

Gefährdungsminderung durch Untergrundbehandlung

Ralph Schöpke

BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau, Siemens Halske Ring 8, Cottbus, E-Mail: schoepke@tu-cottbus.de

Zur Abwehr von Gefährdungen durch potenziell saure Grundwasserströme in der Bergbaufolgelandschaft wurde eine Untergrundbehandlung über induzierte Sulfatreduktion entwickelt. Dazu wurden Sanierungsversuche an einem Standort im Südanstrom des Senftenberger Sees, der bergbauversauertes Grundwasser führt, erfolgreich durchgeführt. Die quer zur Grundwasserströmung abfließenden sub-stratangereicherten Wasserwolken reagieren auf dem weiteren Fließweg. Longitudinale und transversale Dispersionsvorgänge sorgen für die Verteilung des eingetragenen Substrates in die angrenzenden Wasserschichten. Die Versuche zeigten, dass bei niedrigeren pH-Werten längere Einarbeitungszeiten bis zum Erreichen der Eisensulfidfällung erforderlich sind. Die maximale Wirkung wurde dabei durch die Menge fällbaren Eisens begrenzt. Für die Auswahl und Genehmigung von alternativen Substraten wurden Kriterien entwickelt. Die Genehmigungsfähigkeit der Produkte muss von den zuständigen Behörden noch eingeschätzt und bewertet werden.

1 Einleitung

Der Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der BTU Cottbus bearbeitete gemeinsam mit dem GFI Dresden das Forschungsprojekt:

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

Ausgangspunkt ist der ansteigende Wasserspiegel im Sedlitzer See, dessen zukünftiger Wasserspiegel über dem des Senftenberger Sees liegen wird. Damit verbunden ist, dass bereichsweise potenziell saures Kippengrundwasser den Senftenberger See aus dem Norden anströmen wird. Dort fließt gegenwärtig noch Wasser in Richtung Sedlitzer See ab (Strömungsumkehr). Das von GFI (2003) bearbeitete Teilprojekt belegte, dass das befürchtete Horrorszenario (DGFZ/BTUC 2000)) noch etwas auf sich warten lässt und dadurch noch ausreichend Zeit zu einer geordneten Gefahrenabwehr besteht.

Mit dem hier vorgestellten, von der BTU bearbeiteten Teilprojekt 2, *Gefährdungsminderung durch Maßnahmen zur Untergrundbehandlung des nördlich den Senftenberger See zuströmenden Grundwassers*, wurde eine Untergrundsulfatreduktion entwickelt und an einem Versuchstandort im bereits jetzt versauerten Südanstrom erfolgreich getestet.

2 Theoretische Grundlagen

Die Acidität von Grund- und Oberflächenwasser wird über das Neutralisationspotenzial NP nach Gleichung 1 quantifiziert, das die säurebildende Wirkung von Eisen, Aluminium und Manganionen mit berücksichtigt (SCHÖPKE 1999).

$$NP \approx K_{S4,3} - 3 \cdot c_{Al^{3+}} - 2 \cdot c_{Fe^{2+}} - 2 \cdot c_{Mn^{2+}} \quad (1)$$

Das Neutralisationspotenzial eignet sich zur Definition von Sanierungszielen und zum Vergleich verschiedener Sanierungsverfahren. Die Säuremenge von $NP = -1$ mol entspricht einem Kalkbedarf von 28g CaO bei der chemischen Neutralisation. Abbildung 1 stellt die im Kippengebirge ablaufenden Reaktionen vereinfacht in der $(-NP/c_{SO_4})$ -Ebene dar. Das Kippengrundwasser entsteht aus Niederschlagswasser durch Eintrag saurer Pyritverwitterungsprodukte, Pufferung durch Calcitlösung, Ionenaustausch u.a. Mineralverwitterungsreaktionen, sowie Gipsausfällung. Beim Eintritt dieses Wassers in den Tagebausee sinkt durch Oxidation und Hydrolyse des Eisen(II) der pH-Wert stark ab, wobei sich aber das Neutralisationspotenzial nicht ändert.

