

Anforderungen an Substrate zur Behandlung von AMD durch Sulfatreduktion -Eignung und Genehmigungsfähigkeit

Ralph Schöpke

BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik, Karl-Marx-Straße 17, 03044 Cottbus,

E-Mail: schoepke@wt.tu-cottbus.de

1 Einleitung

Zur Behandlung bergbauversauerter Grund- und Oberflächenwässer der Lausitz wurden am LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau u.a. Verfahren zur biochemischen Sulfatreduktion im Grundwasserleiter entwickelt und am Südanstrom des Senftenberger Sees erfolgreich getestet. Für die Behandlung von Tagebauseen anströmenden potenziell sauren Grundwässern (Pfadbehandlung) sind erhebliche Substratmengen erforderlich. Das in den Versuchen eingesetzte Methanol bildet dabei einen wesentlichen Kostenfaktor. Deshalb wird nach alternativen Substraten unter hygienisch unbedenklichen Abprodukten gesucht. Für deren Einsatz entwickelte Prüfkriterien werden nachfolgend vorgestellt.

2 Verfahren zur Untergrundsäuerung

Das Untergrundverfahren wurde im Rahmen eines BMBF-Forschungsthemas (BTU, Cottbus LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau und GFI, Dresden, (BTUC 2003) zur Gefahrenabwehr

am Senftenberger See entwickelt, dem in den nächsten Jahren ein Säureschub aus nördlich gelegenen Kippengebieten droht. Der eigentliche Sanierungserfolg wurde allerdings erst nach Ende der Projektlaufzeit beobachtet.

Als Bewertungskriterium wird für die Acidität von oxischen Tagebauseewässern und anoxischen Grundwässern das Neutralisationspotenzial (SCHÖPKE 1999) eingesetzt.

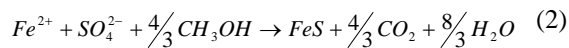
$$NP \approx K_{S_{4,3}} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Fe^{2+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad (1)$$

In den potenziell sauren, aber hydrogencarbonat-gepufferten, Kippengrundwässern dominiert das zweiwertige Eisen als Säurebildner, wie Tabelle 1 zeigt.

Ziel der Behandlung ist es, das Eisen(II) als Eisensulfid im Untergrund zu fixieren und dadurch ein pufferndes, sulfidschwefelfreies Grundwasser zu erzeugen. Dazu wird Sulfat biochemisch nach Gleichung 2 zu Sulfidschwefel reduziert und als Eisensulfid gefällt. Wird mehr Sulfat reduziert, als Eisen im Grundwasser gelöst, und im Porensystem bevorratet ist, entsteht unerwünschter freier Sulfidschwefel (Schwefelwasserstoff und Hydrogensulfid).

Tab. 1: Mittlere Beschaffenheiten von Kippengrundwässern und dem Tagebausee (RL111).

Parameter		Versuchsanlage (B9/3)	Kippe Sedlitz	Skadodamm	RL111	GW aus RL111
	Quelle	(BTUC 2003)		(BUL-SACHSEN GMBH 2005)		(PREUß 2004)
pH	l	4,3	4,9	5,13	2,5	4,1
Lf	$\mu S \cdot cm^{-1}$	2200	4200	1960	2700	2000
$K_{S_{4,3}}$	$mmol \cdot L^{-1}$	0,03	1,0	0,6	-11	0
Fe	$mg \cdot L^{-1}$	180	1110	222	131	260
Fe^{2+}	$mg \cdot L^{-1}$	180	900	202	4	240
Mn	$mg \cdot L^{-1}$	5	10	3,92	2,5	3,8
Al	$mg \cdot L^{-1}$	6	1,0	4,21	37	25
Ca	$mg \cdot L^{-1}$	350	457	286	272	248
SO_4^{2-}	$mg \cdot L^{-1}$	1600	3750	1250	1560	1500
NP	$mmol \cdot L^{-1}$	-7,3	-31,6	-7,2	-15,4	-11,5



Das verfügbare Eisen setzt dem Verfahren eine Grenze bezüglich der Sulfateliminationsleistung. Anders als in Tagebauseen reicht die Eisen(II)konzentration im Kippengrundwasser aber meist zur Entsäuerung aus.

