

# **Parameterbetrachtungen in Verbindung mit einer Anlage zur Grubenwasseraufbereitung am Standort Ibbenbüren**

**Unter Einbeziehung der vorläufigen Versuchsergebnisse von Vorortversuchen  
Mai/Juni 2019**

**Im Auftrag von**



**RAG Aktiengesellschaft**

Im Welterbe 10

D-45141 Essen

**Bearbeitet durch**



**Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden**

Zum Windkanal 21

D-01109 Dresden

**Juni 2019**

## Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>1-4</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>1-6</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>1-8</b>
<b>1 Ausgangssituation .....</b>	<b>1-9</b>
<b>2 Grundlagen .....</b>	<b>2-13</b>
2.1 Einleitsituation .....	2-13
2.2 Wassermengen .....	2-14
2.3 Parameterumfang und Konzentrationen .....	2-15
2.3.1 Vorbelastung und Einleiter neben der AzGA .....	2-15
2.3.2 Ablaufkonzentrationen der AzGA .....	2-17
2.4 Betrachtungszeitraum .....	2-22
2.5 Zielwerte – Umweltqualitätsnormen und Orientierungswerte .....	2-23
2.6 Durchführung Mischungsrechnung .....	2-24
<b>3 Ergebnisse der Mischungsrechnung .....</b>	<b>3-26</b>
3.1 Einzelbetrachtung der Parameter .....	3-26
3.1.1 Ammoniumstickstoff .....	3-26
3.1.2 Barium .....	3-32
3.1.3 Blei .....	3-38
3.1.4 Bor .....	3-41
3.1.5 Bromid .....	3-46
3.1.6 Cadmium .....	3-52
3.1.7 Chlorid .....	3-57
3.1.8 Chrom .....	3-63
3.1.9 Eisen .....	3-68
3.1.10 Kupfer .....	3-71
3.1.11 Mangan .....	3-74
3.1.12 Nickel .....	3-77
3.1.13 Sulfat .....	3-80
3.1.14 Zink .....	3-84

---

3.2	Einstufung der Parameter.....	3-87
3.2.1	Vorgehensweise.....	3-87
3.2.2	Parameter mit dauerhafter Unterschreitung UQN/OW .....	3-89
3.2.3	Parameter mit zeitlich begrenzter Überschreitung UQN/OW .....	3-92
3.2.4	Parameter mit dauerhafter Überschreitung UQN/OW.....	3-93
3.2.5	Vergleich der Einstufung bei Maximal- und Minimalwerten.....	3-98
<b>4</b>	<b>Maßnahmenbetrachtung.....</b>	<b>4-101</b>
4.1	Maßnahmen zur Reduzierung von Ammoniumstickstoff .....	4-101
4.2	Maßnahmen zur Reduzierung von Bor .....	4-104
4.3	Maßnahmen zur Reduzierung von Chlorid und Bromid .....	4-105
4.4	Maßnahmen zur Reduzierung von Sulfat .....	4-106
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Empfehlungen.....</b>	<b>5-117</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grubenwasserbehandlung IST .....	1-9
Abbildung 2: Zukünftige Grubenwasserbehandlung .....	1-10
Abbildung 3: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der AzGA .....	1-11
Abbildung 4: Reihenfolge der Einleiter.....	2-13
Abbildung 5: NH <sub>4</sub> -N-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23 .....	3-27
Abbildung 6: NH <sub>4</sub> -N-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027 .....	3-29
Abbildung 7: NH <sub>4</sub> -N-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045 .....	3-30
Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf der NH <sub>4</sub> -N-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-31
Abbildung 9: Ba-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23 .....	3-33
Abbildung 10: Ba-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027 .....	3-34
Abbildung 11: Ba-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045.....	3-36
Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der Ba-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-36
Abbildung 13: Pb-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration.....	3-39
Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der Pb-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-40
Abbildung 15: B-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23.....	3-42
Abbildung 16: B-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027 .....	3-43
Abbildung 17: B-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045.....	3-45
Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der B-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-45
Abbildung 19: Br-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23 (li. Inkl. AkzoNobel, re. ohne Akzonobel) .....	3-48
Abbildung 20: Br-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027 23 (li. Inkl. AkzoNobel, re. ohne Akzonobel) .....	3-49
Abbildung 21: Br-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045 (li. Inkl. AkzoNobel, re. ohne Akzonobel) .....	3-50
Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Br-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-51
Abbildung 23: Cd-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23 und 2027 .....	3-53
Abbildung 24: Cd-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045.....	3-55
Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der Cd-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-55
Abbildung 26: Cl-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23.....	3-58

---

### Parameterbetrachtungen Standort Ibbenbüren

---

Abbildung 27: Cl-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027 .....	3-60
Abbildung 28: Cl-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045 .....	3-61
Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Cl-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-62
Abbildung 30: Cr-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23 .....	3-64
Abbildung 31: Cr-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027 .....	3-65
Abbildung 32: Cr-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045 .....	3-67
Abbildung 33: Zeitlicher Verlauf der Cr-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-67
Abbildung 34: Fe-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration .....	3-69
Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf der Fe-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-70
Abbildung 36: Cu-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration .....	3-72
Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der Cu-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-73
Abbildung 38: Mn-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration .....	3-75
Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Mn-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-76
Abbildung 40: Ni-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration .....	3-78
Abbildung 41: Zeitlicher Verlauf der Ni-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-79
Abbildung 42: SO <sub>4</sub> -Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23 und 2027 .....	3-81
Abbildung 43: SO <sub>4</sub> -Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045 .....	3-83
Abbildung 44: Zeitlicher Verlauf der SO <sub>4</sub> -Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-83
Abbildung 45: Zn-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration .....	3-85
Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf der Zn-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA .....	3-86
Abbildung 47: Matrix zur Einstufung der Parameter .....	3-88

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wassermengen der Einleiter und natürliche Abflüsse .....	2-14
Tabelle 2: Parameterkonzentrationen in der Vorflut und im Ablauf der anderen Einleiter (außer AzGA) .....	2-16
Tabelle 3: Zu erwartende Konzentrationen des Westfeldwassers nach der Behandlung ..	2-20
Tabelle 4: Zu erwartende Konzentrationen des Ostfeldwassers nach der Behandlung.....	2-21
Tabelle 5: Umweltqualitätsnormen und Orientierungswerte für die zu betrachtenden Parameter .....	2-23
Tabelle 6: NH <sub>4</sub> -N-Konzentrationen und -Frachten 2022/23 .....	3-27
Tabelle 7: NH <sub>4</sub> -N-Konzentrationen und -Frachten 2027 .....	3-28
Tabelle 8: NH <sub>4</sub> -N-Konzentrationen und -Frachten 2045 .....	3-29
Tabelle 9: Ba-Konzentrationen und -Frachten 2022/23.....	3-32
Tabelle 10: Ba-Konzentrationen und -Frachten 2027 .....	3-34
Tabelle 11: Ba-Konzentrationen und -Frachten 2045 .....	3-35
Tabelle 12: Pb-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045 .....	3-39
Tabelle 13: B-Konzentrationen und -Frachten 2022/23.....	3-41
Tabelle 14: B-Konzentrationen und -Frachten 2027 .....	3-43
Tabelle 15: B-Konzentrationen und -Frachten 2045 .....	3-44
Tabelle 16: Br-Konzentrationen und -Frachten 2022/23 .....	3-47
Tabelle 17: Br-Konzentrationen und -Frachten 2027 .....	3-48
Tabelle 18: Br-Konzentrationen und -Frachten 2045 .....	3-50
Tabelle 19: Cd-Konzentrationen und -Frachten 2022/23 und 2027 .....	3-53
Tabelle 20: Cd-Konzentrationen und -Frachten 2045 .....	3-54
Tabelle 21: Cl-Konzentrationen und -Frachten 2022/23.....	3-57
Tabelle 22: Cl-Konzentrationen und -Frachten 2027 .....	3-59
Tabelle 23: Cl-Konzentrationen und -Frachten 2045 .....	3-60
Tabelle 24: Cr-Konzentrationen und -Frachten 2022/23 .....	3-63
Tabelle 25: Cr-Konzentrationen und -Frachten 2027 .....	3-65
Tabelle 26: Cr-Konzentrationen und -Frachten 2045 .....	3-66
Tabelle 27: Fe-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045 .....	3-69
Tabelle 28: Cu-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045 .....	3-72
Tabelle 29: Mn-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045.....	3-75
Tabelle 30: Ni-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045 .....	3-77
Tabelle 31: SO <sub>4</sub> -Konzentrationen und -Frachten 2022/23 und 2027 .....	3-81
Tabelle 32: SO <sub>4</sub> -Konzentrationen und -Frachten 2045.....	3-82

---

Tabelle 33: Zn-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045 .....	3-85
Tabelle 34: Cr-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-89
Tabelle 35: Fe-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-89
Tabelle 36: Pb-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-90
Tabelle 37: Cd-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-90
Tabelle 38: Ba-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-92
Tabelle 39: Cu-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-93
Tabelle 40: NH <sub>4</sub> -N-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum ..	3-94
Tabelle 41: B-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-94
Tabelle 42: Br-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-95
Tabelle 43: Cl-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-95
Tabelle 44: Mn-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum ....	3-96
Tabelle 45: Ni-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-91
Tabelle 46: SO <sub>4</sub> -Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum ..	3-96
Tabelle 47: Zn-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum .....	3-97
Tabelle 48: Parametereinstufung anhand der Maximalwerte .....	3-99
Tabelle 49: Parametereinstufung anhand der Minimalwerte .....	3-100

## Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AzGA	Anlage zur Grubenwasseraufbereitung
DHI-WASY	Consulting-Firma) Digitalisierung, Modellierung und Visualisierung von Wassersystemen
FHM	Flockungshilfsmittel
FS	Feststoff
g (µg, mg, kg)	Gramm (Mikrogramm, Milligramm, Kilogramm)
h	Stunde
HeSR	High efficient sulfate removal
HDS	High density sludge
KA	Kläranlage
kW	Kilowatt
KW	Kraftwerk
kWh	Kilowattstunde
l	Liter
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
Max.	Maximalwert
min	Minute
Min.	Minimalwert
mNN	Meter über Normalnull
MULNV	Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
NH <sub>4</sub> -N	Ammoniumstickstoff
OW	Orientierungswert
t	Tonne
TMT15®	Trimercapto-s-triazin; Trinatriumsalz mind. 15 %.
UQN	Umweltqualitätsnorm

## 1 Ausgangssituation

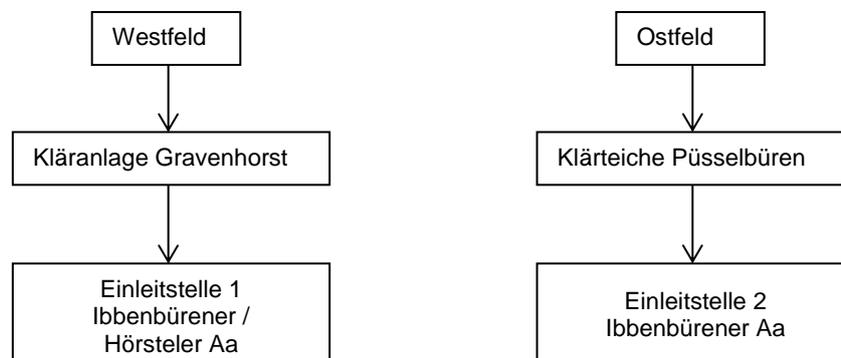
Im Tecklenburger Land betreibt die RAG Anthrazit Ibbenbüren GmbH das nördlichste Steinkohlebergwerk Deutschlands. Die Lagerstätte ist in zwei Bereiche unterteilt: Westfeld, und Ostfeld.

Beginnend ab 1979 erfolgte der Grubenwasseranstieg des Westfeldes, welcher bis 1982 andauerte. Seit Abschluss des Grubenwasseranstiegs auf ein Niveau von +65 mNN wird das Grubenwasser des Westfeldes durch den Dickenberger Stollen über den Stollengraben in die Kläranlage Gravenhorst geleitet und weiter in die Ibbenbürener bzw. Hörsteler Aa entwässert. In der derzeit bestehenden Kläranlage erfolgt primär eine Eisenfällung durch Belüftung und Neutralisation mit anschließender Sedimentation.

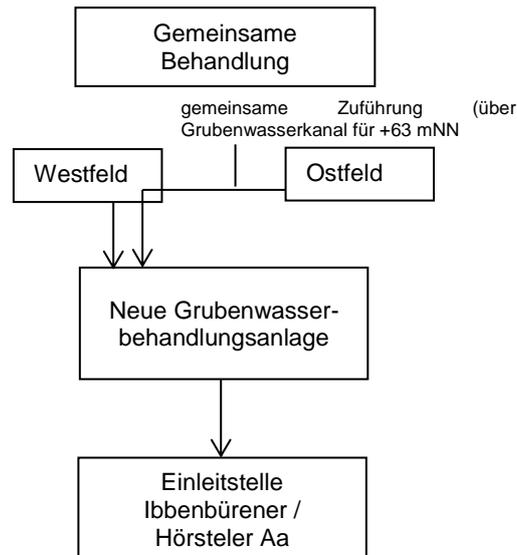
Der Bereich Ostfeld wird derzeit zusammen mit Wasser anderer Einleiter (aufgeführt werden Schmutzwassereinleitungen über den Lehrstollen und Kraftwerksabwasser) in die Klärteiche Püsselbüren und weiter in die Ibbenbürener Aa entwässert. In den Klärteichen erfolgt die Sedimentation absetzbarer Stoffe.

Der Abschlussbetriebsplan für den Standort Ibbenbüren sieht den Grubenwasseranstieg des Ostfeldes ab 2019 vor. Mit der langfristigen Wasserhaltung wird ab 2022/2023 gerechnet. Das geplante Niveau beträgt +63 mNN.

Abbildung 1 und Abbildung 2 zeigen schematisch die Entwässerung der Grubenfelder im Istzustand und im zukünftigen Betrieb. Für letzteren ist die Behandlung der Grubenwässer beider Grubenfelder an einem zentralen Standort in einer neu zu errichtenden Anlage zur Grubenwasseraufbereitung (AzGA) vorgesehen.



