

CO₂-Applikation am Redlitzer See, aktuelle Forschungsergebnisse zur Wasserbehandlung saurer Tagebauseen, verfahrenstechnische Methoden zur Pufferung sowie innovativen Eintragstechnologien

Thomas Rohr, Dr. Wilfried Uhlmann,

LUG Engineering GmbH, Dissenchener Straße 50, 03042 Cottbus,

IWB Dresden, Wiener Straße 114 - 116, 01219 Dresden

Im Rahmen eines FuE-Projektes am Redlitzer See wurde für das Bundesministerium für Wirtschaft und Forschung (BMWi) untersucht, inwieweit das Einleiten von Kohlendioxid in den Seekörper während einer In-lake-Seebehandlung (Initialneutralisation) die Wasserbeschaffenheit weiter verbessern kann. Mit dem Einbringen und Verwerten von CO₂ als Lösungsvermittler unter Nutzung von calciumhaltigen Produkten in sauren Tagebauseen kann ein wertvoller Hydrogencarbonatpuffer aufgebaut werden, mit welchem die Nachhaltigkeit von Behandlungsmaßnahmen, wie der Flutung und dem In-lake-Konditionierungsverfahren der Nachsorgephase zur Verbesserung der Wasserbeschaffenheit von sauren Tagebauseen günstig beeinflusst werden kann. In diesem Projekt wurden unter anderem mögliche Eintragssysteme für Kohlendioxid untersucht sowie vorab einige Laborversuche und hydrochemische Modellierung der Bilanzgrößen durchgeführt.

As a course of R&D project at lake Redlitzer See, sponsored by German Federal Ministry of Industry and Research (BMWi), it was analysed whether discharging carbon dioxide into deep water during In-lake-see-handling improves the quality of acid mine water. As a part of this project possible insertion systems for carbon dioxide were investigated. Furthermore, laboratory tests started in 2006 and hydro chemical simulation of parameters were performed. The results of tests were investigated by a pilot project in the field. These results show that discharging and exploiting carbon dioxide by using calcium containing products can achieve a valuable hydrogen carbonate buffer. Consequently the sustainability of treatments like flooding and in-lake-see-handling of after-closure phase/after-care phase would be positively influenced.

1 Veranlassung und Ziele

In den letzten Jahren hat es sich gezeigt, dass die Versauerung der Tagebauseen allein durch die Flutung nicht ausreichend verhindert werden kann. Zu groß sind die Einträge von Sauerwasserpotentialen örtlich angrenzender Kippenareale, hervorgerufen durch den Grundwasserwiederanstieg, aber auch durch erosive Einträge in epilimnische Bereiche des Wasserkörpers. Über das weitere hydrochemische Schicksal der Tagebauseen im nachbergbaulichen Zustand entscheidet maßgeblich der Grundwasserzustrom. Sofern saures Grundwasser aus anliegenden Kippenkomplexen oder Grundwasserleitern zuströmt, droht den Seen eine Wiederversauerung. Die Gefahr der Wiederversauerung ist umso größer, je schwächer die gefluteten bzw. chemisch neutralisierten Seen gepuffert sind. Es liegt deshalb im Interesse des Sanierungsbergbaus, Verfahren zu testen, womit die Pufferung der neutralisierten Tagebauseen erhöht und damit die Nachhaltigkeit der Neutralisationsmaßnahmen verlängert werden kann. Hierfür bietet sich der Einsatz von Kohlendioxid an. Durch die sachgerechte Anwendung von Kohlendioxid kann in den Seen ein Hydrogencarbonatpuffer aufgebaut werden, der den durch Flutung oder durch eine einfache In-lake-Neutralisation erreichbaren Puffer um ein Vielfaches übersteigt.

Mittels Laborversuchen zur CO₂-Beaufschlagung in Verbindung mit calcithaltigen Produkten und der Überführung der gewonnenen Erkenntnisse in einen pilottechnischen Maßstab, werden die Grundlagen des Pufferaufbaus und die nachhaltige Wirkung im Seekörper untersucht und die Ergebnisse kurz vorgestellt. Durch hydrogeochemische Modellierung soll der Wirkungsnachweis der CO₂-Applikation geführt werden. Hierzu wurde für den sauren Tagebausee ein hydrogeochemisches

Kompartimentmodell entwickelt. Durch dynamische Modellierung soll das Potential zur Pufferung des Seewassers und zur Deponierung von Kohlenstoff im Tagebausee eingeschätzt werden.

2 Hydrogeochemisches Kompartimentmodell

Ein See ist ein (thermisch und stofflich) offenes System mit einer vergleichsweise langen Verweilzeit. Neben den bekannten homogenen Reaktionen des Kohlensäuregleichgewichts haben hier weitere

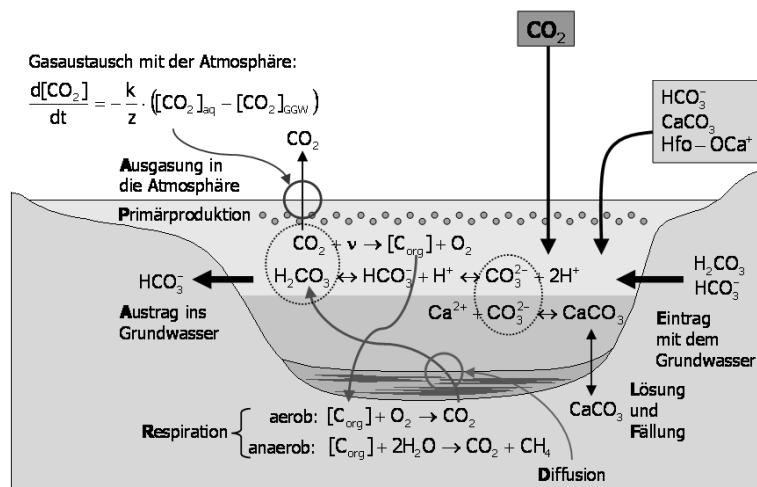


Abbildung 1: Kohlenstoffbilanz eines Tagebausees mit Einleitung von CO_2

Prozesse wie die sommerliche Stratifizierung, die regelmäßige Frühjahrs- und Herbstvollzirkulation, der innerjährliche Temperaturgang des Seewassers, biologische Prozesse (Primärproduktion und Respiration), der Stoffaustausch mit den Sedimenten und der Gasaustausch mit der Atmosphäre Bedeutung (Abbildung: 1). Diese Prozesse werden in einem hydrogeochemischen Kompartimentmodell auf der Basis von PHREEQC zusammengeführt.

3 Laborversuche

Die bereits im Jahr 2006 durchgeführten Laborversuche wurden mit Wasser aus dem Horstteich nach erfolgreicher Neutralisation mit folgenden chemischen Kennwerten verwendet: pH-Wert 8,9; Säurekapazität $\text{KS}_{4,3} = 0,6 \text{ mmol/L}$; Basenkapazität $\text{KB}_{8,2} = 0,3 \text{ mmol/L}$. Die CO_2 -Applikation erfolgte mit handelsüblicher Dosiertechnik. Als Messtechnik wurde ein WTW Multi 350i (4) verwendet. Die

