die Reaktionsgeschwindigkeiten um das 3- bis 10-fache erhöht (Evangelou & Zhang 1995). Die sich dabei bildenden Reaktionsprodukte, wie Sulfat, Eisen(II) und Protonen, werden mit dem Sicker- und Grundwasser abtransportiert, wodurch die Wässer extrem saure pH-Werte aufweisen. Folgereaktionen mit umgebendem Material können dann zu Karbonatauflösung, Ionenaustausch, Silikatverwitterung und zur Lösung von Aluminium, Eisen- und Mangan(hydr)oxidverbindungen führen. Im Ergebnis wird das System gepuffert und es können sich Sekundärminerale bilden (Evangelou & Zhang 1995). Aus diesem Grund werden Grubenwässer meist mit pH-Werten von 4 bis 6 und einem hohen Mineralisationsgrad angetroffen. Durch die Ausfällung des reduzierten Fe(II) können letztlich pH-Werte kleiner 3 erreicht werden, da pro Mol  $\text{Fe}^{2+}$  zwei Mol  $\text{H}^+$  freigesetzt werden (vgl. Abbildung 4).

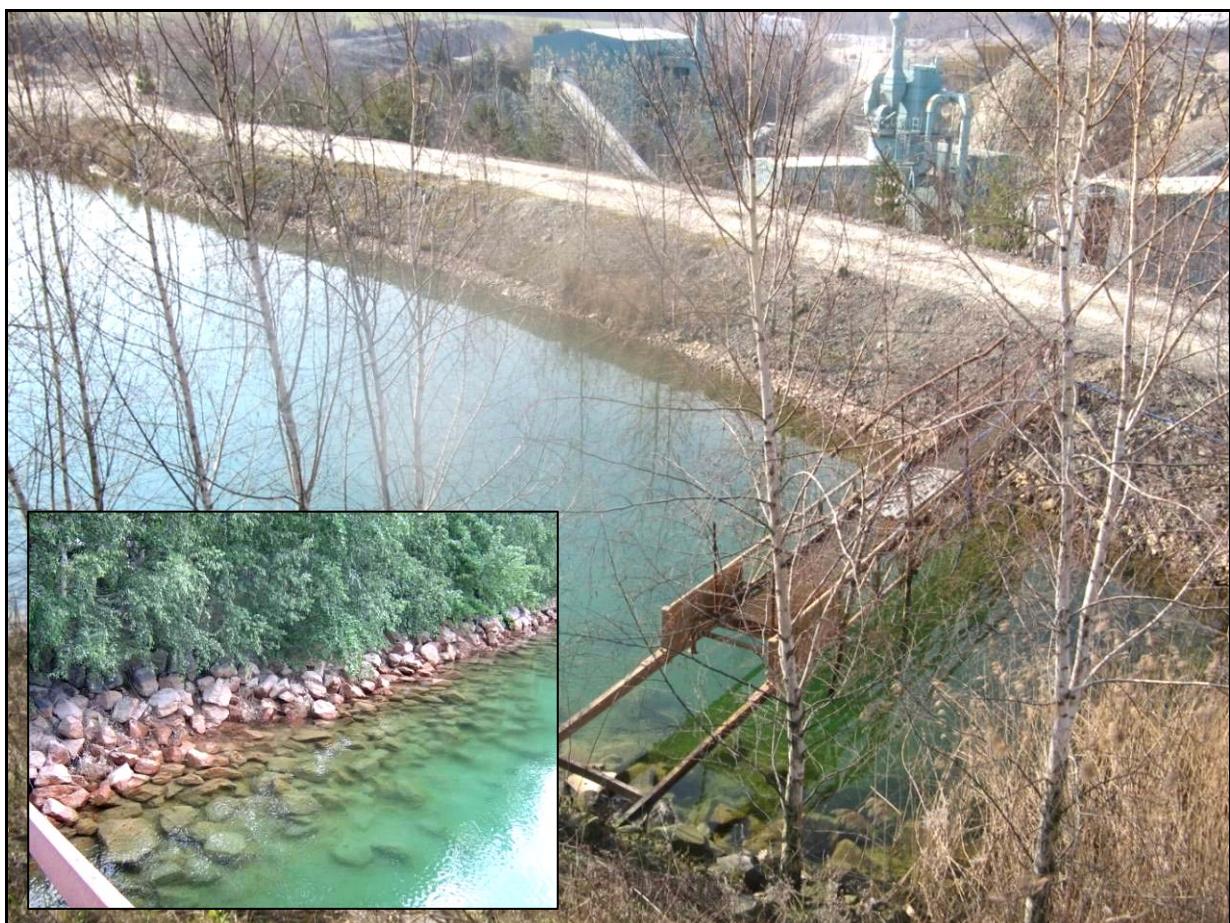


Abbildung 4: Erstes Absetzbecken mit leicht rötlichen Eisenausfällungen - von hier aus Abpumpen des Wassers zur Pilotanlage (20.03.2012)

Im Grauwacke-Steinbruch Brößnitz/Schieferberg fällt Grubenwasser an, welches einen sehr niedrigen pH-Wert sowie hohe Metall- und Sulfatkonzentrationen aufweist. Die im Steinbruch vorherrschende Wasserbeschaffenheit zu Beginn des Projektes ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Ebenfalls sind die Grenzwerte nach dem Planänderungsbeschluss des SOBA von 2001 mit einem pH-Wert zwischen 6,5 und 8,5, einer Sulfatkonzentration bis 250 mg/L sowie einer Vorgabe von maximal 0,03 mg/L Nickel und 0,3 mg/L Zink festgehalten. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte der LAWA (2004) liegen bei 58 µg/L für Zink, 14 µg/L für Nickel und 240 mg/L für Sulfat. Die Prüfwerte der BBodSchV Tab. 3.1 BBodSchV 131 Anh. 2 (1999) wurden auf 0,5 mg/L für Zink und 0,05 mg/L für Nickel festgelegt.

Tabelle 2: Konzentration ausgewählter Stoffe im Grubenwasser des Steinbruchs, \* Anforderungen an die Beschaffenheit des Einleitungswassers in das Landschaftsschutzgebiet gem. Planänderungsbeschluss des SOBA v. 15.11.2001

	Grenzwert*	Grubenwasser 11/2003-10/2007	Absetzbecken 05/2006	Pumpensumpf 04/2007	Absetzbecken 10/2007
pH-Wert [ ]	6,5 – 8,5	3,3 – 4,1	3,3	3,36	3,65
Sulfat [mg/L]	250	813 – 2014	1240	-	957
Nickel [mg/L]	0,03	1,2 – 5,8	2,92	2,28	1,91
Zink [mg/L]	0,3	2,0 – 35,9	17,7	11,8	9,55
Aluminium [mg/L]	-	8,2 – 90,0	37,2	19,44	18,6
Eisen-II [mg/L]	-	7,4 – 49,3	1,61	7,8	4,91
Sauerstoff [mg/L]	-	-	-	5,72	3,01

Im Zeitraum von Herbst 2003 bis Herbst 2007 lag die Sulfatkonzentration im Grubenwasser zwischen 813 und 2014 mg/L. In den Jahren 2011 und 2012 wurde die Konzentration von 900 mg/L Sulfat bis auf Oktober 2012 mit rund 1.000 mg/L nicht überschritten. Ausgewählte Elementkonzentrationen ab Juli 2011 sind in Abbildung 5 dargestellt. Die höchste Konzentration an Zink lag bei 7,6 mg/L und für Nickel bei 2,04 mg/L, womit sich beide im unteren Bereich der zuvor gemessenen Konzentrationen von bis zu 35,9 mg/L und 5,8 mg/L befanden. Es wurde, mit Ausnahme des 31.05.2013, eine maximale Eisenkonzentration von 4,05 mg/L gemessen, welche sich weit unterhalb der Minimalwerte von 2003 bis 2007 befand. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich auch der Ort der Messung. Da die Konzentrationswerte vom Überstand des ersten Behälters der Pilotanlage stammen und das Wasser bis dahin eine lange Wegstrecke und Luftzutritt durchlief, wurde ein Großteil des Eisens bis dahin vermutlich oxidiert und ausgefällt. Aluminium lag mit maximal 16,4 mg/L auch im unteren Drittel des in den Jahren zuvor gemessenen Höchstwertes. Ende Mai/Anfang Juni 2013 kam es aufgrund einer 5b-Wetterlage zu ergiebigen Niederschlägen, welche verbreitet zu Hochwasserereignissen führten. Dies hatte zur Folge, dass die am 31.05.2013 entnommenen Proben vom Mittelwert stark abweichende Konzentrationen aufwiesen, welche hauptsächlich auf die Verdünnung des Tagebauwassers mit schwach mineralisiertem Niederschlagswasser zurückgeführt werden können.

Klimatische Einflüsse (Niederschlag) bestimmen die Beschaffenheit des im Steinbruch gefassten Wassers mit. Durch beispielsweise Starkniederschläge können Verdünnungseffekte entstehen. Andererseits aber sind auch Aufkonzentrierungen schädlicher Inhaltsstoffe möglich, die auf „reaktiven“ Staub der Böschungs- und Bermenbereiche zurückgehen, wenn diese nach Trockenheit anhaltenden Niederschlagsabflüssen ausgesetzt sind und dabei eluiert werden. Bei einer Bewertung der Wirksamkeit der Pilotanlage ist deshalb eine variable Qualität des Zulaufwassers zu berücksichtigen.

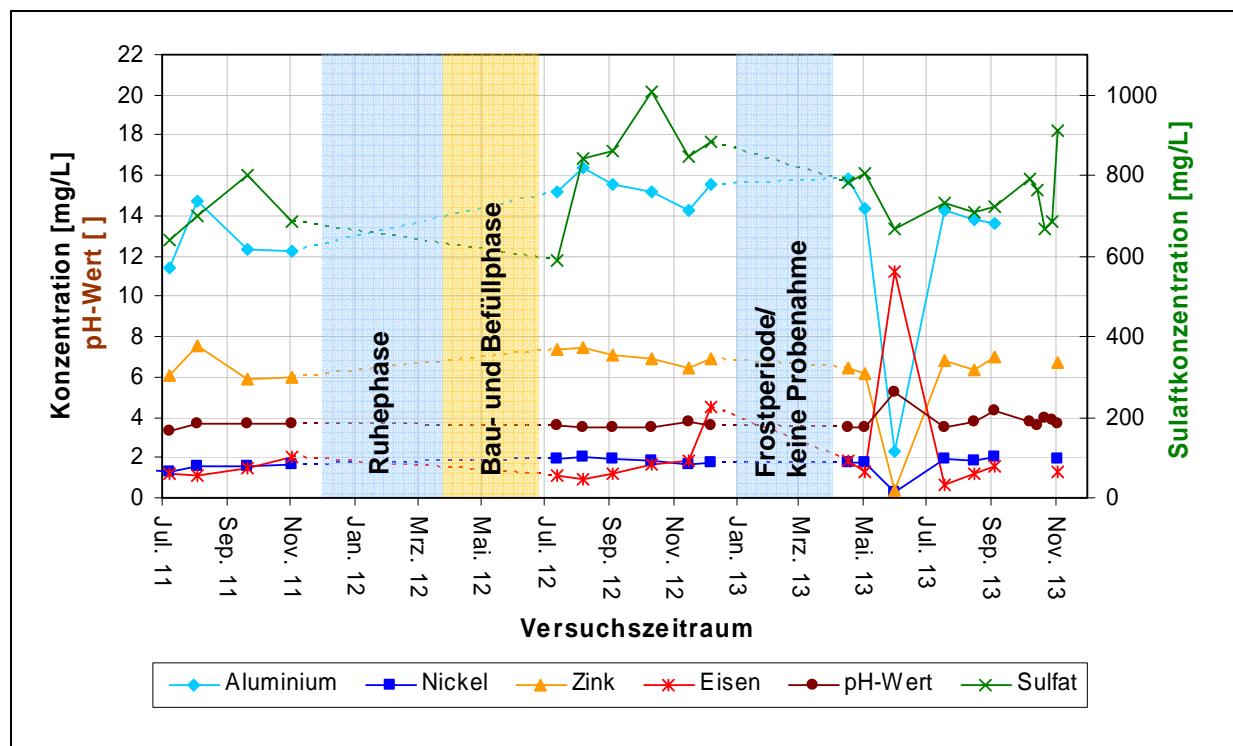


Abbildung 5: Ausgewählte Stoffkonzentrationen und pH-Wert des Zuflusswassers der Pilotanlage für die Jahre 2011 bis 2013

## 4.2 Auswahl geeigneter Substrate

### 4.2.1 Bakterielle Sulfatreduktion und Nährstoffbereitstellung

Als Substrate dienen den Sulfatreduzierern bevorzugt Gärungsprodukte anderer Mikroorganismen wie Milchsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und weitere Fettsäuren, Methanol, Ethanol, Ameisensäure oder  $H_2/CO_2$ . Auch komplexere Substanzen wie aromatische Verbindungen oder Kohlenwasserstoffe können umgesetzt werden. Je nach Typ des Kohlenstoffwechsels können mehrere Untergruppen unterschieden werden: Unvollständige Oxidierer mit Acetat als Endprodukt, vollständige Oxidierer mit den Endprodukten  $CO_2$  und Wasser sowie autotrophe Mikroorganismen, welche  $H_2$  und  $CO_2$  als Substrate nutzen und zur  $CO_2$ -Fixierung den reduktiven Acetyl-CoA-Weg oder Citratzyklus verwenden.

Die bakterielle Sulfatreduktion als nicht-assimilatorischer Prozess wird von verschiedenen Bakterienarten als Stoffwechselaktivität ausschließlich zur Energiegewinnung durchgeführt. Eine gleichzeitige Bildung bzw. der Aufbau von benötigten Verbindungen wie Aminosäuren, findet nicht statt. Während der bakteriellen Sulfatreduktion wird Sulfat zu Sulfid oder Schwefelwasserstoff reduziert. Dies wird u. a. von den Bakterien der folgenden Ordnungen realisiert: *Desulfobacterales*, *Desulfovibrionales* und *Syntrophobacterales*, die den *Deltaproteobacteria* zugeordnet werden. Als Gattungen der *Deltaproteobacteria* sind *Desulfovibrio*, *Desulfuromonas*, *Desulfobulbus*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfonema* und *Desulfotomaculum* als Sulfatreduzierer bekannt.

Organische Materialien, welche z. B. in Kompost-Feuchtgebieten verwendet wurden, sind u. a.:

- Pilzkompost (z. B. Hedin et al. 1994, Nairn & Mercer 2000) als alkalisches, im Osten der USA häufiges  $CaCO_3$ -reiches Material
- Pferdemist und Stroh (z. B. Matthies et al. 2009, Wolkersdorfer 2008)

- Heu, Stroh (Béchard et al. 1994)
- Kompostierter Nadelbaum-Rindenmulch (z.B. Younger 1998) in Mischung mit Mist
- Kuhmist und Stroh (z. B. Cohen & Staub 1992)
- Kompostierte Siedlungsabfälle (z.B. Jarvis & Younger 1999)
- Klärschlamm-Kuchen (z. B. Younger 2002)
- Abfälle der Papierherstellung, Eichenholzspäne, Waldboden (z. B. Chang et al. 2000).

Eine Auswahl organischer Substrate wurde in Laborversuchen hinsichtlich Nährstoffbereitstellung und Sulfatreduktion untersucht (vgl. Abbildung 6, 7). Anforderungen an ein organischen Substrates für eine biologische Passivanlage sind:

- faserige Konsistenz mit ausreichend gesättigter Permeabilität bei 1,0 m Mächtigkeit,
- Ausgangskultur an SRB,
- alkalisches Milieu oder zumindest keine Freisetzung großer Mengen organischer Säuren,
- ohne gefährliche Viren (bspw. bei Rindern mit BSE, Maul- und Klauenseuche).



Abbildung 6: Ausgewählte substratvergleichende Batchversuche ohne Zubehör nach 5 Tagen Standzeit: Rapsstroh (1), Weizenstroh (2), Wiesenheu (3), Miscanthus (4), Pferdemist (5,6) und mit 400 mL Tagebauwasser gespülter Pferdemist (7).

Die in Laborversuchen eingesetzten organischen Substrate sind in Tabelle 3 mit den wichtigsten Eigenschaften und der Wirkung hinsichtlich der biologischen Wasseraufbereitung zusammengefasst. Die Batchversuche bestätigten die Verwendung von Pferdemist als Substrat für die Pilotanlage und übertrafen die Ergebnisse anderer Untersuchungen mit weiteren natürlichen cellulosehaltigen Substraten, wie bspw. Geflügel- oder Schafsmist und organischen Hausabfällen (Gibert et al. 2004). Da die Experimente mit sulfatreduzierenden Bakterien aufgrund der geringen Wachstumsrate und der erforderlichen reduzierenden Bedingungen sehr zeitaufwändig sind, wurden die Batchversuche parallel zu Säulenversuchen und der Pilotanlage betrieben.

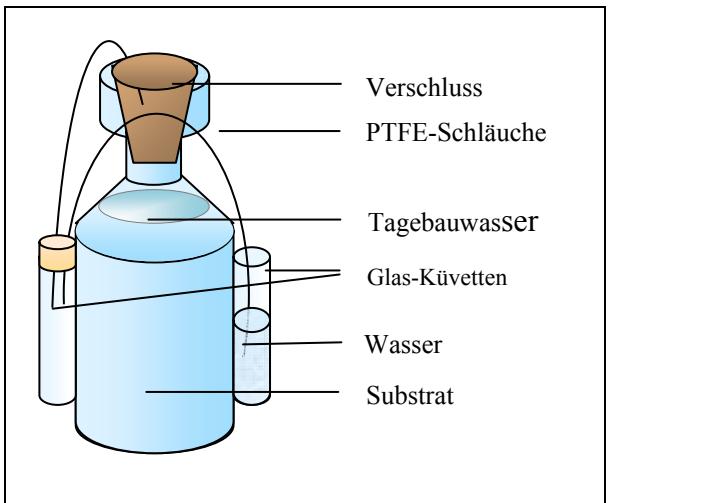


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Batchreaktoren

Eine Versuchsreihe beinhaltete beispielsweise einen Substratvergleich von Rapsstroh, Weizenstroh sowie Heu, Miscanthus und Pferdemist bei einer Biomasse von etwa 1-2 g Trockensubstanz auf 300 mL saures Grubenwasser und somit wesentlich geringerem Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis, als bei den anderen Versuchsreihen. Ab dem Tag 55 wurden zu den Batchgefäß 1 und 2 (Raps-, Weizenstroh) 100 mg Ammoniumhydrogenphosphat ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) hinzugegeben (Abbildung 8).

Hervorzuheben ist der schnelle Abbau von Sulfat durch Heu. Es wurde eine maximale Abbaurate von 92,5 mg/(L · d) erreicht, welche bei vergleichbarer Trockenmasse etwa der doppelten PfM-Abbaurate entsprach. Möglicherweise könnte eine Mischung von Pferdemist und Heu zu einer deutlich verbesserten Abbauleistung führen. Die starke mikrobielle Aktivität und Anzahl an Sulfatreduzierern führte jedoch schnell zu einem Mangel an Sulfat und Freisetzung des bereits gebundenen Schwefels. Die Behälter mit Pferdemist zeigten einen maximalen Abbau auf 231 mg/L Sulfat. Mit Hilfe von gewaschenem Pferdemist sollte nachgewiesen werden, welchen Einfluss eine fehlende Standzeit vor Inbetriebnahme einer Aufbereitungsanlage haben kann. Durch das Auswaschen vor Etablierung einer Sulfatreduzierer-Kultur gingen sowohl Nährstoffe, als auch wichtige Bakterienstämme verloren. Dies führte dazu, dass insgesamt statt 81 % lediglich etwa 15 % des Sulfates abgebaut werden konnten.

Sehr deutlich zeigte sich die Limitierung von Miscanthus im Hinblick auf die Bereitstellung von Nährstoffen bei limitierter Bakterienanzahl. Es wurden maximal etwa 38% abgebaut und nachfolgend etwa die Hälfte des Abbaus wieder zurückgelöst. Der anfängliche pH-Wert-Anstieg in Analogie zu den anderen Versuchen sank parallel zur wieder ansteigenden Sulfatkonzentration. Vermutlich setzten sich in dieser Zeit bei limitiertem Nährstoffangebot fermentative Bakterien durch, welche bei dem mikrobiellen Abbau organische Säuren freigaben. Raps- und Weizenstroh schwankten sechs Wochen um die Sulfatausgangskonzentration mit schwach fallendem Trend bei Raps-Stroh. Durch Zugabe von Ammoniumhydrogenphosphat konnte innerhalb kurzer Zeit eine mikrobielle Aktivität sulfatreduzierender Bakterien durch den Nachweis von  $\text{H}_2\text{S}$  in der Gasphase festgestellt werden. Es folgte eine mit dem Abbau durch Pferdemist vergleichbare Abbaurate. Innerhalb von 4 Wochen wurde ein Abbau um etwa 45 % und ebenfalls ein pH-Wert-Anstieg um bis zu einer pH-Wert-Einheit erreicht. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass eine Dosierung von Ammonium und Phosphat zu einer besseren Verwertung schwerer abbaubarer Kohlenstoffquellen führt.

Aus den Versuchen ergab sich unter anderem:

- Pferdemist als Substrat für Sulfatreduktion bestätigt,  
>3 Wochen Standzeit der Behälter vor Inbetriebnahme,
- Silage als Additiv zur zügigen bakteriellen Sauerstoffzehrung geeignet,

- Heu als Additiv zur Beschleunigung der bakteriellen Sulfatreduktion,
- Zufuhr von Nährstoffen steigert die Verwertung schwer abbaubarer Kohlenstoffquellen.

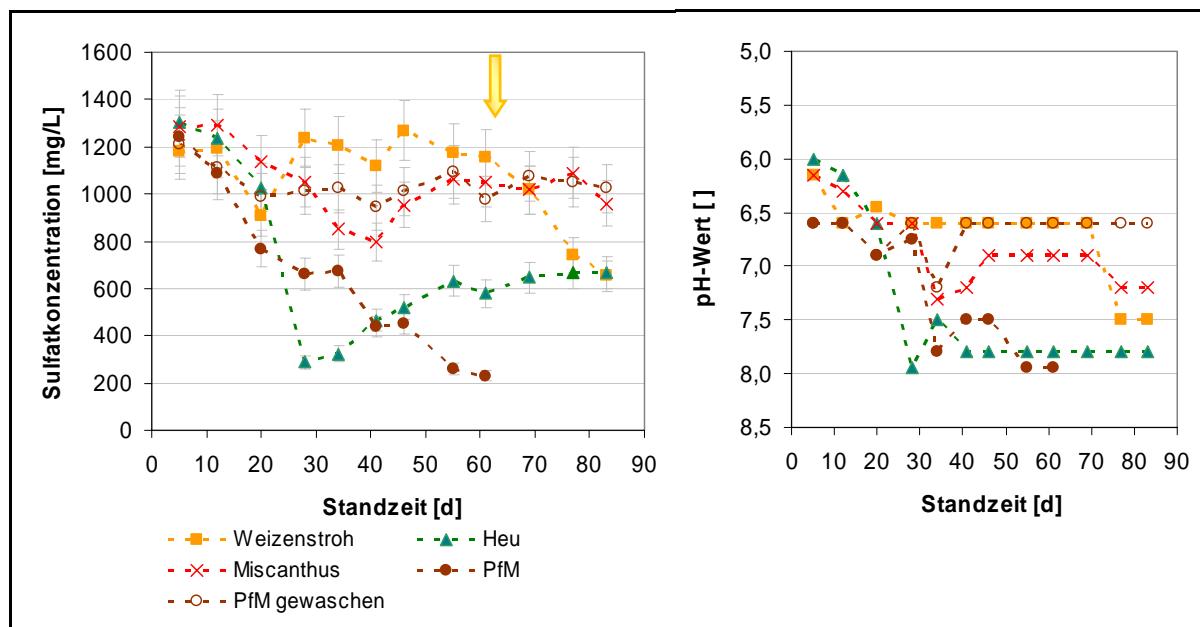


Abbildung 8: links: Zeitabhängige Sulfatreduktion Batchversuch zum Substratvergleich mit Weizenstroh, Heu, Miscanthus, Pferdemist (PfM) und zuvor gewaschenem Pferdemist, Zugabe von Ammoniumhydrogenphosphat (Pfeil) am Tag 55 zu Weizenstroh, rechts: pH-Wert-Entwicklung

Tabelle 3: In Laborversuchen verwendete organische Substrate und deren Eigenschaften sowie Wirkung bzgl. biologischer Wasserreinigung des Brönnitzer Tagebauwassers (Sulfatabbau mit Kalkstein ohne Zugabe von Additiven)

Substrat	Eigenschaften	Wirkung
Rapsstroh	Geringer Nährstoffgehalt (N, P); hoher Anteil schwer abbaubarer Substanz, saurer pH-Wert	Strukturelement, Langzeitverfügbare Kohlenstoffquelle; kaum Sulfatabbau im Batchversuch
Weizenstroh	Geringer Nährstoffgehalt (N, P); hoher Anteil schwer abbaubarer Substanz, saurer pH-Wert	Strukturelement, Langzeitverfügbare Kohlenstoffquelle; kaum Sulfatabbau im Batchversuch
Wiesenheu	Mittlerer Nährstoffgehalt (N, P); hohe bakterielle Aktivität, saurer pH-Wert	Sehr starke & rasch einsetzende mikrobielle Aktivität und Sulfatabbau, bei limitierter Sulfatkonzentration Rücklösung aus Substrat (Batchversuch ungeeignet)
Miscanthus (Chinaschilf)	Geringer Nährstoffgehalt (N, P); mittlerer Anteil schwer abbaubarer Substanz, saurer pH-Wert	Strukturelement; Nährstoffgehalt limitierend für Sulfatreaktion; für Sulfatreaktion geeignet
Pferdemist	Hoher Nährstoffgehalt (N, P); Mischung aus Weizenstroh (schwer abbaubar) und Dung (leicht abbaubar), neutraler pH-Wert	Strukturelement; hohe Nährstofffreisetzung besonders in Startphase
Champignon-kompost	Hoher Nährstoffgehalt (N, P); hoher Anteil von Feinstpartikeln; hoher Schwefelgehalt; basischer pH-Wert	Freisetzung hoher Sulfatkonzentrationen, geringe Durchlässigkeit

Substrat	Eigenschaften	Wirkung
Maissilage	Sehr hoher Nährstoffgehalt (N, P) und bakterielle Aktivität; leicht abbaubar, saurer pH-Wert	Kein Strukturelement; sehr starke und rasche Aktivität von hydrolytisch-acidogenen Mikroorganismen (Produktion organischer Säuren), bei Nährstoffüberangebot Verdrängung von Sulfatreduzierern
Holzhack-schnitzel	Sehr geringer Nährstoffgehalt (N, P), sehr hoher Anteil schwer abbaubarer Substanz, saurer pH-Wert	Strukturelement, Langzeitverfügbare Kohlenstoffquelle
Flüssiger und fester Gärrest	Je nach Konsistenz Nährstoffbereitstellung (N, P), hohe bakterielle Aktivität, neutral	Fester Gärrest für Sulfatreduktion geeignet, flüssiger ungeeignet; im Vergleich zu Pferdemist schlechtere Ergebnisse (durch Methanproduktion C-Quelle teilw. verbraucht)
Biertreber	Leicht abbaubar, hohe bakterielle Aktivität, sauer	Nicht geeignet für Sulfatreduktion, eher Nährstoffbereitstellung

#### 4.2.2 Flüssige organische Additive zur ergänzenden Dosierung

Der Nährstoffbedarf in Form von Stickstoff, Phosphat und Spurenstoffen anaerober Mikroorganismen ist, wegen des vergleichsweise geringen Energiegewinns und des daraus resultierenden geringeren Biomassezuwachses, um das 10-fache geringer, als bei aeroben Mikroorganismen (Okabe et. al. 1992). Stickstoff wird für die Synthese von Aminosäuren benötigt und kann in Form von Ammonium bereitgestellt werden. Das limitierende C : N-Verhältnis für *Desulfovibrio Desulfuricans* liegt nach Okabe et al. (1992) zwischen 45 : 1 und 120 : 1. Das ebenfalls bedeutsame Phosphat genügt den sulfatreduzierenden Mikroorganismen in geringeren Konzentrationen. Bischofsberger et al. (2005) gibt für das Wachstum anaerober Bakterien ein molares C : N : P-Verhältnis von 800 : 5 : 1 an. Die Versorgung mit wichtigen Spurenelementen wie Zink, Nickel und Eisen ist im Gegensatz zu den Nährstoffen im Tagebauwasser des Steinbruches Brößnitz/Schieferberg ausreichend gegeben.