**Abbildung 1: Grubenwasserbehandlung IST**



**Abbildung 2: Zukünftige Grubenwasserbehandlung**

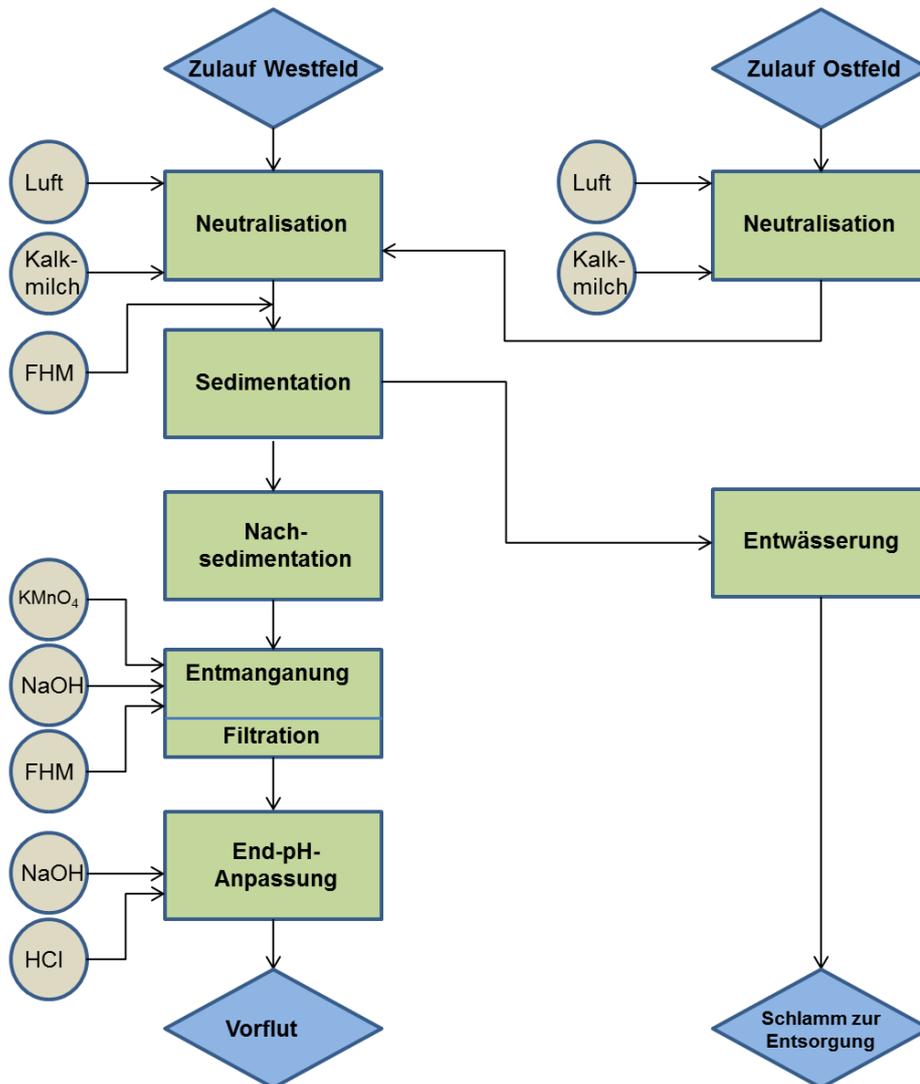
In der Vorplanung der AzGA wurde die Behandlung auf folgende Hauptparameter berücksichtigt:

- Eisen,
- Mangan,
- Sulfat,
- Schwermetalle (Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Zink).

Klärungen zur Notwendigkeit und Machbarkeit der Behandlung weiterer Parameter befinden sich im Abstimmungsprozess mit Behörden. Zu nennen sind z.B. Ammoniumstickstoff, Bor, Bromid und Chlorid, welche Bestandteile des Untersuchungsumfangs im Rahmen des Hintergrundpapiers Steinkohle sind.

Das Behandlungskonzept der AzGA (Abbildung 3) sieht die gemeinsame Aufbereitung der beiden Grubenwässer an einem Standort mit getrennter Erstneutralisation des Ostfeldes vor. Dies bedingt die getrennte Zuführung der Grubenwässer zur AzGA. Das Konzept sieht hierbei zunächst die Behandlung von Ostfeldgrubenwasser auf die vorgenannten Parameter vor. Damit kann ein geringer Volumenstrom, für welchen jedoch die höchsten Zulaufkonzentrationen vorliegen, effizient behandelt werden. Ablaufqualitäten aus dieser Teilbehandlung werden genutzt, um anschließend das Westfeldgrubenwasser zu behandeln.

Begründet ist die Behandlung primär durch das Fällungsverhalten von Gips. Gips benötigt zur Fällung relativ hohe Reaktionszeiten bzw. Verweilzeiten um ausreichend auszufallen. Bei der Fällung aus höher konzentrierten Lösungen ist diese Reaktionszeit kürzer als bei gering konzentrierten Lösungen und damit effizienter.



**Abbildung 3: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der AzGA**

Das Westfeld stellt ein Grubenwasser mit einem Volumenstrom von ca. 8,0 bis 8,5 m<sup>3</sup>/min (Mittelwert) und Sulfatkonzentrationen von ca. 2.000 mg/l, welche sich mittels einfacher Kalkmilchdosierung nicht weiter signifikant verringern lassen, dar. Demgegenüber ist beim Ostfeld ein Volumenstrom von ca. 4,5 m<sup>3</sup>/min (Mittelwert) und höchste Sulfatkonzentrationen (ca. 4.200 mg/l) zu erwarten.

Der kleinere, mit Sulfat hoch konzentrierte Grubenwasserstrom kann durch die getrennte Zuführung damit effizient behandelt werden, was sich wiederum günstig auf die erreichbaren Gesamtablaufkonzentrationen auswirkt.

In den Neutralisationsstufen wird Luft einerseits zur Oxidation des Eisens und weitestgehend Mangans zugeführt, andererseits wird Luft zur Durchmischung der Reaktionsbecken genutzt. Prinzipiell erfolgt durch stufenweise Zugabe von Kalkmilch die Eisen-, Mangan- und

Schwermetallfällung. In der ersten Neutralisationsstufe (Grubenwasser Ostfeld) erfolgt durch die zur Gipsfällung erforderliche Calciummenge als Bestandteil von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Kalkmilch) eine Überalkalisierung mit pH-Werten  $>10,5$ .

Durch Einspeisung des Ablaufs der ersten Neutralisationsstufe in die zweite wird die Überalkalisierung genutzt, um das Westfeld weitestgehend zu neutralisieren und den Kalkmilchbedarf dieser Stufe zu minimieren.

Die Feststoffabtrennung erfolgt in einer Sedimentationsstufe mittels Eindicker nach dem HDS-Prinzip (High Density Sludge). Das HDS-Verfahren arbeitet in Verbindung mit einer Schlammrezyklierung, d.h. Rückführung von Fällschlamm aus dem Schlammabzug in die Neutralisationsstufe. Mit dem HDS-Verfahren werden Feststoffgehalte größer 10 M% im Schlammaustrag erzielt.

In der Nachsedimentation erfolgt die Abtrennung weiterer Feststoffe aus dem Klarwasserüberlauf der Eindicker durch starke Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit. Hierbei können auch Feststoffe, welche durch Nachreaktionen entstehen, abgeschieden werden.

Mangan, welches aufgrund der Fällungsbedingungen (pH-Wert, Redoxpotential) in der Neutralisation nicht ausgefällt werden konnte, wird in der Entmanganung entfernt. Das starke Oxidationsmittel Kaliumpermanganat ermöglicht eine Oxidation des Mangans im Vergleich zur Oxidation mit Luftsauerstoff bei geringeren pH-Werten und eine anschließende Fällung. Zur Gewährleistung eines Mindest-pH-Wertes von ca. 8,5 wird eine Dosierung von Natronlauge vorgesehen.

Die Fällprodukte werden über eine Filtrationsstufe abgetrennt. Diese stellt insgesamt eine Schlussfiltration für die Gesamtanlage dar und minimiert AFS-Konzentrationen (abfiltrierbare Stoffe) im Anlagenablauf.

Letzte Anpassungen an die geforderten Ablauf-pH-Werte können in der End-pH-Anpassung durch Dosierung von Säure oder Lauge erfolgen.

In der Entwässerungsstufe werden die in der Sedimentation anfallenden Dünnschlämme sowie Feststoffe aus dem Filtrerrückspülabwasser entwässert, um die zu handelnden bzw. zu entsorgenden Volumina zu verringern.

## 2 Grundlagen

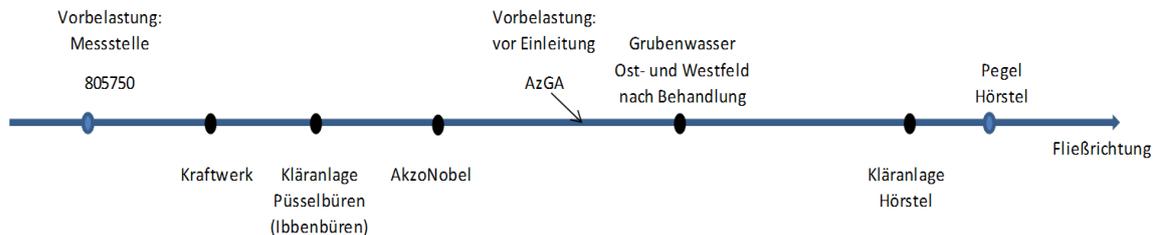
### 2.1 Einleitsituation

Die Einleitung des behandelten Grubenwassers aus der bestehenden Behandlungsanlage erfolgt über den Stollenbach in die Ibbenbürener bzw. Hörsteler Aa. Dies soll für den Abstoß des behandelten Wassers aus der neuen AzGA beibehalten werden.

Neben der AzGA entwässern auch andere Einleiter zwischen der Messstelle 805750 und dem Pegel Hörstel in die Ibbenbürener bzw. Hörsteler Aa. Hinzu kommen außerdem weitere natürliche Abflüsse über den Streckenverlauf. Bei den anderen Einleitern handelt es sich um:

- das RWE-Kraftwerk,
- die kommunale Kläranlage Püsselbüren,
- die Firma AkzoNobel und
- die kommunale Kläranlage Hörstel.

Die Reihenfolge der Einleiter ist in der nachfolgenden Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4: Reihenfolge der Einleiter**

## 2.2 Wassermengen

Den Betrachtungen liegen die in Tabelle 1 aufgeführten Wassermengen zugrunde. In der rechten Spalte ist die jeweilige Datengrundlage für die Angabe der Wassermenge angegeben. Die Tabelle berücksichtigt die in Kapitel 2.1 genannten Einleiter und die natürlichen Abflüsse.

**Tabelle 1: Wassermengen der Einleiter und natürliche Abflüsse**

Einleiter / Messstelle	Abflussmenge in l/s	Abflussmenge in m <sup>3</sup> /h	Datengrundlage
Messstelle 805750	397	1429,2	DHI-WASY
Kraftwerk	29,2	105,3	Intensivmessprogramm
Natürlicher Abfluss zw. Kraftwerk und Kläranlage Püßelbüren	92,0	331,2	DHI-WASY
Kläranlage Püßelbüren	167,1	601,6	Amtliche Überwachung, Ablaufwerte 2016/17 (Jahreswerte)
AkzoNobel	1,6	5,7	Wasserrechtliche Erlaubnis bis 30.06.2019
Natürlicher Abfluss zw. Kläranlage Püßelbüren und AzGA	35,0	126,0	DHI-WASY
Westfeld	141,8	510,6	Wassermengen 2010-2016
Ostfeld	74,3	267,6	Prognose 2018
AzGA gesamt	216,2	778,2	
Kläranlage Hörstel	38,3	137,8	Amtliche Überwachung, Ablaufwerte 2016/17 (Jahreswerte)
Natürlicher Abfluss zw. AzGA und Pegel Hörstel	105,0	378,0	DHI-WASY

## 2.3 Parameterumfang und Konzentrationen

Der Umfang der betrachteten Parameter basiert auf dem Hintergrundpapier Steinkohle, das vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MULNV) des Landes Nordrhein-Westfalen herausgegeben wurde. Diese Monitoring-Parameter sind:

- Ammonium-Stickstoff
- Barium
- Blei
- Bor
- Bromid
- Cadmium
- Chlorid
- Chrom
- Eisen
- Kupfer
- Mangan
- Nickel
- Sulfat
- Zink

Weitere Parameter wie Quecksilber, Arsen, Benzol, LHKW, Pestizide etc. sind nicht im Monitoringumfang enthalten, da diese entweder im Grubenwasser nicht nachweisbar oder eine Belastung in der Wasserkörperübersicht nicht erkennbar ist.

Voraussetzung für die Betrachtungen sind die Konzentrationen der genannten Parameter in der Vorflut und in den eingeleiteten Wässern. In den nachfolgenden Tabellen sind die Konzentrationen der einzelnen Parameter für jede Einleitung aufgeführt.

Für den Fall, dass für Elementgehalte „<-Werte“ in der Datenbasis vorliegen, wird als Konzentrationsangabe 50 % der Bestimmungsgrenze angenommen. Eine Ausnahme stellt hierbei das Vorgehen bei den kommunalen Kläranlagen dar, insofern Angaben aus anderen Messverfahren vorliegen (s.u.).

### 2.3.1 Vorbelastung und Einleiter neben der AzGA

Die Angaben zu den Konzentrationen, die als **Vorbelastung** in der Vorflut präsent sind, sind dem Intensivmessprogramm 2016/17 (Mittelwerte) für die Messstelle 805750 entnommen. Es wird angenommen, dass die weiteren natürlichen Abflüsse, die während des Streckenverlaufs in die Vorflut gelangen, ebenfalls mit diesen Konzentrationen belastet sind.

Für die Einleitungen des **Kraftwerks** entstammen die Daten dem Intensivmessprogramm 2016/17 (Mittelwerte). Gemäß Absprache mit der Bezirksregierung Münster sind dabei die Daten von März und April 2017 nicht berücksichtigt.

Die Konzentrationsangaben für die Einleitungen der **kommunalen Kläranlagen** Püsselbüren und Hörstel sind als Mittelwerte aus den amtlichen Überwachungen von 2016/17 entnommen. In den Fällen, bei denen „<-Werte“ (Verfahren DIN 11885: 2009) vorliegen, aber

Daten aus weiteren Messverfahren (i.d.R. DIN 17294: Feb. 2005) mit geringerer Bestimmungsgrenze verfügbar sind, wird der Mittelwert der Analysen mittels letzterer Messverfahren angenommen.

Als Datengrundlage für die Zusammensetzung der Einleitungen der Firma **AkzoNobel** dient die bis 30.06.2019 gültige wasserrechtliche Erlaubnis. Damit wird hier das worst-case-Szenario angenommen.

Die Konzentrationen in der Vorflut bzw. der natürlichen Abflüsse sowie die Konzentrationen der Einleitungen der Einleiter (außer AzGA mit Westfeld und Ostfeld) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es wird davon ausgegangen, dass diese Konzentrationen im Laufe der Jahre keinen Veränderungen unterliegen.

**Tabelle 2: Parameterkonzentrationen in der Vorflut und im Ablauf der anderen Einleiter (außer AzGA)**

Einleiter:		Vorflut und nat. Abfluss	Kraftwerk*	Komm. KA Püßelbüren	AkzoNobel	Komm. KA Hörstel
Parameter	Einheit					
<b>Ammonium-N</b>	mg/l	0,182	0,65	0,84	0,28**	0,44
<b>Barium</b>	µg/l	72,46	153,73	6,50	0	18,00
<b>Blei</b>	µg/l	0,94	2,43	0,16	50	0,12
<b>Bor</b>	µg/l	48,46	5172,73	674,17	18.500	170,00
<b>Bromid</b>	mg/l	0,25	20,81	0,25	6250	0,25
<b>Cadmium</b>	µg/l	0,046	0,44	0,025	20	0,01
<b>Chlorid</b>	mg/l	40,77	2669,10	192,90	15000	198,00
<b>Chrom</b>	µg/l	0,56	8,47	1,29	30	1,02
<b>Eisen</b>	mg/l	1,90	1,21	0,39	0	0,375
<b>Kupfer</b>	µg/l	5,08	12,32	13,50	0	4,32
<b>Mangan</b>	µg/l	368,46	144,64	95,25	0	98,00
<b>Nickel</b>	µg/l	3,32	7,89	5,00	50	8,72
<b>Sulfat</b>	mg/l	100,77	608,18	142,96	4500	106,33
<b>Zink</b>	µg/l	27,82	192,64	32,00	250	25,60

\* ohne März und April 2017 (gemäß Abstimmung mit Bezirksregierung Münster)  
 \*\* Angabe LANUV Mittelwert 2018

## **2.3.2 Ablaufkonzentrationen der AzGA**

Die Konzentrationen im Ablauf der neu zu errichtenden AzGA ergeben sich als volumenstromgewichtete Mittelwerte der zu erwartenden Ablaufkonzentrationen für das Westfeld- und das Ostfeldwasser.

### **2.3.2.1 Einbeziehung von Ergebnissen durchgeführter Vorortversuche**

Begleitend zu dieser Parameterstudie wurden Vorortversuche am Standort Gravenhorst (Grubenwasser Westfeld) im Mai/Juni 2019 durchgeführt. Unter Nachstellung der geplanten Technologie (vgl. Abbildung 3) sollten erreichbare Konzentrationen für Ammonium-Stickstoff, Mangan, Barium, Bor und Schwermetalle bestimmt werden. Das heißt, es wurde die Kalkfällung zur Neutralisation mit Ausfällung Eisen und Schwermetallen und anschließender Sedimentation sowie die Nachbehandlung zur Entmanganung mittels  $\text{KMnO}_4$ -Oxidation und Filtration untersucht. Durch intensive Durchmischung mit Luft in der Neutralisationsstufe wird neben der obligatorischen Eisenoxidation theoretisch ein Strippeffekt erreicht.

Es wurden zwei pH-Werte als Zielwerte für die Neutralisation in den Versuchen überprüft:

1. Der pH-Bereich pH 11 stellt innerhalb der geplanten Anlagentechnologie die erste Behandlungsstufe für das Ostfeldgrubenwasser dar, d.h. hoher Calciumeintrag zur Sulfatentfernung.
2. Der pH-Bereich um pH 9 stellt die Bedingungen in der Stufe nach Vermischung mit Westfeldgrubenwasser dar.

Die Analytik erfolgte für die Gelöstbestandteile.

Nach zusammenfassender Auswertung der bisherigen Ergebnisse lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Eine Reduzierung von Ammoniumstickstoff erfolgt nur bei pH 11. Die Reduzierung gegenüber dem Zulauf betrug ca. 20-70 %. Die hohe Schwankungsbreite ist jedoch anhand der Versuchsbedingungen nicht erklärbar.
- Eine Reduzierung von Ammoniumstickstoff erfolgt bei pH 9 praktisch nicht.
- Schwermetalle lagen im Ablauf alle unter den elementspezifischen Bestimmungsgrenzen.
- Für Mangan konnten bei pH 11 bereits nach der Neutralisation/Sedimentation Werte  $<35 \mu\text{g/l}$  erreicht werden, z.T. unter der BG von  $5 \mu\text{g/l}$ .
- Bei pH 9 wurden für Mangan Werte  $<35 \mu\text{g/l}$  nach der Nachbehandlung festgestellt, auch hier z.T. unterhalb der BG.
- Für Bor wurde eine geringe Reduzierung von 10-20 % ermittelt. Der Mechanismus ist noch nicht geklärt.
- Für Barium wurde keine Reduzierung festgestellt.

### **2.3.2.2 Ansatz Westfeld-Konzentrationen**

Für die zu erwartenden Einleitkonzentrationen des **Westfeldgrubenwassers** werden für während der Behandlung nicht gezielt beeinflusste Parameter unverändert die Zulaufkonzentrationen (Mittelwerte aus 2015/16, Dickenberger Stollen) angenommen. Nicht gezielt behandelte Parameter sind Ammoniumstickstoff, Barium, Bor, Bromid, Chlorid und Chrom. Für die Parameter des Westfeldes, die gezielt in der AzGA behandelt werden, werden als Einleitkonzentrationen die Zielkonzentrationen nach der Behandlung angesetzt. Dabei wurden die Erfahrungen bei der bisherigen Behandlung des Westfeldgrubenwassers einbezogen sowie die optimierten Behandlungsbedingungen (pH-Wert etc.) in der neuen Anlage berücksichtigt. Zu den gezielt behandelten Parametern zählen Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel, Sulfat und Zink. Die Einleitkonzentrationen des behandelten Westfeldgrubenwassers werden als konstant im Laufe der Jahre angenommen. Die zu erwartenden Konzentrationen des Westfeldwassers nach der Behandlung sind in der nachfolgenden

Tabelle 3 aufgeführt. Für Ammonium-Stickstoff, Mangan, Barium, Bor und Schwermetalle wurden begleitend zur Parameterstudie erreichbare Reduzierungen und erreichte Konzentrationen für das Westfeldgrubenwasser in Vorortversuchen, welche unter Anwendung der geplanten Technologie durchgeführt wurden ermittelt. Die Ergebnisse sind in die erwarteten Konzentrationen als Bewertungsbasis eingeflossen, sofern die Bestimmungsgrenzen der Vorortversuche unterhalb der Bestimmungsgrenzen des Monitoringprogramms am Standort oder die Konzentrationen unter den Monitoringmittelwerten lagen. Andernfalls wird auf die bekannten Monitoringdaten zurückgegriffen. Beispielsweise wurden im Monitoring für Cadmium mittlere Konzentrationen von 0,06 µg/l bestimmt, während im Vorortversuch die Bestimmungsgrenze matrixbedingt bei 0,5 mg/l lag.

**Tabelle 3: Zu erwartende Konzentrationen des Westfeldwassers nach der Behandlung**

Einleiter:		Reduzierungen, erreichbare Konzentrationen gemäß Vorortversuchen / Monitoringwert	Westfeldgrubenwasser nach der Behandlung (AzGA) als Bewertungsbasis
Parameter	Einheit		
<b>Ammonium-N</b>	mg/l	Red. um 19-68%, 0,16–0,36 mg/l , Monit. 0,68 mg/l	0,47**
<b>Barium</b>	µg/l	Kein Einfluss der Behandlung	17,0***
<b>Blei</b>	µg/l	< 2 µg/l (BG)	1,0*
<b>Bor</b>	µg/l	Red. um 10-20 % → 96-133 µg/l, Monit. 130 µg/l	130,0***
<b>Bromid</b>	mg/l	Kein Einfluss der Behandlung	0,17***
<b>Cadmium</b>	µg/l	<0,5 (BG), Monitoringwert 0,06 µg/l	0,06***
<b>Chlorid</b>	mg/l	Kein Einfluss der Behandlung	184,0***
<b>Chrom</b>	µg/l	< 5 µg/l (BG) Monitoringwert 1,4 µg/l	1,4***
<b>Eisen</b>	mg/l	< 50 µg/l	0,6***
<b>Kupfer</b>	µg/l	< 5 µg/l (BG)	0,5*
<b>Mangan</b>	µg/l	< 35 µg/l	35,0**
<b>Nickel</b>	µg/l	Red. > 95%, < 5 µg/l (BG), Monitoringwert 5 µg/l	2,5*
<b>Sulfat</b>	mg/l	Kein Einfluss der Behandlung	1987,0***
<b>Zink</b>	µg/l	Red. > 90%, <50 µg/l (max. BG)/ <10 µg/l (min.BG)	10,0*

\* Ablaufkonzentrationen gemäß Überwachung (Monitoring) kleiner Bestimmungsgrenze; angegebene Konzentrationen in der Tabelle 3 entsprechen 50% der BG

\*\* worst-case-Wert aus Versuchen gewählt

\*\*\* Monitoringwert

### 2.3.2.3 Ansatz Ostfeld-Konzentrationen

Für die zu erwartenden Einleitkonzentrationen des **Ostfeldgrubenwassers** werden für während der Behandlung nicht gezielt beeinflusste Parameter unverändert die Zulaufkonzentrationen aus der Prognose 2018 angenommen, sonst auf die Erfahrungen Westfeld und die Vorortversuche zurückgegriffen. Die Konzentrationen werden für drei verschiedene Zeitpunkte (siehe Kapitel 2.4) und jeweils mit Minimal- und Maximalwerten betrachtet. Dabei entsprechen die Werte für 2022/23 jeweils den prognostizierten Maximalwerten (Startzeitraum mit Peaks). Für 2027 und 2045 wurden Mittelwerte für das jeweilige Jahr angesetzt. Für die Parameter des Ostfeldes, die gezielt in der AzGA behandelt werden, werden als Einleitkonzentrationen die Zielkonzentrationen nach der Behandlung angesetzt. Dabei wurden die Erfahrungen bei der bisherigen Behandlung des Westfeldgrubenwassers einbezogen sowie die optimierten Behandlungsbedingungen (pH-

Wert etc.) in der neuen Anlage berücksichtigt. Die zu erwartenden Konzentrationen des Ostfeldwassers nach der Behandlung sind in der nachfolgenden Tabelle 4 aufgeführt.

**Tabelle 4: Zu erwartende Konzentrationen des Ostfeldwassers nach der Behandlung**

Einleiter:		Ostfeldgrubenwasser nach der Behandlung (AzGA)					
		2022/23		2027		2045	
Parameter	Einheit	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Ammonium-N	mg/l	1,26**	0,67**	0,34**	0,18**	0,16	0,14
Barium	µg/l	149,0	89,3	49,6	34,2	32,1	30,0
Blei	µg/l	1,0*	1,0*	1,0*	1,0*	1,0*	1,0*
Bor	µg/l	186,0	141,0	107,0	91,0	91,2	85,5
Bromid	mg/l	2,84	1,62	0,93	0,58	0,49	0,46
Cadmium	µg/l	0,5	0,5	0,5	0,5	0,27	0,19
Chlorid	mg/l	5070,0	2720,0	1250,0	572,0	278,0	241,0
Chrom	µg/l	14,6	11,8	9,5	7,18	1,83	1,28
Eisen	mg/l	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Kupfer	µg/l	2,5*	2,5*	2,5*	2,5*	2,5*	2,5*
Mangan	µg/l	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Nickel	µg/l	2,5*	2,5*	2,5*	2,5*	2,5*	2,5*
Sulfat	mg/l	2000,0	2000,0	2000,0	2000,0	703,0	523,0
Zink	µg/l	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

\* Entsprechend Übereinkunft Ansatz von 50% der BG

\*\* Reduzierung 20 % gegenüber Prognose auf Basis der Vorortversuche als Mischreduzierung

\*\*\* Reduzierung 10 % gegenüber Prognose auf Basis der Vorortversuche (worst case)

## 2.4 Betrachtungszeitraum

Für die Konzentrationen des anfallenden Ostfeldgrubenwassers stehen Prognosedaten zur Verfügung, die vom Zeitpunkt des Grubenwasseraustritts 2022/23 bis zum Jahr 2050 reichen. In den durchgeführten Parameterbetrachtungen wurden die folgenden ausgewählten Eckzeitpunkte betrachtet:

- 2022/23: Beginn des Grubenwasseraustritts (Ostfeld)
- 2027: Ende des 3. Bewirtschaftungszyklus gemäß EG-Wasserrahmenrichtlinie
- 2045: Zeitpunkt vor Ende der Prognosedaten (Festlegung LANUV)

## 2.5 Zielwerte – Umweltqualitätsnormen und Orientierungswerte

Als Zielwerte für die in Kapitel 2.3 genannten Parameter im Vorfluter nach Einleitung des behandelten Grubenwassers aus der AzGA gelten je nach Parameter Umweltqualitätsnormen (UQN) bzw. Orientierungswerte (OW). Die Art und Höhe der jeweils zutreffenden Beurteilungsgröße sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

**Tabelle 5: Umweltqualitätsnormen und Orientierungswerte für die zu betrachtenden Parameter**

Parameter	Art Beurteilungsgröße	Einheit	UQN bzw. OW
<b>Ammonium-N</b>	UQN	mg/l	0,2
<b>Barium</b>	OW	µg/l	60
<b>Blei</b>	UQN	µg/l	1,2
<b>Bor</b>	OW	µg/l	100
<b>Bromid</b>	OW	mg/l	0,22
<b>Cadmium</b>	UQN	µg/l	0,15
<b>Chlorid</b>	UQN	mg/l	200
<b>Chrom</b>	OW	µg/l	10
<b>Eisen</b>	UQN	mg/l	1,8
<b>Kupfer</b>	OW	µg/l	4
<b>Mangan</b>	OW	µg/l	35
<b>Nickel</b>	UQN	µg/l	4
<b>Sulfat</b>	UQN	mg/l	200
<b>Zink</b>	OW	µg/l	14

---

## 2.6 Durchführung Mischungsrechnung

Die Mischungsrechnung dient der Vorhersage der zu erwartenden Konzentrationen der einzelnen Parameter in der Vorflut nach Einleitung des in der AzGA behandelten Grubenwassers. Als Basis für die Durchführung der Mischungsrechnung dienen die folgenden Daten:

- Einleiter und deren Reihenfolge im Streckenverlauf der Ibbenbürener bzw. Hörsteler Aa (Kapitel 2.1)
- Eingeleitete Wassermengen (Kapitel 2.2)
- Parameterumfang und Konzentrationen der Einleitungen (Kapitel 2.3)
- Betrachtungszeitraum (Kapitel 2.4)
- Umweltqualitätsnormen und Orientierungswerte (Kapitel 2.5)

Die Mischungsrechnung ist jeweils separat für die in Kapitel 2.4 genannten drei Zeitpunkte durchgeführt worden. Dabei werden folgende Szenarien unterschieden:

- Szenario 1: Einbeziehung der Maximalkonzentrationen (Ostfeld, Prognose 2018) und Berücksichtigung der Vorbelastung an Messstelle 805750 sowie aller Einleitungen über den Streckenverlauf
- Szenario 2: Einbeziehung der Minimalkonzentrationen (Ostfeld, Prognose 2018) und Berücksichtigung der Vorbelastung an Messstelle 805750 sowie aller Einleitungen über den Streckenverlauf
- Szenario 3: Einbeziehung der Maximalkonzentrationen (Ostfeld, Prognose 2018) ohne Berücksichtigung der Kraftwerkseinleitungen
- Szenario 4: Einbeziehung der Maximalkonzentrationen (Ostfeld, Prognose 2018) mit der Annahme, dass die Konzentrationen in der Vorflut vor der Einleitstelle AzGA den UQN bzw. OW entsprechen
- Szenario 5: Einbeziehung der Maximalkonzentrationen (Ostfeld, Prognose 2018) mit der Annahme, dass die Konzentrationen in der Vorflut vor der Einleitstelle AzGA den Vorbelastungskonzentrationen entsprechen

Voraussetzung für die Berechnung der Konzentrationen in der Vorflut nach der Einleitung des behandelten Grubenwassers ist die Berechnung der Konzentrationen in der Vorflut nach den Einleitungen der anderen Einleiter und der natürlichen Abflüsse, die im betrachteten Streckenverlauf (Messstelle 805750 bis Pegel Hörstel) vor und nach der Einleitstelle der AzGA liegen. Für die Szenarien 4 und 5 war dies nicht notwendig, da hier als

Konzentrationen vor der AzGA-Einleitung die gegebenen UQN bzw. OW bzw. die natürliche Vorbelastung angesetzt wurden.

Die Parameterkonzentrationen in der Vorflut wurden im Rahmen der Mischungsrechnung für folgende Stellen berechnet:

- Ibbenbürener Aa nach Einleitstelle Klärteiche (Kraftwerk) ohne Oberflächenwasser (verdünnend wirkend)
- Ibbenbürener Aa nach Korrektur natürlicher Abfluss nach Kraftwerk
- Ibbenbürener Aa nach Einleitung Kläranlage Püßelbüren
- Ibbenbürener Aa nach Einleitung AkzoNobel
- Ibbenbürener Aa nach Korrektur natürlicher Abfluss vor Einleitung Grubenwasser
- Ibbenbürener Aa nach Einleitung AzGA
- Hörsteler Aa nach Einleitung Kläranlage Hörstel
- Hörsteler Aa nach Korrektur natürlicher Abfluss im Bereich Pegel Hörstel

Die Berechnung der Parameterkonzentrationen an der jeweiligen Stelle erfolgte als volumenstromgewichtetes Mittel der vorhandenen Konzentration in der Vorflut und der Konzentration des eingeleiteten Wassers.

Die Konzentrationen im behandelten Grubenwasser der AzGA ergeben sich als volumenstromgewichtetes Mittel der nach der Behandlung zu erwartenden Konzentrationen von Westfeld und Ostfeld.

Die Berechnungen für Szenario 3 erfolgten entsprechend ohne Berücksichtigung der Kraftwerkseinleitung.

Für die Szenarien 4 und 5 war eine separate Berechnung der Konzentrationen vor der AzGA-Einleitung nicht notwendig. Stattdessen wurden für die Konzentrationen in der Vorflut an der Stelle „Ibbenbürener Aa nach Korrektur natürlicher Abfluss vor Einleitung Grubenwasser“ die UQN bzw. OW bzw. die natürliche Vorbelastung angesetzt.

Anhand der berechneten Konzentrationen und den gegebenen Wassermengen wurden die Frachten an jeder der o.g. Stellen berechnet.

Anhand dieser Frachten wurde für das Szenario 1 je Parameter und je betrachteten Zeitpunkt berechnet, wie groß der Frachtanteil eines jeden Einleiters an der Gesamtfracht ist und in Kreisdiagrammen veranschaulicht.

### **3 Ergebnisse der Mischungsrechnung**

#### **3.1 Einzelbetrachtung der Parameter**

##### **3.1.1 Ammoniumstickstoff**

Nachfolgende Tabellen enthalten die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Berücksichtigt sind die Maximalwerte der Prognose 2018 als worst-case-Szenario in der Mischungsrechnung.

##### Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt (2022/23)

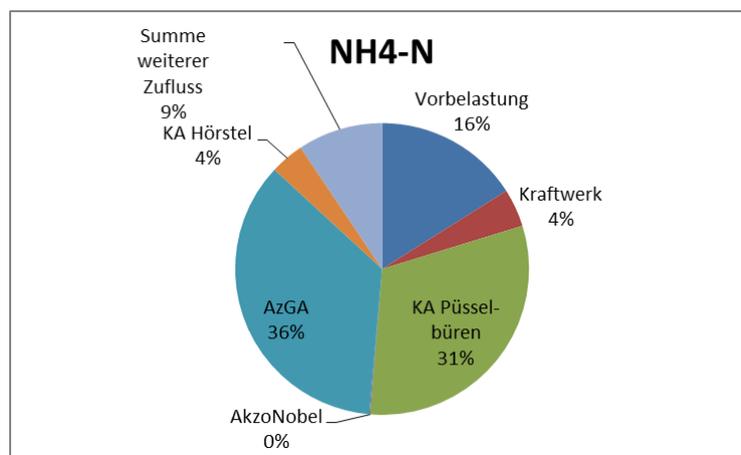
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 0,18 mg/l knapp unterhalb der UQN von 0,2 mg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 0,35 mg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel erhöht. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers erfolgt für den Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt eine Erhöhung auf 0,44 mg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 0,42 mg/l verringert.

**Tabelle 6: NH4-N-Konzentrationen und -Frachten 2022/23**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in mg/l	0,182 / 0,182	0,65	0,84	0,28	0,74	0,44
Zulauf-Frachten in g/h	260 / 152	68	505	2	577	61
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l	0,35					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l	0,44					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l	0,42					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Konzentration um ca. 0,17 mg/l erhöht. Die UQN unmittelbar nach der Einleitung wird somit um ca. 0,15 mg/l bzw. 72,7 % überschritten. Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 0,16 mg/l bzw. 79,1 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum ab Beginn Grubenwasseraustritt 2022/23 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellen das Grubenwasser und die KA Püßelbüren die größten Einzelanteile.


**Abbildung 5: NH4-N-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23**

### Zeitraum 2027

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Vor Einleitung behandelten Grubenwassers beträgt die Vorflutkonzentration durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel 0,35 mg/l. Nach Einleitung AzGA ist für den Zeitraum 2027 keine Änderung festzustellen. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 0,35 mg/l verringert.

**Tabelle 7: NH<sub>4</sub>-N-Konzentrationen und -Frachten 2027**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in mg/l</b>	0,182 / 0,182	0,65	0,84	0,28	0,43	0,44
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	260 / 152	68	505	2	331	61
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l</b>	0,35					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l</b>	0,37					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l</b>	0,35					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die UQN unmittelbar nach der Einleitung somit um ca. 0,05 mg/l bzw. 26,5 % überschritten. Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 0,07 mg/l bzw. 33 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2027 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der Anteil des Grubenwassers wird gegenüber 2022/23 deutlich verringert und stellt nicht mehr den größten Einzelanteil.

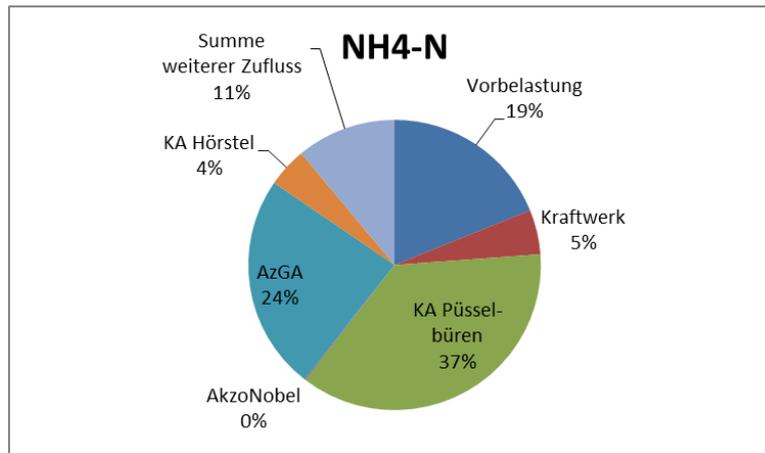


Abbildung 6: NH4-N-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027

### Zeitraum 2045

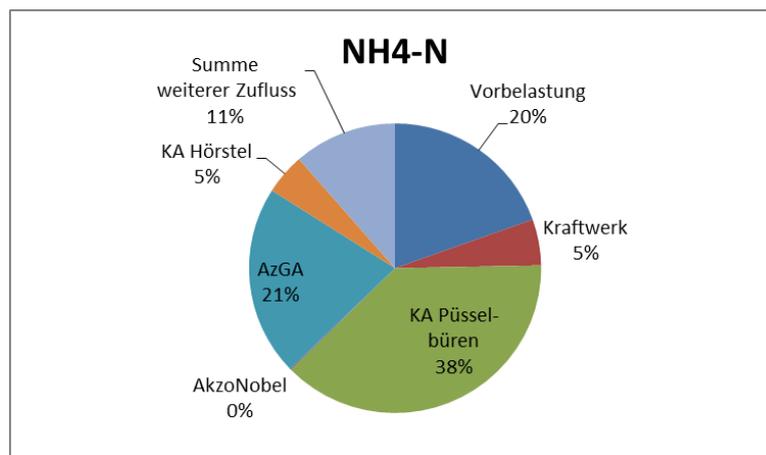
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Vor Einleitung behandelten Grubenwassers beträgt die Vorflutkonzentration durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbühren und AkzoNobel 0,35 mg/l. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers erfolgt für den Zeitraum 2045 eine marginale Reduzierung auf 0,34 mg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 0,33 mg/l verringert.

Tabelle 8: NH4-N-Konzentrationen und -Frachten 2045

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbühren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in mg/l</b>	0,182 / 0,182	0,65	0,84	0,28	0,36	0,44
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	260 / 152	68	505	2	283	61
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l</b>	0,35					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l</b>	0,36					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l</b>	0,34					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die UQN unmittelbar nach der Einleitung somit um ca. 0,04 mg/l bzw. 17,5 % überschritten. Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 0,05 mg/l bzw. 24 %.

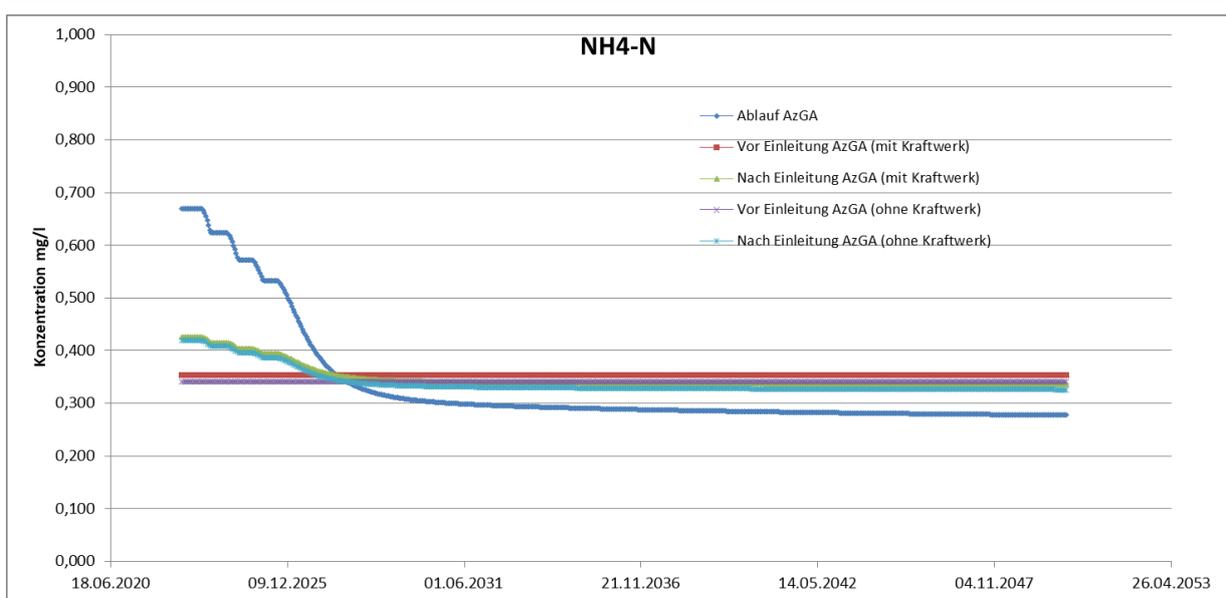
Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2045 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der Anteil des Grubenwassers wird gegenüber 2027 nochmals deutlich verringert und befindet sich zwischen den Werten der Vorbelastung und der Kläranlage Püßelbüren.



**Abbildung 7: NH4-N-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045**

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitestelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.



**Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf der NH<sub>4</sub>-N-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA**

Der stärkste Abfall der Ableitkonzentrationen, resultierend aus der stärksten Abnahme im Ostfeld gemäß Prognose erfolgt bis ca. 2027. Anschließend werden die Ableitkonzentrationen deutlich weniger verringert. Ein fast stationärer Zustand in der Mischkonzentration nach Einleitung aus der AzGA tritt ab ca. 2028 auf. Die Mischkonzentrationen bleiben über den gesamten Betrachtungszeitraum oberhalb der UQN (0,2 mg/l). Der Einfluss durch Einleitung des Kraftwerkswassers ist marginal.

### 3.1.2 Barium

Nachfolgende Tabellen enthalten die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Berücksichtigt sind die Maximalwerte der Prognose 2018 als worst-case-Szenario in der Mischungsrechnung.

#### Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt (2022/23)

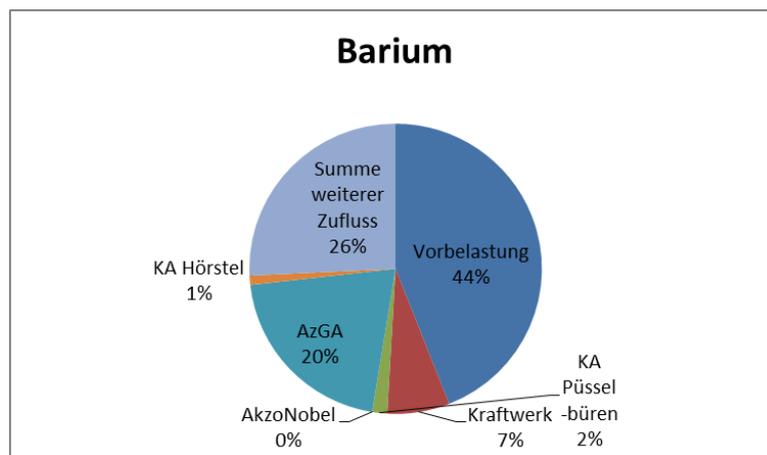
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 72,5 µg/l knapp über dem OW von 60 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 60,3 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel verringert. Unter der Bedingung, dass Barium innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt eine marginale Erhöhung auf 60,8 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf lediglich 60,4 µg/l verringert.

**Tabelle 9: Ba-Konzentrationen und -Frachten 2022/23**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in µg/l</b>	72,5 / 72,5	153,7	6,5	0	62,4	18,0
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	104 / 61	16	4	0	49	2
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l</b>	60,3					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l</b>	60,8					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l</b>	60,4					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 2,9 µg/l reduziert. Der OW bleibt somit um ca. 9,5 µg/l überschritten (ca. 16 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 0,7 µg/l bzw. 1 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum ab Beginn Grubenwasseraustritt 2022/23 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellt die Vorbelastung (gemäß Intensivmessprogramm) den größten Einzelanteil.