Der Substratbedarf für die Entsäuerung von Kippengrundwasser berechnet sich nach Gleichung 3 hauptsächlich aus der Eisen(II)konzentration, da Sauerstoff und Eisen(III) im hydrogencarbonatgepufferten Grundwasser praktisch nicht vorkommen.

$$c_{\text{Substrat}} = v_{\text{Fe2}} \cdot \Delta c_{\text{Fe2}} + v_{\text{O2}} \cdot \Delta c_{\text{O2}} + v_{\text{Fe3}} \cdot \Delta c_{\text{Fe3}} \quad (3)$$

Den Stöchiometriekoeffizienten für den Umsatz von Eisen(II) enthält für verschiedene Substrate Tabelle 2. Der theoretische Substratbedarf für die Sanierungsreaktion lässt sich auch in den biochemischen Sauerstoffbedarf BSB umrechnen.

Über den BSB lassen sich auch die erforderlichen Dosen anderer leichtabbaubarer Substrate bestimmen. Die Sulfatreduzierer benötigen neben leichtabbaubaren organischen Stoffen auch Nährstoffe. Das optimale Nährstoffangebot im Substrat liegt etwa bei einem Verhältnis C:N:P von 500:10:1. Der Nährstoffbedarf der Sulfatreduktion ist niedriger als der aeroben Prozesse. Bei pH<5 läuft die Sulfatreduktion sehr langsam ab. Wenn dabei der niedrige pH-Wert durch die Feststoffmatrix stabilisiert wird (Pufferung), kommt es zur stark verzögerten Einarbeitung, wie im Versuchsbetrieb am Senftenberger See beobachtet (SCHÖPKE 2004). Hinzu kam dort noch eine (zu) vorsichtige Nährstoffzugabe in das Grundwasser.

3 Einsatz alternativer Substrate

3.1 Einsatzkriterien

Für den Versuchsbetrieb am Senftenberger See wurden Methanol als Kohlenstoffquelle sowie Ammoniumchlorid und Phosphordünger als Nährstoffe von der unteren Wasserbehörde genehmigt. Allgemein erfolgt die Genehmigung der Substrateinleitung auf der Grundlage des Wasserhaushaltsgesetzes (BRD 1996). Es sind aber auch die EU-Wasserrahmenrichtlinie (DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION 2000) und ggf. die Trinkwasserverordnung (BUNDESMINISTERIUM FÜR GESUNDHEIT IM EINVERNEHMEN MIT AL-

LEN ANDEREN 2000) zu berücksichtigen. Die Stofflisten für wassergefährdende oder nicht im Trinkwasser zulässige Stoffe reichen zur Bewertung von Substraten allein nicht aus, bilden aber eine Entscheidungsgrundlage für deren Auswahl. Auch das Verschlechterungsverbot der Wasserrahmenrichtlinie (DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION 2000) kann zur Beurteilung der Eignung von Substraten herangezogen werden.

Wenn die behandelten Grundwässer in Vorfluter abfließen oder ggf. in Trinkwasserschutzgebiete gelangen, sind deren möglichen Auswirkungen auf die limnischen Ökosysteme oder die Trinkwassergewinnung gründlich zu prüfen.

In BTUC (2003) wurden deshalb bezüglich nachteiliger Wirkungen folgende Kriteriengruppen zur Prüfung vorgeschlagen:

- Wirkungsnachweis bezüglich Sulfatreduktion
- Zehrende Reststoffe
- Eutrophierende Stoffe (P, N)
- Reststoffe und Metabolite mit folgenden Eigenschaften:
 - akute Toxizität,
 - Inertstoffe, die die Wasseraufbereitung durch Wiederverkeimung oder Bildung von Desinfektionsnebenprodukten beeinträchtigen können, sowie
 - potenziell bioakkumulierbare Stoffe, die chronisch toxisch wirken können, ggf. erst über die Nahrungskette.

3.2 Wirkungsprüfungen

Grundlage für den Einsatz alternativer Substrate ist zunächst der Nachweis ihrer Wirkung. Im Labor werden dazu Batch-Ansätze mit unterschiedlichen Substratdosen, Anfangsbedingungen und Reaktionszeiten eingesetzt. Unter annähernd optimal eingestellten pH-Werten und ausreichend Eisenvorrat kann die Sulfatreduktion meist nach 3 Wochen Standzeit im Batch-Ansatz nachgewiesen werden (ROHR 2005). Der Wirkungsnachweis wird meist unter Substratüberschuss erbracht. Bei der Bewertung der möglichen Risiken und Nebenwirkungen sind diese Begeleitumstände mit zu berücksichtigen. Die Bewertung der Substrate im Labormaßstab erwies sich als schwierig.