#### Molke

In diesem Projekt wurde sowohl Süßmolke von Strohtmann als auch Sauermolke in ihrer rohen Flüssigform aus der Weichkäseproduktion der Molkerei Hainichen-Freiberg GmbH & Co. KG verwendet. Im Vergleich zur dabei ebenfalls entstehenden Süßmolke enthält sie deutlich mehr Milchsäure.

Molke besteht zu einem Großteil aus Wasser mit wenigen Prozenten Milchzucker, Milchsäure und Vitaminen. Des Weiteren ist sie nahezu fettfrei. Milchzucker, Vitamine und Fette werden vorwiegend nicht von sulfatreduzierenden Mikroorganismen, sondern von anderen unerwünschten Bakterien genutzt. Daraus können in einem Batch-System Probleme entstehen. In einer kontinuierlich arbeitenden Anlage könnte dies jedoch förderlich sein, da sich dort die einzelnen Mikroorganismengruppen räumlich getrennt ansiedeln.

Der Stickstoff- und Phosphatgehalt wurde photometrisch bestimmt. In der Molke liegt freie Milchsäure vor, welche vor der Zudosierung neutralisiert wurde. Zur Bestimmung des Säuregehaltes wurde die Molke bis zum Neutralpunkt titriert (siehe Tabelle 4). Unter Annahme, dass nur Milchsäure als säuregebende Verbindung vorhanden ist, enthält gemäß der Titration 1 ml Süßmolke 7,62 mg Natriumlactat. Da für die Abbauversuche 50%-iges Natriumlactat verwendet wurde, entsprechen 16,4 mL Süßmolke etwa 125 mg Natriumlactat.

Tabelle 4: Vergleich der Verwendeten Süß- und Sauermolkeprodukte

Produkt	Süßmolke	Sauermolke
pH-Wert	4,29	4,79
Milchsäure (aus Titration mit NaOH)	67,74 mmol/L	111,02 mmol/L
Ammonium-N	185 mg/L	54,8 mg/L
Nitrat-N	194 mg/L	62,2 mg/L
Gesamt-P	3070 mg/L	1030 mg/L

### Natriumlactat

Natriumlactat ist das Natriumsalz der Milchsäure, welches bei der Fermentation einer Zuckerquelle, wie Mais oder Rüben und anschließender Neutralisation der Milchsäure, entsteht ( $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ). Die bei den Versuchen verwendete Na-Lactat-Lösung wurde durch Neutralisation von Milchsäure mit Natronlauge hergestellt. Da sie kein gängiges Handelsprodukt ist, müsste sie über eine entsprechende Auftragsproduktion hergestellt werden. Es wurde deshalb nach alternativen C-Quellen bzw. Stickstoff- und Phosphatquellen gesucht. In die Auswahl wurden Gerstenstroh, Miscanthushäcksel, Methanol, Natriumacetat und Molke sowie di-Ammoniumhydrogenphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat, Ammoniumchlorid und Harnstoff genommen. Des Weiteren wurden verschiedene Varianten mit variierenden Konzentrationen an Kohlenstoffquellen sowie in An- und Abwesenheit diverser Stickstoff- und Phosphorquellen angesetzt. Die Nutzung von Molke, Natriumlactat und Acetat als Additiv zur Unterstützung des Sulfatabbaus wurde zudem bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

### Anzucht einer sulfatabbauenden Mikroorganismenpopulation

Zur Sulfatreduzierung wurde Biomasse angezogen und in Anaerobkolben kultiviert. Obwohl diese Kolben über 6 Monate kein frisches Substrat bekamen, konnte eine Aktivierung der vorhandenen Mikroorganismenpopulation durch Zugabe von entsprechendem neutralisierten Produktionswasser und Natriumlactat/Harnstoff nach einer Lag-Phase von 4 Wochen problemlos erfolgen.

Gleichzeitig wurde eine sulfatreduzierende Mikroorganismenpopulation aus einem kommunalen Faulschlamm (Quelle: Faulturm Kläranlage Halle/Lethin) selektiert. Dazu wurden pro Anaerobgefäß 200 ml neutralisiertem Bergbauwasser, das zuvor zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs mit Stickstoff begast wurde, gegeben und nach erneuter Begasung mit Stickstoff mit 15 ml Faulschlamm sowie 1 ml Na-Lactat und 100 mg Harnstoff versetzt. Bereits nach einer Lag-Phase von 7 Tagen konnte ein Sulfatabbau festgestellt werden (V-2013-1 bis 2013-3).

Bei einer zweiten Variante wurde zusätzlich 10 g Miscanthusstroh hinzugegeben (V2013-4 bis V2013-6), was zu einer Reduzierung der Adaptionsphase und zu einem beschleunigten Abbau führte (siehe Tabelle 5).

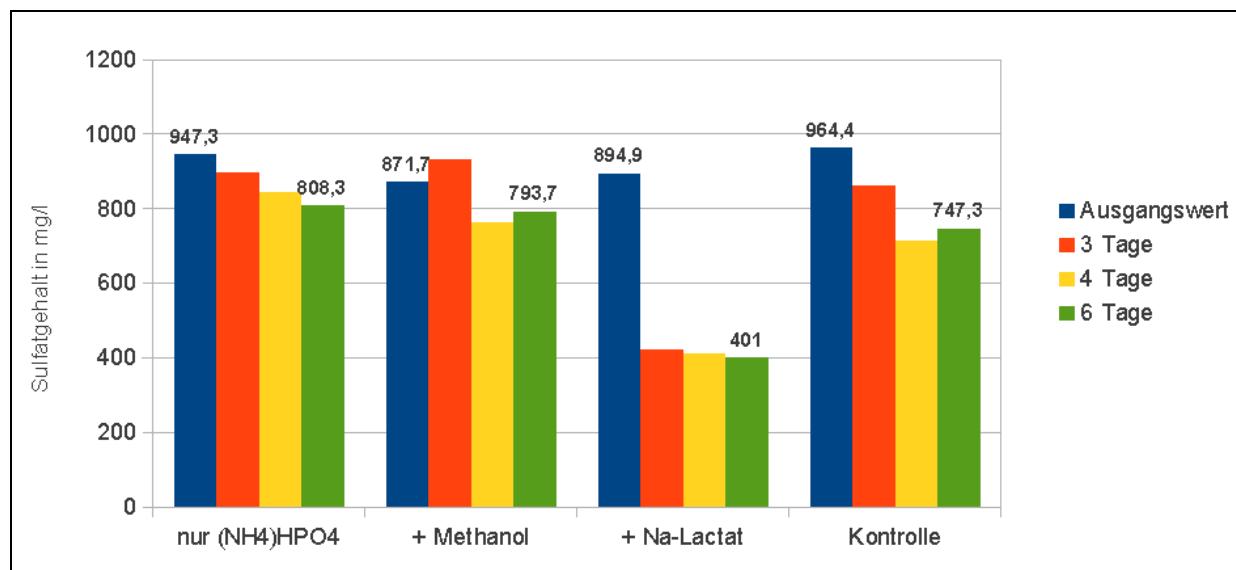
Tabelle 5: Sulfatabbau während der Adoptionsphase des Faulschlamms

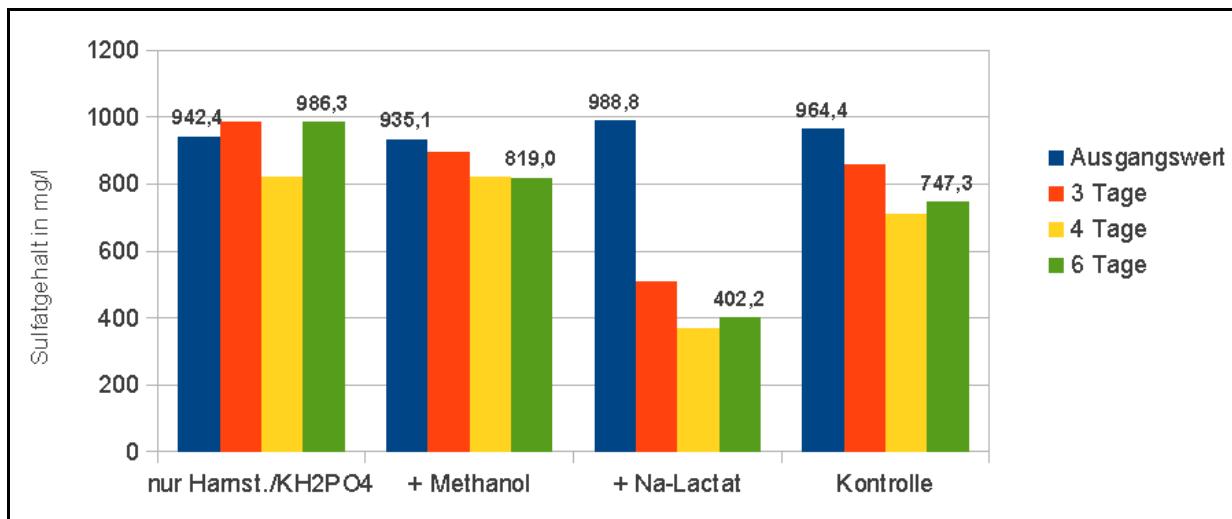
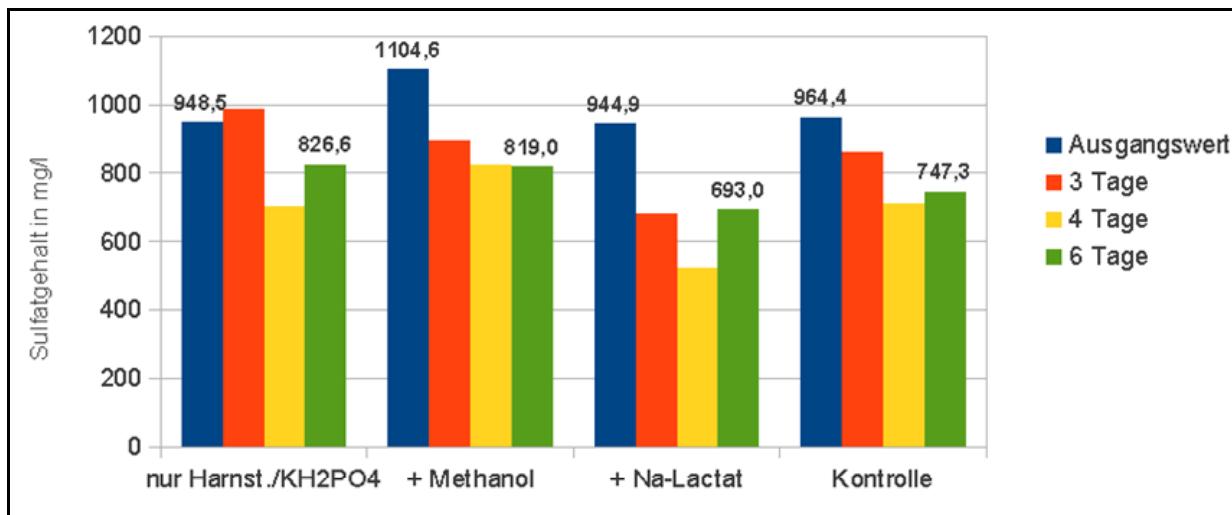
	Ausgangswert (mg/l)	Gehalt nach 7 Tagen (mg/l)	Abbau nach 7 Tagen (%)	Gehalt nach 9 Tagen (mg/l)	Abbau nach 9 Tagen (%)
2013-1	1080,2	813,2	24,7	296,1	72,6
2013-2	1144,9	241,2	78,9	94,9	91,7
2013-3	1071,7	771,7	28,0	312,0	70,9
2013-4	1113,2	265,6	76,1	108,3	90,3
2013-5	1086,3	282,7	74,0	104,6	90,4
2013-6	1108,3	201,0	81,9	76,6	93,1

Zur Verbesserung der Abbaurate wurde der abgebaute „Überstand“ abgegossen und mit neuem neutralisierten Bergbauwasser aufgefüllt. Es wurde darauf geachtet, dass die Biomasse im Kolben verblieb. Diese Vorgehensweise wurde mehrfach wiederholt. Bei jedem Zyklus wurden als Kohlenstoffquelle Natriumlactat (50%-ig) und Harnstoff als Stickstoffquelle zugegeben. Die gebildete Biomasse der Kolben V2013-1 bis V2013-3 wurde für die Animpfung weiterer Versuchskolben bzw. für Molkeversuche verwendet. Aus Anlage 2 ist ersichtlich, dass ab dem 3. Zyklus im Prinzip nach 2-3 Tagen ein 80-95%iger Sulfatabbau erreicht wurde. Der Abbau erfolgte bei Raumtemperatur (17-25°C).

#### Versuche zur Stickstoff-/Phosphorquelle in Anwesenheit von Methanol und Natriumlactat

Die Kolben wurden jeweils mit 150 mL neutralisiertem Bergbauwasser sowie 5 mL Startinokulum aus V2013-2 gefüllt. Die folgenden Abbildungen 9-11 zeigen den Sulfatabbau mit verschiedenen Kohlenstoff-(C-)Quellen (250 µL Methanol bzw. 250 µL Natriumlactat) unter Zugabe von variierenden Stickstoff- bzw. Phosphorquellen (Di-Ammoniumhydrogenphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat, Ammoniumchlorid, Harnstoff). Die Ergebnisse der Versuche befinden sich tabellarisch in Anlage 3.

Abbildung 9: Einfluss verschiedener C-Quellen auf den Sulfatabbau in Gegenwart von 50 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Abbildung 10: Einfluss verschiedener C-Quellen auf den Sulfatabbau in Gegenwart von 50 mg Harnstoff/50 mg KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Abbildung 11: Einfluss verschiedener C-Quellen auf den Sulfatabbau in Gegenwart von 50 mg NH<sub>4</sub>Cl/50 mg KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Bei allen Varianten kann mit Na-Lactat innerhalb von 4 bzw. 6 Tagen die höchste Abbauleistung erzielt werden. Methanol als alternative Kohlenstoffquelle ist für dieses Bergbauwasser nicht geeignet. Als gleichzeitige Stickstoff- und Phosphatquelle ist die Anwendung von di-Ammoniumhydrogenphosphat positiv zu bewerten. Ammoniumchlorid überzeugt als Stickstoffquelle nicht.

### Versuchsreihen mit Molke als C-Quelle

Für die Versuchsreihe wurde die Biomasse der Versuchskolben V2013-29 bis V2013-43 verwendet. Dazu wurde der Überstand so vollständig wie möglich durch vorsichtiges Abgießen abgetrennt. Anschließend wurde mit neutralisiertem Bergbauwasser (150 ml) aufgegossen.

Es wurden verschiedene Versuchsreihen mit Süßmolke als leicht verfügbare C-Quelle im Vergleich zu Natriumlactat sowie mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Des Weiteren wurden Versuche mit und ohne schwer abbaubarer C-Quelle angesetzt und die Substrate Roggenstroh und Miscanthusstroh verglichen.

V2013-29      nur Roggenstroh

V2013-30      Roggenstroh + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 125 mg Na-Lactat

- V2013-31 Roggenstroh +  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  + 15 mL Molke  
 V2013-32 Roggenstroh +  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  + 10 mL Molke  
 V2013-33 Roggenstroh +  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  + 5 mL Molke

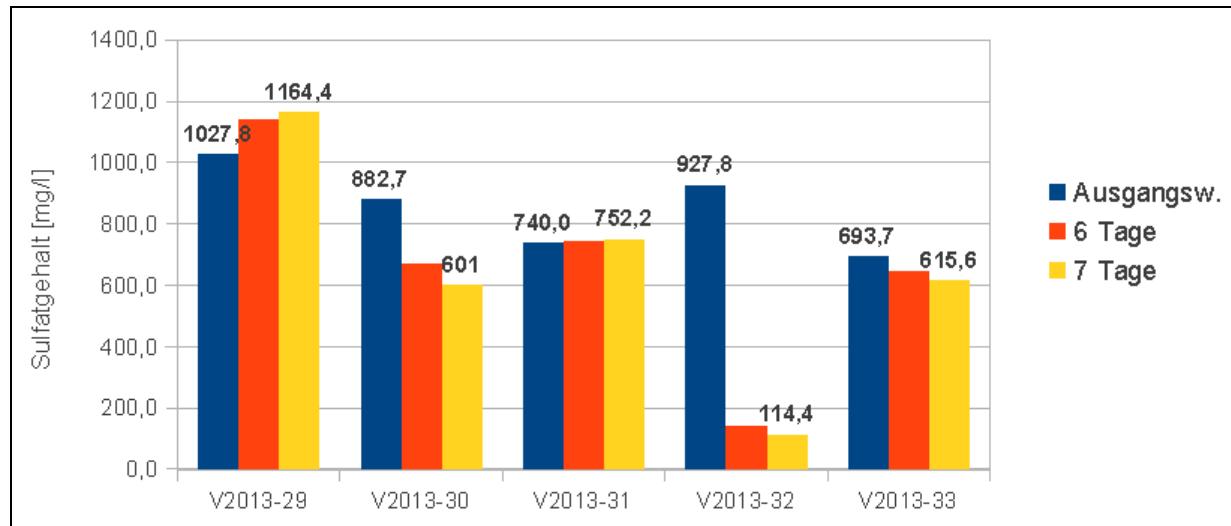


Abbildung 12: Sulfatabbau mit Süßmolke und Roggenstroh

- V2013-34 nur Miscanthusstroh  
 V2013-35 Miscanthusstroh +  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  + 125 mg Na-Lactat  
 V2013-36 Miscanthusstroh +  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  + 15 mL Molke  
 V2013-37 Miscanthusstroh +  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  + 10 mL Molke  
 V2013-38 Miscanthusstroh +  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  + 5 mL Molke

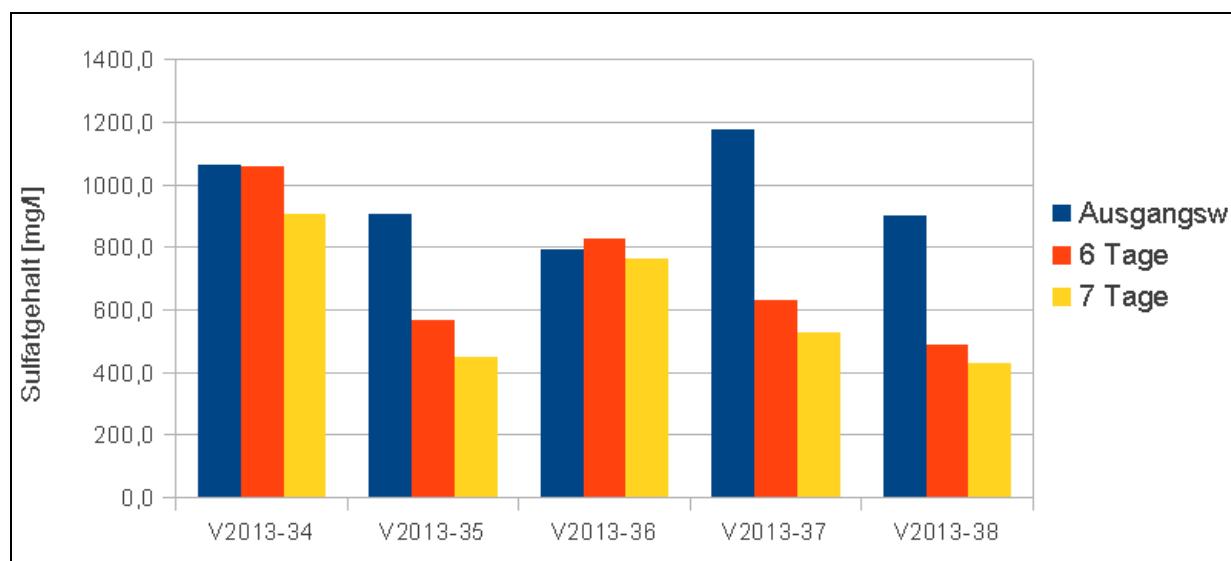


Abbildung 13: Sulfatabbau mit Süßmolke und Miscanthusstroh

Im Weiteren wurde überprüft, ob sich durch Zugabe von Na-Lactat eine Verbesserung der Abbauleistung bei 5 mL Molke erzielen lässt. Die Varianten setzen sich wie folgt zusammen:

V2013-38	Misanthusstroh + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 5 mL Molke
V2013-39	Misanthusstroh + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 100 mg Na-Lactat
V2013-40	Misanthusstroh + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 5 ml Molke + 100 mg Na-Lactat
V2013-41	Misanthusstroh + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 5 ml Molke + 50 mg Na-Lactat
V2013-42	Misanthusstroh + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 5 mL Molke + 100 mg Na-Lactat
V2013-43	Misanthusstroh + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 5 mL Molke + 50 mg Na-Lactat

Abbildung 14 zeigt die Sulfatgehalte der einzelnen Varianten nach 6 bzw. 7 Tagen Kultivierung bei Raumtemperatur.

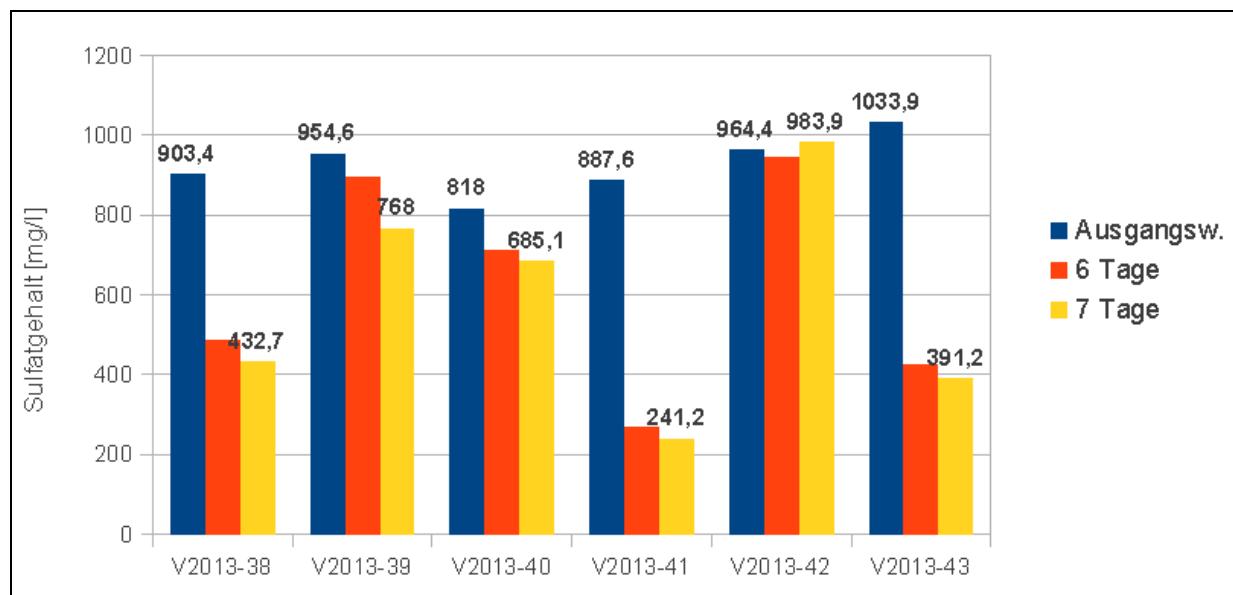


Abbildung 14: Sulfatabbau mit Süßmolke und Natriumlactat

Daraus ergibt sich, dass Süßmolke in geringeren Mengen dosiert werden kann, als nach dem titrimetrisch bestimmten molaren Verhältnis im Vergleich zu Natriumlactat abgeleitet wurde (statt 15 mL, 5 mL). Eine Überdosierung an Molke (>5 mL auf 150 mL Bergbauwasser) schwächte den Sulfatabbau ab. Gleicher zeigte sich bei der Kombination von 5 mL Molke und 100 mg Natriumlactat auf 150 mL Bergbauwasser, wodurch ein Nährstoffüberschuss und somit eine Förderung konkurrierender Bakterien provoziert wurde. Die Zugabe von geringen Mengen Natriumlactat förderte jedoch den Sulfatabbau geringfügig. Die mit Süßmolke erzielten Ergebnisse wurden durch diverse Versuche mit Sauermolke bestätigt. Über mehrere Zyklen hinweg wurde ein etwa 80%-iger Sulfatabbau durch Zugabe von 5 mL Sauermolke innerhalb von 2-3 Tagen erreicht.

Misanthusstroh stellt im Gegensatz zu frischem Roggenstroh eine C-Quelle dar, die in Anwesenheit von Ammoniumphosphat und funktionierender Biomasse den Sulfatabbau fördern kann. Unter Zugabe einer minimalen Molkedosis war in Anwesenheit von Misanthusstroh ein deutlicher Sulfatabbau zu erkennen, während die Abnahme der Sulfatkonzentration bei Roggenstroh nur knapp oberhalb der Nachweisschwankungen liegt. Die Versuchsergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass ein positiver Synergieeffekt durch Kombination geringer Mengen flüssiger organischer Additive mit fester organischer Substanz entstehen und so zur Stimulierung der Verwertung schwerer abbaubarer C-Quellen führen kann. In einem Batch-System kann nur schwerlich die Komplexität des biologischen Systems einer durchflossenen Großanlage simuliert werden. Da jedoch der Strohanteil innerhalb des Pferdemistes in einer Großanlage über Monate und Jahre der mikrobiologischen Aktivität ausgesetzt ist, ist davon auszugehen, dass langfristig auch schwerer abbaubare Bestandteile für sulfatreduzierende Bakterien

verfügbar gemacht werden. Die Ergebnisse von frischem Roggenstroh lassen sich deshalb nur schwer mit den strohigen Bestandteilen innerhalb einer Großanlage vergleichen.

