

Alkalinitätserhöhung in sauren Grubenwässern durch CO₂- Zugabe

Broder Merkel

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09596 Freiberg/Sachsen, E-Mail: merkel@geo.tu-freiberg.de

Die Behandlung von Acid Mine Drainage ist in vielen Bergaugebieten oder ehemaligen Bergaugebieten eine dringende Aufgabe. Neben aktiven Wasseraufbereitungsanlagen kommen in zunehmendem Maße passive Anlagen zum Einsatz. Wasseraufbereitungsmaßnahmen müssen auch unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit geprüft werden. Hier ist insbesondere die CO₂-Massenbilanz zu beachten, wobei eine bestimmte Belastung der Atmosphäre in jedem Fall erfolgt, da durch die Verschiebung des pH-Wertes in den Neutralbereich es immer zu einer Entgasung von CO₂ kommt. Die Verwendung von Kalk oder Dolomit ist eine Möglichkeit, einem Wasser Alkalinität zuzuführen und gleichzeitig den pH-Wert anzuheben. Ebenso ist es möglich, die Alkalinität durch Zugabe von gasförmigem CO₂ zu erhöhen und die pH-Wert Anhebung mittels CaO, Ca(OH)₂ oder eines anderen Neutralisationsmittels zu bewerkstelligen. Wird allerdings das CaO z.B. aus Kalk gebrannt, ist die Gesamtbilanz bezüglich CO₂ nicht nachhaltig, weil das CO₂ beim Brennen des Kalkes aus dem Carbonat entfernt und der Atmosphäre zugeführt wird. Anders sieht die Gesamtbilanz aus, wenn Flugaschen aus Kraftwerken zum Einsatz kommen. Hier muss aber geprüft werden, welche Elemente auf den Flugaschen angereichert sind und ob sie mobilisierbar sind. Die Verwendung von gasförmigen CO₂ in Verbindung mit CaO aus Flugaschen kann somit eine nachhaltige Methode zur CO₂-Sequestrierung und zur Behandlung von sauren Grubenwässern sein.

1 Einleitung

Acid Mine Drainage (AMD) ist ein weltweites Problem in allen Gebieten, in denen Bergbau betrieben wird und sulfidische Minerale mit Sauerstoff in Berührung kommen. Die Sulfidverwitterung führt zu niedrigen pH-Werten und teilweise negativen pH-Werten (NORDSTROM et al. 2000) sowie hohen Sulfatgehalten. Abhängig vom sulfidischen Mineral nimmt auch die Konzentration des jeweiligen Metals im Wasser zu; bei Verwitterung von Arsenopyrit sind es die Elemente Eisen und Arsen. Deren Konzentrationen können durch die Bildung von Sekundärmineralen limitiert werden. Dies gilt auch für hohe Sulfatgehalte, wenn z.B. Calcium im Wasser gelöst vorliegt, weil dann Gips als limitierende Mineralphase die Sulfatgehalte absenken kann. Die niedrigen pH-Werte bewirken zudem, dass auch andere Minerale aufgelöst werden und auf diese Weise weitere Elemente in Lösung gehen. Da die Sulfidverwitterung letztlich auf die Bildung von Schwefelsäure hinausläuft, ist der pH-Wert, der sich bei der Zugabe einer bestimmten Menge an Schwefelsäure in einem Wasser einstellt, eine Frage der Alkalinität [ALK] des Wassers. Unter Alkalinität wird die Fähigkeit eines Wassers verstanden, eine Säure zu puffern. In einem Wasser mit geringer Alkalinität wird sich somit bei gleicher Säuremenge ein niedrigerer pH einstellen als in einem Wasser mit hoher Alkalinität. Die Erhöhung der Alkalinität eines

Wassers hat primär nichts mit der Anhebung des pH-Wertes eines Wassers zu tun und die Alkalinität sagt auch nichts darüber aus, in welchen pH-Bereichen die Pufferkapazität am größten ist. Der überwiegende Anteil der Alkalinität eines Wassers ergibt sich aus dem im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoff und der Protonenbilanz:

$$[\text{ALK}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

In Gegenwart anderer Basen und Säuren kann und muss die Gleichung z.B. wie folgt erweitert werden:

$$[\text{ALK}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{B(OH)}_4^-] - [\text{H}^+] - [\text{NH}_4^+] - [\text{HSO}_4^-] - 2[\text{Mn}^{2+}] - 2[\text{Fe}^{2+}] - 2[\text{Cu}^{2+}] - 3[\text{Al}^{3+}]$$

Auch Humin- und Fulvinsäuren können Beiträge zur Alkalinität eines Wassers liefern, wenn die Konzentrationen entsprechend sind. Um das Pufferungsvermögen eines Wassers gut zu beschreiben, ist es empfehlenswert, nicht die übliche Endpunkt-Titration auf pH 4.2 und 8.3 durchzuführen, sondern Titrationskurven aufzunehmen.

2 Sanierung saurer Wässer

Tab. 1 zeigt verschiedene Chemikalien, die für eine Wasserbehandlung von AMD in Frage kommen. Alle Substanzen können für aktive Wasserbehandlungsanlagen verwendet werden, da dort

gezielt eine Dosierung erfolgt. Für passive Verfahren scheiden Flüssigkeiten und solche mit extrem hoher Reaktivität mit Wasser (Ätznatron, CaO) per se aus, da sie eine Dosierung verlangen. Somit kommen letztlich nur die grau markierten Substanzen der Tab. 1 in Frage, soweit die Reaktivität nicht auf Grund besonderer Behandlung geändert wurde. Kalkstein oder Dolomit werden häufig in der Wasseraufbereitung insbesondere bei passiven Verfahren verwendet, weil sie im Vergleich zu den anderen Materialien kostengünstig sind; dabei wird aber oft nicht berücksichtigt, dass es eine vergleichsweise geringe Neutralisierungseffizienz hat. Lediglich 30% der eingesetzten Menge dient letztlich der pH-Anhebung des sauren Wassers. Die pH-Anhebung auf Werte um 9 ist aber gewollt, um Carbonat und andere im Wasser gelöste Metalle (Cd, Zink, Kupfer, Blei, Eisen etc.) in Form schwerlöslicher Minerale auszufällen.

2.1 Sanierungsstrategien in Braunkohletagebaugebieten

Im Hinblick auf Sanierungsstrategien muss unterschieden werden in Bereiche mit anstehendem **Gebirge, Kippen, Restlöchern und Fließgewässern**. Die geringste Belastung weist in der Regel das anstehende Gebirge aus. Wenn hier eine Sanierung stattfinden muss, so sind dazu alle im Bereich der Grundwassersanierung üblichen Methoden generell anwendbar. Das größte Schadstoffpotential enthalten die Kippen vor allem in den tieferen Bereichen, während in den oberflächennahen Bereichen die Sulfide möglicherweise bereits verwittert sind. Detaillierte

Untersuchungen zum Grad der Pyrit-Verwitterung in der Kippe Espenhain zeigten, dass dieser deutlich geringer als erwartet war. Die Verwitterungszone mit geringen pH-Werten des Porenwassers reicht nach mehr als 40 Jahren Liegezeit der Kippe im Wesentlichen nicht tiefer als 5 m (HÄFNER et al. 2000). Werden Restlöcher überwiegend mit Fremdwasser geflutet, wird sich zunächst eine recht gute Wasserqualität einstellen, die im Wesentlichen abhängig vom Flutungswasser ist. Dieses Wasser wird auch zum Teil in die entwässerten Aquifere des anstehenden Gebirges und in die Kippen infiltrieren. Nach Abschluss der Flutung stellt sich aber wieder ein hydraulisches Abflussregime ein in Abhängigkeit von den zum Teil künstlich geschaffenen Verbindungen zwischen den einzelnen Restseen. Es ist aber kaum möglich, letztlich eine Durchströmung von Kippen zu verhindern; somit wird das Säurepotential der Kippen in die Restsee oder in die Grundwasserleiter transportiert. In Kippen gebildete Sekundärminerale wie Jarosit werden vom einströmenden Grundwasser gelöst und sind schwer beherrschbar. Pyrit in den Kippen wird weiter gelöst, da das Grundwasser Sauerstoff mit sich bringt und abbaubarer organischer Kohlenstoff in Form von Kohle in ausreichender Menge für die Mikroorganismen zur Verfügung steht.