Daneben sind zwei Sanierungsstrategien eingezeichnet. Durch Mischung mit gepuffertem Wasser (Fremdflutung) entsteht, je nach Mischungsverhältnis, ein Wasser auf der in Abbildung 1 eingezeichneten Verbindungsgeraden zwischen Grundwasser und dem gepufferten Wasser. Durch mikrobielle Sulfatreduktion und Fällung

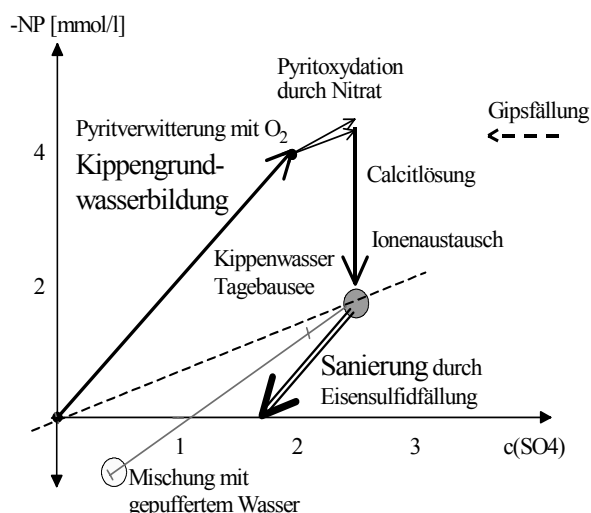
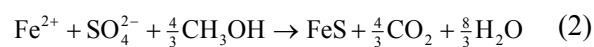


Abb. 1: Darstellung der verschiedenen, das negative Neutralisationspotenzial (-NP) beeinflussenden Reaktionen in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration bei der Bildung eines Kippen-(grund)wassers aus ionenarmem Niederschlagswasser. Die Genese der Wässer verläuft in Pfeilrichtung.

des Eisen(II) als Sulfid wird die Pyritverwitterung teilweise umgekehrt.

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.

Mit Methanol als Substrat läuft die Sulfatreduktion nach Gleichung (2) ab.



Wenn nicht ausreichend gelöstes Eisen zur Verfügung steht, werden ggf. Eisenhydroxide gelöst oder es entsteht unerwünschter Schwefelwasserstoff. Die reduktive Behandlung von saurem Tagebauseewasser wird häufig durch das verfügbare Eisen limitiert. Die Sanierungsreaktionen laufen relativ unabhängig von den gewählten Anfangsbedingungen in zwei wesentlichen Stabilitätsbereichen ab:

- Sulfatreduktion unter Bildung hoher Schwefelwasserstoffkonzentrationen mit beginnender Eisensulfidfällung. Bereits eine sehr niedrige Kationenaustauschkapazität $\text{KAK} = 4 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ kann unter diesen Bedingungen zu erheblichen Verzögerungen der Einarbeitung führen.

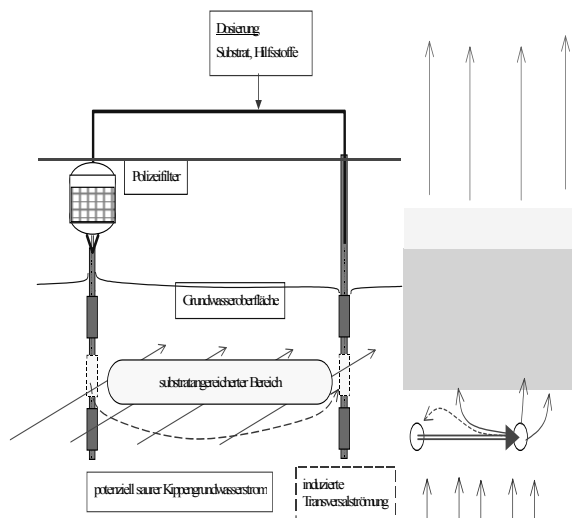


Abb. 2: Infiltrationsanlage INFILT® quer zur Grundwasserströmung und Aufsicht.

- Stabile Sulfatreduktion unter Fällung von Eisensulfid und Siderit, ggf. auch Calcit. Dabei kann die Hydrogencarbonatkonzentration auf mehrere $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ steigen, wobei Sulfid-schwefel kaum noch nachweisbar ist.

3 Durchführung von Sanierungsversuchen

Ein potenziell saures Grundwasser liegt im Nordanstrom des Senftenberger Sees in den nächsten Jahren noch nicht vor. Die Sanierungsversuche wurden deshalb an einem Standort im Südanstrom des Senftenberger Sees, der bergbauversauertes Grundwasser führt, erfolgreich durchgeführt. Die aktive Versuchsphase begann im März 2002 und reichte bis September 2003. Als Substrat wurde Methanol eingesetzt. Die auch nach der aktiven Versuchsphase noch nachgewiesenen Sanierungseffekte werden noch bis Juni 2004 beobachtet.

Das Substrat wurde quer zur Grundwasserströmung durch Kombinationen von Förder- und Schluckbrunnen (6 m Abstand) intermittierend eingemischt (siehe Abbildung 2). Der dadurch erzeugte Untergrundreaktor hatte eine Querschnittsfläche von ca. 50 m^2 . Die Sanierungsreaktionen setzten auf der weiteren Fließstrecke bis zum 16 m entfernten Multilevelpegel ein.

Tab. 1: Wasserbeschaffenheiten vor und nach dem Untergrundreaktor.

Parameter		Zustrom- beschaffenheiten von ... bis		saniert mit Resteisen	Eisenmangelbereich
pH	l	4,40	4,30	5,26	6,2
K _{S4,3}	mmol·L ⁻¹	<0,1	0	0,46	2,8
Fe	mg·L ⁻¹	180	120	102	<1
Sulfid-S	mg·L ⁻¹	<0,01	<0,01	<5	60
SO ₄	mg·L ⁻¹	1 900	1 100	1 200	600
NP	mmol·L ⁻¹	-7,3	-4,8	-2,2	+2
Entsäuerungseffekt ΔNP≈	mmol·L ⁻¹				7
stöchiometrischer Methanolbedarf	g·m ⁻³	240			333

Der eingezeichnete Polzeifilter, der noch nicht Bestandteil der Versuchsanlage war, hat die Aufgabe, den Filterbereich des Schluckbrunnens vor möglichen Ausfällungen zu schützen. Durch Eintrag von Sauerstoffspuren, pH-Verschiebung durch Entgasung oder Reaktionen des zudosierten Substrates mit dem stark eisenhaltigen Grundwasser entsteht bei der Infiltration eine erhöhte Kolmationsgefahr.

Bei dem relativ niedrigen Grundwasser-pH-Wert benötigten die im Aquifer vorhandenen sulfatreduzierenden Bakterien eine mehrmonatige Einarbeitungszeit, bis erste Sanierungsreaktionen beobachtet werden konnten. Darüber hinaus mussten auch Stickstoff und Phosphor als Nährstoff zugegeben werden.

4 Ergebnisse der Sanierungsversuche

In dem heterogenen gewachsenen Grundwasserleiter floss das potenziell saure Grundwasser in einer 5 bis 8 m mächtigen Schicht, die behandelt wurde. Deshalb wurde der Sanierungseffekt nur an den in dieser Schicht liegenden Messstellen des Multilevelpegels nachgewiesen.

Die für diesen Behandlungseffekt (Tab. 1) erforderliche Methanoldosis wurde in den Grundwasserstrom eingetragen. Stöchiometrisch ist folgende Methanoldosis erforderlich:

- 760 g pro g Eisen(II)
- 21 g pro mol Acidität, gemessen als Neutralisationspotenzial NP

Bei niedrigeren pH-Werten sind längere Einarbeitungszeiten bis zum Erreichen der Eisensulfidfällung erforderlich und es treten vorübergehend höhere Schwefelwasserstoffkonzentrationen

nen im sanierten Grundwasser auf. Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der Grundwasserbeprobungen in der Darstellung von Abbildung 1.

Die mit 2, 3 und 4 gekennzeichneten Wasserbeschaffenheiten wurden im Anstrom durch das Umwälzen gemischt und ergaben die mittlere Zulaufkonzentration B (Brunnen). Die Zulaufbeschaffenheit in der behandelten Schicht schwankte tiefenabhängig entlang der eingezeichneten Linie. Die daneben liegenden Messtellen wurden nicht (1, 4, 5) oder nur geringfügig (2) behandelt. Der maximale Sanierungseffekt war davon abhängig, welche Zulaufbeschaffenheit jeweils vorlag. Im Mittel wurde ein Entsäuerungseffekt von $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ erreicht. Die maximale Wirkung wurde durch die Konzentration fällbaren Eisen(II)s begrenzt. Unter Eisenmangel führte die fortgesetzte Sulfatreduktion zur Anreicherung des behandelten Grundwassers mit toxischem Schwefelwasserstoff.

