



BTU

# Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees

Verbundprojekt GFI Dresden / BTU Cottbus



Teilprojekt 1: Untersuchung und Bewertung der durch die Flutung der Restseen im Norden von Senftenberg bewirkten Gefährdung von Schutzgütern.



BMBF 02-WB 0068

Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2000 – 31.08.2003 mit kostenneutraler Verlängerung bis 31.12.2003

Teilprojekt 2: Gefährdungsminderung durch Maßnahmen zur Untergrundbehandlung des nördlich den Senftenberger See zuströmenden Grundwassers



## Veranlassung

Untersuchungen des DGFZ mit der BTU ermittelten eine Gefährdung des Senftenberger Sees. Mit dem Erreichen der Endwasserstände in den nördlich gelegenen Tagebauseen (Ise-See und Sedlitzer See), die über denen des Senftenberger Sees liegen werden, strömt in Zukunft potenziell saures Kippengrundwasser von Norden dem See zu. Die mit dem Zustrom von Kippengrundwasser (bis 50 mmol/L) verbundene Säurefracht lässt sich nicht mehr durch den Zufluss der Schwarzen Elster (um 0,5 mmol/L Pufferung) kompensieren.

Im Rahmen des Teilprojektes 2 werden verfahrenstechnische Untersuchungen zur Vorbereitung einer Untergrundbehandlung bergbaueinflusster Grundwässer durchgeführt.

## Grundlagen

Die Acidität von Grund- und Oberflächenwasser wird über das Neutralisationspotential NP quantifiziert, das die säurebildende Wirkung von Eisen, Aluminium und Manganionen mit berücksichtigt.

$$NP \approx K_{S4,3} - 3 \cdot c_{Al^{3+}} - 2 \cdot c_{Fe^{2+}} - 2 \cdot c_{Mn^{2+}}$$

Das Neutralisationspotential eignet sich zur Definition von Sanierungszielen und zum Vergleich verschiedener Sanierungsverfahren. Die Säuremenge von NP = -1 mmol entspricht einem Kalkbedarf von 28g CaO bei der chemischen Neutralisation. Abbildung 1 stellt die im Kippengebiet ablaufenden Reaktionen vereinfacht in der (-NP/c<sub>SO<sub>4</sub></sub>)-Ebene dar.

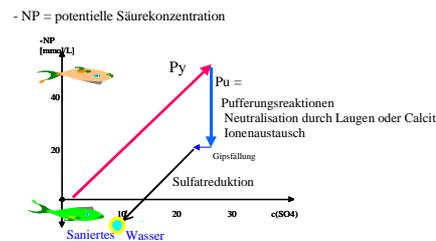
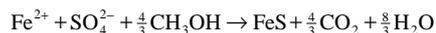


Abb.1: Wirkung der Pyritverwitterung (Py), diverser Pufferungsreaktionen (Pu) und der Sulfatreduktion auf die potentielle Säure- und Sulfatkonzentration eines Wassers

Die Sulfatreduktion mit Methanolsubstrat läuft im Grundwasser wie folgt ab:



Dabei wird der bei der Sulfatreduktion entstehende Schwefelwasserstoff mit gelöstem Eisen(II) in Form von Eisenulfid abgeschieden. Wenn nicht ausreichend gelöstes Eisen zur Verfügung steht, werden auch Eisenhydroxide gelöst oder es entsteht unerwünschter Schwefelwasserstoff.



Die Gruppe der Bakterien, die Sulfate als Elektronenakzeptoren verwenden, werden sulfatreduzierende Bakterien (SRB) genannt und nutzen niedermolekulare Verbindungen, wie z. B. Lactat, Pyruvat, Formiat, Malat, Acetat, Ethanol, Methanol u.a., als Kohlenstoffquelle. Der optimale pH-Wert für SRB liegt im Bereich von 6,5 bis 7,5.

Die meisten Erfahrungen zur Sulfatreduktion mit enzymkinetischen Modellansätzen zur Bemessung und Steuerung von Anlagen liegen aus der anaeroben Abfallverwertung bei Temperaturen um 37°C vor. Dabei stehen sie häufig in Konkurrenz mit methanproduzierenden Bakterien (MPB). Beide Spezies weisen eine ähnliche Substrataffinität auf. Die Übertragung der Literaturdaten auf die Grundwasserverhältnisse ergibt nur Teilungsraten von 2-3 d<sup>-1</sup>. Damit erklären sich die z. T. sehr langen Einarbeitungszeiten.

Die reduktive Behandlung von saurem Tagebauseewasser wird häufig durch das verfügbare Eisen limitiert.

Die Sanierungsreaktionen laufen unabhängig von den gewählten Randbedingungen u.a. in zwei wesentlichen Stabilitätsbereichen ab:

1. Sulfatreduktion unter Bildung hoher Schwefelwasserstoffkonzentrationen mit beginnender Eisensulfidfällung. Bereits eine sehr niedrige KAK=4 mmol/kg kann unter diesen Bedingungen zu erheblichen Verzögerungen der Einarbeitung führen.
2. Stabile Sulfatreduktion unter Fällung von Eisensulfid und Siderit, ggf. auch Calcit. Dabei kann die Hydrogencarbonatkonzentration auf mehrere mmol/L steigen wobei Sulfidschwefel kaum noch nachweisbar ist.

Die zweite Phase wurde bisher nur in Laborversuchen vollständig erreicht. In der gegenwärtig betriebenen Versuchsanlage zur Untergrundbehandlung (Senftenberger See) ist ein deutlicher Trend zum Übergang in die zweite Phase vorhanden.

## Versuchsanlage

Gegenwärtig werden Feldversuche zur mikrobiellen Sulfatreduktion im Untergrund des südlichen Grundwasseranstromes an den Senftenberger See durchgeführt.

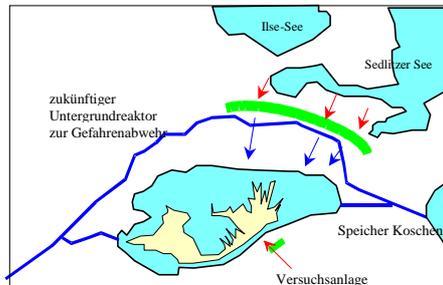


Abb. 2 Ungefähre Lage des Untergrundreaktors zum Schutz des Senftenberger Sees und die Lage der Versuchsanlage

Durch Einnischen von Methanol (Substrat) und Nährstoffen in den Grundwasserstrom wird im Abstrom ein diffuser sulfatreduzierender Untergrundreaktor geschaffen. Für die Behandlung des anströmenden Grundwassers, mit NP ≈ -7,5 mmol/L, werden 165 mg/L Methanol benötigt.

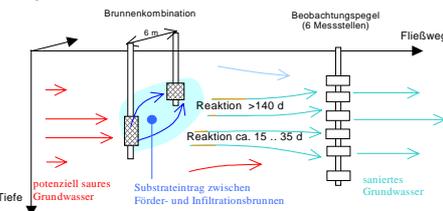


Abb. 3 Versuchsanlage im südlichen Grundwasseranstrom des Senftenberger Sees

Die volle Leistungsfähigkeit des entwickelten Untergrundreaktors konnte aus biochemischen Gründen während des einjährigen Versuchsbetriebes noch nicht erreicht werden. Die Einarbeitung des anliegenden Grundwassers bis pH > 5,5 erfordert besonders bei den grundwasserüblichen Temperaturen längere Zeit. Die verzögerte Einarbeitung im Versuchsbetrieb war entsprechend dem Versuchskonzept auf den sparsamen Einsatz von Nährstoffen zurückzuführen. Es sollten zunächst die Reserven des Aquifers nachweislich aufgebraucht werden um unnötige Einträge in die Umwelt zu vermeiden.

Tab.1: Grundwasserbeschaffenheiten vor Beginn der Versuche im Vergleich mit den bisher besten Behandlungsergebnissen, sowie Grundwasser nördlich des Senftenberger Sees (Kippe Sedlitz)

Parameter		15...35 d		140 d		Sedlitz
		vor	III./03	vor	III./03	vor
pH	1	4,40	5,26	4,30	5,57	>5,0
K <sub>S4,3</sub>	mmol/L	<0,1	0,46	0	0,67	1,0
Fe	mg/L	180	102	120	6,3	1110
Sulfid-S	mg/L	<0,01	<5	<0,01	52	<0,01
SO <sub>4</sub>	mg/L	1900	1200	1100	800	3500
NP	mmol/L	-7,3	-2,2	-4,8	+1,1	-32

Die Veränderung der Sulfatkonzentration ist durch standortbedingte räumliche und zeitliche Inhomogenitäten nur bedingt auswertbar. In der Schicht mit >140d Fließzeit wird unter Eisenmangel Schwefelwasserstoff gebildet (hydrochemische Leistungsgrenze erreicht).

## Verfahrenskonzept

Das technisch umgesetzte Verfahren ist zwischen denen der konventionellen Altlastensanierung und der Natural Attenuation einzuordnen.

Unter den prognostizierten Verhältnissen ist nach der Strömungsumkehr im Nordraum des Senftenberger Sees mit einem Säurestrom von 20 kmol/(d.km) zu rechnen. Das entspricht einem jährlichen Kalkbedarf von über 200t CaO pro lfd. Kilometer. Durch Pufferungsvorgänge in der quartären Rinne wird in den ersten Jahren ein Teil des negativen Neutralisationspotenzials abgepuffert aber langfristig ist mit einer Säurefracht in dieser Größenordnung zu rechnen.

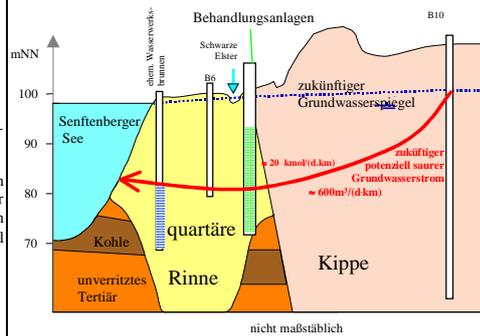


Abb. 4: Schnitt durch die quartäre Rinne und die Kippe Sedlitz mit der ungefähren Lage von Messeinrichtungen (B6, B10) und einem möglichen Standort für die Grundwasserbehandlungsanlagen zur Gefahrenabwehr

Die nördlich des Senftenberger Sees vorhandenen potenziell stark sauren Kippengrundwässer bieten bei pH > 5,5 den Sulfatreduzierern bessere Wachstumsvoraussetzungen als die gegenwärtige Versuchsanlage anströmenden Wässer. Zur biochemischen Entsäuerung unter Nutzung des vorhandenen Eisendepots sind dazu etwa

- 800mg/L Methanol einzutragen, das sind ca.
- 700L/(d.km).

Dabei lässt sich die Sulfatkonzentration auf

- 1800 mg/L senken.

Ohne zusätzliche Eisenzufuhr würde die fortgesetzte Sulfatreduktion zur Anreicherung des behandelten Grundwassers mit giftigem Schwefelwasserstoff führen. Die Leistung dieses Verfahrens bezüglich der Sulfatreduktion wird durch das verfügbare Eisen begrenzt.

Problematisch ist bei dem hohen Substratbedarf die sichere Finanzierung über die jahrzehntelangen Sanierungsanfordernisse. Wenn der Substratbedarf durch geeignete industrielle Abwässer abgedeckt werden kann, entfällt deren Behandlung. Das dadurch eingesparte Geld könnte der Sanierung zur Verfügung gestellt werden. Damit ergeben sich für Industrieansiedlungen Standortvorteile.

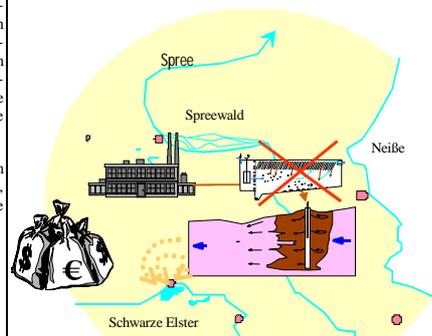


Abb.5: Kombination von Bewirtschaftung und Sanierung

Unter den industriellen Substraten, mit denen Methanol substituiert werden kann, befinden sich:

- o Molke
- o Weitere Abwässer aus der Lebens- und Futtermittelindustrie
- o Vergärungsrückstände

Fäkalienbelastete Substrate werden ausgeschlossen. Die Kriterien zur Feststellung der Genehmigungsfähigkeit werden im Abschlußbericht des Projektes vorgestellt.