Praxisnahe Versuche sind apparativ aufwendiger und auch langwierig. Dafür können die optimalen Reaktionsbedingungen eingestellt werden und das behandelte Wasser ist repräsentativ für anschließende Eignungsprüfungen.

3.3 Zehrungsvermögen

Das Zehrungsvermögen lässt sich über Zehrungsversuche (Langzeit-BSB) ermitteln und/oder aus der analysierten Wasserbeschaffenheit nach Tabelle 3 orientierend berechnen.

Restsubstrat, Eisen(II) und Sulfidschwefel (Schwefelwasserstoff) sollten bei optimaler Fahrweise des Untergrundreaktors minimiert werden, so dass in diesem Fall das Zehrungspotenzial des behandelten Wassers deutlich unter dem des anströmenden Wassers liegt (Beschaffenheitsverbesserung). Der Sulfidschwefel ist darüber hinaus auch als toxischer Metabolit zu bewerten.

3.4 Restnährstoffe und Eutrophierungspotenzial

Während beim Einsatz von reinen Industriechemikalien, wie Methanol, Ethanol oder Lactat, meist die fehlenden Nährstoffe Stickstoff und Phosphor ergänzend zugegeben werden müssen, enthalten viele Abprodukte diese relativ zu ihrer

Zehrungswirkung, im Überschuss. Diese verbleiben im behandelten Wasser und können in der Vorflut zur Eutrophierung führen oder nach einer Trinkwasseraufbereitung die Wiederverkeimung im Netz fördern. Die zulässigen maximalen Einträge in die Vorfluter begrenzen die zulässigen Nährstoffkonzentrationen im behandelten Grundwasser bzw. im eingesetzten Substrat.

3.5 Reststoffe und Metabolite mit akuter Toxizität

Für eine Reihe umwelt- und gesundheitsrelevanter Einzelstoffe existieren Grenzwerte. Deren Vorhandensein sollte bereits im eingesetzten Substrat ausgeschlossen werden. Für unter anaeroben Bedingungen im Untergrund abbaubare toxische Stoffe müssen in jedem Einzelfall zulässige Höchstkonzentrationen im Substrat ermittelt werden.

Ein anorganischer toxischer Metabolit ist der Sulfidschwefel. Dessen Eintrag in Vorfluter oder Wasserfassungen ist über die Optimierung der Verfahrenstechnik zu verhindern. Darüber hinaus ist zu klären, inwieweit ggf. auftretende Konzentrationsspitzen im Einfahrbetrieb oder unter Havariebedingungen zugelassen werden können. In diesen Fällen können eisenhydroxidreiche Gewässersedimente von Tagebauseen sorptiv oder ausreichend sauerstoffversorgte Sediment-

Tab. 2: Stöchiometrikoeffizienten für den Umsatz von Eisen(II) sowie Umrechnungsfaktor für die Angabe als BSB nach BTUC 2003.

Substrat		Faktor in BSB mol O ₂ /mol	M g/mol	Stöchiometrikoeffizient V _{Fe²⁺}
Kohlehydratequivalent	{CH ₂ O}	1,00	30	2,00
Methanol	CH ₃ OH	1,50	32	1,33
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	3,00	46	0,67
Essigsäure	CH ₃ COOH	2,00	60	1,00
BSB (theoretisch)	O ₂	1,00	32	2,00

Tab. 3: Stöchiometrischer Sauerstoffverbrauch bei vollständiger Oxidation von zehrenden Grundwasserinhaltsstoffen

Stoff	Formel	Stöchiometrie mol O ₂ /mol Substrat	spez. CSB g O ₂ /mol	g O ₂ /g
Methanol	CH ₃ OH	1,5	48	1,5
Methan	CH ₄	2	64	4
Eisen(II)	Fe ²⁺	0,25	8	0,143
Mangan (II)	Mn ²⁺	0,5	16	0,290
Sulfidschwefel	H ₂ S	2	32	0,94
org. Stoffe		Bestimmung des Zehrungsverhaltens oder ≈ 4·DOC		

oberflächen bei niedriger Zustromgeschwindigkeit oxidativ diese Spitzen abfangen. Der Dauerbetrieb ist nicht dafür auszulegen.