Die zugegebenen Nährstoffe und das Substrat wurden zum großen Teil gebunden und belasteten den sanierten Abstrom nur geringfügig. Zwischen der Infiltration und der Förderung bildete sich gelegentlich eine Kurzschlussströmung aus. Dadurch kam es im Filter des Infiltrationsbrunnens zu Kolmationserscheinungen durch Eisensulfid. Der aus Laborversuchen bekannte *Arbeitspunkt* des Verfahrens, d.h. die Koexistenz von Eisensulfid und Eisencarbonat (Siderit), konnte bei dem anstehenden sauren Grundwasser und der langsamen Einarbeitung nicht erreicht werden. Es ließ sich nur ein deutlicher Trend zu dieser zweiten Phase beobachten. Die mit dem Grundwasser wahrscheinlich koexistierenden Mineralphasen wurden durch geochemische Berechnungen nach PARKHURST (1995) ermittelt. Daraus ließen sich vereinfachte Prozessparame-

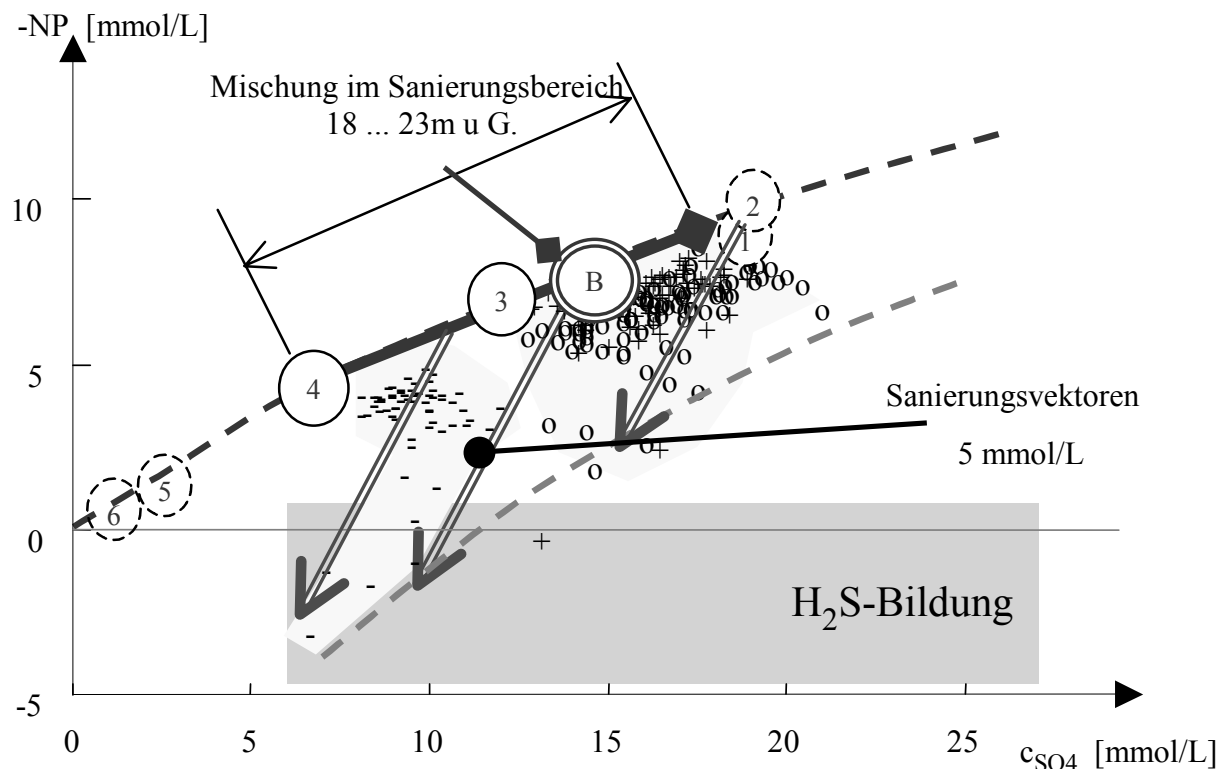


Abb. 3: Veränderungen des Grundwasserchemismus bei der Sanierung in der Darstellung nach Abbildung 1.

ter ableiten, mit denen das Betriebsregime technischer Anlagen festgelegt werden soll.