Prinzipiell ist es sinnvoll, die Sanierung an der Schadstoffquelle anzusetzen. Für **Kippen** bestehen verschiedene Sanierungsoptionen:

- Vollständige oder teilweise hydraulische Isolation
- Klassisches Pump and Treat

Table 1: Chemische Komponenten zur Behandlung von AMD

Name	Chemische Bezeichnung	Formel	Neutralisations-Effizienz
Kalkstein	Calciumcarbonat	CaCO ₃	30%
Dolomit	Ca-Mg-Carbonat	CaMg(CO ₃) ₂	30%
Gebrannter Kalk	Calciumhydroxid	Ca(OH) ₂	90%
Ungelöschter Kalk	Calciumoxide	CaO	90%
Soda	Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	60%
Ätznatron	Natriumhydroxid	NaOH	100%
20% Natronlauge	Natriumhydroxid	NaOH	100%
50% Natronlauge	Natriumhydroxid	NaOH	100%
Ammoniak	Ammonium	NH ₃	100%

- Permeable reaktive Barrieren um den Kippenkörper
- Injektion von Chemikalien in den Kippenkörper
- Anlegen von Reaktionsteppichen

Eine vollständige Isolierung mittels Spundwänden oder Schlitzwänden einerseits und einer Oberflächenabdichtung andererseits ist zwar technisch denkbar, aber extrem kostenintensiv und auch problematisch, weil der eigentliche Schadstoffherd nur isoliert wird und es allenfalls über längere Zeiträume durch natürliche Prozesse im Kippenkörper (natural attenuation) zu einer Fixierung mobiler Schadstoffe (Sulfidausfällung infolge mikrobiellen Abbaus von Sauerstoff) kommen kann.

Auch im Bereich von Kippen kann zumindest theoretisch klassisches Pump and Treat stattfinden. Dazu bedarf es Förder- und Injektionsbrunnen und einer Wasserbehandlungsanlage. Das Verfahren ist extrem teuer, zudem sprechen die vergleichsweise schlechten Durchlässigkeiten gegen dieses Verfahren.

Auch permeable reactive Barrieren (PRB's) sind denkbar, aber in diesem Fall auch sehr kostenintensiv. Ferner haben sie eine ungewisse Standzeit, so dass schwer abgeschätzt werden kann, ob sie in ihrer Lebenserwartungszeit in der Lage sind, das gesamte Schadstoffpotential aufzunehmen. Hinzu kommen Probleme mit Kolmation der PRB's und Deaktivierung von reaktiven Oberflächen. Eine Variante sind passive Festbettreaktoren, die auf die Böschungen der Kippen aufgebracht werden. Beim Anlegen von solchen Reaktionsteppichen sind die Fragen der mechanischen Stabilität solcher Reaktionsteppiche zu prüfen.

Die Injektion von flüssigen Chemikalien, Mikroorganismen und/oder Gasen ermöglicht die Schadstofffixierung an Ort und Stelle indem zum Beispiel reduzierende Bedingungen erzeugt werden und damit eine weitere Sulfidoxidation unterbunden wird respektive bereits gelöste Metalle wieder in Form von Sulfiden ausgefällt werden. Allerdings sind nicht alle Metalle in sulfidischer Form zu binden und die einsetzbaren Reduktionsmittel nicht unproblematisch, was ihre Umweltverträglichkeit angeht. Insgesamt muss auch davon ausgegangen werden, dass diese Verfahren, bis auf das Anlegen von Reaktionsteppichen, sehr kostenintensiv sind, da sie unter Anderem eine große Zahl von Bohrungen erfordern, um die Reagenzien mehr oder weniger gleichmäßig in der gesamten Kippe zu verteilen. Reaktions-

teppiche können kostengünstig mit Maßnahmen der Kippenmelioration kombiniert werden.

Für Seen stehen folgende Varianten zur Sanierung zur Verfügung

- Pump and treat
- Insitu Behandlung
- Kolmation

Klassisches Pump und Treat - also Wasser aus dem See pumpen, einer Wasserreinigungsanlage zuführen, dort behandeln und dann wieder in den See pumpen - erscheint wenig sinnvoll, da es a) kostenintensiv ist und b) bei ausreichendem Volumen es zu einer Konzentrationsabnahme des abgepumpten Wassers führt, wodurch gleichzeitig die Effizienz der Wasseraufbereitungsanlage sinkt, wenn die Reaktionskinetik erster oder höherer Ordnung ist.

Als insitu-Verfahren kommen das Einmischen von Reagenzien in Wasser, in wässriger Suspension oder als Gas sowie durch das Einsetzen von Reaktionskörpern (z.B. ACIDOSAN-Verfahren) oder Reaktoren (z.B. Stroh-Ethanol-Carbokalk-Verfahren) in Frage.

Schließlich ist noch eine Kolmation der Gewässersohle denkbar. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass eine Kolmation Seewasser vor dem Eindringen in den Untergrund schützen kann, dies aber umgekehrt kaum möglich ist. Ist das Potential (des Grundwassers) im angrenzenden Gebirge oder der Kippe höher als im See, dann bricht dieses Potential die Kolmation auf und Wasser strömt aus dem Gebirge oder der Kippe über diese Bruchstellen in den See.