3.6 Biochemisch weitgehend inerte Reststoffe und Metabolite

Die nicht einzeln analytisch erfassbaren organischen Reststoffe, die summarisch eine DOC-Erhöhung bewirken, können wie folgt bewertet werden:

- Gelchromatografie nach der Molekülgröße (LC-OCD-Verfahren) nach HUBER (2004), mit der Huminstoffe näher charakterisiert und von anderen organischen Stoffen abgegrenzt werden.
- Bestimmung ihrer Wasserwerks- und Trinkwasserrelevanz nach SONTHEIMER nach SONTHEIMER (1988), SCHÖPKE (2005) und SCHÖPKE et al. (2002). Die Wasserwerksrelevanten Stoffe lassen sich näherungsweise auch nach einem Langzeit-BSB aus der ausgezehrten Probe bestimmen und die trinkwasserrelevanten Stoffe verbleiben nach anschließender Pulverkohlebehandlung im Wasser.

3.7 Potenziell bioakkumulierbare Reststoffe und Metabolite

Diese Stoffe können über die Nahrungskette beim Menschen chronisch toxisch wirken. Wenn sie in Trinkwasserfassungen gelangen, müssen die Aufbereitungsanlagen mit Aktivkohlestufen nachgerüstet werden. Diese Stoffe sind nur teilweise analytisch erfassbar. Am LS WT wurde deshalb dazu ein Test (Adstest; KOCH et al. 2002) entwickelt, mit dem die UV-absorbierenden potenziell bioakkumulierbaren Stoffe erfasst werden können. Der als UV-

Absorption ermittelte Messwert kann in Einzelfällen auch auf ein DOC-Äquivalent übertragen werden (SCHÖPKE 2005). Die natürliche organische Hintergrundbelastung enthält jedoch ebenfalls Spuren potenziell bioakkumulierbarer Stoffe. Die Interpretation geringer Konzentrationserhöhungen, der mit dieser Methode bestimmten Stoffe, als Gefährdung ist gegenwärtig noch nicht sicher.

4 Ergebnisse von Einsatzprüfungen

4.1 Untersuchte Substrate

Eine Reihe von untersuchten potenziellen Substraten erwies sich als ungeeignet. Einige nicht-fäkalkontaminierte Abwässer der Lebensmittelindustrie enthielten zu wenig leichtabbaubare Stoffe. Ein Schwelabwasser und eine Sodaablage enthielten biologisch nichtabbaubare unerwünschte Stoffe, wie Phenole, Heterocyclen und Amine. Eine Ablage vom Hanfaufschluss enthielt stark farbgebende, biologisch nicht abbaubare Ligninbruchstücke mit Wasserwerksrelevanz (SCHÖPKE et al. 2002).

Methanol und Molke haben sich in kleintechnischen Versuchen bewährt. Langfristig ist der Nährstoffeintrag durch Molke in den Untergrund zu hoch. Allerdings ist Molke inzwischen ein gefragtes Nebenprodukt und als billiges Substrat praktisch nicht mehr verfügbar.

In Laborversuchen wurden die in Tabelle 4 zusammengestellten Substrate mit reduziertem Seewasser (siehe Tabelle 1: GW aus RL111) getestet. Da mit Substratüberschuss gearbeitet wurde, ist die Betrachtung der Reststoffe noch nicht abgeschlossen. Der spezifische Substratbedarf für die Neutralisation wurde für das Testwasser eingeschätzt.

Tab. 4: Eigenschaften getesteter Substrate.

Nr.	Substrat	$dC/d(SO_4^{2-})$ 1	Sulfatreduktion $mol SO_4^{2-}/L$	C:N:P 1	Dosis zur Neutralisation L Substrat/ m^3
1	Gemüseabwasser	1,35	0,28	168:1:X	76
2	Fettschlamm	0,59	2,50	534:1:X	8,4
3	Molke	0,29	0,55	362: 17:1 76: 3:1	27
4	Silage (frisch)	0,64	0,152	148:13:1 57:6:1	96
5	Maissilage	4,17	6,0	154:1:1	3,2
6	Maissilage + Öl	3,48	7,7	265:0,4:1	2,5
7	Maissilage + verseiftes Öl	3,88	10,8	449:1,9:1	1,8

X = noch nicht bekannt, da P-Bestimmung gestört

Die aus Grünabfällen durch Milchsäuregärung herstellbaren Substrate (Nr. 4- 7) sind zu nährstoffreich. Diese Substrate müssten mit nährstoffarmen gemischt werden, um eine Eutrophierungsgefahr für Vorfluter auszuschließen. Wenn man die Milchsäuregärung unter Zusatz von nährstoffarmen Bestandteilen durchführt, lässt sich deren Nährstoffgehalt senken (Nr.6 und 7). Anstelle von Speiseöl im Versuch wären auch Abfälle aus Fettabseichern der Lebensmittelbranche (Nr.2) einsetzbar. Eine hydrolytische Vorbehandlung (Nr.7) verbessert den Effekt.