**Abbildung 9: Ba-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23**

### Zeitraum 2027

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Vor Einleitung behandelten Grubenwassers beträgt die Vorflutkonzentration durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel 60,3 µg/l. Unter der Bedingung, dass Barium innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum 2027 eine Verringerung auf 52,9 µg/l. Damit wird durch Einleitung von AzGA-Ablauf der OW (60 µg/l) unterschritten. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 53,6 µg/l geringfügig erhöht, der OW bleibt u

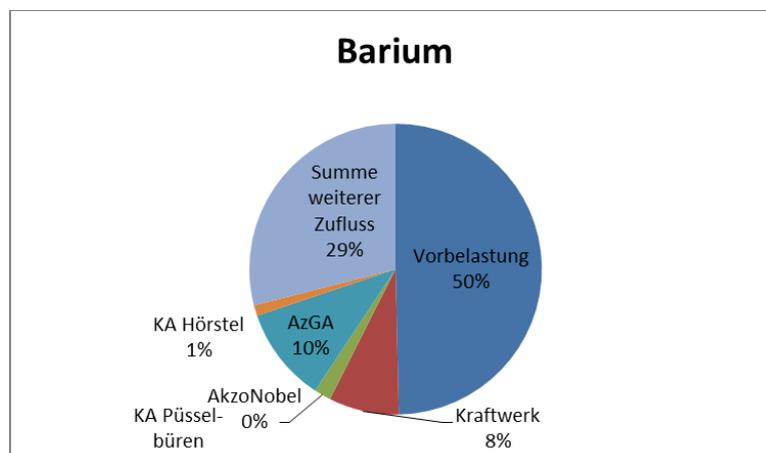
nterschritten.

**Tabelle 10: Ba-Konzentrationen und -Frachten 2027**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püsselbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in µg/l	72,5 / 72,5	153,7	6,5	-	28,2	18,0
Zulauf-Frachten in g/h	104 / 61	16	4	-	22	2
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l	60,3					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l	52,9					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l	53,6					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 13 µg/l reduziert. Der OW wird unterschritten (ca. -0,8 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Unterschreitung ca. 9,3 µg/l bzw. 15 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2027 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der AzGA-Anteil beträgt lediglich 10 %. Der größte Anteil entstammt der Vorbelastung in der Vorflut.



**Abbildung 10: Ba-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027**

### Zeitraum 2045

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Vor Einleitung behandelten Grubenwassers beträgt die Vorflutkonzentration durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel 60,3 µg/l. Unter der Bedingung, dass Barium innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum 2045 eine Verringerung auf 51,5 µg/l. Damit wird durch Einleitung von AzGA-Ablauf der OW (60 µg/l) unterschritten. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 52,4 µg/l geringfügig erhöht, der OW bleibt unterschritten.

**Tabelle 11: Ba-Konzentrationen und -Frachten 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in µg/l</b>	72,5 / 72,5	153,7	6,5	-	22,2	18,0
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	104 / 61	16	4	-	17	2
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l</b>	60,3					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l</b>	51,5					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l</b>	52,4					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 15 µg/l reduziert. Der OW wird unterschritten (ca. -3,7 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Unterschreitung ca. 11 µg/l bzw. 18 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2045 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der AzGA-Anteil beträgt dann lediglich 8 %.

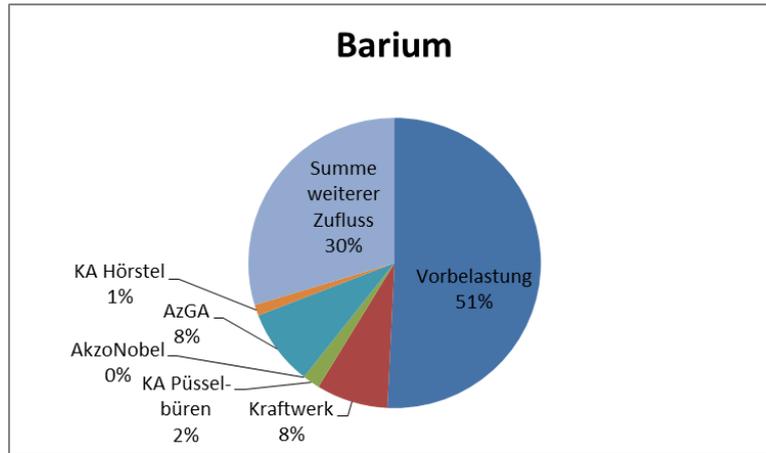


Abbildung 11: Ba-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitstelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.

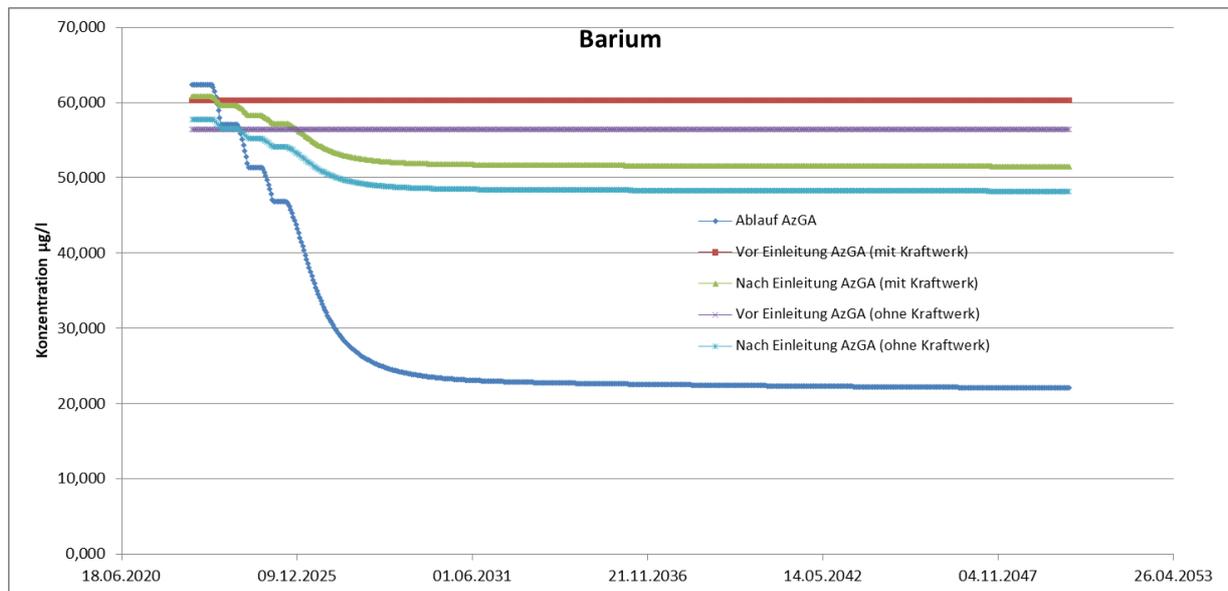


Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der Ba-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA

Der stärkste Abfall der Ableitkonzentrationen, resultierend aus der stärksten Abnahme im Ostfeld gemäß Prognose erfolgt bis ca. 2027. Anschließend werden die Ableitkonzentrationen deutlich weniger verringert. Ein fast stationärer Zustand in der Mischkonzentration nach Einleitungen der AzGA tritt ab ca. 2028 auf. Ab Juni 2023 betragen die Ablaufkonzentrationen der AzGA < 60 µg/l und damit weniger als der OW. Da weiter

fallend, führen die Ablaufkonzentrationen der AzGA bereits ab April 2024 zur Unterschreitung des OW in der Vorflut an der Einleitstelle.

### 3.1.3 Blei

Nachfolgende Tabellen enthalten die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Für den Ablauf der AzGA wird ein Wert von 1,34 µg/l angesetzt, welcher den Ableitwerten der bestehenden Kläranlage Gravenhorst (50 % der BG, da Abläufe <BG) und angenommenen 2 µg/l für den Anteil Ostfeld entspricht. Aufgrund der in der zukünftigen AzGA betriebenen Eisenfällung in Verbindung mit hohen Fällungs-pH-Werten wird dieser Wert für den Gesamtablauf der AzGA zugrunde gelegt. Bei Ostfeld-Konzentrationen stets oberhalb 2 µg/l im Prognosezeitraum und Ableitung mit 2 µg/l gibt es keine Unterschiede für die ausgewählten Zeiträume. Eine Reduzierung der Bleikonzentration auf Werte < 2 µg/l im Ostfeld erfolgt erst ab ca. 2046.

#### Zeiträume 2022/23, 2027 und 2045

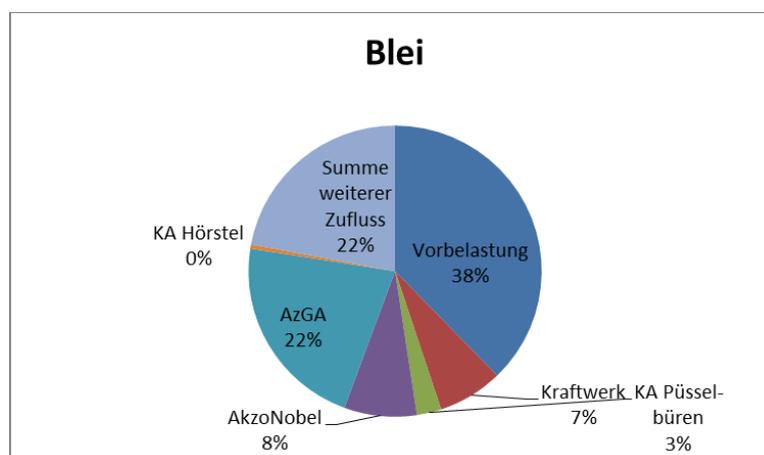
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für die genannten Zeiträume, welche sich hinsichtlich Konzentrationen nicht unterscheiden, zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 0,94 µg/l unterhalb der UQN von 1,2 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers marginal auf 0,93 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püsselbüren und AkzoNobel verringert. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers ist eine Erhöhung auf 0,94 µg/l zu erwarten. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 0,91 µg/l verringert.

**Tabelle 12: Pb-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in µg/l	0,94 / 0,94	2,43	0,16	50	1,0	0,12
Zulauf-Frachten in g/h	1,3 / 0,8	0,3	0,1	0,3	0,8	0,02
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l	0,93					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l	0,94					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l	0,91					

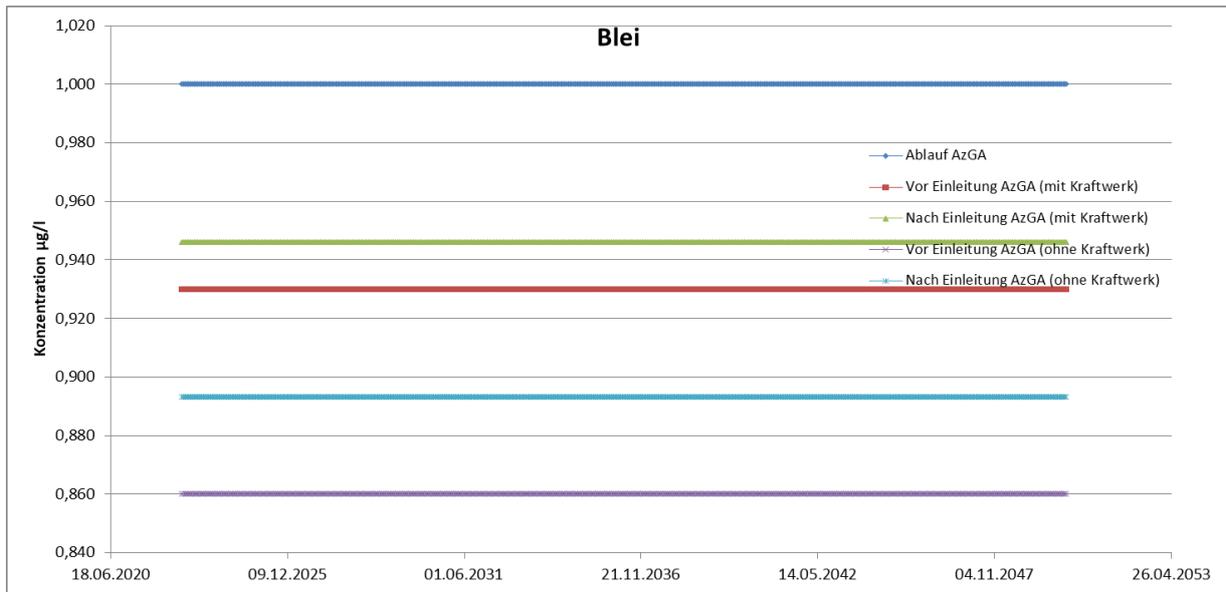
Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 0,02 µg/l erhöht. Die UQN wäre damit um ca. 0,24 µg/l unterschritten (ca. -20,2 %). Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, beträgt die Unterschreitung ca. 0,06 µg/l bzw. 5 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Betrachtungszeitraum verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellen Vorbelastung (gemäß Intensivmessprogramm) und AzGA die größten Anteile.


**Abbildung 13: Pb-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration**

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Aufgrund der konstanten Ablaufkonzentrationen gibt es keine Änderung der Vorflutkonzentrationen bis 2050. Unter Berücksichtigung aller Einleiter unterschreiten die Vorflutkonzentrationen die UQN (=1,2 µg/l) nach AzGA-Einleitung.



**Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der Pb-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA**

### 3.1.4 Bor

Nachfolgende Tabellen enthalten die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Berücksichtigt sind die Maximalwerte der Prognose 2018 als worst-case-Szenario in der Mischungsrechnung.

#### Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt (2022/23)

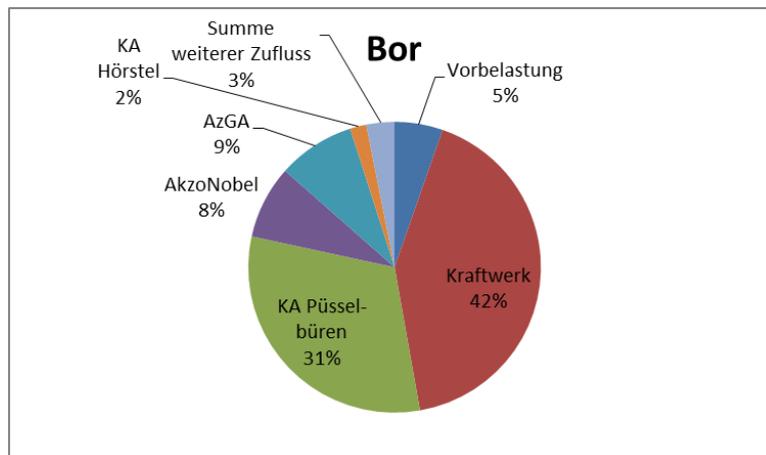
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 48,5 µg/l unter dem OW von 100 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 441,4 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk und die kommunale Kläranlage Püßelbüren erhöht. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers erfolgt eine Verringerung auf 372,6 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 333,9 µg/l verringert.

**Tabelle 13: B-Konzentrationen und -Frachten 2022/23**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in µg/l</b>	48,5 / 48,5	5173	674	18.500	142,9	170
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	69 / 40	544	406	106	111	23
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l</b>	441,4					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l</b>	372,6					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l</b>	333,9					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 17,5 µg/l erhöht. Der OW wird somit um ca. 24 µg/l unterschritten (ca. -20 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Überschreitung des OW ca. 12,5 µg/l bzw. 12,5 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum ab Beginn Grubenwasseraustritt 2022/23 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellen das Kraftwerk (gemäß Intensivmessprogramm) und die kommunale Kläranlage Püßelbüren die größten Einzelanteile. Der AzGA-Anteil beträgt lediglich 9 %.



**Abbildung 15: B-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23**

### Zeitraum 2027

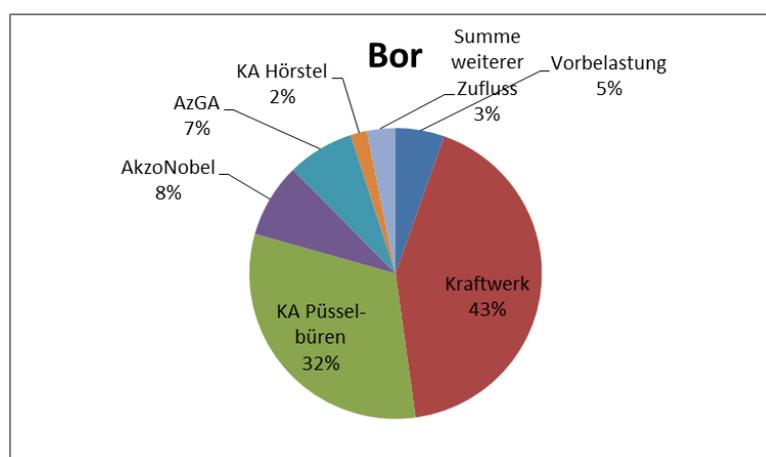
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 48,5 µg/l unter dem OW von 100 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 441,4 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk und die kommunale Kläranlage Püßelbüren erhöht. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers erfolgt eine Verringerung auf 372,6 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 333,9 µg/l verringert.

**Tabelle 14: B-Konzentrationen und -Frachten 2027**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püsselbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in µg/l	48,5 / 48,5	5173	674	18.500	118,4	170
Zulauf-Frachten in g/h	69 / 40	544	406	106	92	23
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l	441,4					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l	366,9					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l	329,0					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 20,4 µg/l erhöht. Der OW wird somit um ca. 31 µg/l unterschritten (ca. -31 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 5,4 µg/l bzw. 5,4 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2027 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der AzGA-Anteil beträgt lediglich 7 %.


**Abbildung 16: B-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027**

### Zeitraum 2045

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 48,5 µg/l unter dem OW von 100 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 441,4 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk und die kommunale Kläranlage Püßelbüren erhöht. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers erfolgt eine Verringerung auf 372,6 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 333,9 µg/l verringert.

**Tabelle 15: B-Konzentrationen und -Frachten 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in µg/l</b>	48,5 / 48,5	5173	674	18.500	113,5	170
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	69 / 40,5	544	406	106	88	23
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l</b>	441,4					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l</b>	365,8					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l</b>	328,0					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 19 µg/l erhöht. Der OW wird somit um ca. 32,5 µg/l unterschritten (ca. -32,5 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 4,0 µg/l bzw. 4,0 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2045 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der AzGA-Anteil beträgt lediglich 7 %.

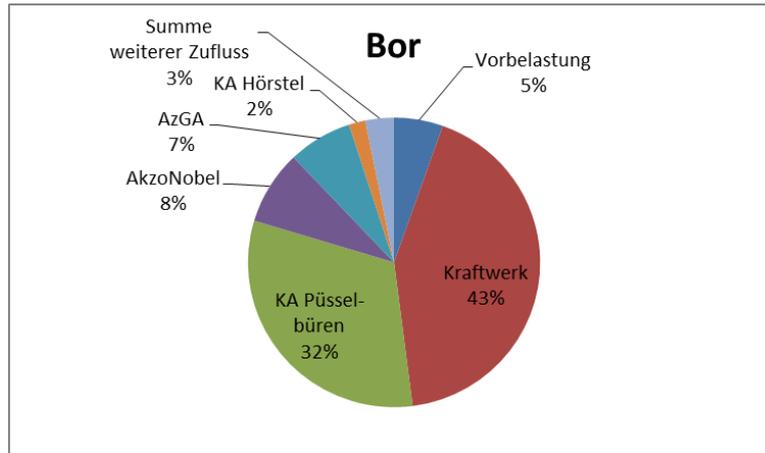


Abbildung 17: B-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitestelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.

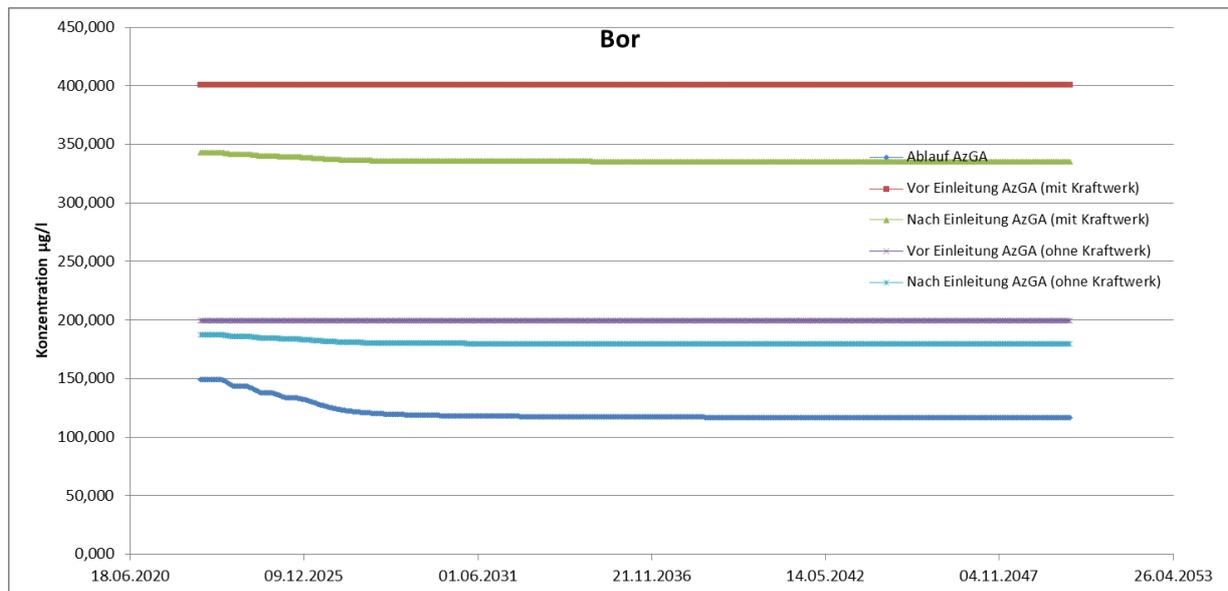


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der B-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitestelle vor und nach Einleitung AzGA

Ein moderater Abfall der Ableitkonzentrationen, resultierend aus einer Abnahme im Ostfeld gemäß Prognose erfolgt bis ca. 2027. Anschließend tritt ein fast stationärer Zustand in der Mischkonzentration nach Einleitungen der AzGA ab ca. 2028 auf. Aufgrund der Einleitungen vor dem AzGA-Zulauf wird der OW über den gesamten Prognosezeitraum überschritten. Maßgeblich sind hier das Kraftwerk und die kommunale Kläranlage Püßelbären.

### 3.1.5 Bromid

Nachfolgende Tabellen enthalten die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Berücksichtigt sind die Maximalwerte der Prognose 2018 als worst-case-Szenario in der Mischungsrechnung.

#### Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt (2022/23)

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 0,25 mg/l knapp oberhalb des OW von 0,22 mg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 14,8 mg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel erhöht. Ohne AkzoNobel-Einleitungen gelten 1,08 mg/l.

Unter der Bedingung, dass Bromid innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt eine Verringerung auf 11,6 mg/l. Ohne AkzoNobel-Einleitungen gelten 1,08 mg/l.

Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 10,1 mg/l verringert. Ohne AkzoNobel-Einleitungen gelten 0,97 mg/l.

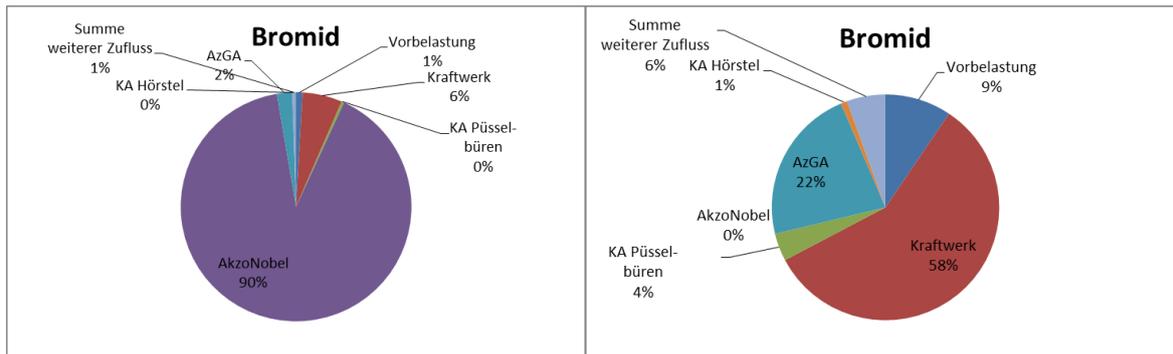
**Tabelle 16: Br-Konzentrationen und -Frachten 2022/23**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in mg/l</b>	0,25 / 0,25	20,8	0,25	6.250	1,1	0,25
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	0,4 / 0,2	2,2	0,2	35,7	0,8	0
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l</b>	14,8 (ohne AkzoNobel 1,08)					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l</b>	11,6 (ohne AkzoNobel 1,08)					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l</b>	10,1 (ohne AkzoNobel 0,97)					

Die reine Verringerung mit Einleitung des AzGA-Ablaufs beträgt für den Zeitraum 2022/23 ca. 3,2 mg/l. Ohne Bromid-Einleitungen durch AkzoNobel erfolgt praktisch keine Erhöhung oder Verringerung der Bromidkonzentration durch AzGA-Einleitungen.

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 0,24 mg/l erhöht. Der OW wird somit um ca. 0,27 mg/l überschritten (ca. 125 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 0,25 mg/l bzw. 115 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum ab Beginn Grubenwasseraustritt 2022/23 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellt das behandelte Grubenwasser nur einen geringen Anteil, AkzoNobel hingegen den größten mit 90 %, falls die wasserrechtliche Erlaubnis vollumfänglich greift.



**Abbildung 19: Br-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23 (li. Inkl. AkzoNobel, re. ohne AkzoNobel)**

### Zeitraum 2027

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Vor Einleitung behandelten Grubenwassers beträgt die Vorflutkonzentration durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel 14,8 mg/l. Ohne AkzoNobel-Einleitungen gelten 1,08 mg/l.

Unter der Bedingung, dass Bromid innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum 2027 eine Verringerung auf 11,5 mg/l. Ohne AkzoNobel-Einleitungen gelten 0,93 mg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 10,0 mg/l verringert. Ohne AkzoNobel-Einleitungen gelten 0,84 mg/l.

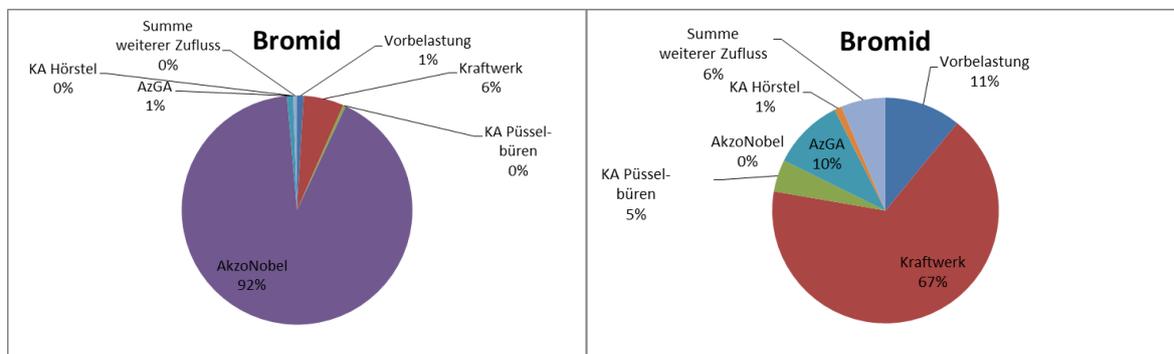
**Tabelle 17: Br-Konzentrationen und -Frachten 2027**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in mg/l</b>	0,25 / 0,25	20,8	0,25	6.250	0,43	0,25
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	0,4 / 0,2	2,2	0,2	35,7	0,3	0,0
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l</b>	14,8 (ohne AkzoNobel 1,08)					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l</b>	11,50 (ohne AkzoNobel 0,93)					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l</b>	10,0 (ohne AkzoNobel 0,84)					

Die reine Verringerung mit Einleitung des AzGA-Ablaufs beträgt für den Zeitraum 2027 ca. 3,3 mg/l, ohne Bromid-Einleitungen durch AkzoNobel 0,15 mg/l.

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 0,05 mg/l erhöht. Der OW wird somit um ca. 0,08 mg/l überschritten (ca. 38 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 0,06 mg/l bzw. 28 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2027 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der Anteil des Grubenwassers wird gegenüber 2022/23 leicht verringert, den größten Einzelanteil stellt nach wie vor AkzoNobel dar, falls die wasserrechtliche Erlaubnis vollumfänglich greift.



**Abbildung 20: Br-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027 23 (li. Inkl. AkzoNobel, re. ohne Akzonobel)**

### Zeitraum 2045

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Vor Einleitung behandelten Grubenwassers beträgt die Vorflutkonzentration durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbühren und AkzoNobel 14,8 mg/l. Ohne AkzoNobel-Einleitungen gelten 1,08 mg/l.

Unter der Bedingung, dass Bromid innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum 2045 eine Verringerung auf 11,5 mg/l. Ohne AkzoNobel-Einleitungen gelten 0,90 mg/l.

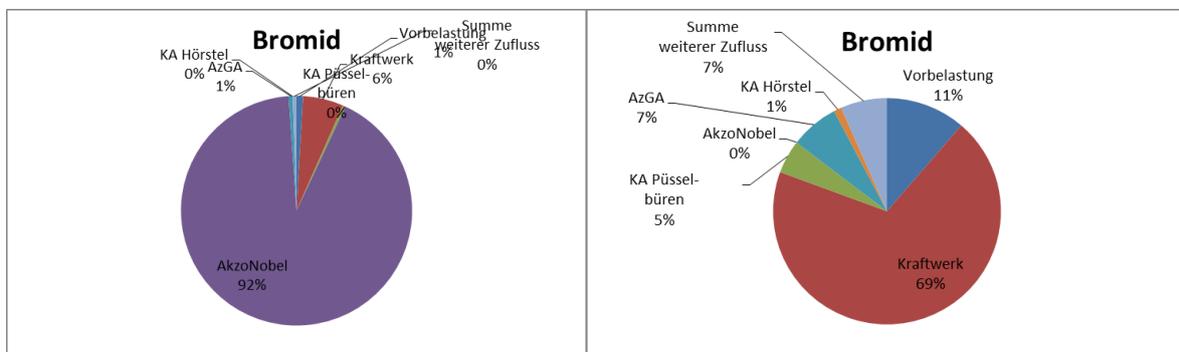
Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 10,0 mg/l verringert. Ohne AkzoNobel-Einleitungen gelten 0,80 mg/l.

**Tabelle 18: Br-Konzentrationen und -Frachten 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in mg/l	0,25 / 0,25	20,8	0,25	6.250	0,28	0,25
Zulauf-Frachten in g/h	0,4 / 0,2	2,2	0,2	35,7	0,2	0,0
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l	14,8 (ohne AkzoNobel 1,08)					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l	11,46 (ohne AkzoNobel 0,90)					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l	10,0 (ohne AkzoNobel 0,80)					

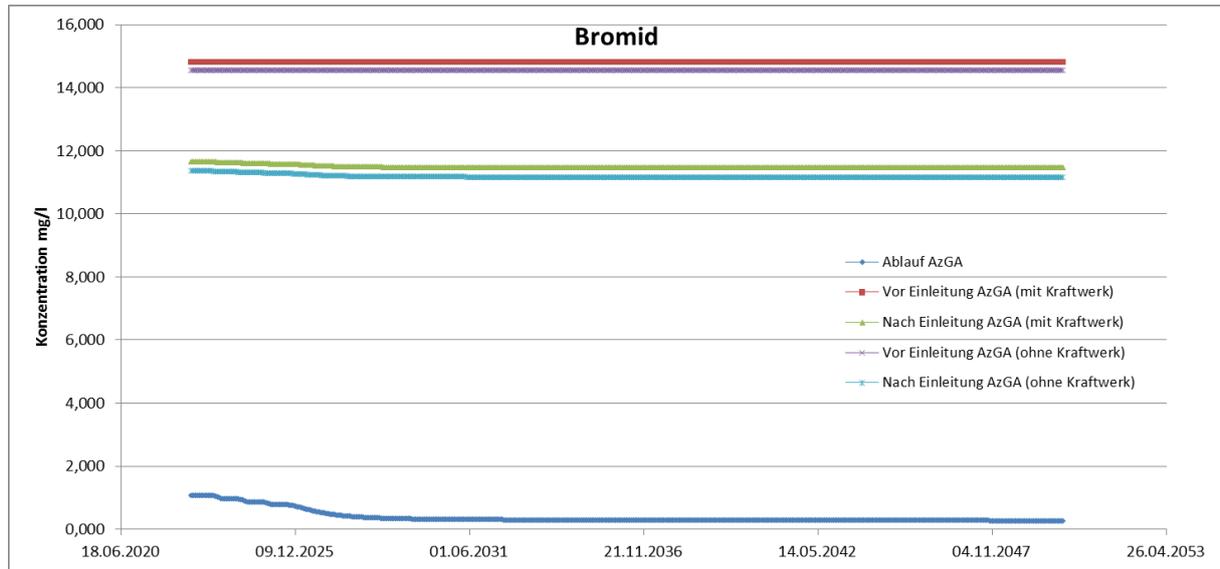
Die reine Verringerung mit Einleitung des AzGA-Ablaufs beträgt für den Zeitraum 2045 ca. 3,34 mg/l, ohne Bromid-Einleitungen durch AkzoNobel 0,18 mg/l. Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 0,01 mg/l erhöht. Der OW wird somit um ca. 0,04 mg/l überschritten (ca. 18 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 0,02 mg/l bzw. 8 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2045 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der Anteil des Grubenwassers bleibt gegenüber 2027 nahezu unverändert, den größten Einzelanteil macht die Einleitung durch AkzoNobel aus.


**Abbildung 21: Br-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045 (li. Inkl. AkzoNobel, re. ohne AkzoNobel)**

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitstelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.



**Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Br-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA**

Ein moderater Abfall der Ableitkonzentrationen, resultierend aus der Abnahme im Ostfeld gemäß Prognose, erfolgt bis ca. 2027. Anschließend tritt ein nahezu stationärer Zustand in der Mischkonzentration nach Einleitungen der AzGA ab ca. 2028 auf. Aufgrund der Einleitungen vor dem AzGA-Zulauf wird der OW (0,22 mg/l) über den gesamten Prognosezeitraum überschritten. Maßgeblich sind hier die Einleitungen durch die Firma AkzoNobel.

### 3.1.6 Cadmium

Nachfolgende Tabellen enthalten die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Für die Cadmiumkonzentration im Ostfeldgrubenwasser nach Behandlung wird ein Wert von 0,5 µg/l angesetzt. Aufgrund der in der zukünftigen AzGA betriebenen Eisenfällung in Verbindung mit hohen Fällungs-pH-Werten wird dieser Wert als realistisch erreichbar zugrundegelegt. Die Zulaufkonzentrationen bleiben für das Ostfeld laut Prognose bis etwa 2037 auf einem Niveau oberhalb 0,5 µg/l. Danach erfolgt ein kontinuierlicher Rückgang der Cadmiumkonzentrationen im Zulauf und somit auch im Ablauf nach Behandlung.

#### Zeiträume 2022/23 und 2027

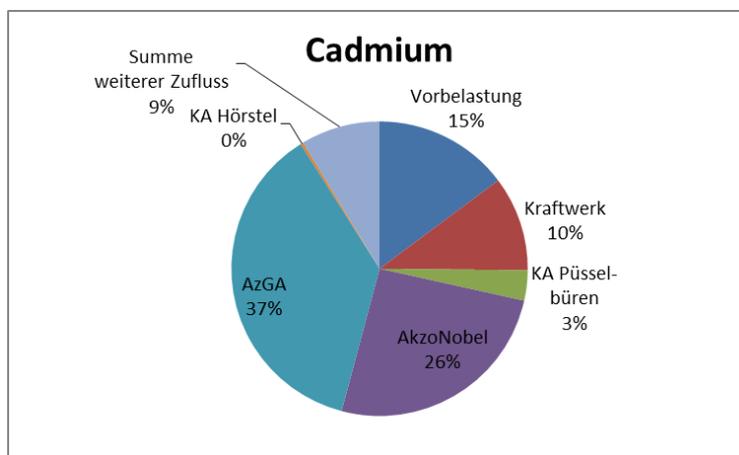
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für die genannten Zeiträume, die sich hinsichtlich Konzentrationen nicht unterscheiden, zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 0,05 µg/l unterhalb der UQN von 0,15 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 0,10 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel erhöht. Unter der Bedingung, dass die Cadmiumkonzentration innerhalb der Anlage gesenkt wird, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für die genannten Zeiträume eine marginale Erhöhung auf 0,13 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 0,11 µg/l verringert.

**Tabelle 19: Cd-Konzentrationen und -Frachten 2022/23 und 2027**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in µg/l	0,05 / 0,05	0,44	0,02	20	0,21	0,01
Zulauf-Frachten in g/h	0,07 / 0,04	0,05	0,01	0,11	0,16	0,001
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l	0,10					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l	0,13					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l	0,11					

Die reine Erhöhung mit Einleitung des AzGA-Ablaufs beträgt für die Zeiträume 2022/23 und 2027 ca. 0,03 µg/l. Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers um ca. 0,04 µg/l erhöht. Die UQN bleibt damit um ca. 0,06 µg/l unterschritten (ca. -40 %). Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, wird dieser nach der AzGA-Einleitung um ca. 0,02 µg/l bzw. 12 % überschritten.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für die Zeiträume 2022/23 und 2027 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellt die AzGA den größten Einzelanteil.


**Abbildung 23: Cd-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23 und 2027**

### Zeitraum 2045

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 0,05 µg/l unterhalb der UQN von 0,15 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 0,10 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel erhöht. Unter der Bedingung, dass die Cadmiumkonzentration innerhalb der Anlage gesenkt wird, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum 2045 eine marginale Erhöhung auf 0,11 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel wieder auf 0,10 µg/l verringert.

**Tabelle 20: Cd-Konzentrationen und -Frachten 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in µg/l</b>	0,05 / 0,05	0,44	0,02	20	0,13	0,01
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	0,07 / 0,04	0,05	0,01	0,11	0,10	0,001
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l</b>	0,10					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l</b>	0,11					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l</b>	0,10					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 0,02 µg/l erhöht. Die UQN wird um ca. 0,08 µg/l unterschritten (ca. -53 %). Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, beträgt die Unterschreitung ca. 0,01 µg/l bzw. 3,7 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2045 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der AzGA-Anteil verringert sich im Vergleich zu 2022/23 und 2027 etwa um die Hälfte. Den größten Einzelanteil stellt nun AkzoNobel.

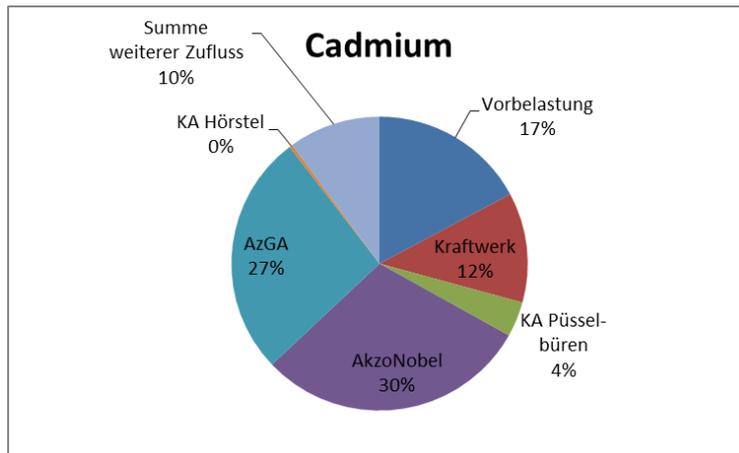


Abbildung 24: Cd-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitstelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.

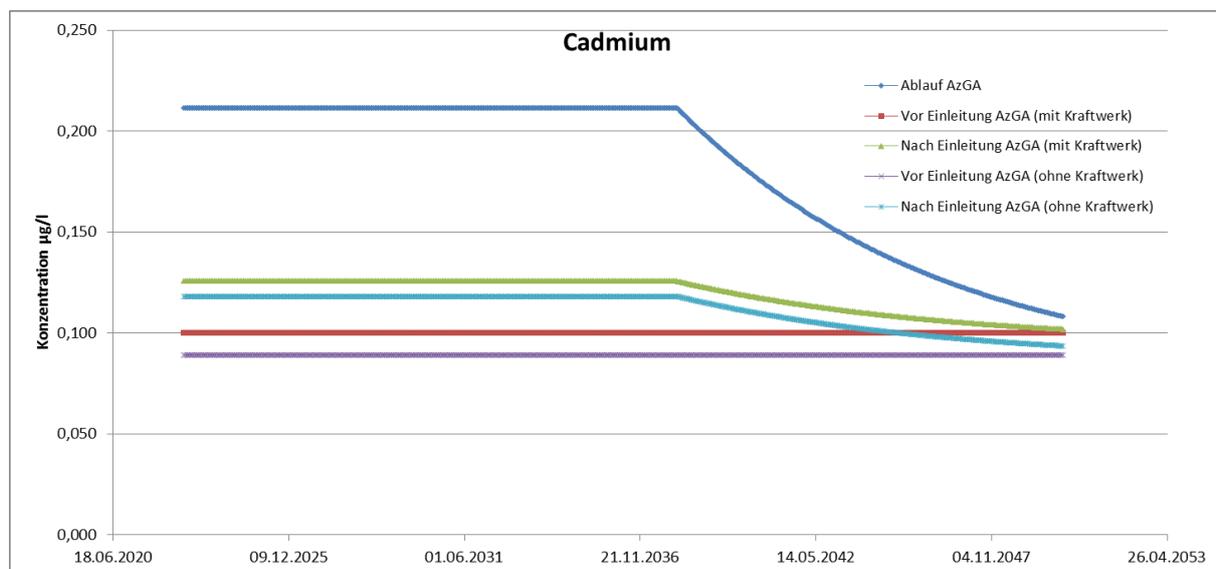


Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der Cd-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA

Unter der Annahme, dass Cadmium innerhalb der neuen AzGA teilweise entfernt werden kann, ist etwa bis zum Jahr 2037 eine konstante Cadmiumkonzentration im Ablauf der AzGA und in der Vorflut nach der Einleitung zu erwarten. Die Mischkonzentration in der Vorflut liegt deutlich unterhalb der UQN (0,15 µg/l). Ab ca. 2038 sinkt die Einleitkonzentration ab, da sich der Cadmiumgehalt im Ostfeldgrubenwasser laut Prognose dann unterhalb der durch die

Behandlung zu erreichenden Konzentration liegt. Damit verbunden verringert sich auch die Mischkonzentration in der Vorflut.

### 3.1.7 Chlorid

Nachfolgende Tabellen enthalten die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Berücksichtigt sind die Maximalwerte der Prognose 2018 als worst-case-Szenario in der Mischungsrechnung.

#### Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt (2022/23)

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 40,8 mg/l unterhalb der UQN von 200 mg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 215,3 mg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel erhöht. Die Chloridkonzentration liegt damit vor der AzGA-Einleitung oberhalb der UQN. Unter der Bedingung, dass Chlorid innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt eine weitere Erhöhung auf 595,2 mg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 527,3 mg/l leicht verringert.

