

Passiv biologische Behandlung von schwefelsaurem Wasser

Dr. André Gerth, Anja Hebner, Alexander Litwinenko

BioPlanta GmbH, Deutscher Platz 5, D - 04103 Leipzig, www.bioplanta-leipzig.de, E-Mail: info@bioplanta-leipzig.de

Zusammenfassung

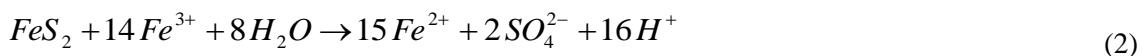
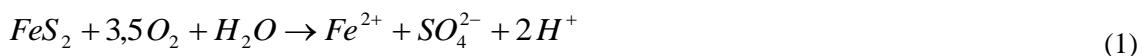
Die Behandlung von schwefelsaurem Wasser stellt Bergbauunternehmen international vor große Herausforderungen. Durch die BioPlanta wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem in biologisch aktiven Kiesfiltern die mikrobielle Desulfurikation zur Verminderung der Sulfatbelastung genutzt wird. In umfangreichen Vorarbeiten, u. a. in einem Pilotversuch mit Wasser aus dem mitteldeutschen Braunkohletagebau, konnte ein kontinuierlicher Sulfatabbau durch Bakterien (Desulfurizer) unter anaeroben Bedingungen erreicht werden. Bei der Desulfurikation gebildeter Schwefelwasserstoff wird in einer sich anschließenden Eisengranulatdrainage als Eisensulfid und Eisendisulfid immobilisiert. Durch die Einbindung von Belüftungskaskade, Sedimentationsbecken und Kalksteindrainage ist es darüber hinaus möglich, gelöstes Eisen auszufällen und den pH-Wert des Wassers anzuheben.

Summary

The treatment of sulphate containing water is worldwide one of the major challenges for mining industries. By BioPlanta a treatment system has been developed, whereby microbial desulfurification in biologically active gravel filters is used to reduce sulphate loads. In extensive preliminary work, including a pilot test with original water from the central German lignite mining, a continuous sulphate reduction by bacteria (desulfuricants) was established under anaerobic conditions. The thereby formed hydrogen sulphide is immobilized in a subsequent drainage filter of granular iron as iron sulphide and iron disulphide. Through the integration of aeration cascade, sedimentation basin and limestone drainage, it is additionally possible to precipitate dissolved iron and to increase the pH value.

1 Ausgangssituation und Problemstellung

Bergbaubedingt fallen weltweit schwefelsaure Wasser an. Schwefelsaures Wasser bildet sich, wenn metallsulfidhaltige Minerale in Kontakt mit Wasser, Sauerstoff und/oder dreiwertigem Eisen kommen (Gleichungen 1 und 2). Metallsulfide stellen eine wichtige Gruppe von Erzen dar und treten verbreitet in pyrithaltigen Kohlen und im Abraum des Braunkohlebergbaus auf (KLAPPER 2002).



Bisher werden zur pH-Wertanhebung vor allem alkalisch wirkende Chemikalien (z.B. Kalkmilch, Soda) eingesetzt. Die Nachteile dieses Verfahrens sind der große technische Aufwand, der hohe Bedarf an Alkalisierungsmitteln und die damit verbundenen Betriebskosten. Die Verfahren der chemischen Neutralisierung bergen ein hohes Risiko der Wiederversauerung der sanierten Gewässer, wie schon in mehreren Fällen beobachtet wurde (PREUß 2004). Zudem wird durch die Zugabe von Alkalisierungsmitteln zwar der pH-Wert angehoben, aber es ist nicht möglich die Sulfatkonzentration deutlich zu senken.

Die geogen versauerten Grubenwasser des mitteldeutschen und Lausitzer Braunkohlereviers sind zu einem großen Teil durch pH-Werte im Bereich von 2 bis 3,5, hohe Sulfat- und Metallkonzentrationen, die Abwesenheit von Hydrogencarbonat und auffallend dunkle rotbraune Färbungen (aufgrund des

hohen Eisengehaltes) gekennzeichnet. Durch diese hydrochemischen Beeinträchtigungen wird die Nutzung der Gewässer für Erholung, Fischerei und als Brauchwasserreservoir stark eingeschränkt (CARMENKE 2007).