5 Ausblick

Für die Eignungsprüfung von alternativen Substraten zur Sulfatreduktion wurden Kriterien entwickelt und dafür geeignete Mess- und Bewertungsverfahren vorgeschlagen. Aus Abprodukten der Lebensmittelindustrie und Produkten der Bioabfallverwertung lassen sich flüssige Substrate für die Untergrundbehandlung von bergbauversauerten Kippengrundwässern herstellen. Substrate mit zu hohen Nährstoffanteilen müssen dabei mit kohlenstoffreichen Produkten zusammengeführt werden. Da die Beschaffenheit der Lausitzer Tagebauseen noch über Jahrzehnte von potenziell sauren Kippengrundwasserströmen beeinträchtigt wird, sind ebenso lange Sanierungsmaßnahmen notwendig. Wenn es gelingt, diese Kippengrundwasserströme nahezu kostenneutral zu behandeln, in dem Industrieabprodukte als Substrate eingesetzt werden, ließe sich in Kombination mit Wirtschaftsförderung, die Bergbausanierung nachhaltig durchführen.

6 Literatur

- BTUC (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees. – Eingereichter Abschlussbericht TP2; Brandenburgische TU Cottbus, LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau am 17.12.2003.
- BUL-SACHSEN GMBH (2005): Herstellung einer reaktiven Wand auf dem Skadodamm. – Zwischenbericht 2004, Februar 2005.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR GESUNDHEIT IM EINVERNEHMEN MIT ALLEN ANDEREN (2000): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2000); Bundesregierung, Bundestag, Bundesrat.
- BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND (BRD, 1996): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts, Wasserhaushaltsgesetz (WHG); 12. November 1996.
- DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION (2000): RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik; Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften; 23. Oktober 2000.
- HUBER S. (2004): Applications of LC- OCD General Water Treatment v. 12, Power Industry v. 10, High-Purity Water, Applications Drinking Water v1. – DOC- LABOR DR. HUBER, Karlsruhe, Germany; www.doc-labor.de.
- KOCH R., SCHÖPKE R., PREUB V., MANGOLD S., STRIEMANN A. (2002): Erarbeitung einer Methodik zur Bestimmung der Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von natürlichen Böden für die Behandlung schwach belasteter Abwässer. – Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.6/ 2002; ISBN 3-934294-06-5.
- KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN (2003): Vorschlag für eine RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung; Brüssel, den KOM (2003).
- PREUB V. (2004): Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebaurestseen. – Dissertation BTU Cottbus, LS Siedlungswasserwirtschaft und Siedlungswasserbau; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd. 9.
- ROHR T. (2005): Untersuchung von Substraten zur Sulfatreduktion auf ihre Eignung und Genehmigungsfähigkeit. – Diplomarbeit Matrikelnummer: 9703450, BTU Cottbus LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau 4/2005 – unveröffentlicht.
- SCHÖPKE R. (2004): Gefährdungsminderung durch Untergrundbehandlung. – Wiss. Mitt., 25: 147—151 (TU Bergakademie Freiberg).
- SCHÖPKE R. (1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern. – Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 2; ISBN 3-934294-01-4.
- SCHÖPKE R.(2005): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen. – Habilitationsschrift; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, in Vorbereitung.
- SCHÖPKE R., KOCH R. (2002): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees. – In: DENEKE R., NIXDORF B. (Eds.): Gewässerreport (Nr.7) Tagungsband, Aktuelle Reihe 3/2002 der BTU Cottbus Fak. Umwelt-

wissenschaften und Verfahrenstechnik ISSN 1434-6834.

SCHÖPKE R., KOCH R., PREUß V., STRIEMANN A. (2002): Anwendung von Testfiltern nach Sontheimer zur Auswahl von Substraten für eine anaerobe Wasserbehandlung. – *gwf-Wasser/Abwasser*, **143**(7-8): 586—591.

SONTHEIMER H. (1988): Das Testfilterkonzept, eine Methode zur Beurteilung von Wässern; In: *Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12. April 1988 in Karlsruhe.* – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn.