

Einsatz neuer Belüftungssysteme zur Effizienzsteigerung bei der Grubenwasserbehandlung in der Lausitz

E. Janneck¹, K. Schlee², I. Arnold², F. Glombitza¹

G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH, PF 1162, 09582 Freiberg/Sachsen¹,
Vattenfall Europe Mining AG, Vom-Stein-Str. 39, 03050 Cottbus²

Im Beitrag wird über Erfahrungen und Ergebnisse berichtet, wie durch den Einsatz neuer Belüftungssysteme eine deutliche Stabilisierung des Prozesses der Eisenabtrennung in der GWRA Schwarze Pumpe erreicht wurde. Erstmals wurden im Lausitzer Revier Wendelbelüfter im Prozess der Grubenwasserreinigung eingesetzt. Unter Bedingungen, bei denen die Sauerstoffdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, bewirken diese Geräte eine deutliche Beschleunigung der Eisenoxidation. Als zusätzliche Effekte, die zur Effizienzsteigerung der Grubenwasserbehandlung beitragen, können eine wesentliche Durchsatzsteigerung, eine bessere Kalkausnutzung sowie eine deutlich verbesserte Schlammverdickung genannt werden.

The article presents experiences and results of the application of new aerator-systems in the mine water treatment. The processes of ferrous iron oxidation and sludge removal became more stable and efficiently by the application of the aerators. For the first time, spiral aerators were used in the Lower Lusatia lignite mining district to clean ferrous iron containing mine water. These devices lead to an enhanced iron oxidation rate under the existing conditions, where the oxygen diffusion is the rate determining step. Furthermore, the application caused increased throughput, optimal lime utilisation and better sludge thickening, which led to a higher efficiency of the mine water treatment.

1 Einleitung

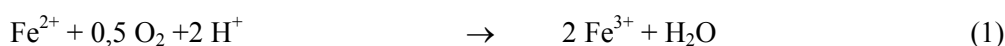
Als Standardverfahren zur Reinigung der anfallenden Grubenwässer wird im Lausitzer Braunkohlenrevier die Fällung mit Kalkhydrat (als Kalkmilch oder als Trockendosierung) eingesetzt. Die Eisen-Gesamtgehalte der zu behandelnden Grubenwässer betragen zwischen 10 und 600 mg/L. Je nach Herkunft und Überleitungsverhältnisse liegen die Eisen(II)-Gehalte der aus dem aktiven Bergbau stammenden Grubenwässer zwischen 50 und 100% des gelösten Eisens. Ende der 1990ziger Jahre gab es in den Grubenwasserbehandlungsanlagen der Lausitz keine aktiven Belüftungseinrichtungen zur Oxidation des zweiwertigen Eisens.

Wegen des zunehmenden Anteils von Kippengrundwasser und dem Ersatz offener Überleitungsgräben durch geschlossene Rohrleitungen ergab sich in der Grubenwasserreinigungsanlage (GWRA) Schwarze Pumpe ein starker Anstieg der Fe(II)-Konzentrationen im Zulauf bis auf Werte zwischen 100 und 150 mg/L. Unter diesen Bedingungen konnte die Technologie ohne Zwangsbelüftung nicht mehr aufrechterhalten werden. Durch den Einsatz neuer Belüftungssysteme wurde eine deutliche Stabilisierung des Prozesses der Eisenabtrennung in der GWRA Schwarze Pumpe erreicht.

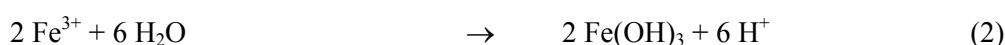
2 Der Prozess der Eisenoxidation

Die Reaktionen zur Abtrennung des gelösten Eisens aus dem Grubenwasser lassen sich rein schematisch durch zwei Teilreaktionen beschreiben:

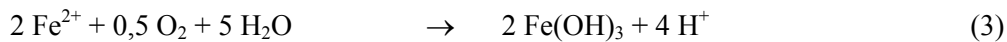
1. Die Oxidation von Fe^{2+} :



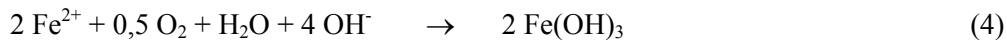
2. Die Hydrolyse von Fe^{3+} :



Die Gesamtreaktion kann wie folgt formuliert werden:



oder



Diese Gleichungen geben aber nur die stöchiometrischen Verhältnisse wieder. Aus Gleichung (1) ergibt sich ein Sauerstoffbedarf für die Eisen(II)-Oxidation von 0,143 mg O₂ je Milligramm gelösten zweiwertigen Eisens.

Für die Geschwindigkeit der Fe(II)-Oxidation gilt im pH-Bereich von 5 bis 7 die von SINGER & STUMM (1970) ermittelte kinetische Gleichung:

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k[\text{Fe(II)}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot p_{\text{O}_2} \quad (5)$$

Die Oxidationsgeschwindigkeit ist abhängig von der Fe(II)-Konzentration, dem Sauerstoffpartialdruck und dem pH-Wert. Hinsichtlich Fe(II) und Sauerstoff liegt eine Reaktion erster Ordnung vor, d. h. die Oxidationsgeschwindigkeit ist linear abhängig von der Konzentration der Ausgangsstoffe (Fe(II) und O₂ (gelöst)) unter sonst konstanten Reaktionsbedingungen. Bezüglich der OH⁻-Ionenkonzentration ist die Reaktion zweiter Ordnung. Dies bedeutet, dass bei einer Erhöhung des pH-Wertes um eine Einheit (Verzehnfachung der OH⁻-Ionenkonzentration), die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 100 zunimmt. Oberhalb des pH-Wertes von 8 wird die Reaktionsgeschwindigkeit so groß, dass die Eisen(II)-Oxidation diffusionskontrolliert abläuft, d. h. die diffusive Nachlieferung des Oxidationsmittels Sauerstoff wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Für die Oxidation des Fe(II) wird von SIGG & STUMM (1994) ein radikalischer Elektronenübertragungsmechanismus diskutiert, wobei die hydrolisierten Fe(II)-Spezies Fe(OH)⁺ und Fe(OH)_{2(aq)} die reaktivsten (oxidationsempfindlichsten) Spezies sind.

Für den Prozess der Grubenwasserreinigung mit hohen Zulaufkonzentrationen von zweiwertigem Eisen ergeben sich aus diesen Zusammenhängen und aus den Gesetzmäßigkeiten des Stoffüberganges von Sauerstoff aus der Gas- in die flüssige Phase folgende Anforderungen an die Prozessführung:

- Für die Erzielung maximaler Oxidationsgeschwindigkeiten sind pH-Werte > 8 erforderlich.
- Die Belüftung muss dort erfolgen, wo die Sauerstoffzehrung am größten ist, d. h. unmittelbar nach der Bekalkung. Unter diesen Bedingungen ist die Triebkraft des Sauerstoffübergangs ($\Delta C = C_s - C$) von der Luft- in die Wasserphase am größten.
- Die Belüftung soll feinblasig unter turbulenten Bedingungen durchgeführt werden, um durch eine große Phasengrenzfläche den Stoffübergang zu begünstigen und die Diffusion ins Wasservolumen zu beschleunigen.
- Bei Ausfällung von Fe(OH)₂ (erkennbar an einer dunkelgrünen Farbe) muss der Sauerstoff direkt in die Fe(OH)₂-Flocken transportiert werden, z. B. durch hoctourige Rührer.