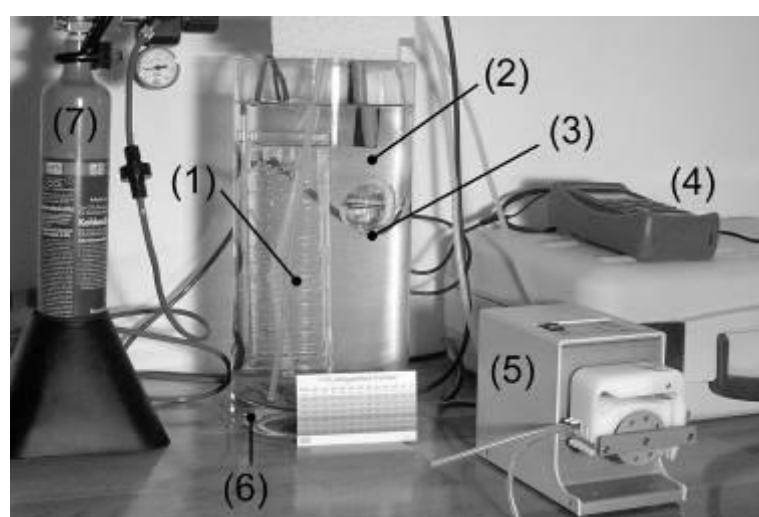


Abbildung 2: Übersicht der Versuchseinrichtung CO_2 -Applikation

Datenaufzeichnung der Wassertemperatur, pH-Wert und elektrischen Leitfähigkeit erfolgte im 10-Minuten Takt. Die Begasung (5) wurde so dosiert, dass praktisch keine Verluste von Gasblasen in die Atmosphäre aufgetreten sind. Das am Behälterboden lagernde Dolomit (6) ermöglichte die zusätz-

liche Aufnahme von CO₂ (Abbildung: 2). Nach ca. 97 Stunden verringerte sich der pH-Wert bis auf Werte um pH 5,2...5,3. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine Säurekapazität von KS_{4,3}=1,0 mmol/L und eine Basenkapazität von KB_{8,2}=3,8 mmol/L gemessen. Das Seewasser wurde erfolgreich bis zu einem Wert KS_{4,3}=3,0 mmol/L aufgepuffert.

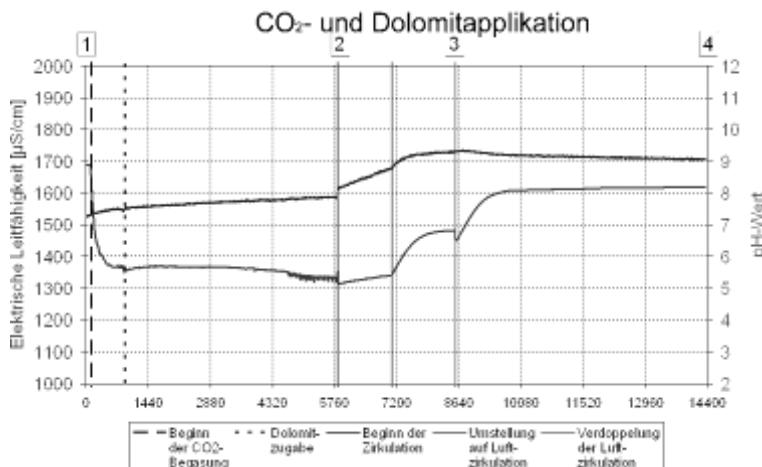


Abbildung 3: Versuchsablauf und -ergebnisse der CO₂- Applikation

Die Laborversuche zur Erzeugung eines Hydrogencarbonatpuffers in sauren bzw. schwach gepufferten Gewässern haben sehr zufrieden stellende Ergebnisse geliefert.

4 Potentielle Einsatzstoffe, resultierende Wasserbeschaffenheit

Die Hydrochemie der sauren Tagebauseen ist durch hohe Härtegrade und einen geringen Gehalt an anorganischem Kohlenstoff gekennzeichnet. Der Einsatz von karbonatfreien stark alkalischen Rohstoffen wie Natronlauge, Kalkhydrat oder Aschen führt deshalb bereits bei geringer Überdosierung zu unerwünscht hohen pH-Werten und trägt nicht zur Bildung eines Hydrogencarbonatpuffers bei. Der Einsatz von karbonathaltigen und damit mäßig alkalischen Rohstoffen wie Kalksteinmehl, Soda wird bei höheren pH-Werten meist ineffizient, weil entweder das Lösungsdefizit gering wird oder in den Eintragsbereichen mit lokal hohen pH-Werten Verluste durch Entcarbonisierung auftreten.

Die Erweiterung der Verfahrenstechnik besteht in der Kombination der In-lake-Technik mit einer mehrstufigen CO₂-Applikation. Dadurch wird die Wasserqualität bezogen auf die Pufferkapazität verbessert und die Chance der Gesundung des Seekörpers erhöht, da über längere Zeiträume die biologisch optimalen Parameter gehalten werden können. Im Zuge dessen sind Nachsorgebehandlungen am See infolge der langsamen Wiederversauerung in deutlich länger ausgedehnten Perioden nötig.

5 Pilotprojekt am Redlitzer See

Im Pilotversuch am Redlitzer See sollte ermittelt werden, inwieweit im Rahmen von Labor- und Modellberechnungen sowie in kleintechnischen Untersuchungen, ermittelte Ergebnisse zur möglichen Verbesserung der Wasserbeschaffenheit insbesondere des Hydrogencarbonatpuffers auf größere Gewässer überführbar, welche Umsatzwirkungsgrade erreichbar sind und insbesondere welche Nachhaltigkeit geschaffen wird.

Der Redlitzer See (Restloch 1) wurde ab Oktober 2008 mit diesem neuen Verfahren mit CO₂ behandelt. Lotkarten und Geländemodelle wurden miteinander verschnitten und so entstand ein 3D-Modell vom Wasserkörper und des künftigen Ausbreitungsgebietes. Anhand des 3D-Modells und dem aktuellen Flutungswasserstand des Redlitzer Sees wurde das Seevolumen berechnend abgeschätzt. In einem ersten Schritt wurden vor dem Pilotversuch über ein Null-Monitoring alle chemischen Ausgangswerte ermittelt und die nötigen Einsatzmengen an Kalkprodukten und Kohlendioxid berechnet. Das Monitoring beinhaltete die Aufnahme von limnologischen Tiefenprofilen (Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoff, Trübung), die Entnahme tiefenorientierter Wasserproben und deren chemische Untersuchung verschiedener Summenparameter. In der nachfolgende Tabelle 1 sind einige Kondaten des Pilotprojekts aufgeführt.

Tabelle 1: Morphometrie und Chemismus im Redlitzer See

Kennwert	vor Behandlung	nach Behandlung
Morphometrie		
Wasserstand	52,5 m NN	53,0 m NN
Seevolumen	285.000 m ³	320.000 m ³
Seefläche	< 10,00 ha	ca. 10,00 ha
maximale Tiefe	5,3 m	5,8 m
mittlere Tiefe	4,0 m	4,5 m
Chemismus		
pH - Wert	ca. 3,8	≥ 7,0
Säurepuffer KS _{4,3}	ca. -0,20 mmol/L	≥ 1,2 mmol/L
TIC	0,10 mg/L	13,50 mg/L
Calcium	140 mg/L	300 mg/L
Mangan	3,55 mg/L	1,65 mg/L
Aluminium	0,75 mg/L	0,01 mg/L

Durch den Beginn der Maßnahme im Oktober 2008 konnte die gesamte Phase der Herstdurchmischung im Seekörper genutzt werden. Über einen Zeitraum von ca. 6 Wochen wurden in Summe 36 t Weißkalkhydrat (WKH) über ein In-lake-Verfahren und 32 t CO₂ mittels Begasungsrahmen in den Seekörper eingebracht. Weißkalkhydrat besteht aus Calciumhydroxid Ca(OH)₂ und ist die gelöschte Pulverform von Calciumoxid (gebranntes Calciumcarbonat) und ist stark hygroskopisch. Die Schütt-dichte (0,3 - 0,5 t/m³) ist gering, damit sind die Transport- und Lagerkosten relativ hoch. Das Fließ-verhalten wird durch längere Lagerung beeinflusst. Die Körnung beträgt in der Regel < 0,09 mm. Die Löslichkeit von WKH in Wasser (ca. 1,7 g/L). Die Reaktivität ist deutlich höher als die von Calciumcarbonat. Kohlenstoffdioxid ist ein farb- und geruchloses Gas, speziell ein wichtiges Treibhausgas und ein natürlicher Bestandteil der Luft, wo es in einer mittleren Konzentration von 0,038 % (ca. 380 ppm) vorkommt. Es entsteht sowohl bei der vollständigen Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Substanzen unter ausreichendem Sauerstoff als auch im Organismus von Lebewesen als Kuppelprodukt der Zellatmung. Technisch gewinnt man Kohlenstoffdioxid durch Verbrennen von Koks mit überschüssiger Luft oder z.B. als Nebenprodukt beim Kalkbrennen. Riesige Mengen sehr reinen Kohlenstoffdioxids erhält man durch die so genannte CO₂-Wäsche bei der Ammoniak-, sowie der Methanol-Synthese.

Die Herstellung der Kalksuspension und des gasförmigen CO₂ sind in den Abbildung: 4 und 5 dargestellt. Die gesamte Technik beider Verfahrensstränge wurde an Land im Bereich der gewachsenen nördlichen Randfläche des Redlitzer Sees auf einer Arbeitsfläche aufgestellt. Eine befestigte Zufahrt zum RL 1 für LKWs garantierte den kontinuierlichen Einsatzstofftransport von Kalkprodukt und Kohlendioxid zum See. Zur Sicherung der Anlagenverfügbarkeit wurde vor Ort ein mobiles Stromaggregat betrieben. Die exakte Austragsmenge des Silos (Volumen ca. 17 m³) kann bei Förderschneckenaustrag über die Schneckendrehzahl sowie zusätzlich über die Lauf- und Stillstandszeit der Schnecke eingestellt werden (Abbildung: 4). Die im Mischbehälter mit Rührwerk erzeugte WKH-Suspension mit einer Feststoffkonzentration von ca. 5 Ma.-% (1,4 t WKH/h und 28 m³/h Wasser) wurde über eine Hochdruckpumpe mit einem Druck von ca. 60 bar über eine ca. 450 m lange schwimmende Rohrleitung zu einem Verteilboot gepumpt und bei Fahrt des Motorbootes auf der Gewässeroberfläche verteilt. Der Eintrag der Kalksuspension erfolgte in Abhängigkeit des anstehenden Herbstwindes auf der Seeoberfläche, um eine schnelle und optimale Verteilung im Seekörper zu erreichen. Um im Notfall die Verteileitung vollständig mit sauberem Prozesswasser zu spülen, wurde vor der Kalkmilchherstellung ein ausreichend großer Vorratsbehälter geschaltet. Das Prozesswasser wurde direkt dem Redlitzer See entnommen.

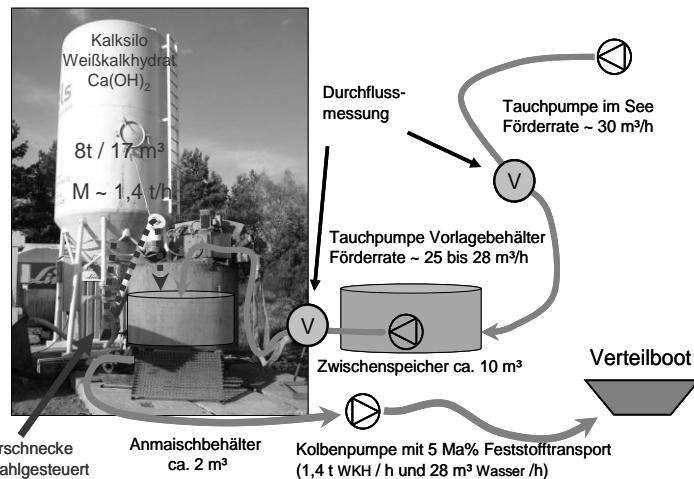


Abbildung 4: Verfahrenstechnik – Herstellung der Kalksuspension

Der Eintrag von Kohlendioxid nach Aggregatumwandlung von flüssig in gasförmig mittels Verdampfer erfolgt im Seekörper über Begasungsrahmen (Abbildung: 6). Mit einer Verdampferleistung von 25 bis 1000 m³/h wurden durchschnittlich 75 kg CO₂ pro Stunde gasförmiges CO₂ hergestellt (Abbildung: 5). Durch die Aggregatumwandlung entstand hinter dem Verdampfer ein ausreichend großer Druck für den Transport des gasförmigen Kohlendioxids über eine ca. 450 m lange Verteilleitung bis hin zum Begasungsrahmen.

Die im Tiefenwasser des Seekörpers fixierten Begasungsrahmen beaufschlagen den Wasserkörper mit CO₂. Der Begasungsrahmen aus Edelstahl ist mit ca. 80 m Begasungsschlüuchen bestückt, die für eine feinblasige Gasfreisetzung ca. 3000 Mikroporen pro Meter aufweisen (240.000 Poren gesamt). Der Begasungsrahmen wurde im Redlitzer See auf Grund der geringen Tiefe bei ca. 5 m unter der Wasseroberfläche mit Bojen und Gewichten fixiert. Die genaue Menge an Kohlendioxid wurde während der Beaufschlagung des Wasserkörpers so eingestellt, dass die feinen Gasbläschen über den Reaktionsweg vom Seeboden zur Wasseroberfläche mit ca. 5 m bei Aufsteigen nahezu vollständig mit dem Seewasser reagierten. Der Begasungsrahmen wurde während der Maßnahme mehrfach umgesetzt, um verschiedene Tiefenbereiche mit Kohlendioxid zu behandeln.

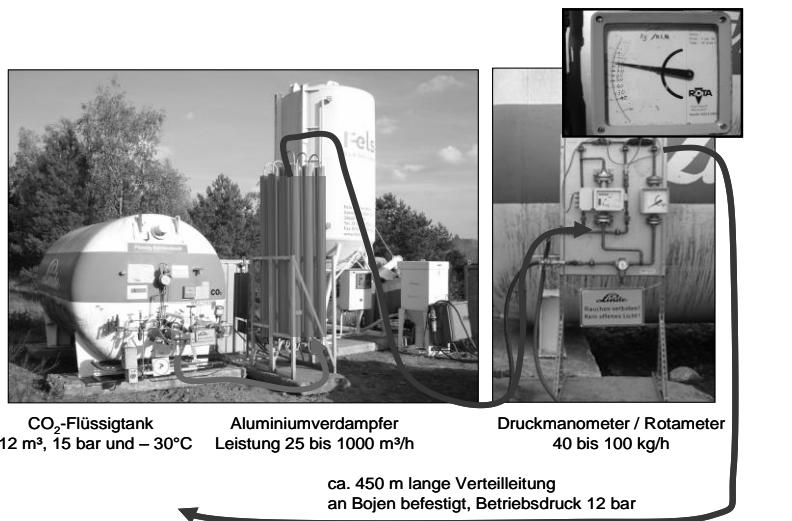


Abbildung 5: Verfahrenstechnik CO₂– Verteilung im Seekörper



Abbildung 6: CO₂- Verteilung im Seekörper über Begasungsrahmen, Beaufschlagung über Verteilleitung

6 Ergebnisse und Ausblick

Der Redlitzer See mit einem Volumen von ca. 320.000 m³ wurde aus einem sauren Zustand von pH 3,8 in einem neutralen Zustand mit pH 7 und einem Hydrogencarbonatpuffer mit einem KS_{4,3}-Wert von 1,2 mmol/L stabilisiert (Abbildung: 7).

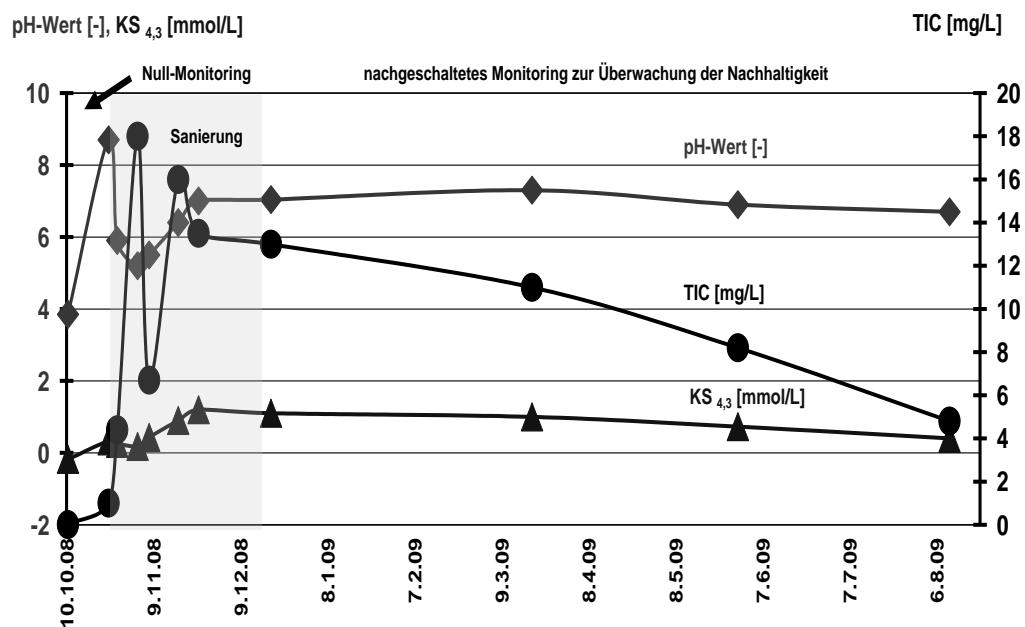


Abbildung 7: Entwicklung ausgewählter chem. Parameter

Der Wirkungsgrad für den Kohlendioxid- und Kalkhydrateinsatz lag bei > 50 %. Beim Einsatz von Kohlendioxid kann ein sonst möglicher pH-Anstieg bei Eintrag von alkalischen Produkten auf > 8 bis 11 vermieden werden (Schutz Biozönose). Gegenüber bisher bekannten Neutralisationsverfahren mit Natronlauge, Branntkalk oder Kalkhydrat konnte der Puffer gegen eine Wiederversauerung um den Faktor 3 bis 4 erhöht werden. Weitere Steigerungen der Pufferkapazität sind technisch möglich. Das Verfahren kann problemlos auf größere Tagebauseen angewendet werden. Je höher der Druck (größere Eintragstiefe vom CO₂), desto mehr Kohlendioxid lässt sich im Wasserkörper über den Begasungsrahmen lösen.

Durch das Pilotprojekt am Redlitzer See wurden gezeigt, dass eine deutlich gesteigerte „Trägheit“ des Seekörpers gegen eine mögliche Wiederversauerung, hervorgerufen durch den Eintrag sauren Grundwassers aus Kippenbereichen oder oberirischen, erosiven Stoffeinträgen der Randkippenbereiche er-

zeugt werden kann und es bewirkt zugleich eine positive Beeinflussung Grundwasserstromab liegender Tagebauseen. Aus den Forschungsarbeiten sind zwei Patente entstanden:

- DE 102004010068 A1 – Verfahren zur CO₂-Elimination durch Eintrag in saure Tagebauseen, CO₂-Einsatz zur Aufpufferung
- DE 102006028485 A1 – Verfahren zum Aufbau eines Säure-Puffers in Oberflächenwässern, CO₂-Einsatz zur Aufpufferung