### **Einfluss der Temperatur auf den Abbau leicht verfügbarer C-Quellen**

Die Versuchsanlage in Brößnitz ist, jahreszeitlich bedingt, starken Temperaturschwankungen ausgesetzt. Sulfatabbauende Mikroorganismen sind normalerweise mesophile Bakterien, die nur ungenügend solche Temperaturschwankungen kompensieren können. Es soll überprüft werden, inwieweit niedrige Temperaturen die Abbauleistung einschränken können. Dazu wurde ein Teil der Versuchskolben in einer Kühlzelle bei einer Temperatur von 4,5°C kultiviert. Als Vergleich wurden entsprechende Versuchskolben bei Raumtemperatur stehen gelassen. Auch für diese Versuchsreihen wurden die Varianten mit hoher Mikroorganismendichte (V2013-1 bis V2013-6 und V19 – V24) verwendet. Zwischen den Zyklen 1 und 2 wurde der Überstand abgegossen und durch frisches, neutralisiertes Bergbauwasser und neutralisierte Molke ersetzt.

Wie aus den Abbildungen 15 und 16 ersichtlich ist, konnten auch bei Temperaturen von 4,5°C relativ gute Umsatzraten erzielt werden. Ein Vergleich beider Zyklen miteinander zeigt aber auch, dass die Sulfatabbaurate sank und auch über einen längeren Zeitraum nur wenig anstieg.

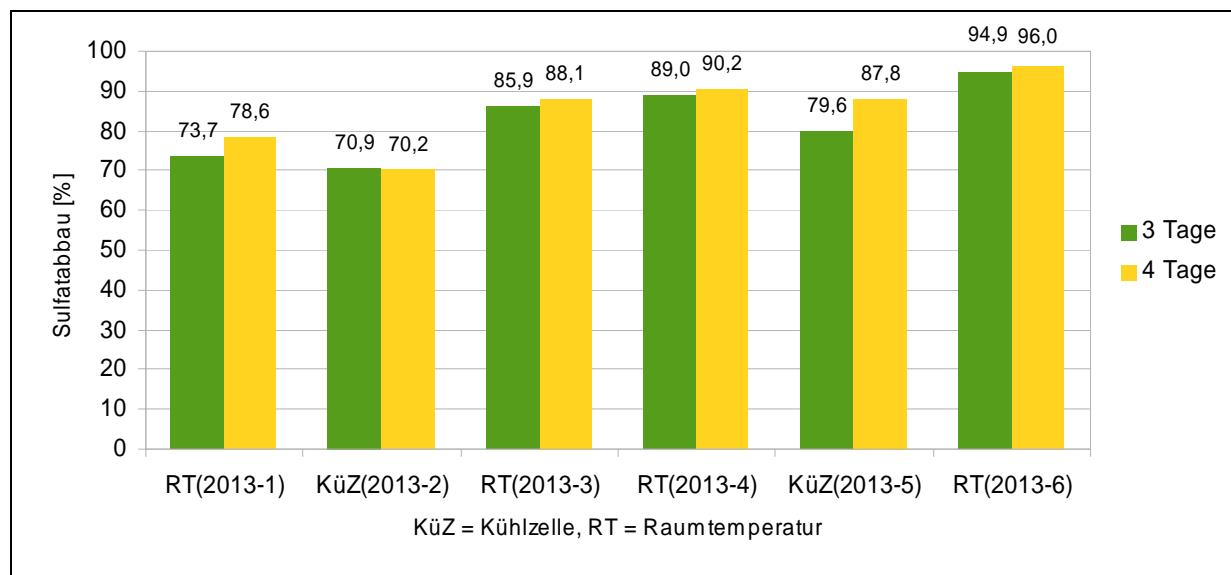


Abbildung 15: Zyklus 1 der Kühlversuche im Versuchszeitraum 15.11.-19.11.2013

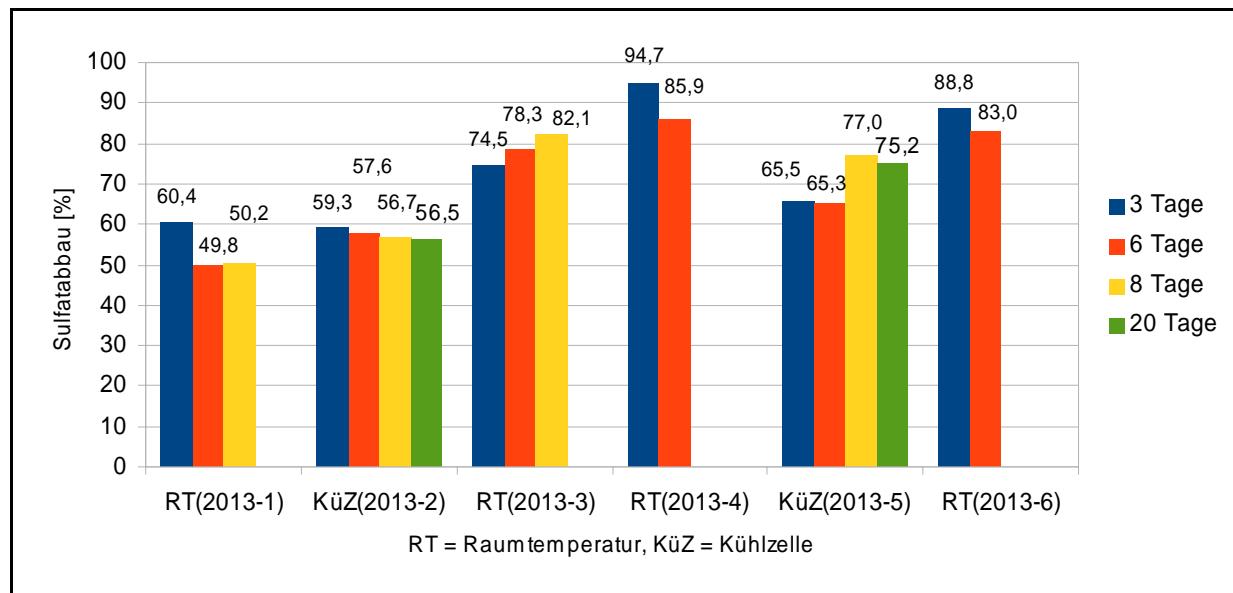


Abbildung 16: Zyklus 2 der Kühlversuche im Versuchszeitraum 19.11.-20.12.2013

Zur Regeneration der Biomasse wurde der Überstand abgegossen und durch frisches Bergbauwasser ersetzt. Als Substrate wurde Natriumlactat und Harnstoff zugegeben und zwei Kolben in die Kühlzelle gestellt. Bei allen Kolben konnte ein sehr guter Sulfatabbau nachgewiesen werden (siehe Tabelle 11). Auch nach weiteren 2 Zyklen konnten innerhalb von 4 bzw. 2 Tagen gute Abbauraten erzielt werden. Erst bei Zyklus 4 sank die Abbaugeschwindigkeit deutlich.

Tabelle 11: Sulfatabbau unter Raum- und Kühlzellentemperatur mit Natriumlactat als Substrat

Zyklus 1 (18.12.13-2.1.14)		Zyklus 2 (3.1.-7.1.14)		Zyklus 3 (8.1.-13.1.14)				Zyklus 4 (10.1.-14.1.14)			
	14 d		4 d		2 d	5 d			3 d	4 d	5 d
L18(2013-1)	95,9	LK1(2013-1)	68,6	LK1(2013-1)	39,5	95,5	LK1(2013-1)	-	-	-	-
LK1(2013-2)	93,8	LK2(2013-2)	95,6	LK3(2013-2)	94,8		LK4(2013-2)	-10,1	1,3	3,2	
L15(2013-3)	95,3	L16(2013-3)	95,0	L17(2013-3)	93,1		L18(2013-3)	-4,8	17,5		
L15(2013-4)	91,9	LK1(2013-4)	91,2	LK2(2013-4)	92,1		LK3(2013-4)	48,3	78,3		
LK1(2013-5)	93,0	LK2(2013-5)	95,2	LK3(2013-5)	93,4		LK4(2013-5)	5,4	47,1		
L19(2013-6)	74,9	L20(2013-6)	93,8	L21(2013-6)	89,9		L22(2013-6)	24,0	88,6		

L = Na-Lactat/Harnstoff bei Raumtemperatur

LK = Na-Lactat/Harnstoff bei 4,5°C (Kühlzelle)

### Ergebnisse und Zusammenfassung

- Als Stickstoff- und Phosphorquelle kann di-Ammoniumhydrogenphosphat verwendet werden. Die Zugabe einer Phosphatkompone ist nach den durchgeföhrten Versuchen nicht zwingend notwendig, da die Kombination aus Natriumlactat und Harnstoff als Stickstofflieferant für einen guten Abbau ausreichend ist.

- Als alternative C-Quellen (Ersatz für Natriumlactat) wurden Methanol, Na-Acetat und Molke getestet. Methanol ist ungeeignet, die Abbauleistung ist ungenügend. Natriumacetat wäre als Kohlenstofflieferant geeignet, jedoch sind die ermittelten Ergebnisse etwas widersprüchlich und nicht bei allen Wiederholungen reproduzierbar. Molke enthält u. a. auch Milchsäure und ist eine gute Alternative für das Natriumlactat. In der Molke sind auch Ammonium- und Phosphationen vorhanden, sodass der Zusatz weiterer Nährstoffkomponenten nicht notwendig ist. Störend könnten die vorhandenen Proteine und Zucker sein, die unerwünschte Mikroorganismengruppen fördern. In der kontinuierlichen Verfahrensweise der Pilotanlage werden diese Stoffe in der sauerstoffzehrenden Phase zum großen Teil abgebaut und sollten die folgenden Phasen nicht beeinträchtigen.
- Eine hohe Populationsdichte an sulfatabbauenden Mikroorganismen ist für einen ausreichenden Sulfatabbau wichtig. Ein Ausschwemmen der Bakterien muss deshalb vermieden werden. Obwohl die meisten Sulfatreduzierer nicht strickt anaerob sind, wirken ein Luft- oder Sauerstoffeintrag hemmend.
- Mit Hilfe von Na-Lactat/Harnstoff als Substrate lassen sich Sulfatgehalte zwischen 500 mg/L und 800 mg/L gut innerhalb von 3-4 Tagen auf unter 100 mg/L abbauen. Häufig ist dieses Ziel auch schon nach 2 Tagen erreicht.
- Auch mit Molke lässt sich dieses Ziel erreichen, jedoch sinkt die Abbauleistung in der Batch-Verfahrensweise nach einigen Zyklen ab. Die Ursache liegt im ungünstigen Substratmuster.
- Bei Umgebungstemperaturen von 4,5 - 5,0°C erfolgt kurzzeitig (3-4 Wochen) auch ein ausreichender Sulfatabbau. Über einen längeren Zeitraum konnte dieser aber nicht aufrecht erhalten werden.

### 4.2.3 Neutralisation/Fällung

Der Vergleich von Reußener Muschelkalk und Ostrauer Plattendolomit zeigte, dass der Reußener Muschelkalkstein und speziell die Körnung 2/8 am besten für die Neutralisation des Tagebauswassers geeignet ist. In weiteren Versuchen wurde die optimale Kontaktzeit in Batch- und Säulenversuchen getestet (vgl. Abbildung 17).



Abbildung 17: Säulenversuch zur Neutralisation des Tagebauwassers mit Kalkstein (Reußen)

Eine Kontaktzeit von ca. 23 Stunden lieferte eine pH-Wert-Anhebung von 3,5 auf etwa 7,7. Nach circa 5 ausgetauschten PV ( $\sim 900$  mL) wurde die Durchflussrate verdoppelt und dadurch eine Kontaktzeit von 11,6 h erreicht. Daraufhin sank der pH-Wert im Ausfluss im Vergleich zu den vorherigen Werten, zeigte jedoch weiterhin einen erhöhten Wert von etwa 7,4. Über den gesamten Untersuchungszeitraum konnte kein nachlassender Neutralisationseffekt festgestellt werden. In einem letzten Schritt wurde die Durchflussrate ein weiteres Mal verdoppelt und dadurch wiederum eine leichte Absenkung des ausfließenden pH-Wertes auf circa 7,3 erreicht. Nach über 32-maligem Austausch des wassererfüllten Porenvolumens konnte keine verminderte Neutralisationsleistung festgestellt werden. Auch bei einer Kontaktzeit von lediglich 5,5 h wurde der pH-Wert des sauren Wassers von 3,5 auf ein neutrales Level angehoben.

Durch die Kalksteinsäule wurden vor allem die Gesamt-Konzentrationen an Al, Fe und Zn verringert (vgl. Abbildung 9). Aluminium und Eisen wurden nahezu vollständig aus der Lösung entfernt. Durch den Kalkstein eingebracht wurden Ba, Mg, S, Sr und vor allem etwa 95 mg/L Ca. Letzteres entspricht 2,36 mmol/L. Nach der Modellierung mit PhreeqC (Datenbank wateq4f) wäre eine Gleichgewichtseinstellung bei der Lösung von 1,77 mmol/L Calcit und einer pH-Wert-Anhebung auf 7,89 bereits erreicht gewesen.

In Abbildung 18 wird die Konzentration einiger Elemente vor und nach der Kalksteinsäule dargestellt. Eine alleinige Neutralisation mit einer Kontaktzeit von 11,5 Stunden reicht zwar aus, um eine Neutralisation zu erreichen, jedoch nicht, um die Grenzwerte für Zink und Nickel oder gar Sulfat einzuhalten. Denn letztere änderte sich beim Durchlauf durch die Säule nicht, während Zink auf 4,2 mg/L und Nickel auf 1,66 mg/L verringert wurde. Auch Aluminium und Mangan wurden nicht bis auf Werte unterhalb der jeweiligen Grenzwerte verringert. Bei einem Verfahrensschema mit einer Neutralisation (bspw. Kalksteinkaskade) in Kombination mit einer Belüftung könnte zunächst ein Großteil der Metalle ausgefällt werden. Jedoch kommt es durch die hohe Konzentration an Aluminium zu einer Ausfällung von Hydroxiden unmittelbar auf der Kalksteinoberfläche und somit zu einer raschen Verringerung der reaktiven Fläche. Demnach hätte ein offener Karbonatkanal bzw. eine Kalkkleinkaskade keine hohe Langlebigkeit. Durch Einstellung reduzierender Bedingungen, nachfolgender Neutralisation und gezielter Fällung nach der Belüftung in einem Absetzbecken kann eine langzeitstabile Anlage konzipiert werden. Eine alleinige Neutralisation des sauren Grubenwassers reicht demnach für eine Aufbereitung gemäß derzeitiger wasserrechtlicher Vorgaben nicht aus.

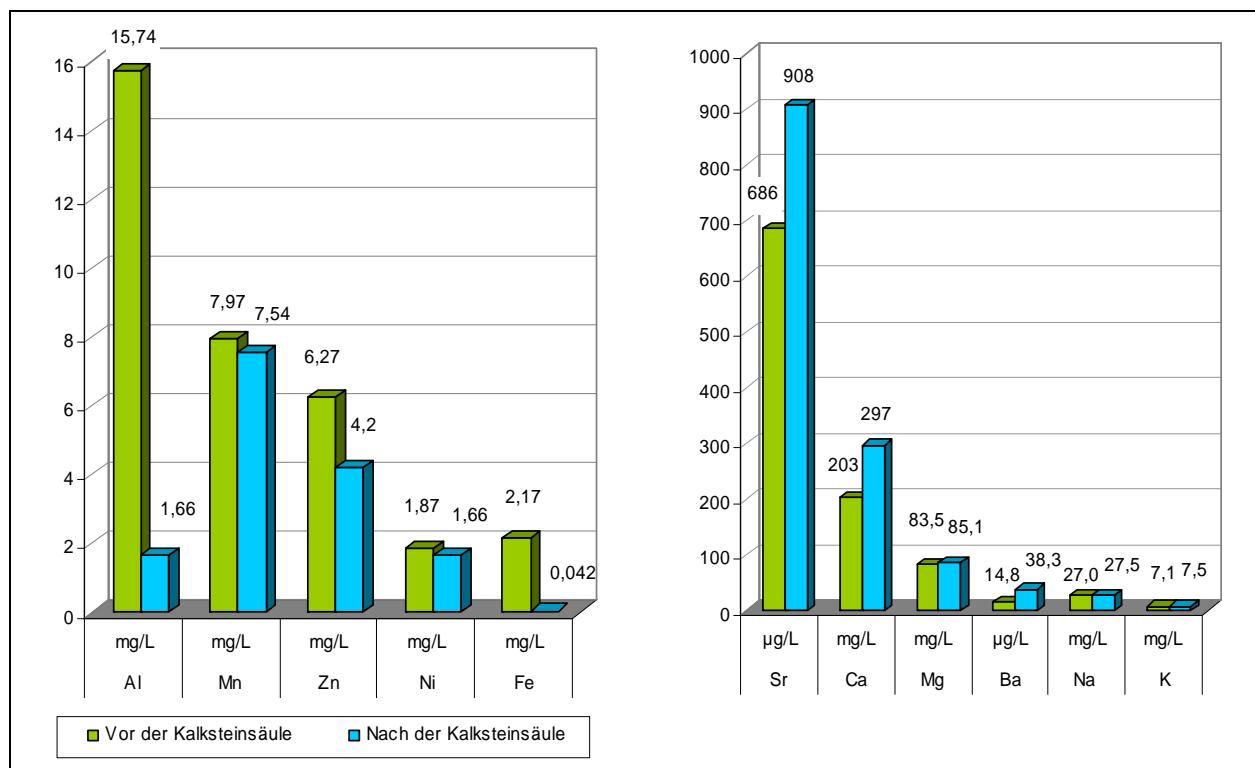


Abbildung 18: Konzentration ausgewählter Elemente vor und nach der Kalksteinsäule (nach 24-fachem Wasseraustausch, 11,5 h Kontaktzeit)

#### 4.2.4 Eisensubstrate zur Sulfidfällung

Das bei der Sulfatreduktion gebildete Sulfid kann gemeinsam mit dem im Tagebauwasser gelösten Fe(II) als Eisensulfid gefällt werden. Die Eisenkonzentration von etwa 2 mg/L im Tagebauwasser reicht jedoch nicht aus, um das sich bildende Sulfid vollständig zu binden. Da das Sulfid in Form von toxischem Schwefelwasserstoff entgasen könnte, ist eine Bindung an Eisensubstraten sinnvoll. Durch Zugabe eines eisenhaltigen Mediums kann eine zügige Fällung und Immobilisierung des Sulfides erreicht werden.

Die geringe gelöste Eisenkonzentration im Tagebauwasser hat für den Prozess der mikrobiellen Sulfat-reduktion den Vorteil, dass die Fällung von Metallsulfiden sehr schnell unmittelbar in der Umgebung der sulfatreduzierenden Bakterien stattfinden und die Oberfläche der Mikroorganismen benetzen würde (Utgikar et al. 2002). Mit zunehmender Umschließung der Mikroorganismen ist der Stoffaustausch eingeschränkt und die Metabolismusaktivität geht zurück.

Zur Untersuchung der Bindung von Sulfid an eine Feststoffmatrix wurden verschiedene Eisensubstrate laborativ getestet. Hierfür wurden unter anderem Produkte der FerroSorp®-Linie der Firma HeGo Biotec GmbH verwendet. FerroSorp® Plus ist ein granuliertes Filtermaterial auf Basis von Eisenhydroxid mit der chemischen Charakterisierung Eisen(III)-oxidhydrat ( $\text{FeO(OH)}$ ). Im Kornbereich 0,5 bis 2 mm besitzt es eine spezifische Oberfläche von ca.  $230 \text{ m}^2/\text{g}$ , eine Gesamtporosität von > 70% und eine Schütt-dichte von 0,65 kg/dm<sup>3</sup> (HeGo 2006).

### Batchversuche

In einer ersten Versuchsreihe wurden in einen 200 mL Erlenmeyerkolben 100 mL sulfidhaltiges Abwasser der RAPS-Laborversuche und das entsprechende Adsorptionsmittel gegeben und 30 min bzw. 90 min leicht geschüttelt. Der pH-Wert des Wassers lag bei 6,6. Die Ergebnisse der Sulfidbestimmung sind in Tabelle 4 zusammengefasst und zeigen, dass etwa die Hälfte des Sulfids bereits innerhalb der ersten 30 Minuten entgast. Durch Zugabe von Eisensubstraten wird ein Großteil des Sulfids gebunden. Ein herausragender Unterschied zwischen den Substraten konnte in dieser Versuchsreihe nicht festgestellt werden. In einem weiteren Versuch wurden auch Gesteinsmehl aus Pegmatit sowie eisenoxidhaltige Getreideextrudate auf ihre Sulfidbindung untersucht. Eine Eignung konnte in dem daraufhin durchgeföhrten Säulenversuch nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 6: Konzentration an Sulfid nach 30 min bzw. 90 min in Kontakt mit dem jeweiligen Eisen-Substrat

Ansatz	Ausgangswert [mg/L]	nach 30 min [mg/L]	nach 90 min [mg/L]
Kontrolle (ohne Substrat)	15,92	8,02	4,72
200 mg Eisenoxidpulver	15,92	1,04	0,04
100 mg Eisen-(III)-chlorid	15,92	0,05	0,14
100 mg Eisenpulver	15,92	2,53	0,99

Als weiteres Ergebnis der ersten Versuche ist zu werten, dass Sulfid aus Abwasser von RAPS-Anlagen nicht mit einer hergestellten Natriumsulfidlösung verglichen werden kann, da Letzteres deutlich langsamer entgast.

### Säulenversuche

In der Pilotanlage muss das gebildete Sulfid vor dem Einleiten des gereinigten Wassers in den Vorfluter entfernt werden. Diese notwendige Vorgehensweise lässt sich am besten in Säulenversuchen simulieren, bei denen das sulfidhaltige Wasser eine eisenhaltige Schicht von unten nach oben durchströmt. Für die folgenden Versuche wurde das Wasser aus den Batchversuchen V2013-1 bis V2013-6 und V19-V24 gesammelt und verwendet.

Als Eisenkomponenten wurden zwei Granulate ausgesucht, die hinsichtlich der Körnung am besten geeignet erschienen (vgl. Abbildung 20). Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Säule besaß einen Innendurchmesser von 35 mm und eine Länge zwischen Zu- und Ablaufstutzen von 30 cm. Die Füllhöhe des FerroSorp®-Granulats betrug 15 cm. Zur Förderung des sulfidhaltigen Wassers, wurde eine verstellbare Schlauchquetschpumpe (Watson & Marlow 101U) verwendet. Die Versuchsergebnisse finden sich tabellarisch in Anlage 4. Zunächst wurde grobes Eisengranulat mit einer Körnung von 2-4 mm verwendet und in einer weiteren Variante feines Granulat von 0,06-0,5 mm mit Sand gemischt, um eine ausreichende Durchlässigkeit zu gewährleisten. Beide Varianten funktionierten ohne Probleme und entfernten Sulfid auch bei Kontaktzeiten von lediglich 10 Minuten. In einer Großanlage mit vorgesetztem organischen Becken ist davon auszugehen, dass es zur Minderung der reaktiven Oberfläche durch die Anhaftung von organischem Material und Nährstoffen, wie beispielsweise Phosphor, kommt. Eine ausreichend größere Dimensionierung des Beckens und eine Mischung mit inertem Kies sollte zur Gewährleistung der Kontaktzeit und Durchlässigkeit umgesetzt werden.

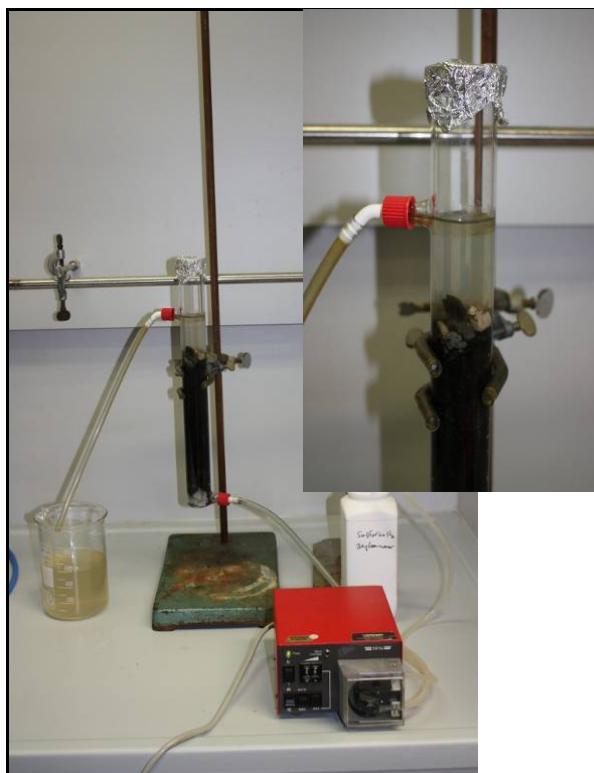


Abbildung 19: Aufbau eines Säulenversuchs zur Sulfidadsorption



Abbildung 20: Verwendete FerroSorp® Granulate:  
oben: FerroSorp® Plus (2-4mm),  
unten: FerroSorp® DG+ (0,06-0,5 mm)

### Zusammenfassung

- Prinzipiell sind alle getesteten FerroSorp®-Granulate für eine H<sub>2</sub>S-Adsorption geeignet.
- Der durch die anaerobe Sulfatreduzierung gebildete Schwefelwasserstoff erwies sich als sehr flüchtig, so dass durch das Schütteln, während des Schüttelversuches, der Hauptanteil ausgetrieben wurde. Ein signifikanter Unterschied im Absorptionsverhalten der verschiedenen FerroSorp®-Granulate konnte durch die Schüttelversuche nicht festgestellt werden.
- Für die Säulenversuche wurde FerroSorp® Plus 2-4mm und FerroSorp® DG+ (0,06-0,5mm) verwendet. Nach Verweilzeiten von 30 bzw. 10 min. konnte eine fast vollständige Bindung des H<sub>2</sub>S erreicht werden. Ein Durchbruch bzw. eine Erschöpfung des Eisengranulates konnte bisher nicht festgestellt werden.
- Das feinkörnige FerroSorp® DG lässt sich gut mit Sand mischen, ohne dass die Adsorptionsfähigkeit vermindert wird.

## 4.3 Säulenversuche zur Sulfatreduktion im Labormaßstab

Es wurden sowohl Säulenversuche mit Kalkstein zur Abschätzung der Kontaktzeit und des Neutralisationspotentials durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.2.2), als auch Versuche zur Sulfatreduktion mit unterschiedlichen Maßstäben und Substraten. Beispielsweise wurde über ein Jahr hinweg ein mehrstufiger kleinmaßstäblicher Simulationsversuch mit einer getrennten Neutralisation durch Kalkstein und nachgeschalteter Sulfatreduktionsphase mit organischem Material angesetzt (vgl. Abschnitt 4.3.1). In diesem wurde der Fokus vor allem auf die maximal mögliche Sulfatabbaurate und die damit verbundene Kontaktzeit gelegt. In einem größeren Maßstab wurden über einen Zeitraum von über 5 Monaten kombinierte Säulen aus Pferdemist und Kalkstein sowie parallel substratvergleichende Ansätze mit Miscanthus und Kalkstein getestet (vgl. Abschnitt 4.3.2). Im Folgenden wird näher auf die Versuche eingegangen.