Es besteht ein dringender Bedarf an einer wirtschaftlich tragfähigen und umweltverträglichen Lösung zur Behandlung bergbaubedingt schwefelsaurer Wasser.

2 Behandlung schwefelsaurer Wasser in einem Constructed Wetland

2.1 Technologieansatz

Es wurde eine passiv biologische Wasserbehandlungstechnologie entwickelt, durch die schwefelsaures Wasser neutralisiert wird und Sulfat- und Eisenverbindungen entzogen werden. Für die Behandlung derartiger Wasser wurde eine mehrstufige Anlage konzipiert, um so die im Folgenden aufgeführten erforderlichen Behandlungsschritte und -prozesse zu erreichen:

Eisenabtrennung

Das zu behandelnde, sauerstoffarme Wasser wird über eine Belüftungskaskade geleitet. Dabei wird Sauerstoff eingetragen, wodurch das gelöste Fe(II) zu Fe(III) oxidiert wird und dieses als Eisenhydroxid ausfällt. Die Sedimentation und Abtrennung der Eisenhydroxidflocken erfolgt in einem der Kaskade direkt nachgeschalteten Sedimentationsbecken.

Neutralisation

Nach der Eisenabtrennung wird mittels einer Kalksteindrainage der pH-Wert des Wassers in den neutralen Bereich angehoben. Durch die Bildung von Hydrogencarbonat wird eine Senkung der Wasserstoffionenkonzentration (siehe untere Gleichung) und damit ein Zunahme der Alkalinität erreicht.



Sulfatreduktion

In einem abgedeckten Kiesfilter wird durch anaerobe heterotrophe Bakterien, die organische Kohlenstoffverbindungen als Energiequelle nutzen, Sulfat als terminaler Elektronenakzeptor reduziert. Als Kohlenstoffquelle wird Melasse und als Stickstoffquelle Ammonium zugegeben.

Bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion wird Schwefelwasserstoff freigesetzt (vgl. nachfolgende Gleichung). Die Sulfatkonzentration wird vermindert und der pH-Wert wird erhöht.



Die erforderlichen sulfatreduzierenden Bakterien werden durch die Animpfung des Kiesfilters mit Faulschlamm eingebracht.

Sulfidausfällung

Das durch die mikrobielle Sulfatreduktion mit Schwefelwasserstoff angereicherte Wasser wird durch eine Eisengranulatdrainage geleitet. Die im Wasser enthaltenen gelösten Sulfidverbindungen verfügen über eine hohe Bindungsaffinität gegenüber Eisen und werden als Eisensulfid und Eisendisulfid gefällt (Gleichungen 5 und 6). Diese Verbindungen sind schwer löslich und werden in ungelöster Form zurückgehalten.



Die Sulfatreduktion und anschließende Fällung von Eisendisulfid bilden die Umkehrung der für die Versauerung von Grubenwässern hauptverantwortlichen Pyrit-/Markasitverwitterung.

Kohlenstoffabbau

Durch die Zugabe von Melasse in den Zulauf des Kiesfilters für die Sulfatreduktion wird der Chemische Sauerstoffbedarf des Wassers erhöht. Nach der Sulfatreduktionsstufe noch im Wasser verbliebene organische Kohlenstoffverbindungen werden in einem bepflanzten Kiesfilter abgebaut. Dies geschieht mittels Kohlenstoff und Nährstoff verbrauchender biologischer Prozesse. Dadurch wird eine Sauerstoffzehrung in der Vorflut verhindert.

2.2 Einsatz des Verfahrens im Pilotmaßstab

Durch umfangreiche Säulenversuche im Labor wurden die Verfahrensparameter für eine größer skalierte Pilotanlage im Technikum ermittelt. Die Behandlung von schwefelsaurem und eisenreichem Wasser wird in den folgenden in Reihe geschalteten Behandlungsstufen realisiert: Belüftungskaskade, Sedimentationsbecken, Kalksteindrainage, Kiesfilter mit anaerobem Milieu, Eisengranulatdrainage und Kiesfilter mit aerobem Milieu.