Allen See-Sanierungsverfahren ist zu Eigen, dass sie nicht die Quelle der Kontamination beseitigen respektive sanieren, sondern immer nur den Anteil, der aus den Kippen mit dem Grundwasserstrom ausgetragen wird. Deshalb sind See-Sanierungen immer in Kombination zu einer Kippensanierung zu sehen. Wenn eine Kippensanierung aus ökonomischen oder technischen Gründen allerdings nicht möglich ist, sind See-Sanierungen eine wesentliche und sinnvolle Maßnahme.

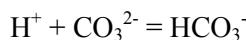
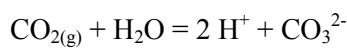
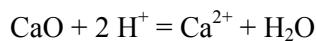
2.2 Alkalinitätserhöhung durch CO₂- Dosierung

Gasförmiges CO₂ wird in Zukunft in großen Mengen zur Verfügung stehen, weil sich insbesondere die Industrienationen zur Minderung der CO₂- Emissionen verständigt haben (Kyoto-Protokoll). In Seen kann CO₂ über stationäre

Tab. 2: Auswirkung der Zugabe von CO₂ und CaO auf ein Wasser mit einem pH-Wert von 2

Zugabe CO ₂ und CaO in mmol/L	pH-Wert	Nach Gleichgewichtseinstellung mit Atmosphäre (0,03 Vol% CO ₂)	Calcifällung	CO ₂ -Ausgasung	pH-Wert
10	7,38	4,345		5,13	7,86
25	9,72	19,34		5,13	7,86
50	10,1	44,3		5,13	7,86

Leitungen oder von Schiffen aus eingeleitet werden. Über eine zweite Leitung kann eine Suspension von CaO, Ca(OH)₂ oder Filterasche zudosiert werden. Dabei soll mindestens jeweils 10 mmol/L Ca und CO₂ in Lösung gebracht werden. Diese Menge kann auf bis zu 50 mmol/L angehoben werden; dies entspricht in etwa der Sättigung von Wasser mit CO₂ bei einem Druck von 1 bar. Bei entsprechenden Wassertiefen könnten diese Mengen noch deutlich erhöht werden, allerdings wird das Lösungsverhalten letztlich durch die Kinetik geprägt sein. Die wesentlichen Reaktionsgleichungen für den Neutralisierungsprozess sind:



Protonen werden also verbraucht durch die Bildung von Wasser und Hydrogencarbonat. Tab. 2 zeigt wie sich eine Zudosierung von jeweils gleichen Mengen von CO₂ und CaO auf den pH-Wert auswirkt und welche Bedingungen sich einstellen, wenn das Wasser sich letztlich wieder mit dem CO₂-Partialdruck der Atmosphäre

(0,035 Vol%) ins Gleichgewicht stellt.

Völlig unabhängig von den zudosierten Mengen an CO₂ und CaO werden bei allen drei aufgezeigten Varianten ca. 5 mmol/CO₂ letztlich freigesetzt, wenn das Wasser von einem pH-Wert von 2 auf 7,86 angehoben wird. Eine vergleichbare Menge wird auch freigesetzt, wenn die Anhebung des pH-Wertes durch Calcit oder Dolomit erfolgen würde. Die Mengen an CO₂, die somit durch dieses Verfahren sequestriert werden können sind abhängig von den Mengen an CO₂ und CaO, die in Lösung gebracht werden können.

Eine Zugabe des CO₂ und der Asche oder CaO-Suspension kann auch im Bereich des Seebodens, also in der Sedimentauflage erfolgen. Dazu muss die Injektionsleitung in den Seeboden versenkt werden. Eine solche Eingabe würde dem Gas längere Zeit zur Reaktion geben und es könnten somit höhere CO₂-Sequestrierungsraten erzielbar sein.

Offene Fragen bestehen im Bereich der Zusammensetzung und Reaktivität von Flugaschen, also der Frage der Verglasung des in den Aschen vorhandenen CaO und welchen Einfluss dies auf die Reaktivität und die Lösungskinetik hat. Tab. 3 zeigt die unterschiedliche Zusammensetzung von drei Flugaschen (PRASHANTH et al. 2001). Ferner muss vor dem Einsatz dieser Methode geprüft werden, ob und in welchem Umfang Metalle aus den Aschen, die dort sorptiv gebunden vorliegen, bei ihrem Einsatz mobilisiert werden oder ob sie quantitativ wieder mit den ausfallenden Carbonaten aus der Wassersäule entfernt werden. In Untersuchungen mit Phosphorsäure konnte gezeigt werden, dass die Auflösung von Flugaschen mit einer Kinetik 2.

Tab. 3: Zusammensetzung von drei Flugaschen (PRASHANTH et al. 2001)

Constituents	Fly ash		
	GFA	NFA	VFA
Silica (SiO ₂)	51.06	50.40	58.88
Alumina (Al ₂ O ₃)	20.29	18.81	29.67
Ferric oxide (Fe ₂ O ₃)	10.82	16.61	5.87
Calcium as CaO	7.11	9.00	3.03
Magnesium as MgO	2.32	1.41	0.24
Titanium as TiO ₂	0.26	0.28	0.27
Potassium as K ₂ O	0.25	0.23	0.28
Sodium as Na ₂ O	0.25	0.18	0.21
Loss on ignition	7.19	2.60	1.41

Ordnung abläuft und die freigesetzten Metalle sehr effektiv in neu gebildeten Apatiten gebunden und fixiert werden können (BOURNONVILLE et al. 2004).

Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, kann auch der organische Anteil (in der Tabelle als Glühverlust ausgewiesen) in Flugaschen stark variieren. Zusätzlich ist zu prüfen, welche organischen Bestandteile in den zur Anwendung kommenden Flugaschen enthalten sind. Insbesondere ist der Anteil an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zu ermitteln. ARDIT-SOGLOU et al. (2004) fanden in den von Ihnen untersuchten Flugaschen eine inverse Korrelation zwischen Partikelgröße und den Konzentration der PAK. Dies ist auf Grund der unterschiedlichen Oberflächen auch plausibel. 48–62% der PAK waren Spezies mit drei Benzolringen und 38 bis 41% Spezies mit vier Benzolringen. Lediglich 2 bis 11% der gefundenen PAK gehörten zu den cancerogenen Spezies mit fünf und sechs Benzolringen. Eine positive Korrelation wurde zwischen PAK und Barium gefunden, während die Mehrzahl der Spurenmetalle (Mg, Cr, V, U) mit PAK negativ korreliert war.

3 Ausblick

Die Verwendung von CO₂ im Zusammenhang mit CaO aus Flugaschen oder anderen den pH-Wert kontrollierenden Substanzen kann eine nachhaltige alternative Behandlungsmethode für saure Grubenwässer sein. Dabei wird dem Wasser nicht wie bei anderen Methoden wie z.B. der Verwendung von nullwertigem Eisen in reaktiven Wänden oder RAPS-Anlagen (reducing and alkalinity producing systems) Sauerstoff entzogen, der dann später wieder zugeführt werden muss. Zudem ist bei der Verwendung von null-

wertigem Eisen der Mechanismus der Entfernung unerwünschter Metalle aus dem Wasser vor allem durch Sorption kontrolliert und weniger durch Ausfällung von Mineralphasen (NOUBACTEP et al. 2005). Bei der Verwendung von CO₂ zur vorübergehenden Alkalinitätserhöhung soll die Entfernung von Spurenmetallen durch Copräzipitation mit dem Calcit erfolgen. Der Entzug der Protonen ist durch die Bildung von Wasser ebenso nachhaltig.

4 Literatur

- ARDIT-SOGLOU, A., PETALOTI, C., TERZI, E., SOFONIOU, M., SAMARA, C. (2004) Size distribution of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ashes generated in Greek lignite-fired power plants. *Science of The Total Environment*, 323(1-3): 153.
- BOURNONVILLE, B., NZIHOU, A., SHARROCK, P. AND DEPELSENAIRE, G. (2004) Stabilisation of heavy metal containing dusts by reaction with phosphoric acid: study of the reactivity of fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 116(1-2): 65.
- HÄFNER, F. et al. (2000) Untersuchungen zur Prognose der Güteentwicklung von Grundwässern und Oberflächenwässern in durch Kippen geprägten Braunkohllelandschaften. Abschlussbericht TP1. FKZ: 02 WB 9669/0.
- NORDSTROM, D.K., ALPERS, C.N., PTACEK, C.J., BLOWES, D.W. (2000) Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 254-258.
- NOUBACTEP, C., MEINRATH, M., DIETRICH, D., SAUTER, M., MERKEL, B.J. (2005) Testing the Suitability of Zerovalent Iron Materials for Reactive Walls. *Environmental Chemistry*, 2(1): 6.
- PRASHANTH, J.P., SIVAPULLAIAH, P.V., SRIDHARAN, A. (2001) Pozzolanic fly ash as a hydraulic barrier in land fills. *Engineering Geology*, 60(1-4): 245.