### 4.3.1 Simulationsversuch (Kleinmaßstab)



Abbildung 21: kleinmaßstäblicher Simulationsversuch mit 3 Stufen (Kalkstein, Pferdemist, Pferdemist/ Miscanthus)

In Abbildung 22 sind die Ergebnisse des in Abbildung 21 dargestellten kleinmaßstäblichen diskontinuierlichen Säulenversuchs bei Raumtemperatur zusammengefasst. Das System bestand zunächst lediglich aus einer Kalksteinsäule mit nachgeschalteter Pferdemistsäule und wurde ab dem Tag 48 durch eine zweite nachgeschaltete organische Säule mit einem Gemisch aus Pferdemist und Miscanthus ergänzt. Nach etwa 2,5 Monaten wurde eine etwa 88 bis 96%-ige Sulfatreduktion von ca. 1.100 mg/L auf etwa 50 bis 100 mg/L erreicht. Zu dieser Zeit flossen pro Tag ca. 22 mL durch das System. Über einen Zeitraum von 4,5 Monaten konnte eine sehr hohe Sulfatreduktionsrate beibehalten werden. Nach 200 Tagen wurde der Durchfluss verdoppelt und so ein drastisches Absinken des prozentualen Abbaus eingeleitet. Auch nach Verringerung des Durchflusses und Pausen konnte die ursprüngliche hohe Abbaurate nicht mehr dauerhaft erreicht werden. In dem gesamten Zeitraum wurden rund 6 g Sulfat durch die Säulen entfernt. Bei insgesamt 11 Litern aufbereitetem Tagebauwasser entspricht das im Mittel einer Reduzierung der Sulfatkonzentration um rund 550 mg/L.

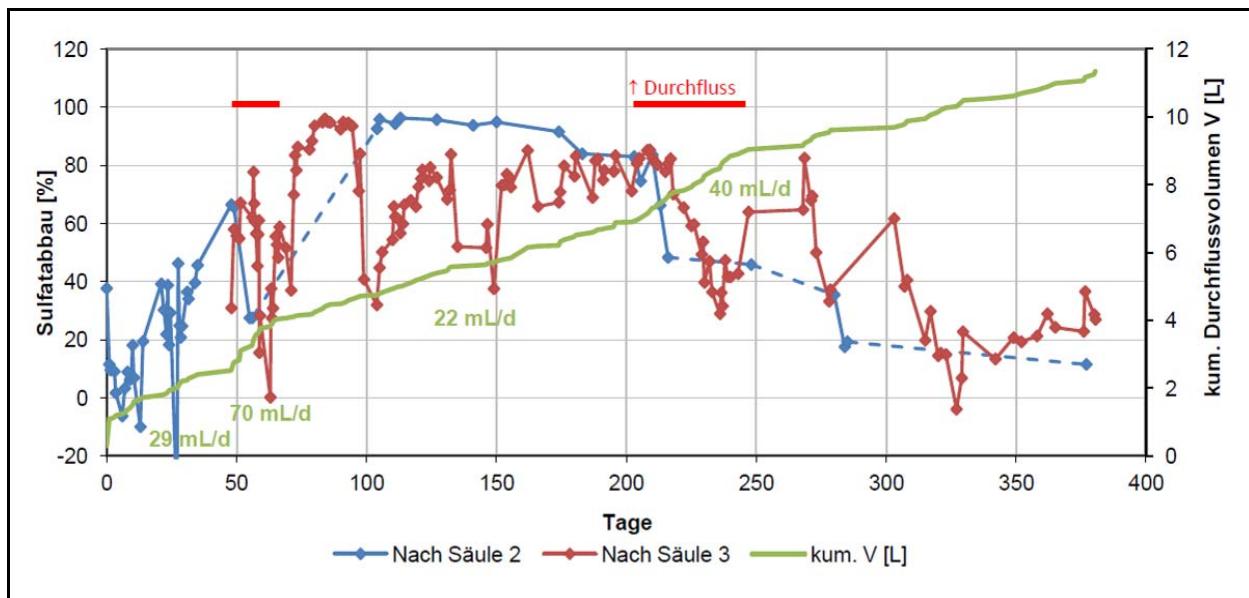


Abbildung 22: Sulfatabbau des RAPS im Kleinmaßstab nach der 2. und 3. Säule in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei jeweiligem Durchfluss

#### 4.3.2 Simulationsversuch (Großmaßstab)

Es wurden 4 Säulen mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Höhe von 60 cm mit einer Plexiglas-Wandung hergestellt (vgl. Abbildungen 23). Zwei Säulen wurden jeweils mit identischem Substrat (einmal Pferdemist, einmal Miscanthus) gefüllt. Jede Säule enthielt eine 20 cm hohe Schicht Kalkstein und 20 cm organisches Substrat mit einem fließenden Übergang. Darüber befanden sich wiederum 5 cm Kalkstein, 10 cm Wasserüberstand sowie 5 cm Gasraum. Alle vier Säulen enthielten somit etwa 500 g Trockensubstanz Miscanthus oder Pferdemist (entspricht ca. 1,4 kg FM) und 11,5 kg Kalkstein sowie bei den Pferdemistsäulen noch 150 g Feuchtmasse Hackschnitzel. Nach der Befüllung wurden die Säulen von unten nach oben mit saurem Tagebauwasser des Steinbruches durchströmt und die hierfür benötigten Volumina notiert. Es folgte eine etwa 3-wöchige Standzeit, um die Kultivierung der sulfatreduzierenden Bakterien zu gewährleisten.

Das Sümpfungswasser aus dem Grauwacke-Steinbruch Brößnitz wurde aus einem Vorratsbehälter kontinuierlich von unten nach oben durch die Säulen gepumpt und in einem separaten Behälter aufgefangen. Die Versuchsanlage stand in einem separaten, von der Außentemperatur beeinflussten, Container und befand sich dauerhaft im Dunkeln (außer bei der Probenahme). Nach einer 3-wöchigen Standzeit zur Kultivierung der Mikroorganismen wurden zunächst Kontaktzeiten von etwa einem Tag im reaktiven Material angestrebt, um wirtschaftliche Durchflüsse zu testen. Neben der Aufnahme an Vor-Ort-Parametern und paralleler phomotetrischer Analyse, wurden ebenfalls diverse Elemente mittels ICP-MS (*Inductively coupled plasma – mass spectrometry*) analysiert und die hierzu notwendige Probenahme, Filtration und Ansäuerung einmal wöchentlich durchgeführt. Nach 25 Tagen Durchströmung wurde der Durchfluss auf ca. 1,5 L/d verringert, um die Sulfatreduktion zu erhöhen. Im Zeitraum von 88 bis 114 Tagen, nach Durchströmung, wurde ein veränderter Versuchsaufbau getestet. Hierbei wurde das Abflusswasser nach Durchlaufen der Säule mit dem Zuflusswasser vermischt und erneut in die Säule überführt. Um den Einfluss der Temperatur zu testen, wurde der Container ab 08.10.2012 auf 20 bis 25 °C beheizt. Zur Abschätzung der Verweilzeit des Wassers im Substrat wurden Tracerversuche mit Uranin (Fluoreszenzspektrometrie) und Lithiumchlorid durchgeführt.



Abbildung 23: Großmaßstäbliche Säulenversuche mit Pferdemist-/Miscanthus- und Kalksteinfüllung

Die Abbildung 24 zeigt den mittleren Verlauf der Sulfatkonzentration aller Säulen als Maß der bakteriellen Aktivität im Abfluss im umgekehrten Vergleich zur Temperatur. Nach Regulierung des Durchflusses auf etwa 1 mL/min zeigte sich ab dem Tag 29 bis 114 über etwa 2,5 Monate eine deutliche Sulfatreduktion. In Anbetracht des Kurvenverlaufes von Temperatur, Zu- und Abflusskonzentration an Sulfat ist eine Korrelation zwischen Sulfatreduktion und Temperatur denkbar. Mit  $p = 0,005$  konnte eine positive signifikante Korrelation zwischen Temperatur und den Säulen 1 bis 3 nachgewiesen werden. Ein Anheben der Raumtemperatur ab dem Tag 141 resultierte in einer kurz darauf steigenden bakteriellen Aktivität und Wiedereinsetzen des Sulfatabbaus. Nach Abschalten der künstlichen Erwärmung und schneller Abkühlung des Raumes auf unter 10°C, sank die Sulfatreduktionsrate innerhalb weniger Tage drastisch bis auf 0 ab. Insgesamt zeigten die mit Miscanthushäckseln gefüllten Säulen schwächere Sulfatabbau-raten, als die Pferdemistsäulen und spiegeln in etwa die obere Grenze des grün hinterlegten Schwankungsbereiches wieder.

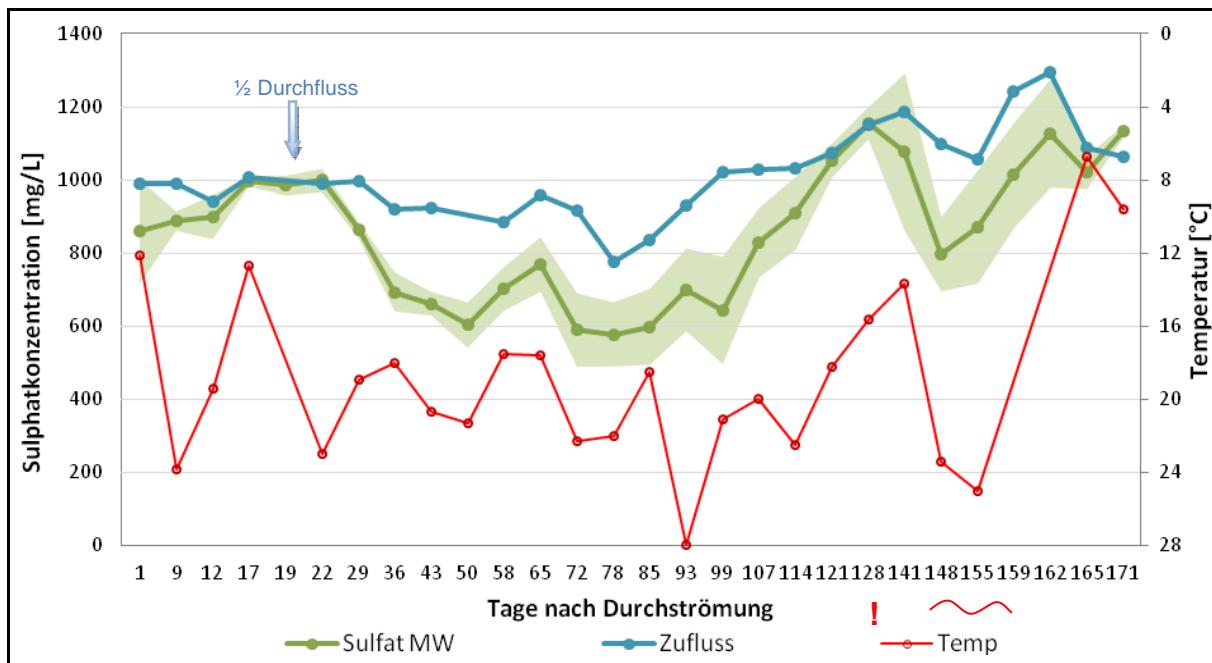


Abbildung 24: Verhalten der mittleren Sulfatkonzentration der vier Säulen (und Standardabweichung) im Vergleich zur Zuflusskonzentration und zur Wassertemperatur (Sulfat photometrisch)

In Abbildung 25 sind ausgewählte mittlere Metallkonzentrationen der einzelnen Säulen im Zu- und Abfluss dargestellt. Hierbei handelt es sich um Gesamtkonzentrationen in kolloidaler und gelöster Form gebunden (Ansäuern, Filtration). Im Gegensatz zu den Gelöst-Konzentrationen (Filtration, Ansäuern) wird hier die maximale Fracht an Metallen betrachtet, die das System verlässt. Dies ermöglicht eine genauere Massebilanzierung. Insgesamt wurden die Metalle durchweg zufriedenstellend entfernt und es ließ sich kein fallender Trend in der Reinigungsleistung feststellen. Im Allgemeinen wurden für die Miscanthussäulen bessere Metallentfernungsraten ermittelt, als für die Pferdemistsäulen. Dies ist vermutlich auf die etwas höheren Redoxpotentiale und Sauerstoffkonzentrationen zurückzuführen, welche nachteilig auf die Sulfatreduktion, jedoch positiv auf die Fällung von Hydroxiden wirken. Zudem ist bei Miscanthus von einer erhöhten Sorption an organische Substanz auszugehen. Mangan wird bei diesem Prozess nicht vollständig entfernt und benötigt neben hohen pH-Werten ebenfalls oxidierende Verhältnisse zur Ausfällung.

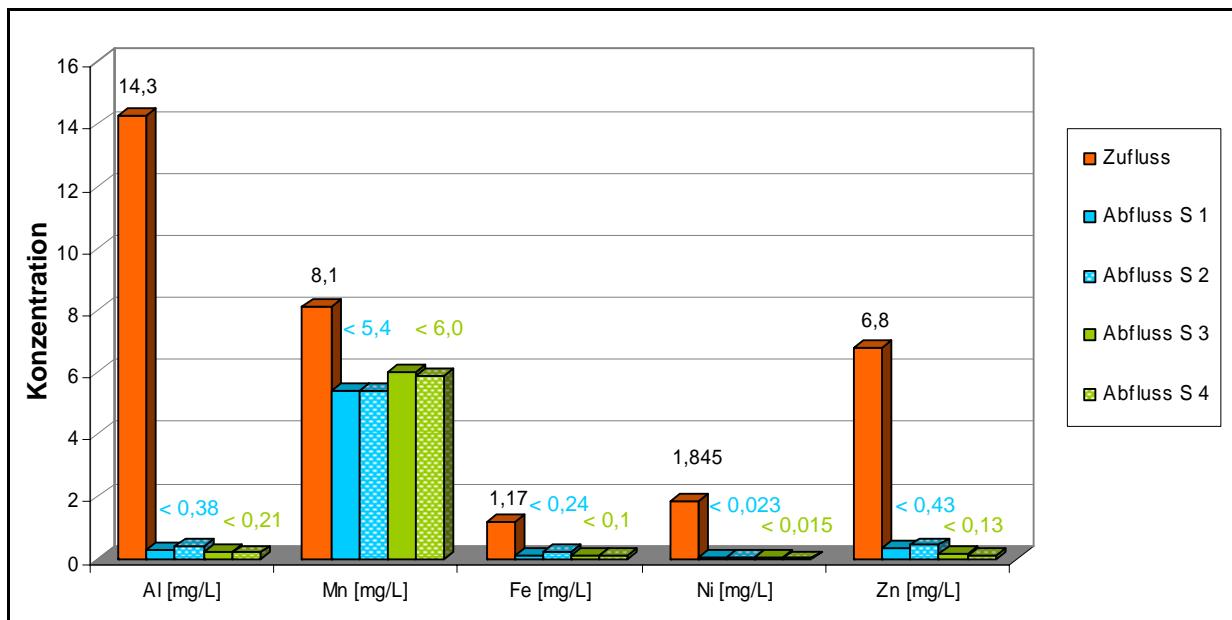


Abbildung 25: Ausgewählte Metallkonzentrationen als gesamte gelöste und kolloidale Fracht im Zufluss und Abfluss der einzelnen Säulen als arithmetisches Mittel (S 1, S 2 = Pferdemistsäulen, S 3, S4 = Miscanthussäulen)

Im Mittel wurde der pH-Wert in allen Säulen gleich von 3,4 auf 7,2 angehoben und etwa 2,2 bis 2,3 mmol/L Calcium bzw. Calciumcarbonat aus dem Kalkstein gelöst. Letzteres liegt deutlich über den mit PhreeqC (wateq4f) modellierten Werten von 1,7 bis 1,8 mmol/L Calcit, welche bei 15°C bis 25°C zur Gleichgewichtseinstellung nötig wären. Demnach ist das Wasser bei Austritt aus den Säulen an Calcit übersättigt.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen und in Anbetracht dessen, dass der Fokus auf der Minderung der Sulfatkonzentration liegt, wurde Pferdemist als organisches Material für die größere Skalierung auf den Pilotmaßstab einer Anlage auf dem Steinbruchgelände favorisiert.

#### **Variantenänderung - Verschneiden von Zu- und Ablaufwasser**

Im Endergebnis konnte durch die 1 : 1 Mischung von Zuflusswasser mit dem Abfluss der Säulen 1 bis 3, welche aktive Sulfatreduktion zeigten, eine Reduktion von Aluminium und Zink um > 80%, Eisen und Nickel um > 70% erzielt werden. Ebenso wurde der pH-Wert ohne Zugabe von weiteren Neutralisationsmitteln auf > 6 angehoben. Durch Variieren des Mischungsverhältnisses könnte so bereits ohne Zugabe von Additiven und bei verdoppeltem Wasserdurchsatz eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität erreicht werden. Beispielsweise wurden pro Liter Rohwasser bei der Säule 1 (Pferdemist) etwa 80 mg/L Metalle mit, bzw. 40 mg/L ohne, Schwefel entfernt. Wohingegen durch Mischung des sulfidarmen Wassers aus Säule 3 (Miscanthus) lediglich 7 mg/L Feststoffe eliminiert wurden. Eine Fracht von 40 mg/L entspricht, bei einem Durchfluss von 10 L/s, etwa 10 Tonnen Feststoff pro Jahr (ohne Wasser gehalt) und demnach bei etwa 30% Feststoff (Annahme:  $\rho_s$  2,7 g/cm<sup>3</sup>) etwa 15 m<sup>3</sup> bzw. bei 500 m<sup>2</sup> Reinigungsfläche ca. 3 cm Schlammhöhe.

## **4.4 Pilotanlage**

Als passive biologische Aufbereitungsstufe für das saure, sulfat- und metallreiche Grubenwasser in Brößnitz, wurde eine Pilotanlage bestehend aus 3 aufeinanderfolgenden Behältern in Anlehnung an ein RAPS gewählt. Jeder Reaktor besitzt einen Durchmesser von 2,5 m, eine Höhe von 4 m und einen unterirdischen Ablauf (vgl. Abbildung 27, 28). Da die Variante I vor allem Probleme hinsichtlich der

Durchlässigkeit aufwies und keine Sulfatkonzentrationen unterhalb des Grenzwertes lieferte, wurden zwei der drei Behälter auf der Grundlage des zu dieser Zeit vorliegenden Forschungsstandes im Frühjahr 2012 mit optimiertem Aufbau und verbesserter Drainage neu befüllt (Variante II, vgl. Abbildung 29). Im Sommer/Herbst 2012 wurde zudem ein vierter Behälter gleicher Abmaße errichtet und als bepflanzter Sandfilter ausgebaut (vgl. Abbildung 30). Das prinzipielle Verfahrensschema ist in Abbildung 26 dargestellt. Bei der Neukonzipierung der Anlage wurden die Prozesse der Nährstofflösung bzw. Bereitstellung im sauren pH-Wert-Bereich von dem eigentlichen Prozess der Sulfatreduktion mit simultaner Neutralisation getrennt.



Abbildung 26: Schematische Abfolge der passiven Wasseraufbereitung

Das hydrochemische Monitoring umfasste die monatliche Analyse der Wasserbeschaffenheit an unterschiedlichen Stellen der Anlage. Die Wasseranalysen am Überstau des 1. Behälters repräsentieren in etwa die Ausgangswasserbeschaffenheit.

Im Folgenden werden die beiden Varianten der Pilotanlage sowie die im Rahmen der Projektverlängerung durchgeführte Nährstoffdosierung näher erläutert.

#### 4.4.1 Variante I

Ausgehend von dem oberirdischen Zufluss strömte das Wasser in jedem Behälter nach Passieren von 1,7 m Wasserüberstand, zunächst durch eine dünne Kalksteinsplittschicht, nachfolgend durch 1,2 m Substrat und letztendlich durch 0,8 m Kalksteinschotter (Abbildung 27, 28). Das Substrat bestand aus einem Gemisch aus Pferdemist und Hackschnitzel und wurde im Übergangsbereich zum Kalkstein mit diesem vermischt. Am Grund des Reaktors befand sich eine Drainageleitung, welche die vertikale Durchströmung des Behälters garantierte. Mit dieser Pilotanlage wurde ein Durchfluss von maximal 0,5 L/min und nach wasserrechtlicher Sicht eine ausreichende Entfernung der Metalle und pH-Wert-Anhebung erreicht. Das Problem bestand in der Reduzierung des Sulfatgehaltes auf unter 240 mg/L, in der zu niedrigen Permeabilität sowie der unzureichenden Leistung der Anlage. Im Folgenden sind die wichtigsten Daten zu der Variante I zusammengefasst:

##### Aufbau der Pilotanlage (I)

Stufe I bis III:

Drei baugleiche RAPS-Prozessstufen, bestehend aus den Schichten Substrat und Kalkstein, getrennt durch Trennvlies.

Obere Schicht: Pferdemist/Holzhäcksel zur Sulfatreduktion/Fällung von Sulfiden

Untere Schicht: Kalkstein zur Neutralisation

- Prinzipielle Funktionalität des Systems nachgewiesen: Neutralisation, Fällung der Metalle, partieller Sulfatabbau bei geringem Durchsatz

- ABER: Hydraulische Durchlässigkeit des Systems unzureichend: kein Durchfluss > 0,5 L/min möglich – deshalb Umbau der Anlage:
  - Entleerung der Anlage im Winter 2011,
  - Erweiterung und Umbau des Drainagesystems, Entfernung der Trennvliese,
  - Neubefüllung im Frühjahr 2012 mit verändertem Aufbau (Pilotanlage II).



Abbildung 27: Bau der Pilotanlage (I) auf dem Steinbruchgelände (Behälter je 20 m<sup>3</sup>)



Abbildung 28: Winterfest abgedeckte Pilotanlage (I) im Frühjahr 2012

Die Metallentfernungsrraten und auch die Neutralisation waren dauerhaft zufriedenstellend. Jedoch konnte die Durchflussrate aufgrund von Durchlässigkeitsproblemen nicht über 0,5 L/min erhöht werden. Diese geringe Durchflussrate ist für ein gesamtes reaktives Volumen an Pferdemist und Kalkstein von etwa 30 m<sup>3</sup> nicht wirtschaftlich. Des Weiteren wurden keine Absenkung der Sulfatkonzentration auf Werte unterhalb des Grenzwertes erzielt und in den Wintermonaten aufgrund technischer Probleme keine Daten erhoben.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden Verbesserungen in der hydraulischen Durchlässigkeit durchgeführt sowie Versuche zur Optimierung der Aufenthaltszeit im System angestrebt. Bei der Wiederbefüllung sollte zudem der Fokus auf der Zehrung des Sauerstoffes liegen.

#### 4.4.2 Variante II

Im Juni 2012 ging die neu gefüllte Pilotanlage mit Variante II in Betrieb. Auch hier liegt der Fokus auf dem Verbrauch des gelösten Sauerstoffs und der Einstellung reduzierender Verhältnisse mit nachfolgender Neutralisation.

In der veränderten Variante wurden zu Beginn lediglich zwei der drei Behälter gefüllt (vgl. Abbildungen 29, 30). Dabei floss bzw. fließt das saurere Tagebauwasser zunächst durch ein Gemisch aus Pferdemist und Silage im ersten Behälter. In diesem noch sauren Reaktionsschritt wird durch die Bereitstellung von Nährstoffen ohne pH-Wert-Neutralisation die Ansiedlung von hydrolytisch-acidogenen Mikroorganismen favorisiert, welche komplexe Kohlenstoffverbindungen in einfache umwandeln. Im zweiten Reaktor wurden Kalkstein und Pferdemist gemischt eingebracht, um eine schrittweise Neutralisation zu etablieren, welche einer kleinräumig begrenzten Verschlämzung durch den Ausfall von Metallsulfiden oder in begrenztem Maße auch Hydroxiden entgegen wirkt. In dieser Phase kommt es zu

einer Sulfatreduktion im neutralen pH-Wert-Bereich, der von sulfatreduzierenden Bakterien bevorzugt wird. Dabei wird Sulfat in Sulfid umgewandelt, welches als Metallsulfid ausfällt, entgast oder zunächst in Lösung verbleibt, um später in einer Verfahrensstufe gefällt zu werden. Ohne Ausfällung des gelösten Sulfids kommt es unweigerlich zum Entgasen als Schwefelwasserstoff und bei Belüftung zur Rück-oxidation zu Sulfat.



Abbildung 29: Erweiterung der Drainage in den beräumten Reaktoren



Abbildung 30: Erweiterung des Systems durch einen Sandfilter (hier im Baustadium)

In vielen bergbaulich beeinflussten sauren Wässern ist neben hohen Sulfatkonzentrationen aufgrund der Pyritverwitterung mit sehr hohen Eisenkonzentrationen zu rechnen. Dies ist in Brößnitz nicht der Fall, sodass die zur Fällung des entstehenden Sulfids benötigte Metallkonzentration mit Hilfe eines Festbettes oder einer Dosierung von bspw. Eisenchlorid zugegeben werden muss. Die wichtigsten Daten zu Variante II sind im Folgenden zusammengefasst:

### Aufbau der Pilotanlage (II)

- Stufe I: Mischung aus Maissilage/Pferdemist/Holzhäcksel zur
  - Sauerstoffzehrung und Etablierung eines reduzierenden Milieus,
  - Sulfatreduktion im Sauren
  
- Stufe II: Mischung aus Pferdemist/Holzhäcksel/Kalkstein zur
  - pH-Wert-Anhebung/Neutralisation
  - Fällung der Metallionen
  - Sulfatreduktion im Neutralen
  
- Stufe III: Vorgesehen zur Elimination von Zwischenprodukten
  - Zusätzliche Untersuchungen hier erforderlich: Sulfidelimation, additives Substrat  
*Hier ist eine prozesstechnische Erweiterung des Forschungsprojektes erforderlich.*
  
- Stufe IV: Bepflanzter Bodenfilter (Bau September 2012) zur
  - Nachklärung. Entfernung von Nähr-, Geruchs- und Trübstoffen und Anreicherung mit Sauerstoff durch Kippvorrichtung im Wasserzulauf

Die Ausfällung der wasserrechtlich relevanten Elemente Zink und Nickel wurde ohne Ausnahme unabhängig von Durchflussrate oder Jahreszeit auf die jeweiligen Grenzwerte (0,3 mg/L für Zink) und (0,03 mg/L für Nickel) erreicht (vgl. Abbildung 31). Eisen wurde im Mittel auf 0,47 mg/L am Ausgang des RAPS vermindert. Jedoch wurden nach dem Sandfilter im Mittel noch deutlich geringere Konzentrationen erreicht.

nen erreicht. Ebenso wurde die Neutralisation auf einen pH-Wert größer 6,5 (und unter 9,0) jederzeit gewährleistet.

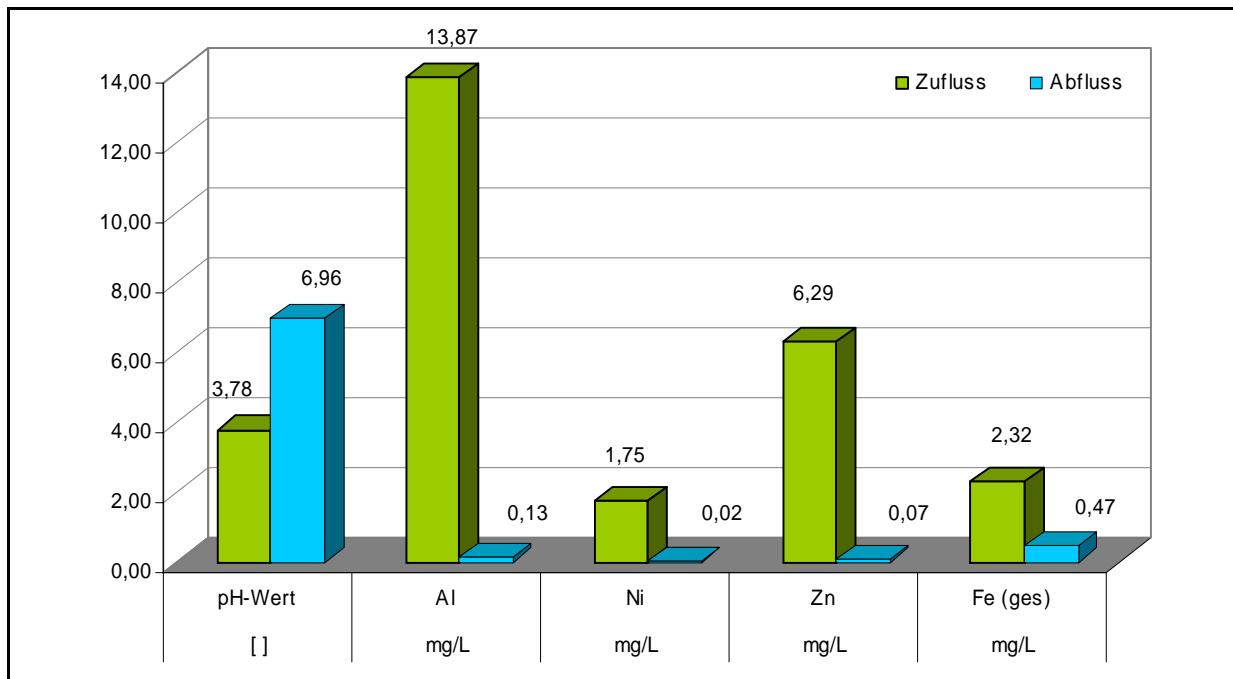


Abbildung 31: Ausgewählte Parameter im Zu- und Abflusswasser der Pilotanlage (II) noch vor dem Sandfilter als arithmetische Mittelwerte (07/2012-11/2013) (Al – Aluminium, Ni – Nickel, Zn – Zink, Fe<sub>ges</sub> – Eisen gesamt)

#### 4.4.3 Variante II mit Molkedosierung

Mit Verlängerung des Projektes wurden im Labormaßstab weitere Untersuchungen zur Nährstoffdosierung und Sulfidelimination durchgeführt. Des Weiteren wurde das Monitoring zur Pilotanlage bis November 2013 weitergeführt. Aus Abbildung 32 wird deutlich, dass das im Herbst 2012 angepflanzte Schilf im Sandfilter als abschließende Reinigungsstufe im Sommer 2013 gut angewachsen und vital ist. Da die Kippvorrichtung unter anderem der Belüftung des Wassers nach den vorangegangenen sauerstoffzehrenden und neutralisierenden Stufen dient, kommt es auf dem Sandfilter zu Ausfällungen wie beispielsweise Metallhydroxiden, welche als weißer Niederschlag auf der Oberfläche sichtbar werden (Abbildung 33). Des Weiteren kann es zu Ausfällungen von Metallsulfiden im (teil-)reduzierenden Milieu kommen, welche sich in den tieferen Schichten des Sandfilters als schwarze Niederschläge zeigen und die Bindung des gelösten Sulfids an Eisen oder bspw. Zink belegen.

Aus den Laborversuchen zur Dosierung von Flüssigen Nährstoffen wurde das Substrat Molke als Abfallprodukt aus der Käseherstellung gewählt. Verwendet wurden 100 Liter Sauermolke der Molkerei Hainichen-Freiberg GmbH & Co. KG, welche 2 Mal täglich schwallweise in den Überstand des ersten Behälters der Pilotanlage II zudosiert wurden. Starttermin war der 04.10.2013. Über 10 Tage hinweg wurden 4 L Molke pro Tag zudosiert und danach, bis zum 25.10., 5 L pro Tag. Dies entspricht im Mittel einer Dosis von 5,21 L Molke pro m<sup>3</sup> Tagebauwasser.

Im Mittel liegt die Sulfatkonzentration im Zuflusswasser bei 780 mg/L bzw. bei etwa 8,13 mmol/L. Als Richtwert wurde das in Schöpke (2005) angegebene Verhältnis von 0,55 mol abgebautes Sulfat pro L Molke herangezogen. Bei einem Abbau um ca. 30% auf eine Sulfatkonzentration von 520 mg/L sind

demnach laut Schöpke (2005) bei optimalen Bedingungen rechnerisch etwa 4,9 L Molke pro m<sup>3</sup> Tagebauwasser nötig.



Abbildung 32: Mit Schilf bepflanzter Sandfilter inklusive Kippvorrichtung (August 2013)



Abbildung 33: Substrat des Sandfilters - weiße Ablagerungen (Oberste Schicht), schwarze Ablagerungen (darunterliegende Schicht) (August 2013)

#### 4.4.4 Messwerte und Interpretation

In den folgenden Darstellungen sind die Messwerte ausgewählter Parameter in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Im Vergleich zur ersten Variante der Pilotanlage, besaß die zweite zu Beginn lediglich 2 befüllte Behälter und somit weniger Reaktionsraum.

Die Variante I umfasste eine Aufenthaltszeit von etwa 5 Tagen pro Behälter in Kalkstein und Pferdemist (insgesamt 15 Tage). Das Tagebauwasser befand sich ohne Betrachtung präferentieller Strömungen insgesamt etwa 10 Tage in Kontakt mit organischem Material. Bei der Variante II hatte das Tagebauwasser jedoch lediglich 1,4 bis 3 Tage Kontakt mit dem organischen Material, bei einer Gesamtkontaktzeit im Substrat (inkl. Kalkstein) zwischen 1,6 und 3,6 Tagen. Demnach wurde in der Variante II eine bis zu 10 Mal geringere Kontaktzeit untersucht, was in Anbetracht des geringen Flächenangebotes zu enormen Platzeinsparungen führen könnte.

In Abbildung 34 ist die zeitliche Entwicklung des **pH-Wertes** im Zulaufwasser sowie nach verschiedenen Stufen der Aufbereitung dargestellt. In der Variante I wurde der Überstand des 1. Behälters (Vorlagewasser), der Überstand des 2. Behälters und nach dem 3. Behälter gemessen. In Variante II fand die Probenahme am Überstand des 1. Behälters (Vorlagewasser), nach dem 1. Behälter im Standrohr, nach dem 2. Behälter im Standrohr und zeitweise nach dem Sandfilter im Ablauf statt.

Da die Aufbereitungsvariante I aus drei gleichen Systemen mit einer organischen und einer Kalksteinschicht aufgebaut war, wurde hier bereits nach dem Durchlaufen des ersten Behälters eine zufriedenstellende Neutralisation und somit eine pH-Wert-Anhebung von etwa 3,5 auf über 7 erreicht (vgl. Abbildung 34). Die beiden weiteren Behälter hoben den pH-Wert schließlich auf über 8. Die Anhebung des pH-Wertes wurde durch die Lösung von, im Mittel, 1,6 mmol/L Calciumcarbonat im ersten Behälter und weitere 0,3 mmol/L in den folgenden Behältern erreicht.

Durch die veränderte Anlagenkonzipierung in Variante II und das Fehlen der Kalksteinschicht im ersten Behälter, wird in diesem lediglich eine schwache pH-Wert-Anhebung auf etwa 5 erreicht, welche unter anderem aus Austauschprozessen mit dem organischen Substrat resultiert. Die Neutralisation auf pH 7 durch Kalkstein erfolgt im Nachgang im 2. Behälter durch die Lösung von etwa 1,3 mmol/L Calciumcarbonat bei 5,5 bis 12 Stunden Kontaktzeit, statt 118 Stunden in Variante I. Hinsichtlich der pH-Wert-Anhebung und Erhöhung der Säurekapazität konnte im Versuchszeitraum in beiden Varianten kein fallender Trend beobachtet werden.

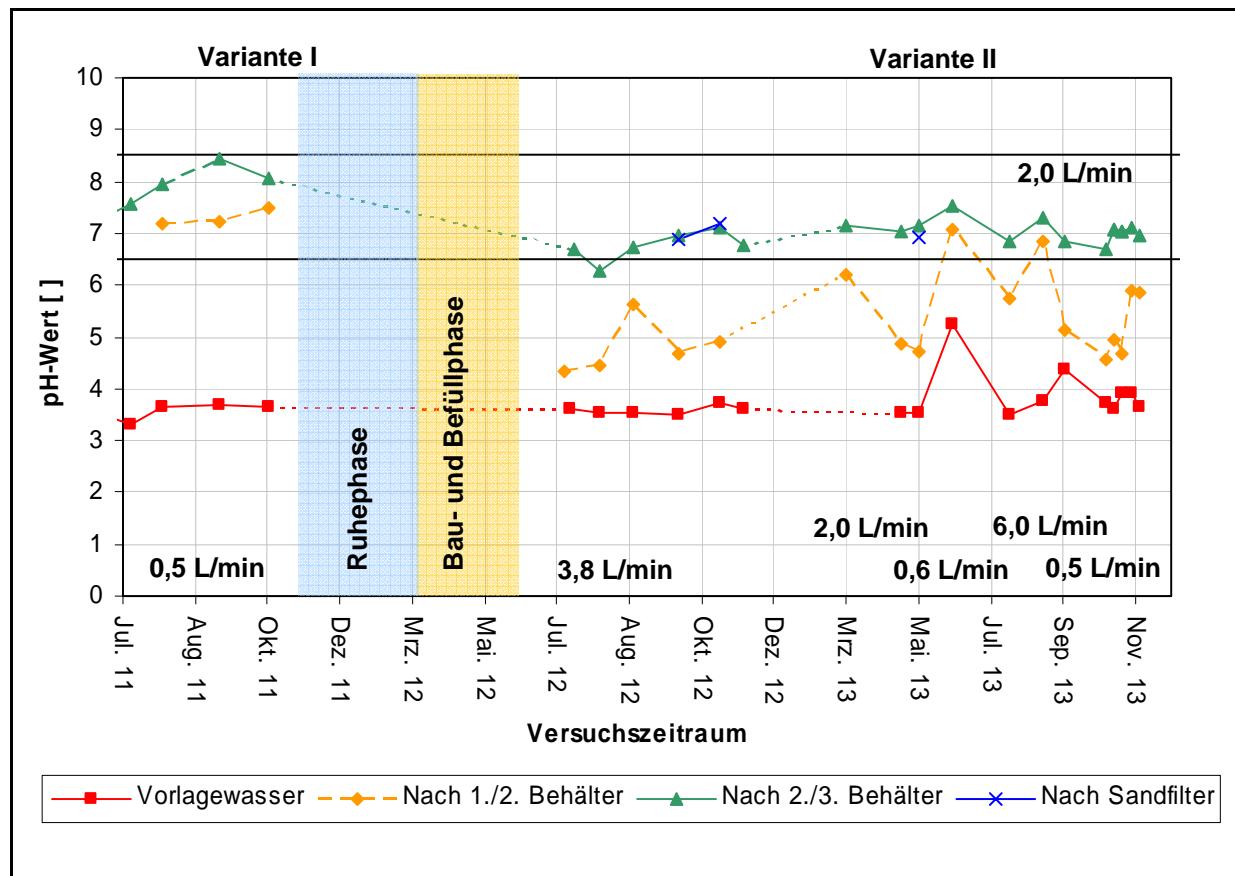


Abbildung 34: Entwicklung des pH-Wertes

Abbildung 35 zeigt die zeitliche Entwicklung der **Sulfatkonzentration**. Daraus wird ersichtlich, dass bereits Variante I recht gute Ergebnisse bei der Verminderung des Sulfates zeigte. Es konnte eine stetig zunehmende Sulfatminderung von etwa 700 mg/L auf bis zu 340 mg/L und somit um über 50% erreicht werden. Dies jedoch bei verhältnismäßig geringen Durchflüssen und bei 3 gefüllten RAPS Behältern. Es folgten jahreszeitlich bedingte technische Probleme und notwendige bautechnische Veränderungen. Auch die Variante 2 zeigte zunächst eine sehr starke Zunahme der Sulfatreduktion mit einer maximalen Minderung um ca. 83% von 860 mg/L auf 150 mg/L. Durch die sehr niedrigen Temperaturen und bei verhältnismäßig hohen Durchflüssen wurde in den Wintermonaten hinsichtlich des Sulfates eine deutlich verringerte Aufbereitungsleistung erreicht. Auch das Frühjahr, mit einer Schnee- und Eisdecke bis in den März hinein, ermöglichte keinen Wassertemperaturanstieg auf über 10°C. Bei solch niedrigen Temperaturen ist lediglich mit einer 10%-igen Abbauleistung zu rechnen. Da sich dies unter den klimatischen Bedingungen nicht vermeiden lässt, sollten auf Grundlage des aktuellen Kenntnisstandes ein temporärer Einstau des Wassers und jahreszeitlich bedingte stark verringerte Durchflüsse gewährleistet werden.

Im Rahmen der Projektverlängerung wurde die Pilotanlage über die Sommermonate 2013 bis in den Herbst weitergeführt und eine Nährstoffdosierung vorgenommen. In den Sommermonaten etablierte sich in dem zweistufigen RAPS-System (Variante II) mit Sandfilter zunächst bei Durchflüssen zwischen 2,0 L/min und 0,6 L/min ein Sulfatabbau um über 30% auf unter 500 mg/L. Dies zeigt, dass auch ein

mehrjähriger Betrieb der RAPS-Anlage gewährleistet werden kann. Im August 2013 kam es jedoch zu einer ungeplanten drastischen Durchflussteigerung auf 6 L/min, woraus eine verminderte Sulfatabbauleistung und eine temporäre Schädigung des biologischen Systems resultierten. Nach einer schrittweisen Durchflussminderung auf 0,5 L/min und einer, jahreszeitlich bedingten, geringen Wassertemperatur von ca. 11°C wurde mit der unterstützenden Dosierung von Molke begonnen.

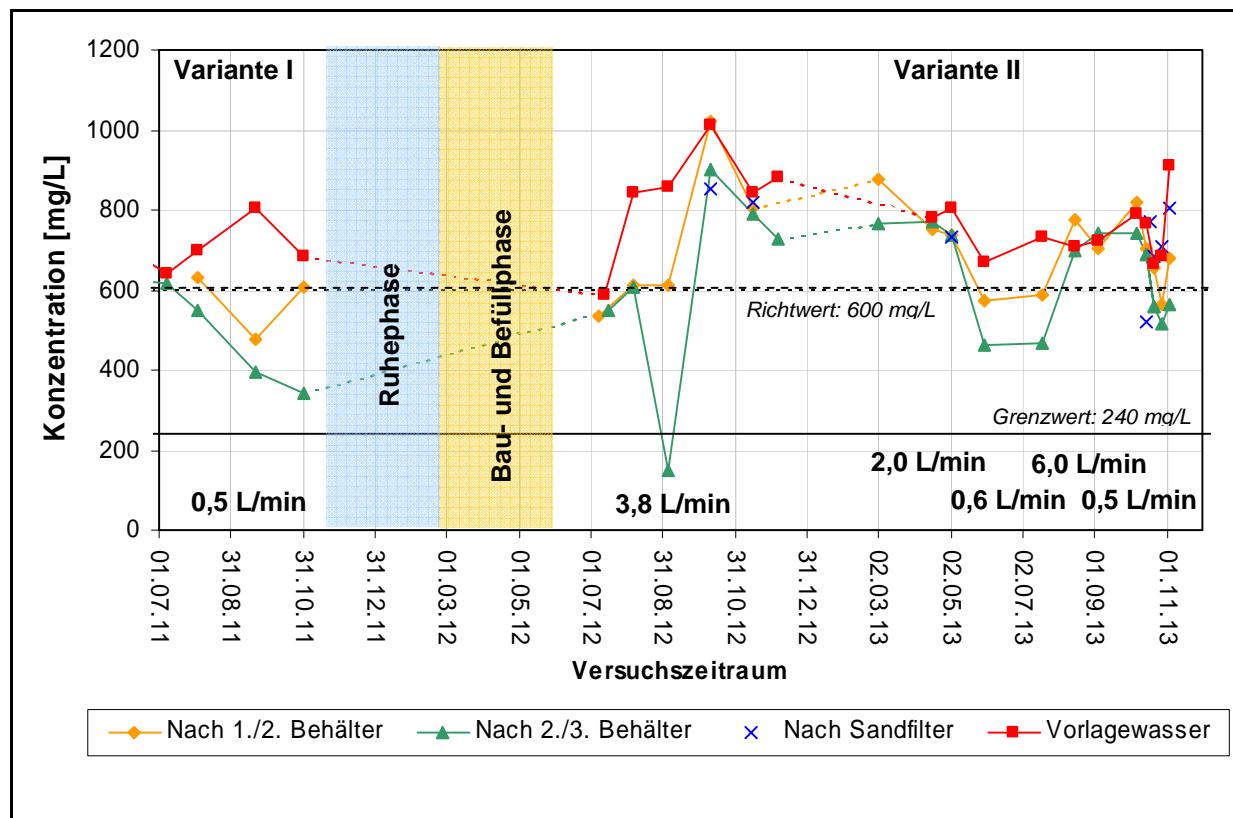


Abbildung 35: Entwicklung der Sulfatkonzentration

Anhand von Abbildung 36 wird ersichtlich, dass die Dosierung von Molke, hinsichtlich der Sulfatabbaurate, einen deutlich steigernden Effekt hatte. Während der Dosierung stieg die Ammoniumkonzentration leicht an, blieb jedoch unterhalb von 1,5 mg/L. Im Vorjahr wurden nach Inbetriebnahme der Anlage Werte über 3 mg/L Ammonium nachgewiesen. Vor der Dosierung im Jahr 2013 lag der Wert lediglich etwa bei 0,1 mg/L bis 0,2 mg/L.

Die Sulfatabbaurate stieg mit Einsetzen der Dosierung, Anfang Oktober, sukzessive an und zeigte bei einem Durchfluss von etwa 0,5 L/min eine deutlich höhere Abbauleistung als im Vorjahr. Trotz der, durch die drastische Durchflussteigerung, geschädigten Biologie wurde demnach eine Steigerung der Sulfatabbaurate auf fast 40% Anfang November erreicht. Eine geringe, diskontinuierliche Dosierung von 5,21 L Molke pro m<sup>3</sup> Tagebauwasser reicht demnach auch bei geringen Temperaturen aus, um eine ausreichende Steigerung der Sulfatabbaurate zu erreichen. Es ist davon auszugehen, dass auch nach Beendigung der Dosierung mit Molke mit einem anhaltenden positiven Effekt auf den Sulfatabbau gerechnet werden kann, da durch die Nährstoffdosierung das Bakterienwachstum stimuliert wird.

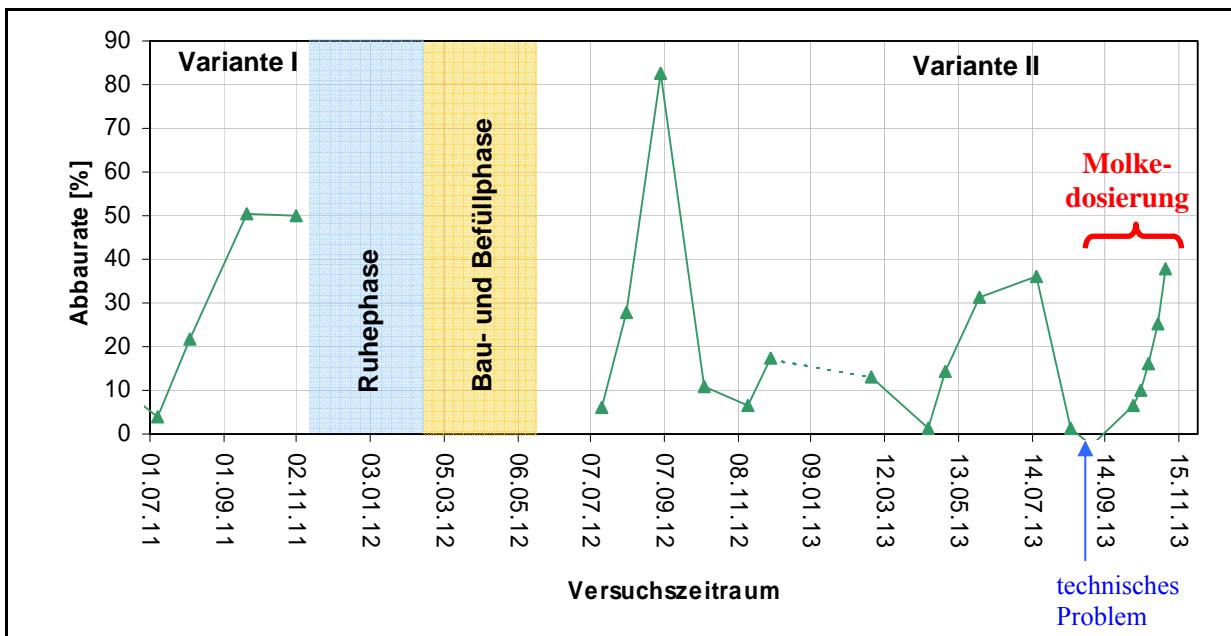


Abbildung 36: Entwicklung der Sulfatabbaurate

Ein Problem stellt die Bildung von Sulfiden dar, welche Endprodukte der mikrobiellen Sulfatreduktion sind. Da sich im Wasser des Grauwacke-Steinbruches Brößnitz/Schieferberg nicht genügend Metalle zur Ausfällung als Metallsulfide befinden und auch ein Entgasen genehmigungsrechtliche Probleme mit sich bringt, muss anderweitig eine Ausfällung erzwungen werden. Mögliche Optionen wären die Dosierung von Eisenchlorid oder ein Eisen-Festbettreaktor. Innerhalb der Anlage wurden nach Errichtung des Sandfilters bereits im Jahr 2012 30 mg/L Sulfid vollständig entfernt (vgl. Abbildung 37). Ob dies hauptsächlich auf Entgasung oder Fällung als Sulfid oder auf die Oxidation zu Schwefel zurückzuführen ist, bleibt unklar. Eine Rückoxidation mit dem Endprodukt Sulfat konnte nicht nachgewiesen werden. Im Jahr 2013 wurde die Entfernung des Sulfids bis auf Werte unterhalb des Grenzwertes jederzeit gewährleistet und selbst die, Ende November nach dem zweistufigen Behältersystem, anfallenden rund 150 mg/L Sulfid zufriedenstellend entfernt.

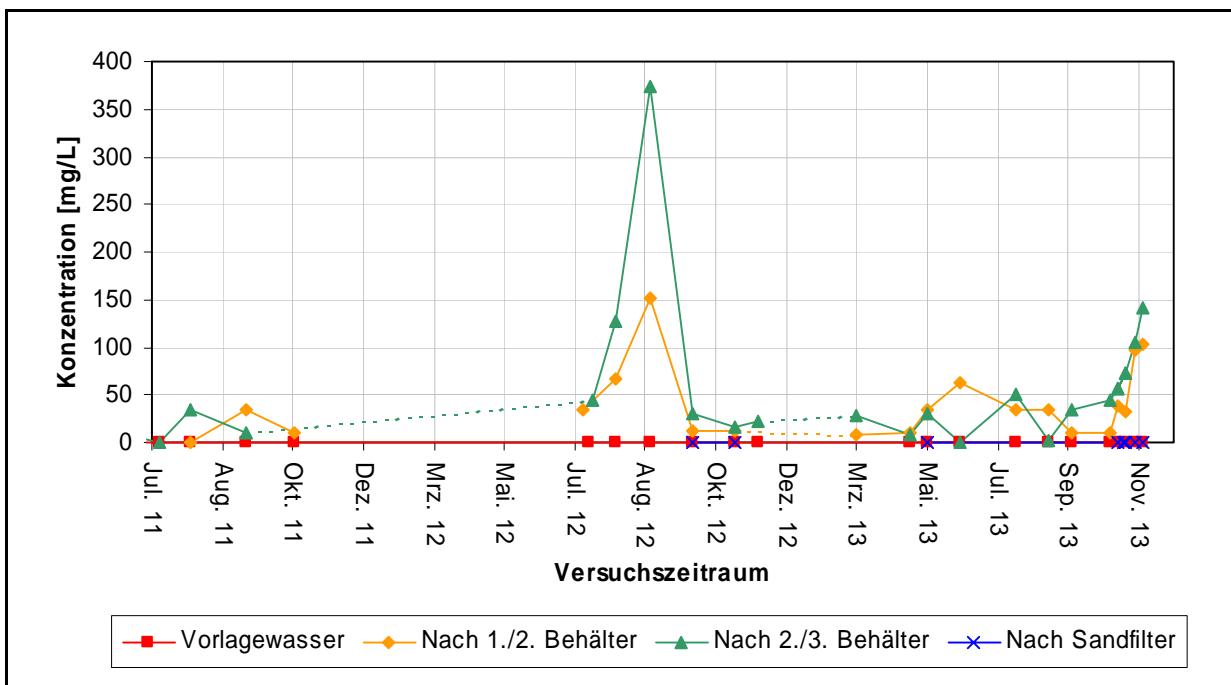


Abbildung 37: Entwicklung der Sulfidkonzentration

Die folgende Abbildung 38 zeigt pH-Eh-Diagramme der Pilotanlage Variante I und II im Vergleich. Die Anlage erreichte eine deutliche Absenkung des korrigierten Redoxpotentials von oxidierenden zu (teil-) reduzierenden Bedingungen. Ein Redoxspannungsbereich von -200 mV bis 200 mV ist notwendig, um eine stabile Sulfatreduktion zu erreichen. Während in Variante I die pH-Eh-Veränderung bereits vollständig im ersten Behälter ablief, wurde in Variante 2 im ersten Behälter ohne Kalkstein hauptsächlich das Redoxpotential verringert, wohingegen der pH-Wert lediglich geringfügig anstieg. Dies verhindert ein frühzeitiges „Zusetzen“ der Poren und mindert so das Risiko der verringerten Durchlässigkeit bzw. des Versagens der ersten Aufbereitungsstufe.

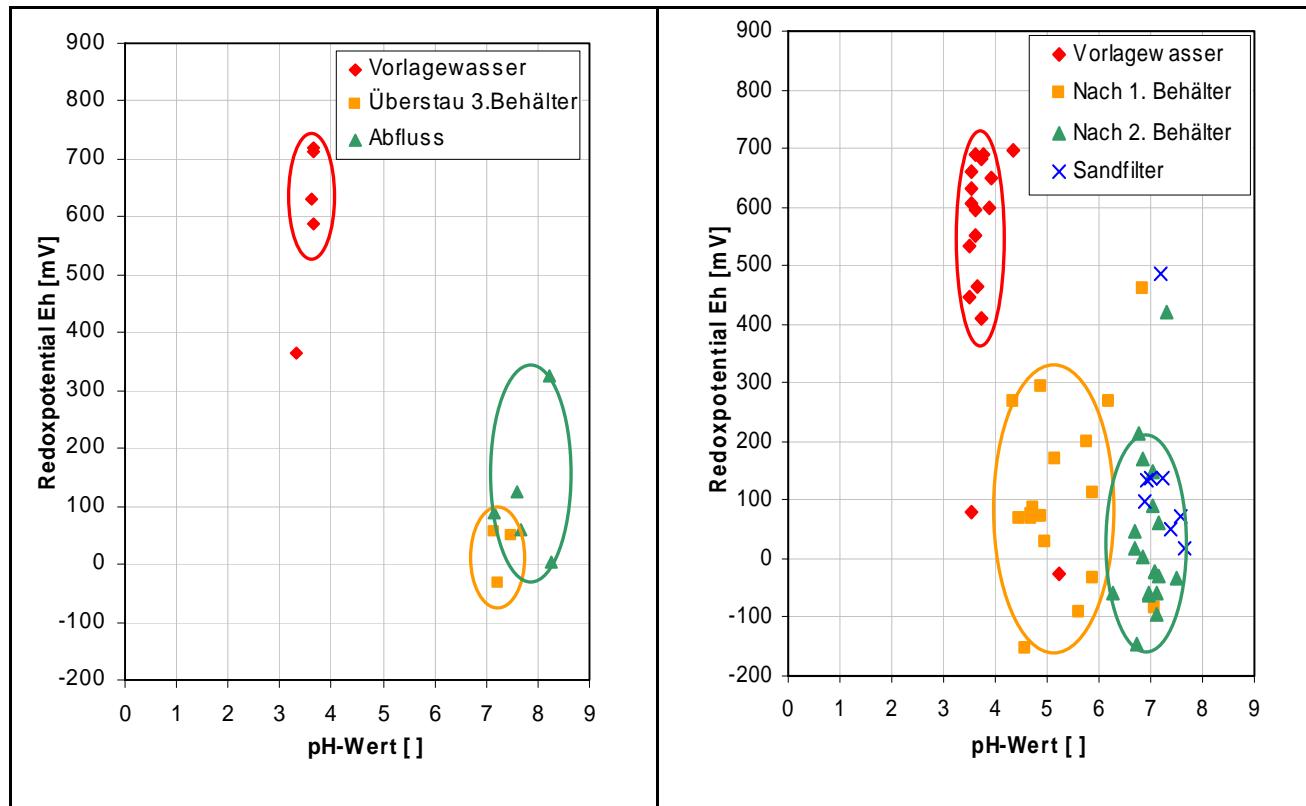


Abbildung 38: pH-Wert – Redoxpotential – Diagramm (links: Variante I: 3-stufiges RAPS, Durchfluss 0,5 L/min, rechts: Variante II: 2-stufiges RAPS, Durchfluss 0,5 – 4 L/min)

Für den Ablauf einer Sulfatreduktion liefern die Entwicklungen folgender Parameter Indizien bzw. konkrete Anhaltspunkte:

- Minderung der Sulfatkonzentration, siehe Abbildung,
- die Bildung von Sulfid, siehe Abbildung,
- Anstieg des pH-Wertes und der Alkalinität und
- Einstellen einer Redoxspannung Eh <200 mV.

In Abbildung 39 ist der zeitliche Verlauf der **Zinkkonzentration** dargestellt. Die Zulaufkonzentration von 6 bis 7,5 mg/L wurde in beiden Varianten erfolgreich auf Werte unterhalb des Grenzwertes von 0,3 mg/L minimiert. Die Stufen, in denen die Zinkkonzentration vermindert wird, unterscheiden sich jedoch in den beiden Varianten. Während in Variante I die Ausfällung bereits vollständig im ersten Behälter stattfindet, welcher eine Mischung aus organischem Material und Kalkstein beinhaltet, verteilt sich die Konzentrationsminderung in Variante II ohne Kalkstein im ersten Behälter auf beide Prozessstufen. Der Vorteil der zweiten Variante liegt somit sowohl in der Verfügbarkeit des Zinks für die Fällung des während der Sulfatreduktion entstehenden Sulfids als auch in der Fällung innerhalb des organi-

schen Materials. Letzteres wirkt einer Ummantelung und somit Deaktivierung des Kalksteins entgegen, ist kostengünstiger auszutauschen und aufgrund der schrittweisen Ausfällung positiver hinsichtlich der Materialdurchlässigkeit zu bewerten.

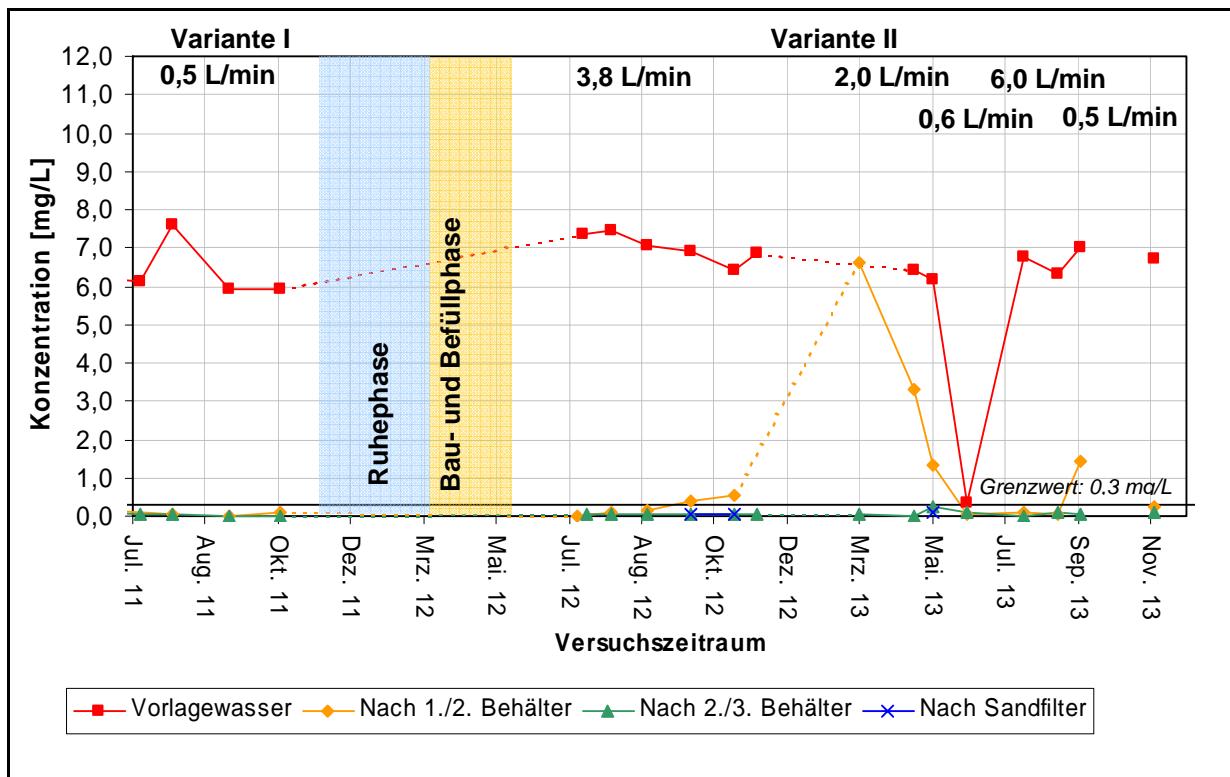


Abbildung 39: Entwicklung der Zinkkonzentration

Die folgende Abbildung 40 zeigt die Entwicklung der **Nickelkonzentration** im Laufe des Versuchszeitraumes. Auch Nickel wurde in beiden Aufbereitungsvarianten zufriedenstellend von bis zu 2 mg/L auf Werte unterhalb des Grenzwertes von 0,03 mg/L vermindert. In der Abbildung zeigt sich noch deutlicher, als bei Zink die stufenweise Entfernung innerhalb der Prozessstufen nach dem Umbau. Die Langlebigkeit der Variante I wäre bei Inbetriebnahme einer Großanlage durch die Abnahme der Durchlässigkeit in Folge der Ausfällungen in Behälter 1 begrenzt. Im Vergleich zu Zink fällt Nickel basierend auf den Analysewerten in höherem Maße erst bei pH-Werten über 5 aus.

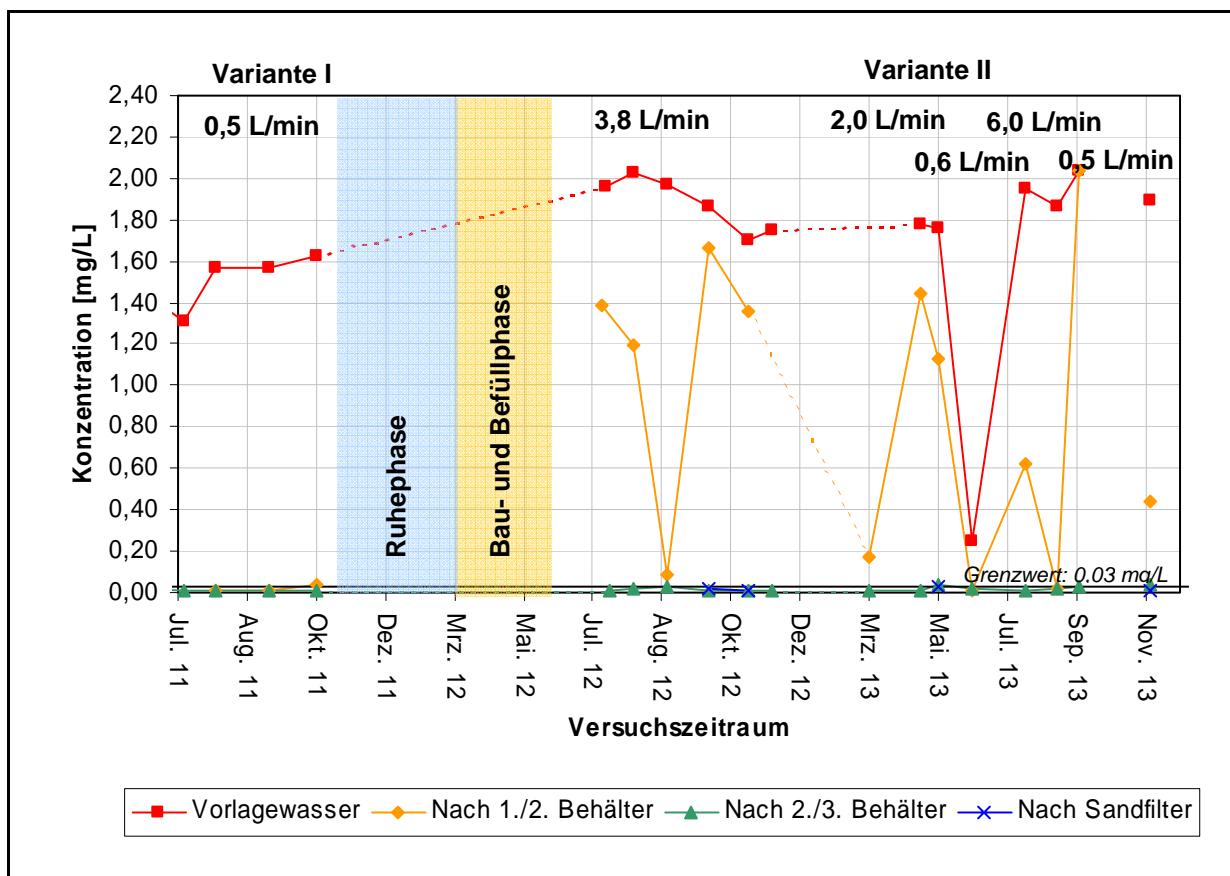


Abbildung 40: Entwicklung der Nickelkonzentration

Die Entwicklung der **Aluminiumkonzentration**, welche in Abbildung 41 dargestellt ist, ähnelt sehr stark dem Verhalten von Nickel. Jedoch liegt die Ausgangskonzentration mit etwa ca. 12 bis 16 mg/L deutlich höher. Auch die Konzentration an Aluminium wurde sehr stark auf etwa 0,1 mg/L vermindert. Da es keine Sulfide bildet, ist die Ausfällung lediglich auf die pH-Wert-Anhebung und die dadurch einsetzende Ausfällung als Aluminiumhydroxid zurückzuführen. Unabhängig von der Durchflussrate war kein negativer Aufbereitungstrend zu erkennen.

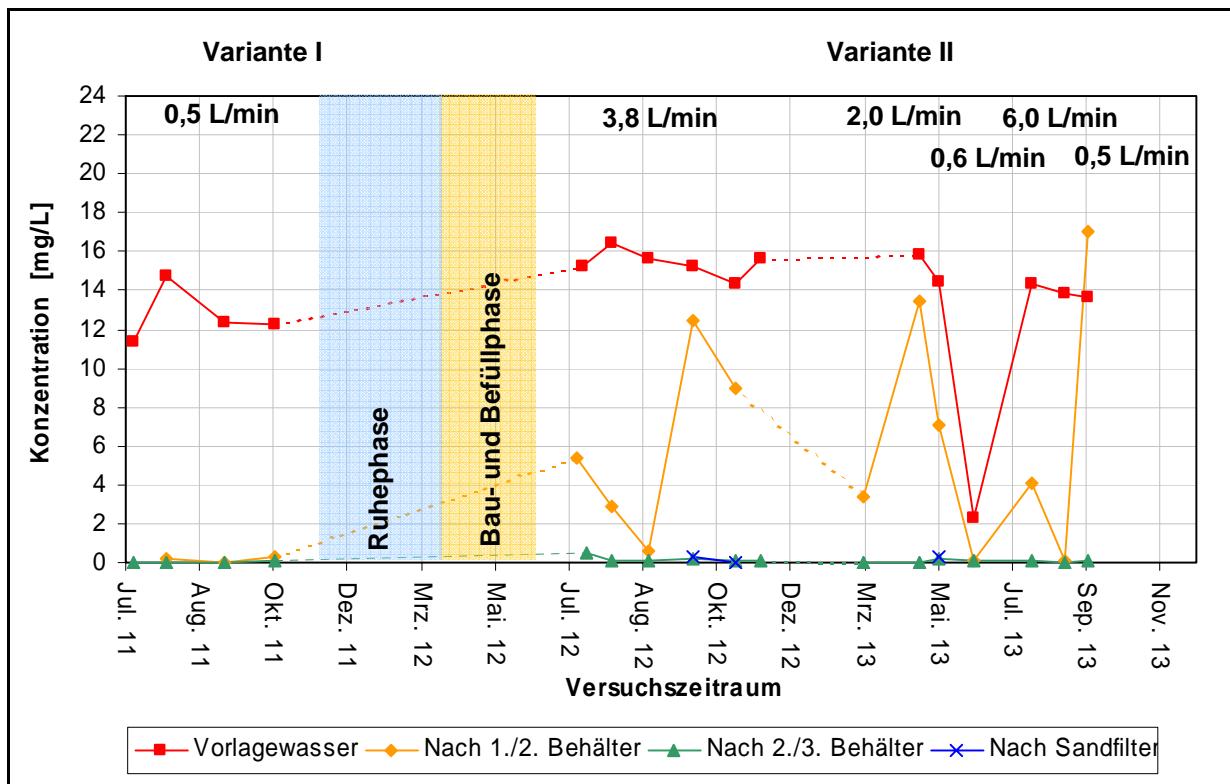


Abbildung 41: Entwicklung der Aluminiumkonzentration

## 4.5 Erkenntnisse

Insgesamt wurde unter anderem Folgendes erreicht

Schaffung eines reduzierenden (sauerstoffarmen) Milieus durch Einbau einer Mischung aus stärkereicher Maissilage und Pferdemist

- Etablierung einer zweistufigen Sulfatreduktion (sauer, neutral),
- Verbesserte Durchflussrate von 150 bis 250 L/h und geringe Aufenthaltszeit im Substrat (ca. 1,5 Tage),
- Konstante Minimierung der Metallkonzentrationen an Zn, Ni und Al um ~ 99%
- Zink von 7,4 mg/L auf < 0,07 mg/L
- Nickel von 2,0 mg/L auf < 0,03 mg/L
- Aluminium von 16,4 mg/L auf < 0,2 mg/L,
- Anhebung des pH-Wertes von 3,5 auf über 6,5,
- Entwicklung einer leistungsstarken Sulfatreduktion um bis zu 83% von 860 auf 140 mg/L (Grenzwert- Unterschreitung),

- Minimierung von Nähr-, Geruchs- und Trübstoffen sowie Sauerstoffanreicherung im Abstrom durch bepflanzten Sandfilter,
- Bindung von Sulfid durch Eisengranulate im Labor nachgewiesen, Feldtestung witterungsbedingt erst im Frühjahr 2014 möglich.
- Verbesserung des Sulfatabbaus bei kühlen Temperaturen durch unterstützende Dosierung von Molke.

Im Detail wurden vor allem folgende Erkenntnisse erlangt.

#### **a. Organische Belastung**

Der gesamte organische Kohlenstoff (*total organic carbon*, TOC) nahm im Verlauf des großmaßstäblichen Säulenversuches im Labor und auch in der Pilotanlage auf dem Steinbruchgelände mit der Zeit ab. In Oberflächenwässern setzt sich der gelöste organische Kohlenstoff (*dissolved organic carbon*, DOC) hauptsächlich aus Fulvinsäuren (40 bis 45%), Huminsäuren (5 bis 10%), hydrophilen Säuren (niedermolekulare und polyelektrolytische) (25 bis 30 %), Polysacchariden (10%) und organischen Säuren (7%) zusammen (Kramer et al. 1990). Fulvinsäuren besitzen einen sauren Charakter und sind gut wasserlöslich, während Huminsäuren bei pH < 2-3 unlöslich sind und bereits kolloidalen Charakter besitzen können.

Der abnehmende chemische Sauerstoffbedarf (CSB) seit Beginn des Pilotanlagenbetriebes und der ersten Messung im Juli 2012 in Abbildung 42 verdeutlicht, dass es im Regelbetrieb zu keiner Belastung des Vorfluters kommen wird. Im Labor wurde dies anhand des großmaßstäblichen Säulenversuches ebenfalls durch die Abnahme der TOC-Konzentrationen bis auf unter 4,4 mg/L nach etwa 5 Monaten bestätigt. Die im Oktober, November 2012 vorliegenden ~ 30 mg/L CSB wurden ebenso wie die im Jahr 2013 gemessenen CSB-Konzentrationen im nachträglich errichteten bepflanzten Sandfilter bis auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze vermindert. Sowohl durch CSB-, als auch durch TOC-, Phosphor- und Nitrat/Ammonium-Messungen, konnte gezeigt werden, dass in der Regelbetriebsphase mit keiner genehmigungsrechtlich relevanten Belastung im Abstrom einer Aufbereitungsanlage gerechnet werden muss. Da es jedoch bei der Inbetriebnahme zur Freisetzung großer Mengen an Nährstoffen und leicht abbaubaren organischen Säuren kommt, sollte dennoch ein bepflanzter Bodenfilter und/oder ausreichend dimensionierter bepflanzter Schönungsteich einkalkuliert werden.

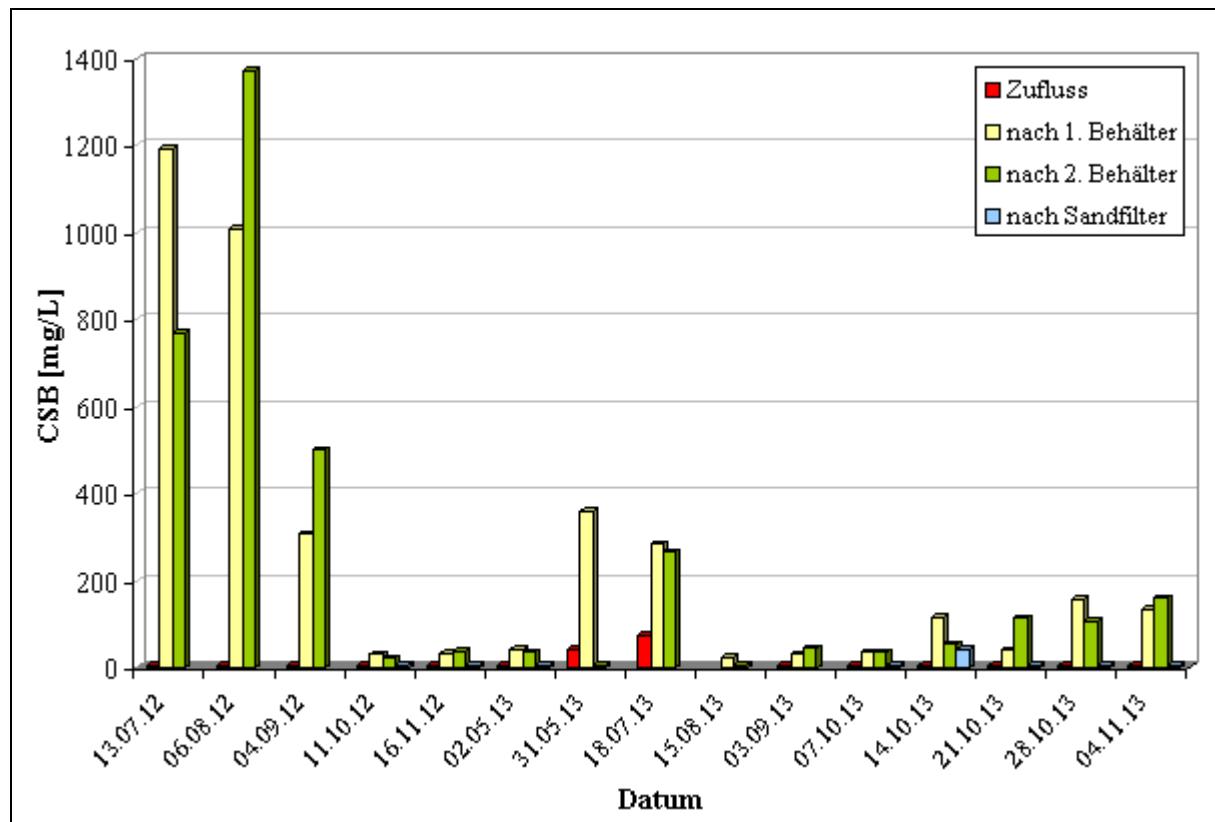


Abbildung 42: Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) der Pilotanlage von Juli 2012 und November 2013 in den verschiedenen Stufen der Aufbereitungsanlage

### b. Faulgaskomponenten

Kohlendioxid ist ein inertes geruchloses, ungiftiges und unbrennbares Gas. Durch die mikrobielle Aktivität produziertes, überschüssiges gelöstes CO<sub>2</sub> führt zur verstärkten Calcitlösung und im Nachgang bei Kontakt mit Luftsauerstoff zur Entgasung und damit zu einem weiteren pH-Wert-Anstieg. Methan ist ein geruchloses ungiftiges und brennbares Gas welches aufgrund seiner geringen Löslichkeit in der Gasphase verbleibt. Mit einer geringen Methanproduktion ist bei Verwendung von Pferdemist als organisches Substrat zur Sulfatreduktion zu rechnen. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses brennbares giftiges, nach faulen Eiern riechendes, Gas. Der sich aus der Sulfatreduktion bildende Schwefelwasserstoff ist als wesentlich toxischer anzusehen als das zuvor im Wasser gelöste Sulfat. Essentiell für die Anwendung der Passivtechnologie zur Sulfatentfernung ist demnach auch die Bindung des Sulfidschwefels. Eine Ausfällung des Sulfides durch bereits im Wasser gelöste Metalle ist nicht vollständig möglich. Innerhalb des Projektes wurden verschiedene Eisensubstrate auf ihre Funktionalität zur Sulfidbindung im Labor getestet. Aussagen zur Langzeitstabilität konnten nicht getroffen werden. Zur Gewährleistung des Durchflusses, auch bei Bildung von Ausfällungen in den Porenzwischenräumen, muss ein Kompromiss zwischen Größe der reaktiven Oberfläche (kleiner Korndurchmesser) und Durchlässigkeit (großer Korndurchmesser) des Substrats gefunden werden. In jedem Fall sollte das Eisensubstrat mit Kies gemischt werden, um langfristig eine ausreichende Durchlässigkeit zu gewährleisten. In einer passiven Anlage ist auch die bakterielle Schwefeloxidation zu elementarem Schwefel als schwierig anzusehen und bedarf weiterer Untersuchungen. Eine ökonomische Lösung bildet zurzeit lediglich die Fällung durch Zugabe von Eisen in gelöster oder fester Form.

### **c. Temperatur**

Die Temperatur übt einen starken Einfluss auf die mikrobiologische Aktivität sowie auf die Lösung von Carbonat und der damit verbundenen Neutralisation des Wassers aus. Die meisten sulfatreduzierenden Bakterien haben, ebenso wie die Methanbakterienstämme, ihren optimalen Temperaturbereich zwischen 30°C und 42°C (Hao 1996), obwohl sie selbst dann wesentlich geringere Wachstumsraten besitzen, als andere Bakterienarten. Bei 30°C verkürzte sich im Vergleich zu 20°C der Sulfatabbau im Batchversuch um rund 10 Tage, was in etwa einer Verdopplung der Abbaurate entspricht. Durch senken der Temperatur auf unter 10°C muss in der Einfahrphase einer Anlage mit weit weniger als einem Viertel der, bei Raumtemperatur, erreichten Abbaugeschwindigkeit gerechnet werden. Bei linearer Weiterführung der Abbaugeraden entspricht das einer etwa 10 bis 20 Mal geringeren Abbaurate. Dies zeigt sich ebenfalls in den Säulenversuchen, in denen eine sinkende Temperatur sofort mit einem verminderten Sulfatabbau korreliert. Jedoch führt eine Erhöhung umgekehrt zügig zu einer Steigerung. Dennoch wurde nachgewiesen, dass selbst bei kühlen Temperaturen ein Sulfatabbau stattfinden kann. Innerhalb einer bereits etablierten Bakterienkultur ist auch bei kühlen Temperaturen durch Zugabe einer leicht verfügbaren Kohlenstoffquelle ein akzeptabler Sulfatabbau für einen Übergangszeitraum möglich. Durch eine geringe, diskontinuierliche Dosierung von 5,21 L Molke pro m<sup>3</sup> Tagebauwasser konnte im Pilotmaßstab nachgewiesen werden, dass auch bei geringen Temperaturen eine Sulfatabbaurate um über 30% möglich ist. Die Sulfatabbaurate ist dabei maßgeblich, sowohl von der Konzentration an gelösten Kohlenstoff- und Ammoniumquellen, als auch von der Verweilzeit innerhalb der Aufbereitungsanlage. Durch das Einlassen der Aufbereitungsbecken in den Untergrund und die daraus resultierende Vergleichsmäßigung des Temperaturverlaufes, wird die Schwankung der Bakterienaktivität minimiert.

### **d. Langzeitstabilität**

Passive Reinigungssysteme werden sich mit der Zeit mit Präzipitaten von Metallen füllen, wodurch die Permeabilität und auch die Reinigungsleistung vermindert werden kann. Des Weiteren führt der Verbrauch des organischen Materials und des Kalksteins zu einer verringerten Sulfat- und Schadstoffelimination sowie einer abgeschwächten Neutralisation. Bei Abnahme des Materialvolumens ist mit verringerten Verweilzeiten zu rechnen. Alle Effekte sind stark von der Qualität und Menge des zufließenden Rohwassers abhängig. Bereits innerhalb des Untersuchungszeitraumes von Juli 2011 bis Mai 2013 schwankte beispielsweise die Sulfatkonzentration um über 400 mg/L. Allein diese Schwankung könnte pro Jahr bei einem Durchfluss von lediglich 1 L/s einen Unterschied von rund 11,5 Tonnen FeS bzw. 18,9 Tonnen FeS<sub>2</sub> bedeuten, falls die gesamte Menge als Eisensulfid ausgefällt wird. Daher muss eine Aussage zur Langzeitstabilität mit hohen Unsicherheiten verbunden sein.

Fakt ist, dass die Neutralisationsleistung sowohl in Laborversuchen, als auch über den gesamten Betrieb der Pilotanlage nicht nachließ und die geforderten Grenzwerte des pH-Wertes zwischen 6,5 und 8,5 durchgehend eingehalten wurden. Des Weiteren wurde jederzeit eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität erreicht und die Metalle wurden im Großmaßstab auch bei Variation der Durchflüsse auf Werte unterhalb der Grenzwerte entfernt. Aus einem Tracerversuch mit Uranin und Lithiumchlorid an den Säulen-Simulationsversuchen im Großmaßstab ging hervor, dass die Durchströmung in ausgeprägter Form durch bevorzugte Fließwege bestimmt wurde. Dies führt zu einer erheblichen Verminderung von sowohl Kontaktzeit, als auch reaktiver Oberfläche und somit zu einer sinkenden Leistung. Verstärkt wird die Bildung preferentieller Fließwege vor allem durch Ausfällungen und die unterschiedliche Verdichtung des ohnehin bereits stark inhomogenen Materials. Bei gravitationsgetriebener Strömung von oben nach unten und bei größerer Dimensionierung der Reaktoren könnten sich diese Einflüsse möglicherweise ausgleichen, sollten jedoch nicht außer Acht gelassen werden.

### **e. Leistung**

Durch die RAPS-Simulation im Kleinmaßstab konnte gezeigt werden, dass bei geringen Durchflüssen und einer Verweilzeit von etwa 10 Tagen im Substrat für das Tagebauwasser eine Sulfatreduktion von ca. 1.000 mg/L auf Werte unterhalb des Grenzwertes von 240 mg/L dauerhaft erreicht werden kann. Hierbei flossen ca. 11 L Tagebauwasser innerhalb von rund 380 Tagen durch ca. 0,86 L Pferdemist bzw. Miscanthus. Bei der Durchführung der RAPS-Simulation im Großmaßstab konnte aufgrund der

Schwankungen der Außentemperatur keine klare Aussage zur Langzeitstabilität der Sulfatreduktion getroffen werden. Insgesamt wurden über 300 L in 170 Tagen durch jede Säule und somit durch je etwa 5 L Pferdemist oder Miscanthus geleitet. Eine 5 bis 10 Mal geringere Durchflussrate könnte demnach zu einem langfristig nahezu vollständigen Sulfatabbau führen. Bei dieser Betrachtungsweise sollte bedacht werden, dass eine von vornherein höhere Durchflussrate und somit höhere Sulfatfracht möglicherweise bessere Ergebnisse erzielen würde. Aufgrund der geringen Wachstumsrate der Sulfatreduzierer benötigt eine quantitative Anpassung der Bakterienkultur auf höhere Sulfatfrachten neben ausreichend Nährstoffen ebenso genügend Zeit sich zu etablieren.

Werden die Erkenntnisse des kleinen Laborversuches auf die Pilotanlage übertragen, so kann diese Anlage mit ca. 20 m<sup>3</sup> organischem Substrat lediglich in der Lage sein, an einem warmen Sommertag etwa 0,5 bis 1 m<sup>3</sup> Wasser, also ca. 0,37 bis 0,74 L/min bis auf Werte unterhalb des Grenzwertes aufzubereiten. Mit den größeren Laborversuchen vergleichbare Ergebnisse müssten bei einem Durchfluss von ca. 3,6 L/min erreicht werden. Die Pilotanlage in Variante I wurde mit 0,5 bis 0,7 L/min betrieben, während die Variante II mit 1,8 bis 3,8 L/min beaufschlagt wurde. Der veränderte Aufbau der Variante II sollte eine Leistungssteigerung und bessere Prozesskontrolle mit sich bringen. Dies gelang in den Sommermonaten 2012 und 2013. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit und verbleibender unbekannter Variablen ist jedoch bei einer Planung auch in Anbetracht des Substratsverbrauches mit verringerten Durchsätzen zu rechnen. In der Pilotanlage wurde pro Tag Sulfat von bis zu 400 g/m<sup>2</sup> Fläche aus dem Wasser entfernt. Selbst im Winter bei lediglich 2 L/min und nur 100 mg/L Sulfatentfernung lag die Anlage mit 29 g/(m<sup>2</sup>·d) noch über den für konstruktive Feuchtgebiete für diese Fläche erreichten Wert (z. B. 27 g/(m<sup>2</sup>·d) in Irland (O'Sullivan & Otte 2006)). Der für die Leistung der Aufbereitungsanlage in Brößnitz relevante Faktor ist die zu mindernde Sulfatkonzentration. Eine ausreichende Metallelimination und Neutralisation des Wassers wäre selbst bei 10 mal höheren Durchflussraten gewährleistet und würde demnach auch eine deutlich geringere Fläche in Anspruch nehmen.

Problematisch bleiben weiterhin die Wintermonate mit niedrigen Temperaturen, die eine verminderte Aufbereitungsleistung für Sulfat mit sich bringen. Eine rein passive Anlage ist bei ganzjährig anfallenden hohen Abwasservolumina und geringer Flächenverfügbarkeit demnach nicht ausreichend. Durch Dosierung geringer Mengen einer Kohlenstoffquelle wie Natriumlactat oder Molke kann die Aufbereitungsleistung auch in kühlen Monaten verbessert werden. Prinzipiell kann jedoch gesagt werden, dass ein primär vertikal durchflossenes System bei gleicher Fläche deutlich bessere Aufbereitungsleistungen erzielen kann, als ein klassisches Feuchtgebiet und sollte demzufolge bei begrenztem Platzangebot priorisiert werden.

#### *f. Neutralisation*

Sowohl den Laborversuchen, als auch in der Pilotanlage wurde dauerhaft eine Neutralisation erreicht und 1,3 bis 2,3 mmol/L Carbonat (gemessen an der Calcium-Konzentration) gelöst. Neben der Lösung von Kalkstein und Anhebung des pH-Wertes wird vor allem durch das organische Material Pferdemist eine Erhöhung der Pufferkapazität gegenüber Säure (K<sub>s</sub>-Wert) erreicht. Pferdemist zeigte hier deutlich bessere Ergebnisse als beispielsweise Miscanthushäcksel. Die Sulfatreduktion führt ebenfalls zur Erhöhung des Neutralisationspotentials, was sich jedoch durch die Ausfällung des Sulfides wieder aufhebt. Bei Entgasung des Sulfides bleibt ein positiver Effekt hinsichtlich der Neutralisationswirkung zurück. Die Säurekapazität (K<sub>s</sub>-Wert) wurde auch bei maximalen Durchflussraten in der Pilotanlage langfristig von 0 mmol/L auf >3,5 mmol/L angehoben.

Wird der Sauerstoff nicht in der ersten Stufe entfernt, bevor es zur pH-Wert-Anhebung während der Kalksteinpassage kommt, sind Eisenausfällungen die Folge (vgl. Abbildung 43). Wird eine Belüftung und Kalksteinkaskade einem RAPS oder konstruierten Feuchtgebiet vorgeschaltet, so sind zügige Verockerungen des Kalksteins durch Eisen- und auch beispielsweise Aluminiumausfällungen die Folge (vgl. Abbildungen 43, 44), welche sowohl die Durchlässigkeit, als auch die Neutralisationswirkung vermindern. Bei Aluminiumkonzentrationen von 12 mg/L bis 16 mg/L, wie sie in Brößnitz vorliegen, ist mit keiner hohen Langlebigkeit einer vorangestellten Kalksteinstufe zu rechnen. Daher wird zunächst eine organische Stufe gewählt, welche schrittweise den pH-Wert auf 4,5 bis 5 anhebt und so zur Ausfällung großer Teile des Aluminiums führt, noch bevor in einer zweiten Stufe der pH-Wert durch die Kalkstein-

beimischung sukzessive auf 7 angehoben wird. Auf diese Weise befinden sich die meisten Ausfällungen im preisgünstig verfügbaren organischen Material (Pferdemist).



Abbildung 43: Oxidierte Eisen-Ausfällungen (rot) und Aluminiumausfällungen (weiß) am Zutritt von sauerstoffreichem sauren Wasser in Kalkstein



Abbildung 44: Ausfällungen nach Neutralisation in der Kalksteinsäule

#### **g. Metallentfernung**

In der Pilotanlage II wurden im Mittel 99,0% des Aluminiums, 98,9% des Zinks, 99,1% des Nickels sowie 78% des Eisens innerhalb der ersten beiden Behälter aus der Lösung entfernt. Die gesetzten Grenzwerte wurden eingehalten. Die Entfernung von Zink und Nickel wurde mit dem Bau des Sandfilters deutlich verbessert, da es hier durch die Sauerstoffanreicherung und Filtration zur Ausfällung der verbleibenden Metallfrachten kommen kann. Die Metallkonzentrationen wurden durch die Sauerstoffanreicherung bei neutralem pH-Wert nochmals verringert. Ein RAPS ohne nachfolgende Belüftungs- und Fällungsstufe ist nicht sinnvoll.

In dem biologischen Passivreaktor können folgende Prozesse zur Metallentfernung beitragen:

- Metall-Ionenaustausch an der organischen Substanz,
- biologische Sulfatreduktion und Metall-Sulfid-Ausfällung,
- Ausfällung von Metallhydroxiden,
- Adsorption von Metallen durch Eisenhydroxide.

Eisen, Zink und Nickel können beispielsweise sowohl als Hydroxide, als auch als Sulfide gefällt werden (vgl. Tabelle 1, Abschnitt 3). Welche Metall-Spezies vorliegt, ist entscheidend von Redoxpotential und pH-Wert abhängig. Aluminium wird hingegen lediglich als Hydroxid nach der Anhebung des pH-Wertes auf über 4,3 ausgefällt. Bei einer vorgesetzten Kalksteinstufe wäre demnach in Brößnitz bei der hohen vorliegenden Aluminiumkonzentration nach kurzer Zeit mit einer starken Beeinträchtigung der Neutralisationsleistung zu rechnen. Aus diesem Grund wird eine preiswerte organische Stufe mit großem Porenvolumen vorangeschaltet, welche zur schrittweisen pH-Wert-Anhebung mit Ausfällung von Aluminium und Verringerung des Redoxpotentials führt. Ein Austausch des Abfallproduktes Pferdemist ist im Vergleich zu Kalkstein deutlich kostengünstiger.

Die Metalle, welche nicht zur Sulfidfällung dienen, fallen nach Austritt aus dem RAPS durch Belüftung des neutralisierten Wassers aus. Mangan wird in den meisten passiven Anlagen unzufriedenstellend entfernt, da es oxidierende Verhältnisse und hohe pH-Werte > 8-9 benötigt, um zügig auszufallen. Bei geringeren pH-Werten ist mit geringen Fällungsgeschwindigkeiten zu rechnen.

#### 4.6 Vorläufige Ökologische Bilanzierung und Wirtschaftlichkeitsbilanzierung

Für passive Wasserreinigungsverfahren werden lediglich Prozesse bzw. Reaktionen verwendet, welche auch in natürlichen Gewässern vorkommen. Die Anschaffungskosten bzw. der Erwerb der Fläche sind als hoch anzusehen, wohingegen allerdings keine bzw. geringe Kosten für Chemikalien und Energiekosten zur Unterhaltung der Anlage anfallen. Vor- und Nachteile von passiven Reinigungsanlagen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Bei sehr stark kontaminiertem Wasser ( $\text{pH} < 2$ , Fe 200 mg/L bis 300 mg/L) liegen die Grenzen der Reinigungsleistungen. Je nach Chemismus des Grubenwassers müssen verschiedene Anlagenkomponenten miteinander kombiniert werden.

Tabelle 7: Vor- und Nachteile passiver Grubenwasserreinigungsanlagen (nach Younger et al. 2002)

Vorteile	Nachteile
geringe Betriebskosten	relativ hohe Konstruktionskosten
gute Integration in vorhandenes Ökosystem, Schaffung neuer Lebensräume	Inanspruchnahme relativ großer Flächen
keine gefährlichen Substanzen	Probleme bei stark kontaminierten Wässern
angenehmes Erscheinungsbild, einfache Handhabung	neue Technologie/Langzeitverhalten unbekannt
kaum Wartungs-/Kontrollaufwand	kaum Eingriffsmöglichkeiten in das System

Bei der konzipierten passiven RAPS-Anlage wird das Gefälle der Geländeoberfläche genutzt, um das Wasser durch die einzelnen Aufbereitungsstufen zu leiten. Dadurch kommt es langfristig zu enormen Energieeinsparungen. Die Wasseraufbereitung führt in Folge der Neutralisation mit Kalkstein neben einer pH-Wert-Anhebung zu einer erhöhten Pufferkapazität des Wassers gegenüber Säuren. Dies führt zu einer nachhaltigen Stabilisierung des Hydrogencarbonatpuffersystems der Vorflut und der anschließenden Ökosysteme. Des Weiteren wird durch die Metallfällung die Verbreitung der sich in mobiler und pflanzenverfügbarer Form befindlichen Metalle und Halbmetalle verhindert und ebenso der späteren unkontrollierten Ausfällung von Hydroxiden nach der Belüftung in Gewässerläufen entgegengewirkt. Neben der Verbesserung der Wasserqualität werden durch die naturnahen Gestaltungsmöglichkeiten der Anlage neue Habitate für Flora und Fauna geschaffen. Im Gegenzug stehen rein technische Anlagen für einen hohen laufenden Energie- und Chemikalienbedarf sowie eine Flächeninanspruchnahme ohne ökologischen Mehrwert. Das Entlastungspotential der Umwelt ist bei einer Großanlage bereits mit der Verringerung der Säure um 1.600 mol/Tag gegeben. Zudem werden in Analogie der bisherigen Aufbereitungseffizienz bei einer Großanlage pro Jahr knapp 8 Tonnen Metalle zurückgehalten und gelangen so nicht in den Vorfluter und angeschlossene Ökosysteme.

Um kontaminiertes Grubenwasser durch passive Systeme langfristig kostengünstig reinigen zu können, sind Methoden mit geringstmöglichen Investitions- und Unterhaltungskosten nötig. Dazu wurden in Großbritannien und Deutschland in den zurückliegenden Jahren unterschiedliche passive Reinigungssysteme in Betrieb genommen (z. B. anoxische Karbonatkanäle, konstruierte Feuchtgebiete, reaktive Barrieren, Großoberflächenfilter, RAPS). Die Reinigungsleistungen liegen z. B. für Eisen bei 74 bis 93% bei RAPS-Anlagen und bei 21 bis 97% bei Feuchtgebieten. Die Kosten wurden 2002 mit 0,11 bis 12 Euro/m<sup>3</sup> (0,08 £ bis 8,1 £/m<sup>3</sup>) angegeben (Morin & Hutt 2006).

In der Pilotanlage mit  $\sim 20 \text{ m}^3$  Gesamtsubstrat und einer durchströmten Fläche von  $\sim 10 \text{ m}^2$  könnten nach Schlussfolgerung aus den Laborversuchen während der Sommermonate etwa 1-2 L/min bzw. 1,4 - 2,9 m<sup>3</sup>/d des Tagebauwassers in Brößnitz aufbereitet werden. Bei Temperaturen unter 8°C ist jedoch mit einer lediglich 10%-igen Sulfatabbaurate zu rechnen. Bei einer Durchflussrate Q von 10 L/s wäre für das RAPS, bei einem zur Pilotanlage analogem vertikalen Aufbau, eine Fläche von etwa 3.000 m<sup>2</sup> notwendig. Letztere Hochrechnung lässt die Betrachtung der Langzeitstabilität unberücksichtigt. Diese Hochrechnung ist bei derzeitigem Wissensstand nicht zielführend, da die Problematik der Sulfidabtrennung unter Feldbedingungen noch nicht ausreichend geklärt ist. Kalkulierbar ist lediglich die benötigte Fläche aufgrund des Kalksteins bei einer Schichtmächtigkeit von 1 m.

Ausgehend von den bisher durchgeführten Untersuchungen ist eine mehrstufige Anlagenkonfiguration notwendig. Diese besteht aus einem Speicherbecken zur Vergleichsmäßigung des Durchflusses, einem Becken zur Nährstoffbereitstellung bestehend aus organischem Material, einem RAPS bestehend aus organischem Material sowie Kalkstein, einem Eisen-Kiesfilter mit Übergang zu einem Absetzbecken sowie einem bepflanzten Schönungsteich. Die Becken sollten möglichst naturnah gestaltet werden und somit einen ökologischen Mehrwert liefern. Die Wasserzirkulation erfolgt gemäß dem gestalteten Geländeniveau und demnach weitgehend frei von Pumpstationen. Da das Wasser bisher bereits auf das Niveau des Speicherbeckens für das Prozesswasser gepumpt werden muss, entstehen nur geringe laufende Mehrkosten zur Deckung des Energiebedarfes. Optional kann eine Dosieranlage für eine unterstützende Nährstoffdosierung in den Wintermonaten im Bereich des ersten Beckens zur Nährstoffbereitstellung vorgesehen werden. Die Arbeiten zur Geländenivellierung können in den meisten Fällen unter Verwendung firmeneigener Baufahrzeuge durch den Betreiber des Steinbruches weitgehend selbst durchgeführt werden. Pferdemist als organisches Substrat stellt eine günstige Kohlenstoffquelle dar, dessen Kosten je nach Entfernung zum Verwendungsort fast ausschließlich durch die Verlade- und Transportkosten bestimmt werden.

Bei einer Planung der Anlage und der Verfügbarkeit des Substrates sollte die Langzeitstabilität auf einen Zeitraum größer 5-Jahre ausgelegt werden. Analog zur Dimensionierung eines anoxischen Carbonatkanals, kann die zur Neutralisation benötigte Kalksteinmenge nach den Gleichungen (4) und (5) berechnet werden (Younger et al. 2002). Dabei wird der prozentuale Gehalt an Calciumcarbonat im Kalkstein ( $\rho_k = 0,95$  für Reußener Kalkstein) einbezogen sowie eine Lösungsrate ( $l_k = 0,7$ ). Es wird eine Schüttichte  $\rho$  von 1.600 kg/ m<sup>3</sup> (Hedin & Watzlaf 1994) angenommen und ein Durchfluss von  $Q = 10 \text{ L/s}$ . Die benötigte Menge zur Neutralisation kann auf der Grundlage der Basenkapazität ( $K_B$ ) berechnet werden. Hierbei sollte nicht der Mittelwert, sondern das Maximum herangezogen werden. Für  $t = 10$  Jahre ergibt sich ein benötigtes Volumen V an Kalkstein von 957 m<sup>3</sup>, was bei einer Schichtmächtigkeit von 1 m ebenso 957 m<sup>2</sup> Fläche entspricht.

$$M_s = t \cdot Q \cdot K_B \cdot M_{CaCO_3} \cdot \rho^{-1} \cdot l_k^{-1} \quad (4)$$

$$V = \frac{M_s}{\rho} \quad (5)$$

Da jedoch ebenfalls die Verweilzeit von 5 bis 8 Stunden innerhalb der Kalksteinschicht gewährleistet werden sollte und hierfür etwa 1.000 m<sup>2</sup> benötigt werden, muss das Volumen an Kalkstein und somit die Fläche verdoppelt werden. Mit 2.000 m<sup>2</sup> Fläche wird garantiert, dass auch in 10 Jahren eine Kontaktzeit von 8 Stunden innerhalb der Kalksteinschicht und ein gewisser Puffer hinsichtlich der Effektivitätsminderung durch Inertisierung sowie Ausbildung preferentieller Fließwege gegeben sind. Die Betrachtung der Kontaktzeit findet in den meisten Berechnungen von passiven Systemen keinen Eingang. Dies ist neben der Abnahme des Volumens vor allem deshalb kritisch zu sehen, da mit der Zeit auch von einer Abnahme der reaktiven Oberfläche durch Ausfällungen auszugehen ist. Die Befüllung der Anlage mit 2.000 m<sup>3</sup> Kalkstein würde bei 20 €/m<sup>3</sup> 40.000 € kosten. Nach 10 Jahren wäre allerdings nicht einmal die Hälfte des Kalksteins verbraucht, sodass nachfolgende Investitionen deutlich unter 20.000 € liegen würden. Die Investition von 40.000 € für 10 Jahre entspricht Aufbereitungskosten von < 0,01 €/m<sup>3</sup> Tagebauwasser.

## 5 Aussichten/Aktuelle Situation am Markt

Die Belastung der Gewässer mit Sulfat und Eisen durch rezente Bergbauaktivitäten ist und bleibt auch in der Zukunft eine Problematik, die weiterer praxisorientierter Forschung bedarf. Aktuelle Entwicklungen beispielsweise im Spree-Neiße-Gebiet zeigen, dass die Komplexität des Eintrags und die Mobilität derartiger Stoffbelastungen noch nicht vollständig verstanden und daraus zuverlässige Lösungen abgeleitet werden können.

Bei der Pyritverwitterung, wie sie im Lausitzer Gebiet häufig anzutreffen ist, wird im Vergleich zum Eisen die doppelte Stoffmenge an Schwefel freigesetzt. Das entstehende gelöste Eisen könnte allein durch eine pH-Wert-Anhebung und Belüftung bzw. Anreicherung mit Sauerstoff ausgefällt und so der Lösung entzogen werden. Es würde zur Bildung von Eisenhydroxid-Schlammern kommen, wie sie zum Teil ebenfalls bei Nichteinstellung von reduzierenden Bedingungen in der Kalksteinstufe eines RAPS anzutreffen sind. Diese Methode der Neutralisation/Fällung ist bereits Stand der Technik und wird im Durchsatz lediglich durch die Reaktionskinetik limitiert. Zur den Grenzwert unterschreitenden Senkung der Sulfatkonzentration der Grubenwässer, wie sie quantitativ und qualitativ bspw. im aktiven Tagebau in Brößnitz/Schieferberg vorzufinden ist, gibt es jedoch bis zum heutigen Tag keine wirtschaftliche Methode. Bei der verhältnismäßig kostengünstigen Gipsfällung ist lediglich eine Fällung bis zur Grenze der Gipslöslichkeit möglich.

Unter aktiver Grubenwasserreinigung versteht man Reinigungsanlagen, bei deren Prozessen fortlaufend Energie oder Stoffe zugesetzt werden müssen. Von Vorteil sind die präzise Prozesskontrolle, hohe mögliche Reinigungsleistungen und der geringere Platzbedarf der Anlagen. Als Nachteil kann angesehen werden, dass der Betrieb solcher Anlagen hohe laufende Kosten verursacht und oft mit komplizierter Messtechnik verbunden ist.

Zur Entfernung von Sulfat werden bspw. Methoden zur Mineralfällung verwendet, wie die Dosierung von Kalkmilch oder Bariumsalz. Des Weiteren können Membranprozesse, wie Umkehrosmose, der SPARRO Prozess und die Elektrische Umkehr-Dialyse angewandt werden, während Ionenaustauschprozesse bspw. die Metallfällung und den Ionenaustausch (GYP-CIX) beinhalten. Auch aktive Bioreaktoren werden zur Sulfatreduktion verwendet.

Die am weitesten verbreitete Methode zur aktiven Aufbereitung saurer Wässer ist die Zugabe eines chemisch-neutralisierenden Zusatzes, welcher den pH-Wert anhebt, und die Oxidation von zweiwertigem Eisen durch aktive Belüftung oder Zugabe eines Oxidationsmittels wie  $H_2O_2$ . Dadurch werden viele Metalle als Hydroxide oder Carbonate ausgefällt. Als Neutralisationsmittel werden beispielsweise Kalk/Calciumoxid, Löschkalk, Calciumcarbonat, Natriumhydroxid oder Magnesium(hydr)oxid eingesetzt. Diese variieren in Kosten und Effizienz. So ist bspw. Natriumhydroxid etwa 1,5 mal effektiver, aber auch 9 mal teurer als Kalk.  $CaCO_3$  oder  $CaO$  können die Sulfatkonzentration jedoch lediglich auf das Niveau der Gipslöslichkeit vermindern. Weiterhin sind diverse Flokkulationsreagenzien notwendig, um die Aggregation von Präzipitaten zu unterstützen und es fallen große Volumina an metallreichen Neutralisationsschlammern mit extrem hohen Wassergehalten an.

Erfolgsversprechende Ergebnisse in Deutschland wurden beispielsweise in einem Pilotprojekt bei der induzierten mikrobiellen Sulfatreduktion im Grundwasserleiter durch Zuführung von Nährstofflösungen mittels Injektionslanzen erreicht. Dies ist allerdings ebenfalls keine Lösung für das gesammelte Sickerwasser in Brößnitz. In Deutschland gibt es derzeit noch keine Veröffentlichungen über eine durchgeführte großmaßstäbliche Umsetzung einer derart gestalteten Aufbereitungsanlage.

Bei der Aufbereitung von Grubenwässern wurde in den letzten Jahren verstärkt im Bereich passiver Aufbereitungstechnologien geforscht. Allerdings wird vor allem im Bereich der konstruierten Feuchtgebiete (*Constructed Wetlands*) das Wort „passiv“ auch dann verwendet, wenn aktiv Zudosierungen von Kohlenstoffquellen wie Methanol und Melasse oder Nährstofflösungen vorgenommen werden. Als konstruierte Feuchtgebiete werden zum Teil auch einfache Kiesfilter ohne Bepflanzungen bezeichnet. Hier verschwimmen die Grenzen der Definition. Eine Dosierung von Kohlenstoffquellen und Nährstoffen, wie sie beispielsweise in Gerth et al. (2008) angewandt wurde, könnte zwar höhere Umsatzraten er-

möglichen, führt jedoch bei den stark variierenden Elementkonzentrationen zur Über- oder Unterversorgung mit Nährstoffen und demzufolge unkontrollierten Stoffausträgen.

Der Vorteil der, durch die G.U.B. Ingenieur AG geplanten, Aufbereitungstechnologie liegt in der „Selbstdosierung“ der Nährstoffe aus dem organischen Substrat im Festbett. Dennoch sollte aufgrund des großen Flächenbedarfs der Anlagen stetig an einer Optimierung gearbeitet werden. Großes Potential wird in der Kombination aus aktiven und passiven Technologien gesehen. So könnte beispielsweise der in der Pilotanlage beschriebene Aufbau aus organischem Festbett mit einer weitgehend konzentrationssunabhängigen geringen Dosierung an Kohlenstoff- und Nährstoffquelle wie Molke verbunden werden. Letztere würde sich an der minimal umzusetzenden Sulfatkonzentration orientieren und so Überdosierung verhindern. Die zur Reduktion höherer Sulfatkonzentrationen notwendigen Nährstoffe würden dann in Form des Pferdemists im Festbett zur Verfügung stehen. Positive Synergieeffekte der durch die Nährstoffzugabe stimulierten Bakterienaktivität könnten zur besseren Verwertung der schwerer abbaubaren organischen Verbindungen im Strohanteil des Pferdemistes führen, wie bereits Batchexperimente im vorliegenden Projekt andeuteten.

## 6 Fazit

Die Tatsache, dass einerseits noch keine standardisierten Techniken für eine bergbauorientierte RAPS-Anlage mit dem Schwerpunkt der Sulfatreduktion vorliegen und andererseits eine individuelle Auslegung der Anlage notwendig ist, macht eine Optimierung des Verfahrens auf die angetroffenen Bedingungen notwendig. Die Reinigungswirkung einer RAPS-Anlage hängt von verschiedenen Faktoren ab. Neben der Durchflussrate, der Verweilzeit, der Wasserqualität des Zuflusses und des Alters eines Systems sind vor allem im Hinblick auf die biologische Sulfatreduktion die optimalen Betriebsbedingungen für das Wachstum der Mikroorganismen wesentliche Einflussparameter.

Aus den bisherigen Versuchsergebnissen ist ersichtlich, dass die RAPS-Anlage eine zuverlässige und langzeitstabile Reinigungswirkung auf eine Vielzahl an Metallen und Halbmetallen, wie Nickel, Zink und Aluminium besitzt. Sowohl der pH-Wert kann von 3,4 auf über 7 angehoben, als auch die Pufferwirkung gegenüber Säuren zufriedenstellend erhöht werden. Die Sulfatkonzentration wird besonders bei milden Temperaturen deutlich vermindert und konnte von über 800 mg/L zum Teil bis auf Werte unterhalb des Grenzwertes abgesenkt werden. Jedoch ist ein Langzeitverhalten schwer innerhalb der gegebenen Projektzeit ableitbar. Die im Prozess als Nebenprodukt entstehenden umweltpolitisch problematischen Sulfide können mit Hilfe von Eisengranulaten im Labormaßstab effektiv gebunden werden. Bei Verwendung hochwertiger Substrate wurde keine überschüssige Freisetzung von Eisen beobachtet. Im Langzeiteinsatz unter Feldbedingungen können sich jedoch organische Ablagerungen auf der Oberfläche der Granulate bilden, welche zur Inertisierung und somit zur Minderung der Sulfidbindung führen können. Dieser Prozess konnte im Rahmen der kurzen Projektlaufzeit noch nicht untersucht werden, ist aber für die Planung einer Großanlage entscheidend. Im Frühjahr 2014 sind weitere Versuche zur Sulfidminde rung im Pilotmaßstab geplant.

Zur Verbesserung des Sulfatabbaus der rein passiven Aufbereitungsanlage Variante II bei kühlen Temperaturen wurde im Herbst 2013 ein Feldversuch zur Dosierung von Molke durchgeführt. Nach vorangegangenen Laboruntersuchungen und der prinzipiellen Eignung von Na-Lactat und Molke, wurde die Steigerung des Sulfatabbaus durch Molke unter Realbedingungen nachgewiesen. Aufgrund des komplexen organischen Substrats kommt es innerhalb der RAPS-Becken zu einer ausreichenden Durchmischung der, lediglich 2 mal täglich, dosierten Kohlenstoffquelle. Eine Belastung mit Nährstoffen im Abfluss der Anlage wurde nicht festgestellt. Da Molke neben Milchsäure als Kohlenstoffquelle ebenso Stickstoff und Phosphor liefert, wird davon ausgegangen, dass keine zusätzliche Dosierung von Ammoniumphosphat notwendig ist. Eine ausreichende Versorgung mit Ammonium ist bei der Verwendung anderer Kohlenstoffquellen wie Na-Lactat essentiell.

In Abhängigkeit der gegebenen Randbedingungen, wie die Art der Nährstoffquelle, das pH-Wert- und Redoxmilieu oder auch die vorherrschende Temperatur, entwickeln sich in Substraten natürlicherweise unterschiedliche Mikroorganismen. Da die labortechnische Erzeugung selektiver Bakterienstämme sowohl als kostenintensiv, als auch aufgrund der Produktion von empfindlicheren Monokulturen als wenig zielführend angesehen wird, wird bei einer Passivanlage auf natürlich vorkommende sulfatreduzierende Mikroorganismen zurückgegriffen. Die aktuell vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass während der Winterperiode sowohl aus technischen, als auch aus prozessbedingten Gründen, keine zufriedenstellende Sulfatreduktionsrate erreicht werden konnte. Die innerhalb dieses Projektes untersuchten Sulfatreduzierer stammen hauptsächlich aus den organischen Substraten Pferdemist und Maissilage. In beiden Substraten herrschten zuvor vorrangig Temperaturen im Bereich von 10 bis 40 °C und somit hauptsächlich zur Ausbildung von meso- oder thermophilen Mikroorganismen. Aus den bisher erzielten Ergebnissen zeigt sich, dass sich letztere nur sehr schlecht an kalte Temperaturen anpassen, jedoch Kaltzeiten in einer Art „passivem Modus“ überstehen können. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Technologie könnte in der Beimischung eines Substrates, wie Fluss- oder Seesediment liegen, in dem natürlicherweise sulfatreduzierende Bakterienstämme vorliegen, welche an niedrige Temperaturen angepasst sind. Möglicherweise kann dadurch die Umsatzrate ganzjährig erhöht werden.

## 7 Literaturverzeichnis

- Béchard, G. H., Yamazaki, W. D., Could, W. D., Bedard, P. (1994): Use of cellulosic substrates for the microbial treatment of acid mine drainage. *Journal of Environmental Quality* 23:111-116.
- Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K.-H., Seyfried, C.-F. (2005): *Anaerobtechnik*, Springer Verlag.
- Chang, I. S., Shin, P. K., Kim, B. H. (2000): Biological Treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate, *Water Research* 34 (4): 1269-1277.
- Cohen, R. R. H., Staub, M. W. (1992): Technical manual for the design and operation of a passive mine drainage treatment system. Report to the US Bureau of Land Reclamation. Colorado School of Mines, Golden, DO.
- Gerth, A., Hebner, A., Kunze, C., Küchler, A., Zellmer, A. (2008): Passiv biologische Behandlung von Sickerwasser der Wismut-Halde 371/1, XIX. Sächsisches Altlastenkolloquium.
- Evangelou, V. P., Zhang, Y. L. (1995): A review: pyrite oxidation mechanisms and Acid Mine Drainage prevention. *Environmental Science and Technology* 25 (2):141-199.
- Figueroa, L. (2005): Microbial ecology of anaerobic biosystems treating mining influenced waters. Presented at the Mine Water Treatment Technology Conference Pittsburgh PA, August 15-18.
- Hammack, R. W., Dvorak, D. H., Edenborn, H. M. (1993): The Use of Biogenic Hydrogen Sulfide to Selectively Recover Metals from a Severely Contaminated Mine Drainage. In: Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium (Jackson Hole, WY).
- Hartinger, L. (1991): *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie*. 2.Aufl., Carl Hanser Verlag München, Wien.
- Hao, O. J., Chen, J. M., Huang, L., Buglass, R. L. (1996): Sulfate-reducing bacteria. *Crit. Rev. Environmental Microbiology* 56: 1327-1332.
- Hedin, R. S., Baird, R. W., Kleinmann, R. L. P. (1994): Passive treatment of coal mine drainage. Bureau of Mines Information Circular IC. 9389:1-35.
- Hedin, R. S., Watzlaf, G. R. (1994): The effects of anoxic limestone drains on mine water chemistry. - International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage: proceedings of a conference held in Pittsburgh, PA, April 24-29, 1994: 185-194.
- HeGo Biotec GmbH (2006): Anwendungsinformation FerroSorp® Plus, Filtergranulat zur Entfernung von Arsen, Phosphor, Schwefelwasserstoff und Schwermetallen aus Wasser, Berlin.
- Jarvis, A. P., Younger, P. L. (1999): Design, construction and performance of a full-scale wetland for mine spoil drainage treatment, Quaking Houses, UK. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*, 13: 313-318.
- Kramer, J. R., Brassard, P., Collins, P., Clair, T. A., Takats, P. (1990): Variability of organic acids in watersheds. In: Perdue, E. M., Gjessing, E. T. (Hrsg): *Organic Acids in aquatic ecosystems*. Wiley, Chichester, 127-139.
- Matthies, R., Jarvis, A. P., Aplin, A. C. (2009): Performance evaluation of two reducing and alkalinity producing systems for coal mine drainage remediation after 4 years of operation. In: Abstracts of the International Mine Water Conference, Pretoria, Südafrika.

- Morin, K. A., Hutt, N. M. (2006): Case Studies of Costs and Longevities of Alkali- Based Water-Treatment Plants for ARD, S. 1333-1344. St. Louis (Proceedings, International Conference of Acid Rock Drainage (ICARD)).
- Nairn, R. W., Mercer, M. N. (2000): Alkalinity generation and metals retention in a successive alkalinity producing system. Mine Water and the Environment, 19: 124-133.
- Okabe, S., Nielsen, P.H., Characklis, W. G. (1992): Factors affecting microbial sulfate reduction by Desulfovibrio desulfuricans in continuous culture: Limiting nutrients and sulfide concentration. Biotechnology and Bioengineering, 40: 725-734.
- O'Sullivan, A., Otte, M.L. (2006): Using ecosystem processes in a constructed wetland to treat mine wastewater in Ireland, Encyclopaedia of Water, Wiley Publishers.
- SCHÖPKE, R. (2005): Anforderungen an Substrate zur Behandlung von AMD durch Sulfatreduktion - Eignung und Genehmigungsfähigkeit; In: Merkel, Schaeben, Wolkersdorfer, Hasche (Hrsg.) Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer; TU Bergakademie Freiberg - Tagungsband; 56. Berg- und Hüttenmännischer Tag, Freiberg.
- Spear, J. R., Figueroa, L. A., Honeyman, B. D. (2000): Modeling the removal of uranium U(VI) from aqueous solution in the presence of sulfate reducing bacteria. Environmental Science and Technology 66(9): 3711-3721.
- Utgikar, V.P., Hamron, S. M., Chaudhary, N., Tabak, H. H., Govind, R., Haines, J.R. (2002): Inhibition of sulfate-reducing bacteria by metal sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage, Environmental toxicology.
- Wolkersdorfer, C. (2008): Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines: Fundamentals, Tracer Tests, Modelling, Water Treatment. – 465 S., Springer, Heidelberg.
- Younger, P. L. (1998): Design, construction and initial operation of full-scale compost-based passive systems for treatment of coal mine drainage and spoil leachate in the UK. Proc. of the International Mine Water Association Symp., Johannesburg, South Afrika (2): 413-424.
- Younger, P. L., Anwart, S. A., Hedin, R. S. (2002): Mine Water – Hydrology, Pollution, Remediation. - 464 S.; Dordrecht, Boston, London.

# Anlagen

# **Anlage 1**

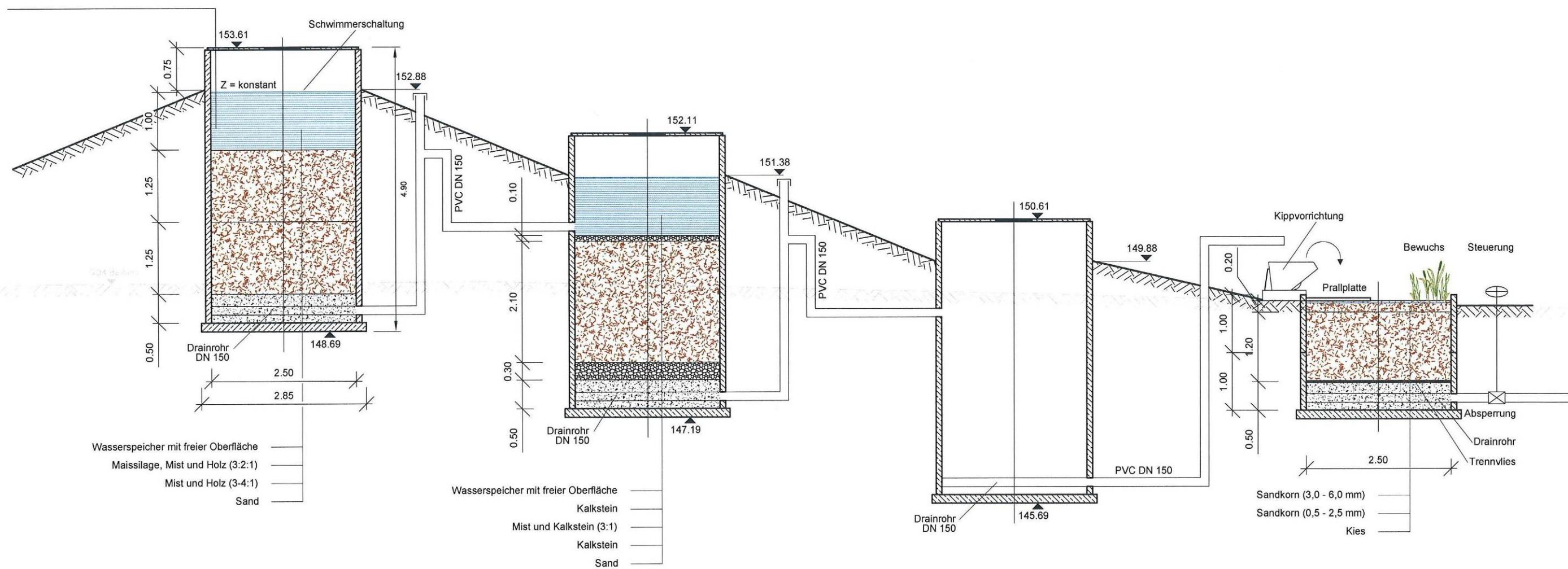
**Schema der Pilotanlage im Bauzustand ab  
September 2012**

Sauerstoffzehrung  
Nährstofflösung

Sulfatreduktion  
Neutralisation

Sulfideliminierung  
(geplant)

Nachklärung

Anlage 1: Schematische Darstellung der Pilotanlage auf dem Steinbruchgelände im Bauzustand September 2012

## **Anlage 2**

**Adaptionsversuche zur Anzucht einer  
sulfatabbauenden Mikororganismenpopulation**

## Übersicht der Adoptionsversuche zur Anzucht einer sulfatabbauenden Mikroorganismenpopulation

Tabelle 1: V-2013-1

Zyklus		1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage	5 Tage	6 Tage	7 Tage
L1	0							24,7
L2	0				84,8	87,8	91,7	97,4
L3	0		78,9	94,3				
L4	0			95,2				
L5	0		84,8					
L6	0		32,0			92,4		

Tabelle 2: V-2013-2

Zyklus		1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage	5 Tage	6 Tage	7 Tage
L1	0							78,9
L2	0	5,0				15,3	13,2	82,8
L3	0		79,4	93,1				
L4	0			88,7				
L5	0		56,8		71,9			90,5
L6	0		54,3					
L7	0						92,4	
L8	0				87,9			
L9	0						946	

Tabelle 3: V2013-3

Zyklus		1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage	5 Tage	6 Tage	7 Tage
L1	0							28,0
L2	0					39,7	86,5	87,4
L3	0		78,8	94,7				
L4	0			95,9				
L5	0		85,5					
L6	0	38,4			92,1			
L7	0		88,0					
L8	0						96,9	
L9	0				95,9			
L10	0						95,2	
L11	0							96,1
L12	0			94,0				

Tabelle 4: V2013-4 - Mit Miscanthusstroh

Zyklus		1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage	5 Tage	6 Tage	7 Tage
L1	0							76,1
L2	0				83,1	69,5	85,5	80,9
L3	0		89,3	94,9				
L4	0			91,1				
L5	0		85,7					
L6	0			85,3				
L7	0		75,2					
L8	0						92,2	
L9	0				90,1			
L10	0						94,1	
L11	0							86,9
L12	0		83,6					

Tabelle 5: V2013-5- Mit Miscanthusstroh

Zyklus		1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage	5 Tage	6 Tage	7 Tage
L1	0							74,0
L2	0				78,9	80,9		74,8
L3	0		84,3	93,4				
L4	0			87,6				
L5	0		87,2					
L6	0			88,4				
L7	0		86,8					
L8	0						92,3	
L9	0				90,1			
L10	0						94,2	
L11	0							92,0
L12	0		80,0					

Tabelle 6: V2013-6- Mit Miscanthusstroh

Zyklus		1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage	5 Tage	6 Tage	7 Tage
L1	0							81,9
L2	0				70,6	81,7	98,2	97,8
L3	0		89,6	95,8				
L4	0			94,0				
L5	0		85,8					
L6	0			82,7				
L7	0		86,0					
L8	0						90,4	
L9	0				88,6			
L10	0						91,3	
L11	0							87,0
L12	0			82,4				
L13	0				95,1			
L14	0				94,3			
L15	0						86,8	
L16	0	92,1	94,0				93,5	
L17	0		95,6					

# **Anlage 3**

**Versuche zur Stickstoff-/Phosphorquelle in  
Anwesenheit von Methanol und Natriumlactat**

### Versuchsreihe mit di-Ammoniumhydrogenphosphat

Die Kolben wurden mit folgender Bestandteilen befüllt:

150 ml neutralisiertes Bergbauwasser

5 ml Startinokulum aus V2013-2

50 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

C-Quelle

V2013-7      ohne C-Quelle

V2013-8      +250 µl Methanol

V2013-9      +250 µl Na-Lactat

V2013-17      ohne C-Quelle und ohne  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Tabelle 1: di-Ammoniumhydrogenphosphat

Variante	Abbau nach Tagen in %			
	Start	3 Tage	4 Tage	6 Tage
2013-7	0	5,4	10,8	14,7
2013-8	0	-7	12,4	8,9
2013-9	0	52,1	54,1	55,2
2013-17	0	10,8	26,0	22,5

### Versuchsreihe mit Harnstoff / Kaliumdihydrogenphosphat

Die Kolben wurden mit folgender Bestandteilen befüllt:

150 ml neutralisiertes Bergbauwasser

5 ml Startinokulum aus V2013-2

50 mg  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

50 mg Harnstoff

C-Quelle

V2013-11      ohne C-Quelle

V2013-12      +250 µl Methanol

V2013-13      +250 µl Na-Lactat

V2013-17      ohne C-Quelle und ohne  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und Harnstoff

Tabelle 2: Kaliumdihydrogenphosphat / Harnstoff

Variante	Abbau nach Tagen in %			
	Start	3 Tage	4 Tage	6 Tage
2013-11	0	-4,8	12,9	-4,7
2013-12	0	4,0	11,9	12,4
2013-13	0	48,4	62,5	59,3
2013-17	0	10,8	26,0	22,5

**Versuchsreihe mit Harnstoff / Kaliumdihydrogenphosphat**

Die Kolben wurden mit folgender Bestandteilen befüllt:

150 ml neutralisiertes Bergbauwasser

5 ml Startinokulum aus V2013-2

50 mg KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

50 mg Ammoniumchlorid

C-Quelle

V2013-14 ohne C-Quelle

V2013-15 +250 µl Methanol

V2013-16 +250 µl Na-Lactat

V2013-17 ohne C-Quelle und ohne KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und Harnstoff

Tabelle 3: Kaliumdihydrogenphosphat / Ammoniumchlorid

Variante	Abbau nach Tagen in %			
	Start	3 Tage	4 Tage	6 Tage
2013-14	0	-4,4	25,8	12,9
2013-15	0	18,8	25,4	25,9
2013-16	0	27,7	44,8	26,7
2013-17	0	10,8	26,0	22,5

## Versuchsreihe mit Stroh / Natriumacetat

Die Kolben wurden mit folgender Bestandteilen befüllt:

150 ml neutralisiertes Bergbauwasser

5 ml Startinokulum aus V2013-1

1 g Roggenstroh

V2013-29 ohne weitere Zusätze

V2013-30 + 100 mg (NH4)2HPO<sub>4</sub>, + 250 mg Natriumacetat

V2013-31 + 100 mg (NH4)2HPO<sub>4</sub>, + 250 mg Natriumacetat

V2013-32 + 100 mg (NH4)2HPO<sub>4</sub>, + 250 mg Natriumacetat

V2013-33 + 100 mg (NH4)2HPO<sub>4</sub>, + 250 mg Natriumacetat

V2013-34 enthält Miscanthusstroh statt Roggenstroh

V2013-43 + 100 mg (NH4)2HPO<sub>4</sub>, + 250 mg Natriumacetat, enthält Miscanthusstroh statt Roggenstroh

Tabelle 4: di-Ammoniumhydrogenphosphat / Natriumacetat

Variante	Abbau nach Tagen in %				
	Start	5 Tage	7 Tage	9 Tage	12 Tage
2013-29	0	-8,9	-11,5	-20,4	-7,5
2013-30	0	-14,0	-7,7	33,9	92,6
2013-31	0	-11,9	-6,5	30,4	86,8
2013-32	0	-29,0	-28,4	-31,4	-27,8
2013-33	0	-15,1	0,3	-0,4	8,3
2013-34	0	-12,2	-16,0	-20,7	-23,5
2013-43	0	2,9	6,1	1,7	5,8

## Versuchsreihe mit Sauermolke

Für die Versuchsreihe wurden Kolben aus den Versuchen V2013-1 bis V2013-6 mit hoher Biomassekonzentration verwendet, der Überstand dekantiert und mit folgenden Bestandteilen befüllt:

150 ml neutralisiertes Bergbauwasser

5 mL Sauermolke

Tabelle 5: Sulfatabbau in % bei Zugabe von 5 mL Sauermolke

Zyklus	2 Tage [%]	3 Tage [%]	4 Tage [%]	6 Tage [%]	8 Tage [%]
<b>V2013-1</b>					
M1		73,7	78,6		
M2		60,4		49,8	50,2
<b>V2013-2</b>					
M1			93,2		
M2			80,9		
M3				84,1	83,8
M4	75,4			63,3	
<b>V2013-3</b>					
M1			29,7		93,5
M2					58,5
L13	93,3				
M3		85,9	88,1		
M4		74,5		78,3	82,1
<b>V2013-4</b>					
M1			95,8		
M2			93,8		
M3				91,9	93,9
M4	82,5			90,6	
L13	93,6				
M5		89,0			
M6		94,7		85,9	

Fortsetzung Tabelle 5

Zyklus	2 Tage [%]	3 Tage [%]	4 Tage [%]	6 Tage [%]	8 Tage [%]
<b>V2013-5</b>					
M1			38,4	95,5	
M2			4,3	69,2	
<b>V2013-6</b>					
M1		94,9			
M2		88,8		83,0	

M = Molke als C-Quelle, L = Na-Lactat als C-Quelle

# **Anlage 4**

## **Säulenversuche zur Sulfidbildung mit Eisensubstraten**

Als erstes wurde das FerroSorp plus (2-4 mm) mit folgenden Parametern verwendet:

- Füllhöhe des Granulats 15 cm = 96g
- Durchflussmenge 220-230ml/h (Pumpenstellung 15) bzw. 680-700 ml/h (Pumpenstellung 30)
- Kontaktzeit mit dem FerroSorp: 30 min bzw. 10 min

Tabelle 1: FerroSorp plus (2-4 mm)

Zyklus	Durchlaufzeit [min]	Ablaufmenge [ml]	Gesamtmenge [ml]	Sulfidgehalt-Zulauf [mg/l]	Sulfidgehalt-Ablauf [mg/l]
Pumpenstellung 15, Kontaktzeit 30 min					
1	60	5		173,6	0,032
	120	245	250		0,093
	180	235	485		0,086
	240	225	710		0,112
2	60	220	930	84,8	
	120	230	1160		0,092
	180	230	1390		0,042
	270	345	1735		0,086
	300	110	1845	96,0	
	360	230	2075		0,281
	420	230	2305		0,204
3	60	230	2535	106,0	
	120	230	2765		0,248
	190	270	3035		
	240	190	3225		0,038
	300	230	3455		0,332
4	60	230	3685	122,0	
	120	225	3910		0,249

## Fortsetzung Tabelle 1

Zyklus	Durchlaufzeit [min]	Ablaufmenge [ml]	Gesamtmenge [ml]	Sulfidgehalt-Zulauf [mg/l]	Sulfidgehalt-Ablauf [mg/l]
	190	230	4140		
	240	230	4370		0,234
	295	200	4570		
5	72	270	4840	112,6	
	120	185	5025		0,188
	180	230	5255		
	240	220	5475		0,148
	306	255	5730		
	360	210	5940		0,258
<b>Pumpenstellung 30, Kontaktzeit 10 min</b>					
1	60	480	6420	108,1	0,111
	120	700	7120		0,130
2	60	685	7805	60,9	0,178
	120	700	8505		
	180	705	9210		0,166

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die feinkörnigere Variante des Granulats (FerroSorp DGp 0,06 - 0,5mm) zur Sulfidbindung verwendet. Zur Verbesserung der Durchlässigkeit wurde das Granulat mit trockenem Sand in einem Verhältnis von 1 : 10 (25 g Granulat + 250g Sand) gemischt und anschließend in die Säule eingefüllt.

Folgende Versuchsparameter wurden eingestellt:

- Füllhöhe des Granulats 15 cm = 220 g
- Durchflussmenge 280 – 300 ml/h (Pumpenstellung 15) bzw. 700 – 750 ml/h (Pumpenstellung 30)
- Kontaktzeit mit dem FerroSorp: 30 min bzw. 10 min

Tabelle 2: FerroSorp DG+ 0,06 - 0,5 mm

Zyklus	Durchlaufzeit [min]	Ablaufmenge [ml]	Gesamtmenge [ml]	Sulfidgehalt-Zulauf [mg/l]	Sulfidgehalt – Ablauf [mg/l]
Pumpenstellung 15, Kontaktzeit ca. 30min					
1	60	340	340	2,79	0,016
	120	345	685		0,019
2	75	430	1115	5,64	0,058
	120	230	1345		0,092
Pumpenstellung 30, Kontaktzeit: ca. 10min					
3	60	690	2035	60,4	0,052
	135	915	2950		
	195	700	3650		0,172
4	108	1270	4920	2,81	0,083
	150	530	5450		0,095
5	45	600	6050	113,6	
	95	570	6620		0,176
	155	700	7320		0,220
	206	620	7940		0,277
	266	670	8610	25,7	0,191
	306	470	9080		
	340	420	9500		
	385	520	10020		0,159
6	80	920	10940	15,23	0,128
	120	465	11405		
	167	460	11865		0,159
	240	860	12725	77,8	
	300	710	13435		0,002