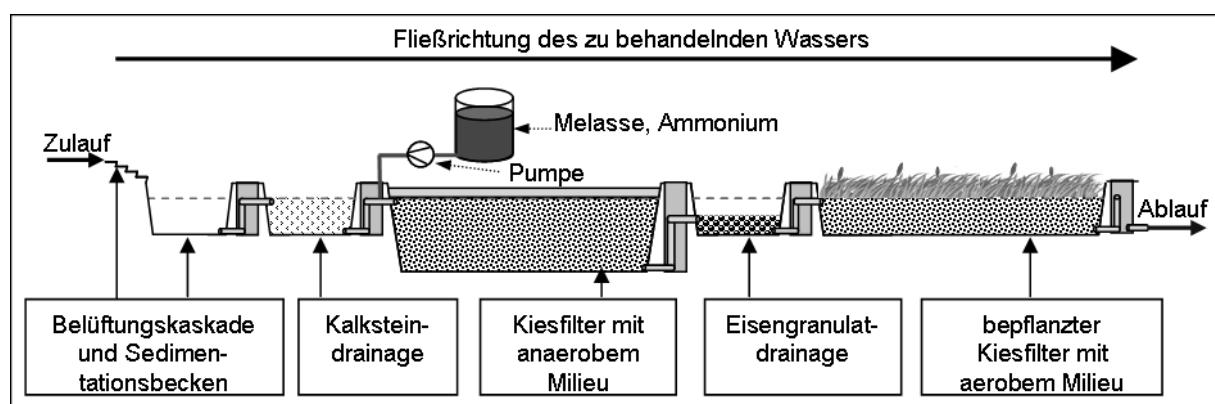


Abb. 1: Prinzipskizze der Pilotanlage

Die in Abb. 1 dargestellten Behandlungsstufen werden nacheinander horizontal von dem zu behandelnden Wasser durchströmt. Im Zulauf des Kiesfilters mit anaerobem Milieu wird proportional zum Durchsatz Melasse und Ammonium zudosiert. Innerhalb der einzelnen Stufen laufen, räumlich voneinander getrennt, die in Kapitel 2.1 näher beschriebenen Behandlungsprozesse ab.

2.3 Design, Betrieb und Monitoring der Pilotanlage

In dem Pilotversuch wurde eisen- und sulfatbelastetes Wasser (Eisengehalt: 25-54 mg/l; Sulfatgehalt: 1.020-1.220 mg/l) aus dem mitteldeutschen Braunkohlerevier behandelt. Die Wasserentnahme erfolgte aus einem offenen Kanal, der den Tagebau Vereinigtes Schleenhain (ca. 25 km südlich von Leipzig) entwässert und in das Tagebaurestloch Haselbach III mündet. Die Pilotanlage ist aus sechs miteinander gekoppelten Behandlungsstufen (Belüftungskaskade, Sedimentationsbecken, Kalksteindrainage, Kiesfilter mit anaerobem Milieu, Eisengranulatdrainage und bepflanzter Kiesfilter (siehe Abb. 2)) aufgebaut. Der Betrieb und das Monitoring der Pilotanlage erfolgten kontinuierlich über einen Zeitraum von insgesamt 6 Monaten.

Das zu behandelnde Wasser ist wie folgt zu charakterisieren:

pH	5,73–5,99
Eisen	26–54 mg/l
Sulfat	ca. 1.100 mg/l

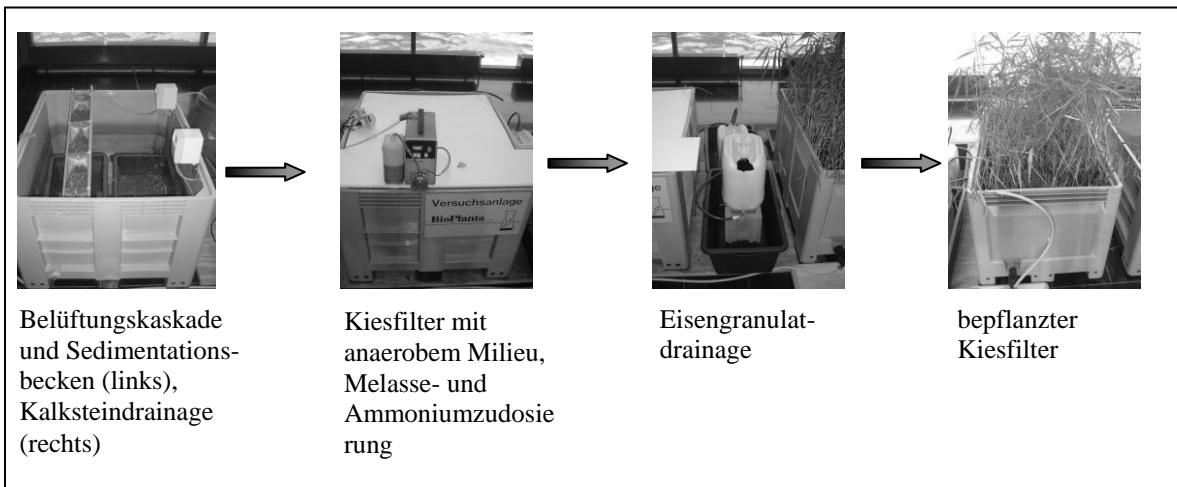


Abb. 2 Aufbau der Pilotanlage

Über den gesamten Versuchszeitraum wurden die Konzentrationsverläufe des pH-Werts, des Chemischen Sauerstoffbedarfs, des Sauerstoff-, Sulfat-, Eisen- und Sulfidgehalts im Ablauf der Pilotanlage und zwischen den einzelnen Behandlungsstufen überwacht.

2.4 Auswertung des Pilotversuchs

Das Bergbauwasser wurde über eine Belüftungskaskade und anschließend durch ein Sedimentationsbecken geleitet. Durch den Eintrag von Sauerstoff in das Wasser erfolgte eine Oxidation des gelösten Eisens und damit eine Fällung und Sedimentation als Eisenhydroxid. Der Gesamteisengehalt des Wassers wurde von 25 - 54 mg/l auf 0 - 3 mg/l verringert. Einer Verblockung und Inertisierung des Kalkgestein in der nachgeschalteten Behandlungsstufe, wurde dadurch gleichzeitig entgegen gewirkt.

Der pH-Wert des Wassers wurde durch die Passage einer Kalksteindrainage dauerhaft von kleiner 6 auf 7 - 7,5 angehoben. Durch eine hydrogeochemische Modellierung mittels PHREEQC wird belegt, dass unter den vorliegenden Milieubedingungen und Sulfatkonzentrationen keine Gipsbildung in der Kalksteindrainage eintritt. In das Modell wurden die Wasserbeschaffenheit, die Verweilzeit und das Reaktionsvolumen der Kalksteindrainage eingesetzt. Anhand der Modellierungen ergibt sich für Gips im Ablauf der Kalksteindrainage ein Sättigungsindex von -0,16.

Nach der Eisenabtrennung und pH-Werterhöhung wurde das Wasser durch einen abgedeckten Kiesfilter geleitet. Der Kiesfilter wurde bei der Inbetriebnahme mit Faulschlamm als Träger sulfatreduzierender Mikroorganismen inkuliert. In den Zulauf der Sulfatreduktionsstufe wurden Melasse und Ammonium zudosiert. Nach einer Einfahrphase von etwa 15 Tagen setzte eine signifikante Sulfatreduktion ein. Es ist gelungen, die Sulfatkonzentration von rund 1.100 mg/l im Zulauf auf unter 300 mg/l im Ablauf zu senken. Die Sulfatabbaurate lag bei ca. 140 mg/(l*d).