3 Einsatz neuer Belüftungssysteme in der GWRA Schwarze Pumpe

Die technologische Konzeption der GWRA Schwarze Pumpe wurde bereits Ende der 1950ziger Jahre entwickelt und 1961 von KADNER in der Zeitschrift „Vom Wasser“ veröffentlicht (KADNER, 1961). Für die Belüftung wurden 4 rechteckige Becken mit einem Fassungsvermögen von je 975 m³ projektiert und gebaut. Die Luftverteilung in den Becken erfolgte durch unten offene Vinidurrohre, die an eine über die Mittelachse der Becken verlaufende Hauptverteilung aus Stahlrohr angeschlossen waren. Dadurch wurde eine grobblasige Luftverteilung in den Becken erreicht. Diese Belüftung wurde nur kurzzeitig genutzt und schließlich zurück gebaut, weil sie aufgrund moderater Fe(II)-Gehalte im Zulauf (offenes Zuleitersystem mit Wasserschloss) technologisch nicht zwingend erforderlich war.

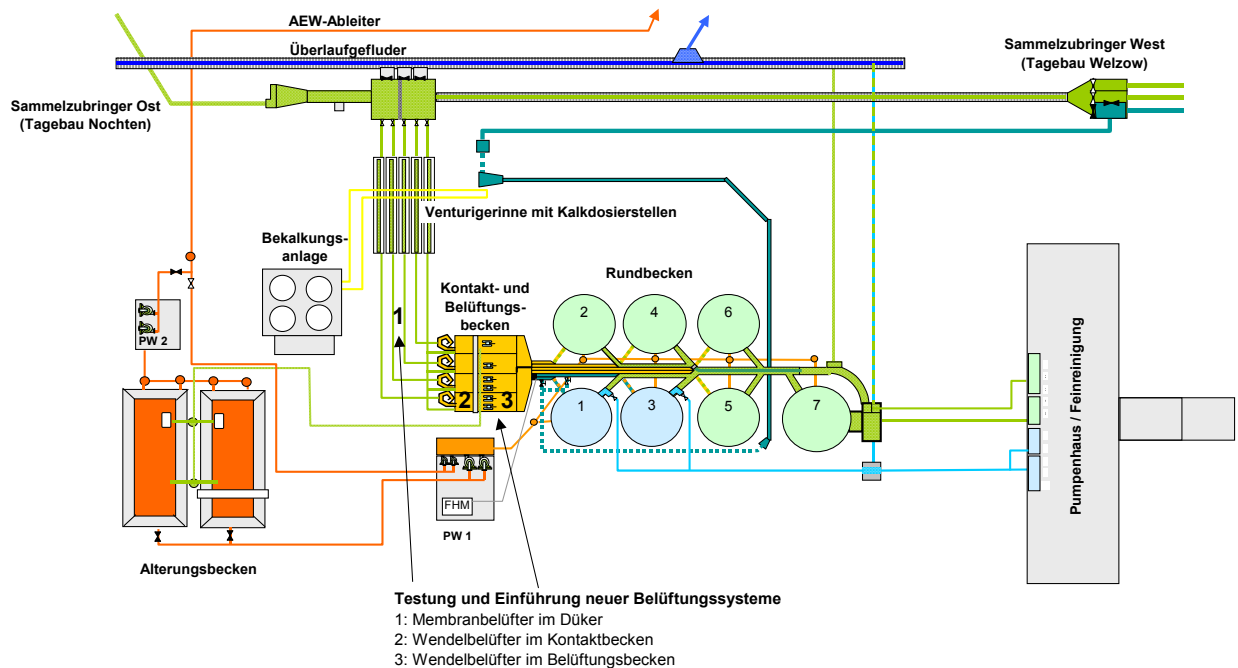


Abb. 1: Technologisches Schema der Grubenwasserreinigungsanlage

Durch den zunehmenden Anteil zu behandelnder Kippengrundwässer und dem Ersatz offener Überleitungsgräben durch geschlossene Rohrleitungen ergab sich in der GWRA Schwarze Pumpe ein starker Anstieg der Fe(II)-Konzentrationen im Zulauf bis auf Werte zwischen 100 und 150 mg/L. Unter diesen Bedingungen konnte die alte Technologie ohne Zwangsbelüftung nicht mehr aufrechterhalten werden. Da die ursprünglichen Belüftungssysteme 1999 nicht mehr dem Stand der Technik entsprachen und wegen des Rückbaus ohnehin nicht mehr verfügbar waren, mussten neue Belüftungssysteme eingebaut werden.

Entsprechend der unter Pkt. 1 erläuterten Gesetzmäßigkeiten der Eisen(II)-Oxidation und des Sauerstoffeintrages ergeben sich folgende Anlagenteile als mögliche Orte für den Sauerstoffeintrag: Düker, Kontaktbecken, Belüftungsbecken (siehe Abb. 1). Diese Anlagenteile liegen in Fließrichtung hinter der Kalkmilchdosierung, wo die Sauerstoffzehrung am größten ist.

Für den Einsatz im Kontaktbecken und im Belüftungsbecken wurden die aus der kommunalen Abwassertechnik bekannten Wendelbelüfter (FUCHS & EBERS, 1998) gewählt, weil diese Geräte sehr flexibel einsetzbar und wartungsarm sind. Ihr großer Vorteil ist die Kombination der Prozessstufen Rühren und Belüften in einem Gerät, wodurch sie nahezu ideal den genannten Anforderungen für eine schnelle Kalkauflösung, einen effektiven Sauerstoffeintrag und eine rasche Eisen(II)-Oxidation gerecht werden. Der Wendelbelüfter ist ein Oberflächenbelüfter mit einer schräg in das Wasser eintauchenden Hohlwelle an deren Ende ein Wendelpropeller angebracht ist (Abb. 2). Die Belüftung beruht auf dem Ansaugen von Luft durch die Hohlwelle und dem feinblasigen Verteilen der Luft in der Turbulenzzone des Wendelpropellers, der das Wasser in einem schräg nach unten gerichteten Strahl weg fördert. Durch die intensive Durchmischung und die feine Verteilung der Luftblasen wird eine hohe Sauerstoffausnutzung (α OA) erreicht. Unter Sauerstoffausnutzung ist der prozentuale Anteil des im Wasser gelösten Sauerstoffes bezogen auf die Gesamtmenge des mit dem Belüftungssystem zugeführten Sauerstoffes zu verstehen.

Als Vergleich zu den Wendelbelüftern wurden Membranschlauchbelüfter in der GWRA Schwarze Pumpe getestet. Bei diesen Belüftern wird die feinblasige Belüftung durch den Austritt der Luft aus feinsten Mikroschlitzten einer Gummimembrane realisiert (Abb. 4). Je nach austretender Luftmenge öffnen sich die Membranschlitze mehr oder weniger. Damit wird die Blasengröße von der Durchsatzleistung (m^3 Luft pro m^2 Membranoberfläche) beeinflusst. Die kleinsten Blasen und damit die bessere Sauerstoffausnutzung werden bei niedriger Durchsatzleistung erzielt. Zum anderen ist bei diesem Be-

lüfertyp die Sauerstoffausnutzung von der Einbautiefe abhängig, weil bei tiefem Einbau eine höhere Verweilzeit der Blasen im Wasser erzielt wird. Aus dieser Sicht wäre die Anbringung der Membranschlauchbelüfter am Beckengrund der Belüftungsbecken am günstigsten. Diese Anordnung entspricht der ursprünglichen Konzeption der Belüftungsbecken. Da in diesen Becken aber Feststoffe sedimentieren, besteht für den Dauerbetrieb die Gefahr der Verstopfung der Belüfter. Deshalb kann diese Anordnung nicht empfohlen werden.

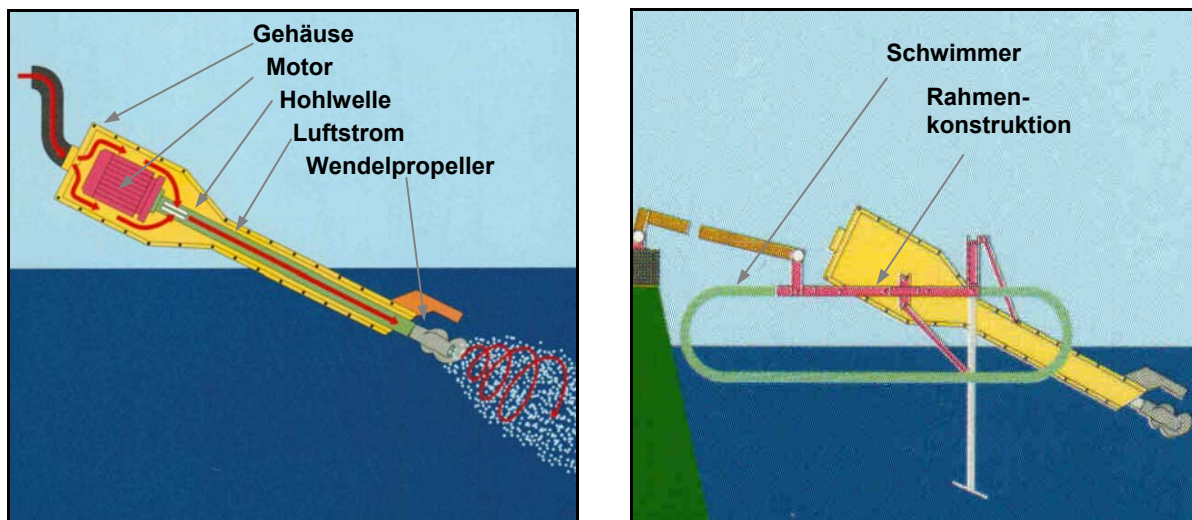


Abb. 2: Schnittdarstellung (links) und Montagebeispiel eines Wendelbelüfters auf Schwimmkörpern (Bilder: Fa. Fuchs Gas- und Wassertechnik GmbH)



Abb. 3: Montage der Wendelbelüfter (links) und Wendelbelüfter im Einsatz (rechts) auf der Grubenwasserreinigungsanlage Schwarze Pumpe

Für die Anordnung der Membranbelüfter wurde deshalb eine unkonventionelle Lösung favorisiert. Bedingt durch die Konstruktion der GWRA bietet sich der Düker vom Venturikanal zu den Mischschnecken an. Die eingetragene Luft kann hier nicht entweichen und wird durch die Strömung in der Rohrleitung mitgerissen. Die starke Strömung in der Rohrleitung unterstützt die Belüftung, so dass an dieser Stelle der Lufteintrag mit einem vergleichsweise niedrigen Überdruck möglich ist. In Abb. 5 ist die Anordnung der Membranschlauchbelüfter im Düker dargestellt.

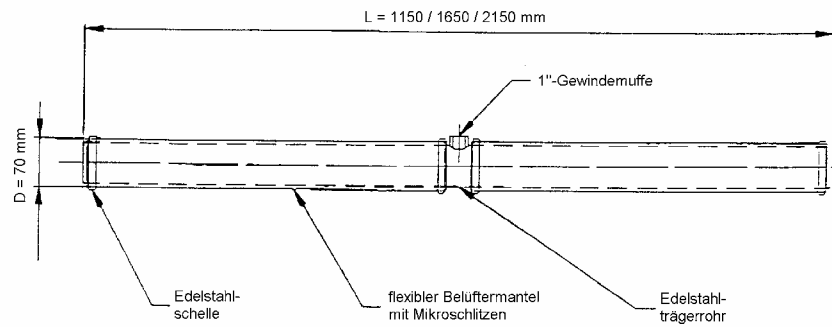


Abb. 4: Aufbau eines Membranschlauchbelüfters

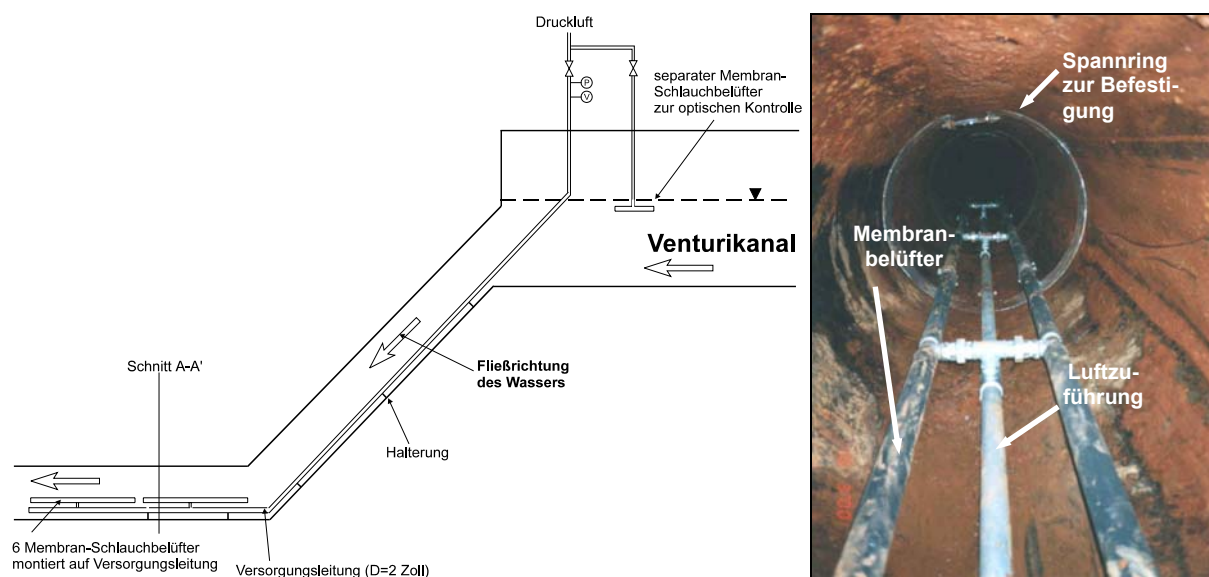


Abb. 5: Skizze zum Einsatz von Membranschlauchbelüftern im Düker zwischen Venturigerinne und Kontaktbecken (links) und fertig eingebaute Belüfter (rechts)

Die beiden Belüfertypen wurden in einem Pilotversuch auf der GWRA Schwarze Pumpe getestet, um die für die Auslegung des gesamten Belüftungssystems erforderliche Sauerstoffausnutzung zu ermitteln.

4 Ergebnisse

Die Ermittlung der Sauerstoffausnutzung erfolgte durch Messung der Gaszusammensetzung der aus dem Wasser ausperlenden Luft, die mit einer ins Wasser eintauchenden Haube aufgefangen und mit einem Permanentgas-Messsystem (meta 3 HE GMS4) analysiert wurde.

Die Messung der Gaszusammensetzung der am Ende der Dükerleitung ausperlenden Luft ergab einen Restsauerstoffgehalt zwischen 4 und 5 %. Für die Membranbelüfter bedeutet dies unter den beschriebenen Einbaubedingungen eine Sauerstoffausnutzung zwischen 76 und 81 %. Dieser sehr hohe Wert wird erreicht, weil der Sauerstoffeintrag unmittelbar nach der Bekalkung bei hoher O_2 -Zehrung und bei nahezu 0 % Sauerstoffsättigung, (d.h. mit maximaler Triebkraft für den Sauerstoffübergang Luft/Wasser) erfolgt.

Mit dem verwendeten Wendelbelüfter vom Typ WBL XV ($270 \text{ m}^3/\text{h}$) wurde im Kontaktbecken während des Pilotversuches ebenfalls eine Abluftmessung durchgeführt und eine Sauerstoffausnutzung zwischen 23 und 28 % ermittelt.

Mit den Ergebnissen des Pilotversuches wurden das Belüftungssystem der gesamten Grubenwasserreinigungsanlage für eine maximale Eisenfracht von 450 kg Fe(II) je Stunde und Straße bemessen. Je Straße wurden zwei Wendelbelüfter vom Typ XV mit einer Luftzufuhr von 270 m³/h vorgesehen, die schwimmend in den Belüftungsbecken angeordnet wurden. Zusätzlich wurden in den Dückern zwischen Venturigerinne und Kontaktbecken jeweils 12 Meter Membranschlauchbelüfter installiert, mit denen eine maximale Luftzufuhr von jeweils 120 m³/h möglich ist. Der Aufbau des Belüftungssystems erfolgte schrittweise in den Jahren 2000 und 2001. Die wichtigsten Ergebnisse des Pilotversuches und die Erfahrungen aus dem anschließenden Dauerbetrieb sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Ergebnisse und Erfahrungen aus dem Pilotversuch und aus dem mehrjährigen Dauerbetrieb

Größe / Einflussparameter	Membranschlauchbelüfter im Dücker	Wendelbelüfter XV im Kontakt- bzw. Belüftungsbecken
Luftzufuhr	0 bis max. 12,5 m ³ Luft pro m Membranschlauchlänge	270 m ³ Luft/h bzw. 48 kg O ₂ /h
Sauerstoffausnutzung (α OA)	76 – 81 % Ergebnis aus Abluftmessungen. Die höheren Werte für die Sauerstoffausnutzung werden bei niedrigem Luftdurchsatz erreicht.	23 – 28 % Ergebnis aus Abluftmessungen im Kontaktbecken unter den Bedingungen der GWRA.
dosierbare Luftmenge	0 bis max. 12,5 m ³ Luft pro m Membranschlauchlänge, Luftmenge über Druckminderer und Rotameter frei wählbar. Bei geringem Luftdurchsatz besserer Sauerstoffausnutzung als bei hohem Luftdurchsatz.	25 – 400 m ³ /h abhängig vom verwendeten Gerät WBL XV: 270 m ³ /h bzw. 65,7 m ³ O ₂ , bei 23 - 28 % iger Ausnutzung: 18,6 – 22,7 kg O ₂ /h
Sauerstoffertrag	2,5 – 3,0 kg O ₂ /kWh (Angabe des Membranherstellers für optimal ausgelegtes Gebläse)	1,63 kg O ₂ /kWh im Pilotversuch erreicht
Wartung	Wartung der Gebläse in ähnlichem Umfang wie bei Wendelbelüfter. Durch Alterung und Versprödung der Membran ist ein zyklischer Austausch der Gummimembran erforderlich. Bei Arbeiten an den Membranbelüftern im Dücker muss der Wasserstrom unterbrochen und der Dücker freigepumpt werden.	Sehr wartungsarm. Kugellager des Motors müssen bei zunehmenden Laufgeräuschen ausgetauscht werden. Jährliche Reinigung der Hohlwelle wird empfohlen. Bei Erfordernis kann der Belüfter ohne Beckenleerung ausgetauscht werden.
Weitere Bewertungskriterien		
Steuerbarkeit	Luftmenge kann über Drosselventile gesteuert werden.	Keine Variabilität der Luftmenge. Bei Einsatz mehrerer Belüfter kann Luftmenge durch Zu- und Abschalten einzelner Belüfter geregelt werden.
Einfluss auf Kalkmilchauflösung und Kalkausnutzung	Kein Einfluss	Die Vermischung der Kalkmilch mit dem Grubenwasser und die Auflösung der Ca(OH) ₂ -Partikel werden durch das intensive Rühren beschleunigt. Die Kalkausnutzung wird verbessert.
Einfluss auf Flockenbildung	Keine Einflüsse auf die Flockengröße.	Zerschlagen der Flocken und verbesserte Sauerstoffdiffusion an die hydrolysierten Fe(II)-Spezies und damit Beschleunigung der Fe(II)-Oxidation.

Größe / Einflussparameter	Membranschlauchbelüfter im Düker	Wendelbelüfter XV im Kontakt- bzw. Belüftungsbecken
Verweilzeitverhalten in den Belüftungsbecken	System hat keinen Einfluss auf die Konzentrationsverteilung in den Becken	Kurzschlussströmungen werden verhindert und das Verweilzeitverhalten der Becken verbessert. Die Sedimentation von Feststoffen (Sand) wird verhindert.
Einfluss auf Sedimentation und Schlammindickung	Beide Systeme wirken sich positiv auf die Sedimentation und die Eindickung des gebildeten Eisen(III)-Hydroxides aus, weil nicht vollständig „durchoxidiertes“ Eisenhydroxid schlecht flockt und äußerst langsam sedimentiert.	
Einfluss auf Prozessstabilität und Anlagendurchsatz	Beide Systeme haben sich sehr positiv auf die Anlagenstabilität ausgewirkt führten wegen der beschleunigten Eisenoxidation und der verbesserten Sedimentation zu einer möglichen Durchsatzsteigerung von 25 %.	

Der wichtigste technologische Erfolg mit der Einführung der neuen Belüftungssysteme war eine wesentliche Stabilisierung der Prozessführung durch die jetzt in den Belüftungsbecken vollständig ablaufende Eisenoxidation. Die Belüftungseinrichtungen laufen seit dem Jahr 2001 nahezu störungsfrei im Dauerbetrieb.

Durch die beschleunigte Eisenoxidation und das verbesserte Verweilzeitverhalten in den Belüftungsbecken konnte der Durchsatz von 9.000 m³/h auf mehr als 12.000 m³/h gesteigert werden. Die Sedimentation von Feststoffen im Belüftungsbecken wird durch die Wendelbelüfter erfolgreich verhindert.

Durch den intensiven Rührprozess mit Hilfe der Wendelbelüfter konnte außerdem eine schnellere Auflösung der Ca(OH)₂-Partikel und eine verbesserte Kalkausnutzung erreicht werden. In Verbindung mit der stabileren Prozessführung wurde eine Kalkeinsparung von 10 bis 15% erreicht. Allein dadurch haben sich die Belüfter trotz erhöhtem Stromverbrauch längst amortisiert.

Durch die vollständige Eisenoxidation wird ein wesentlich besseres Absetz- und Eindickverhalten des Eisenhydroxid-Schlammes erreicht. Der Schlamm kann jetzt mit einer Feststoffkonzentration von 15 bis 20 g/L aus den Rundbecken abgezogen werden. Die Funktion der Alterungsbecken (siehe Abb. 1) ist damit überflüssig geworden.

Auf Grund der positiven Erfahrungen mit den Wendelbelüftern wird diese Technik in der Zwischenzeit auch in der neu gebauten und im Jahre 2005 in Betrieb genommenen Grubenwasserreinigungsanlage Tzschelln eingesetzt. Hier ist die Belüftungstechnik für Eisen(II)-Konzentrationen bis zu 700 mg/L ausgelegt.

5 Literatur

- KADNER, W. (1961): Über die Reinigung und Aufbereitung von extrem eisenhaltigen Grubenwässern. – Vom Wasser, 28: 131-145
- SINGER, P.C. & STUMM, W. (1970): Acidic mine drainage: The rate-determining step. – Science, 167: 1121-1123
- SIGG, L. & STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie – Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. Teubner Verlag Stuttgart, ISBN 3-519-23651-6
- FUCHS, L. & EBERS, T. (1998): Belüftete Abwasserteiche. – Wasserwirtschaft, Wassertechnik (wwt) 3: 8-14