Die Brunnen sollten segmentiert werden und dabei nur wenige Meter tiefe Teufenbereiche erfassen. Dadurch wird die Verweilzeit im brunnen nahen Raum so niedrig gehalten, dass dort noch keine Produkte abgeschieden werden können.

Das Verfahren ist für die Sanierung saurer Kippengrundwasserströme geeignet. Dabei sollte das als Substrat eingesetzte Methanol durch geeignete und genehmigungsfähige flüssige Abprodukte substituiert werden. In diesem Zusammenhang wurden im Labor Untersuchungen durchgeführt und Kriterien zur Eignungs- und Genehmigungsprüfung vorgeschlagen. Als Vertreter von milchsäurehaltigen Produkten zeigte dabei Molke die beste Eignung.

5 Übertragung der Ergebnisse auf andere Standorte

Entsprechend des gegenwärtigen Kenntnisstandes können die Versuchsergebnisse auf mehrere Sanierungsprobleme in der Lausitz übertragen werden. Mit den Ergebnissen des Teilprojektes 1 (GFI 2003) wurde die Anwendung dieses Verfahrens für die Versauerung des Senftenberger Sees

durch den zukünftig erwarteten Nordanstrom aus der Kippe Sedlitz (Gefahrenabwehr) kalkuliert.

Das heterogen verteilt, auf eine Strömungsfläche von $4\,000 \times 50 \text{ m}^2$ (200.000 m^2), anströmende potenziell saure Grundwasser kann ein Neutralisationspotenzial um $\text{NP} \approx -32 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Säurestrom um $70 \text{ kmol} \cdot \text{d}^{-1}$) mitführen. Zur Behandlung dieser Säurefracht sind voraussichtlich $1500 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ Methanol in den Grundwasserstrom einzutragen. Die zu wählende Eintragstechnologie ist der räumlich heterogenen Anstromsituation anzupassen. Der Eintrag des Substrates kann über mehrere Systeme nach Abbildung 2, getrennt durch kostengünstige Dichtwände (BUL-Injekt; KOCH 2002), erfolgen. Für die konkrete Bemessung liegen noch nicht genügend Erkundungsdaten vor. Die Betriebskosten werden allerdings von den Substratkosten bestimmt. Deshalb ist die Suche nach alternativen Substraten eine wichtige Aufgabe für die weitere Entwicklung.

6 Danksagung

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des genannten Forschungsprojektes durchgeführt. Wir danken dem BMBF und der LMBV für die gewährten Finanzmittel.

7 Literatur

- BTUC (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees. – Eingereichter Abschlussbericht TP2: Gefährdungsminderung durch Maßnahmen zur Untergrundbehandlung des nördlich den Senftenberger See zuströmenden Grundwassers; Brandenburgische TU Cottbus, LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau am 17.12.2003
- KOCH, C. (2002): Sanierung von Kippengrundwasser durch Neutralisation und Sulfatreduktion mittels in-situ-Reaktionswänden am Beispiel des Tagebausees Nordrandschlauch (Restseekette Spreetal-Bluno). – Diplomarbeit BTU Cottbus LS Wassertechnik, Veröffentlichung in Vorbereitung: Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt.
- DGFZ/BTUC (2000): Experimentell gestützte Grundwasserbeschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotentials von Innenkippen in Tagebauseen. – BMBF-Forschungsbericht 10.10.1999; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 5. (ISBN 3-934294-04-9 und 3-934294-05-7)
- GFI (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees. – Eingereichter Abschlussbericht TP1: Untersuchung und Bewertung der durch die Flutung der Restseen im Norden von Senftenberg bewirkten Gefährdung von Schutzgütern; Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden am 17.12.2003.
- PARKHURST, D. (1995): User's guide to phreeqc-a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. – Water-Resources Investigations Report, 95-4227.
- 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).