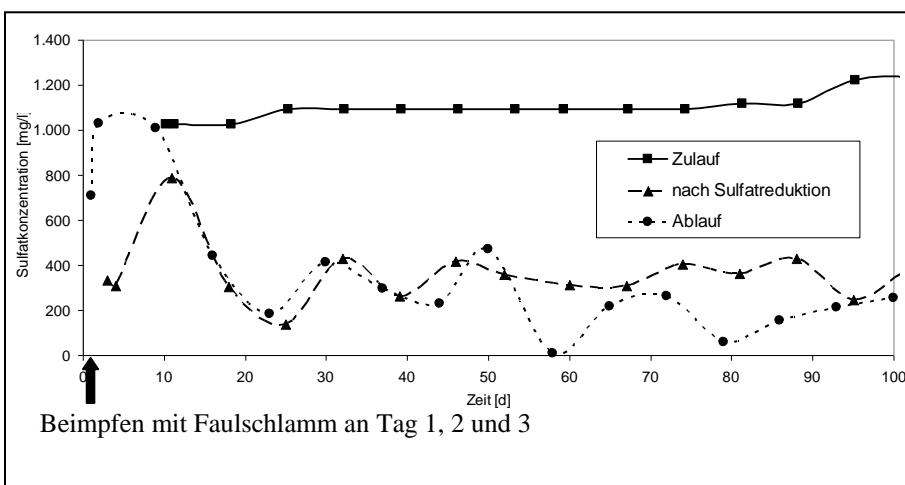


Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Sulfatkonzentration

Bei der mikrobiellen Sulfatreduktion entsteht Schwefelwasserstoff. Die Sulfidkonzentration im Ablauf der Sulfatreduktionsstufe erreichte Werte von bis zu 45 mg/l. Durch die anschließende Sulfidfällung mittels einer Eisengranulatdrainage wurde dieses vollständig immobilisiert und konnte im Ablauf der Pilotanlage nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Melassezugabe in den Zulauf der Sulfatreduktionsstufe bewirkte eine Erhöhung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) auf rund 2.000 mg/l. Bis 75 Tage nach der Inbetriebnahme war im Ablauf der Pilotanlage ein CSB von kleiner 280 mg/l zu verzeichnen. Nach 75 Tagen stellte sich ein stabiler und nahezu vollständiger Abbau des CSBs bis unterhalb der Nachweisgrenze ein.

Zur Überprüfung, ob sich die Kalksteindrainage auch für die Behandlung von Wasser mit einem pH-Wert von im Mittel 1,5 eignet, wurde ein zusätzlicher Versuch durchgeführt. In diesem wurde der pH-Wert des Bergbauwassers auf 1,5 eingestellt. Die hydraulische Verweilzeit in der Kalksteindrainage betrug 0,6 Tage. Es gelang den pH-Wert über die gesamte Versuchsdauer von 70 Tagen stabil von 1,5 auf über 6 anzuheben. Eine Verringerung der Pufferwirkung wurde nicht festgestellt.

2.5 Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen des Pilotversuchs mit Wasser aus dem mitteldeutschen Braunkohlebergbau können folgende wesentliche Schlussfolgerungen getroffen werden:

- Durch die Belüftung des Wassers, Oxidation und Sedimentation des Eisens kann der Gesamt-eisengehalt um 95% reduziert werden.
- Der pH-Wert von stark saurem sulfatbelastetem Wasser (pH 1,5) kann mittels einer Kalksteindrainage stabil auf über 6 angehoben werden.
- Durch die mikrobielle Sulfatreduktion sind Abbaurate von bis zu 140 mg/(l*d) erreichbar.
- Bei der biologischen Sulfatreduktion gebildetes Sulfid wird durch Eisen(di-)sulfidfällung vollständig immobilisiert.

3 Ausblick

Durch die Ausnutzung passiver chemisch-physikalischer und biologischer Prozesse ist es möglich, in schwefelsaurem Wasser enthaltenes Eisen abzutrennen, den pH-Wert nachhaltig anzuheben und den Sulfatgehalt signifikant zu reduzieren. Mit dem entwickelten Verfahren ist eine wirtschaftlich tragfähige und umweltverträgliche Behandlung schwefelsaurer Wasser realisierbar.

Auf der Grundlage der Ergebnisse des Pilotversuchs wurden bereits für konkrete aktive und in der Sanierung befindliche Bergbaustandorte in Chile und Deutschland Konzepte für den Bau und Betrieb von Constructed Wetlands zur Behandlung von schwefelsaurem Wasser erarbeitet.

4 Literaturverzeichnis

Carmienke, I. (2007): Auswirkungen der Ablaufbeschaffenheit der Seen auf die Fließgewässer - Präsentation zum Fachgespräch "Versauerung der Seen im Südraum von Leipzig"

EPA – US Environmental Protection Agency (Hrsg.) (2000): Abandoned Mine Site Characterization and Cleanup Handbook. Seattle. 129 S.

Klapper, H. (2002): Strategien und Technologien gegen die geogene Versauerung von Bergbauwässern. In: Gewässerreport (Nr. 7) - Tagungsband zum Workshop „Biogene Alkalinitätsproduktion und Neutralisierung als ergänzende Strategie für die Restaurierung von extrem sauren Tagebauseen“. S. 19-24

Preuß, V. (2004): Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebauseen. Dissertation . Cottbus, Brandenburgische Technische Universität.