**Tabelle 21: Cl-Konzentrationen und -Frachten 2022/23**

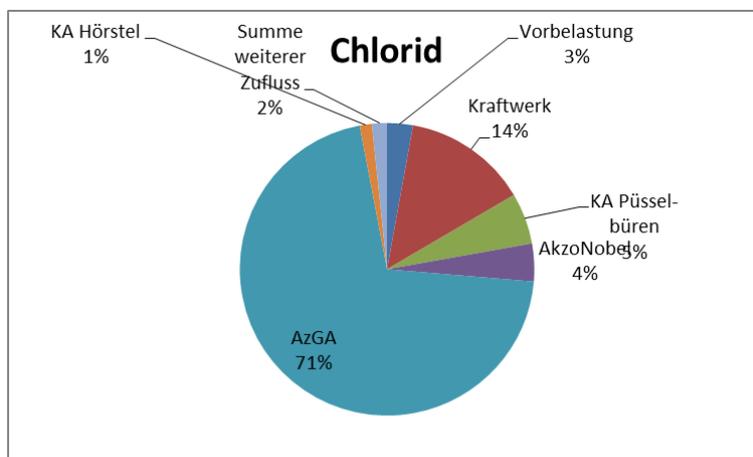
	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in mg/l</b>	40,8 / 40,8	2.669	193	15.000	1.864	198
<b>Zulauf-Frachten in kg/h</b>	58 / 34	281	116	86	1.451	27
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l</b>	215,3					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l</b>	595,2					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel</b>	527,3					

#### Parameterbetrachtungen Standort Ibbenbüren

in mg/l	
---------	--

Die reine Erhöhung mit Einleitung des AzGA-Ablaufs beträgt für den Zeitraum 2022/23 ca. 380 mg/l. Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration in der Vorflut um ca. 532 mg/l erhöht. Die UQN unmittelbar nach der Einleitung wird somit um ca. 373 mg/l bzw. 187 % überschritten. Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 486 mg/l bzw. 243 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum ab Beginn Grubenwasseraustritt 2022/23 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellt das behandelte Grubenwasser mit 71 % den größten Anteil dar.



**Abbildung 26: Cl-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23**

### Zeitraum 2027

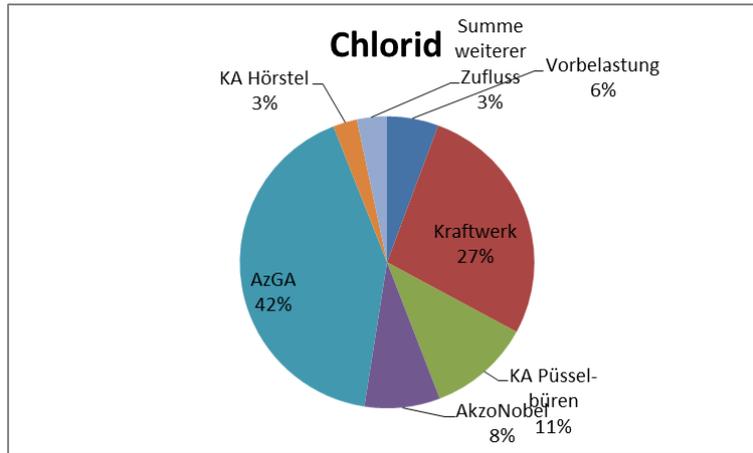
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Vor Einleitung behandelten Grubenwassers beträgt die Vorflutkonzentration durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel 215,3 mg/l. Unter der Bedingung, dass Chlorid innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum 2027 eine Erhöhung auf 292,6 mg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 264,8 mg/l verringert.

**Tabelle 22: CI-Konzentrationen und -Frachten 2027**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in mg/l</b>	40,8 / 40,8	2.669	193	15.000	551	198
<b>Zulauf-Frachten in kg/h</b>	58 / 34	281	116	86	428	27
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l</b>	215,3					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l</b>	292,6					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l</b>	264,8					

Die reine Erhöhung mit Einleitung des AzGA-Ablaufs beträgt für den Zeitraum 2027 ca. 77 mg/l. Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration in der Vorflut um ca. 149 mg/l erhöht. Die UQN unmittelbar nach der Einleitung wird somit um ca. 10,3 mg/l unterschritten (ca. -5,2 %). Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, wird dieser nach der AzGA-Einleitung um ca. 102 mg/l bzw. 51 % überschritten.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2027 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der Anteil des behandelten Grubenwassers wird gegenüber 2022/23 auf ca. 42 % verringert, stellt damit aber trotzdem den größten Anteil.



**Abbildung 27: Cl-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027**

Zeitraum 2045

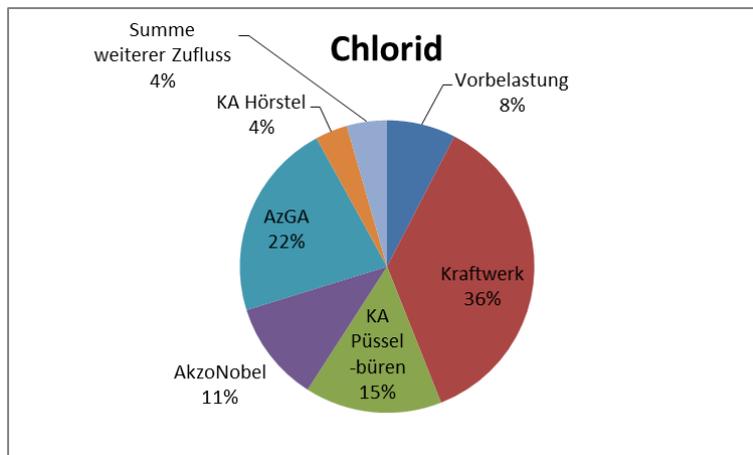
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Vor Einleitung behandelten Grubenwassers beträgt die Vorflutkonzentration durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püsselbüren und AkzoNobel 215,3 mg/l. Unter der Bedingung, dass Chlorid innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum 2045 eine marginale Erhöhung auf 215,5 mg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 197,9 mg/l verringert.

**Tabelle 23: Cl-Konzentrationen und -Frachten 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püsselbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in mg/l</b>	40,8 / 40,8	2.669	193	15.000	216	198
<b>Zulauf-Frachten in kg/h</b>	58 / 34	281	116	86	168	27
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l</b>	215,3					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l</b>	215,5					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l</b>	197,9					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration in der Vorflut um ca. 51 mg/l erhöht. Die UQN unmittelbar nach der Einleitung wird somit um ca. 108 mg/l unterschritten (ca. -54 %). Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, wird dieser nach der AzGA-Einleitung um ca. 4,8 mg/l bzw. 2,4 % überschritten

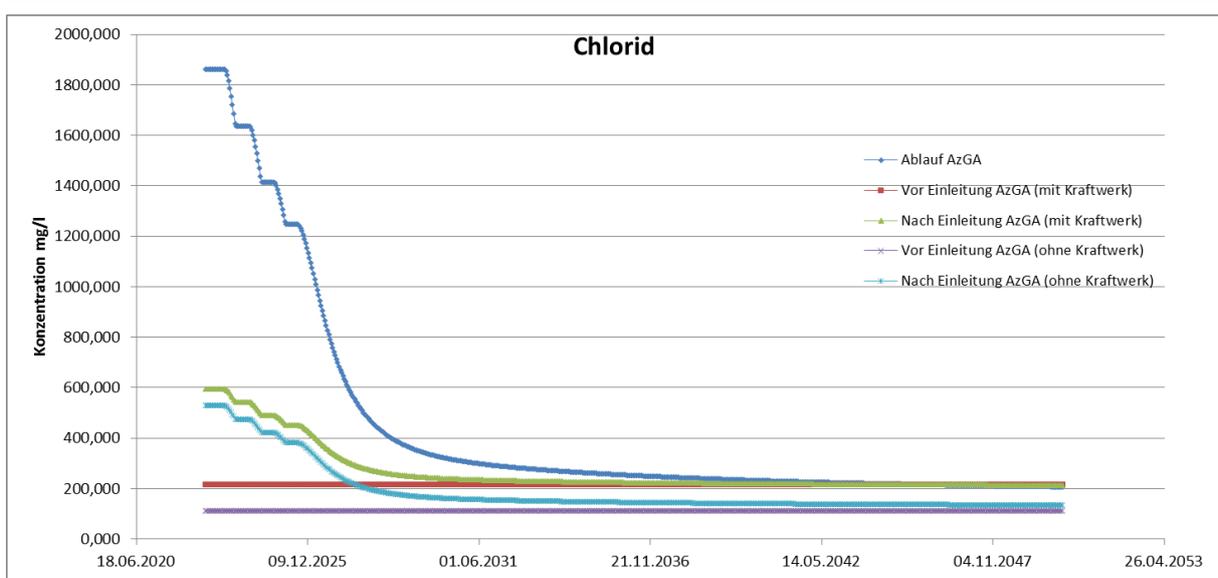
Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2045 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der Anteil des Grubenwassers wird gegenüber 2027 auf ca. 27 % verringert und stellt damit den zweitgrößten Anteil dar. Den Hauptanteil stellen nun die Kraftwerkseinleitungen mit ca. 36 % dar.



**Abbildung 28: Cl-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045**

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitstelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.



**Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Cl-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA**

Ein starker Abfall der Ableitkonzentrationen, resultierend aus einer starken Abnahme im Ostfeld gemäß Prognose, erfolgt bis ca. 2027. Anschließend werden die Ableitkonzentrationen deutlich weniger verringert. Die Mischkonzentrationen nähern sich ab ca. 2028 der UQN (200 mg/l) an und liegen am Ende des Betrachtungszeitraumes nur noch knapp darüber. Ohne Berücksichtigung der Kraftwerkseinleitung liegen die Mischkonzentrationen etwas niedriger, der UQN- Wert wird in diesem Fall bereits ab ca. 2027 unterschritten.

### 3.1.8 Chrom

Nachfolgende Tabellen enthalten die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Berücksichtigt sind die Maximalwerte der Prognose 2018 als worst-case-Szenario in der Mischungsrechnung.

#### Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt (2022/23)

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 0,56 µg/l weit unterhalb des OW von 10 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 1,11 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel erhöht. Unter der Bedingung, dass Chrom innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum unmittelbar nach Grubenwasseraustritt eine Erhöhung auf 2,23 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 2,02 µg/l verringert.

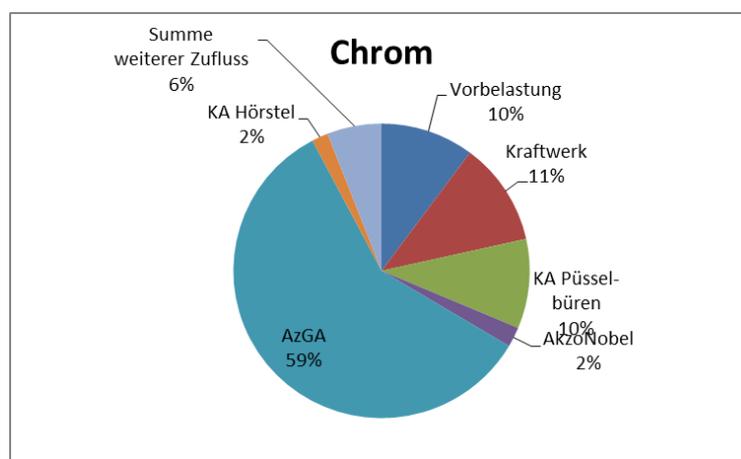
**Tabelle 24: Cr-Konzentrationen und -Frachten 2022/23**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in µg/l</b>	0,56 / 0,56	8,5	1,29	30	5,9	0,56
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	0,9 / 0,5	0,9	0,8	0,2	4,6	0,1
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l</b>	1,11					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l</b>	2,23					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l</b>	2,02					

#### Parameterbetrachtungen Standort Ibbenbüren

Die reine Erhöhung mit Einleitung des AzGA-Ablaufs beträgt für den Zeitraum 2022/23 ca. 1,1 µg/l. Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration in der Vorflut um ca. 1,6 µg/l erhöht. Der OW unmittelbar nach der Einleitung wird somit um ca. 7,9 µg/l unterschritten (ca. -79 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Unterschreitung ca. 1,2 µg/l bzw. 12 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum ab Beginn Grubenwasseraustritt 2022/23 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellt das behandelte Grubenwasser den größten Anteil.



**Abbildung 30: Cr-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23**

### Zeitraum 2027

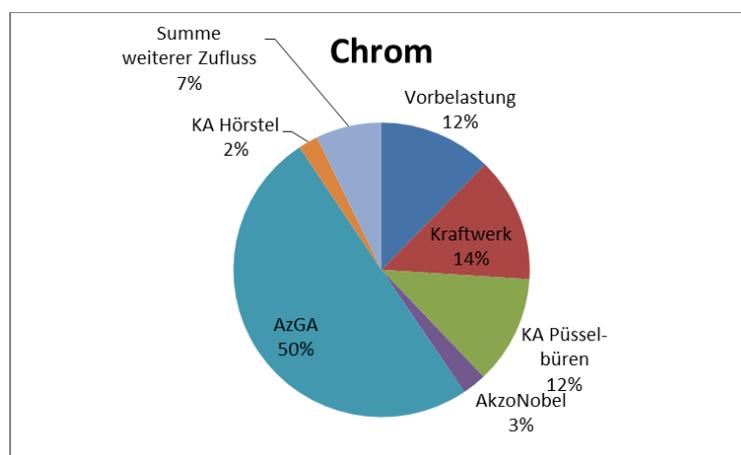
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Vor Einleitung behandelten Grubenwassers beträgt die Vorflutkonzentration durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel 1,11 µg/l. Unter der Bedingung, dass Chrom innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum 2027 eine Erhöhung auf 1,82 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 1,67 µg/l verringert.

**Tabelle 25: Cr-Konzentrationen und -Frachten 2027**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in µg/l	0,56 / 0,56	8,5	1,29	30	4,2	0,56
Zulauf-Frachten in g/h	0,9 / 0,5	0,9	0,8	0,2	3,3	0,1
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l	1,11					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l	1,82					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l	1,67					

Die reine Erhöhung mit Einleitung des AzGA-Ablaufs beträgt für den Zeitraum 2027 ca. 0,7 µg/l. Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration in der Vorflut um ca. 1,1 µg/l erhöht. Der OW unmittelbar nach der Einleitung wird somit um ca. 8,4 µg/l unterschritten (ca. -84 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Unterschreitung ca. 1,7 µg/l bzw. 17 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2027 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der Anteil des Grubenwassers wird gegenüber 2022/23 verringert und stellt weiterhin den größten Anteil.


**Abbildung 31: Cr-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2027**

### Zeitraum 2045

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Vor Einleitung behandelten Grubenwassers beträgt die Vorflutkonzentration durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel 1,11 µg/l. Unter der Bedingung, dass Chrom innerhalb der Anlage unbeeinflusst bleibt, erfolgt nach Einleitung des behandelten Grubenwassers für den Zeitraum 2045 eine Erhöhung auf 1,21 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 1,14 µg/l leicht verringert.

**Tabelle 26: Cr-Konzentrationen und -Frachten 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in µg/l</b>	0,56 / 0,56	8,5	1,29	30	1,55	0,56
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	0,9 / 0,5	0,9	0,8	0,2	1,2	0,1
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l</b>	1,11					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l</b>	1,21					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l</b>	1,14					

Die reine Erhöhung mit Einleitung des AzGA-Ablaufs beträgt für den Zeitraum 2045 ca. 0,1 µg/l. Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration in der Vorflut um ca. 0,3 µg/l erhöht. Der OW unmittelbar nach der Einleitung wird somit um ca. 9,2 µg/l unterschritten (ca. -92 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, beträgt die Unterschreitung ca. 2,5 µg/l bzw. 25 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2045 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Der Anteil des Grubenwassers wird gegenüber 2027 verringert und stellt weiterhin den größten Anteil dar.

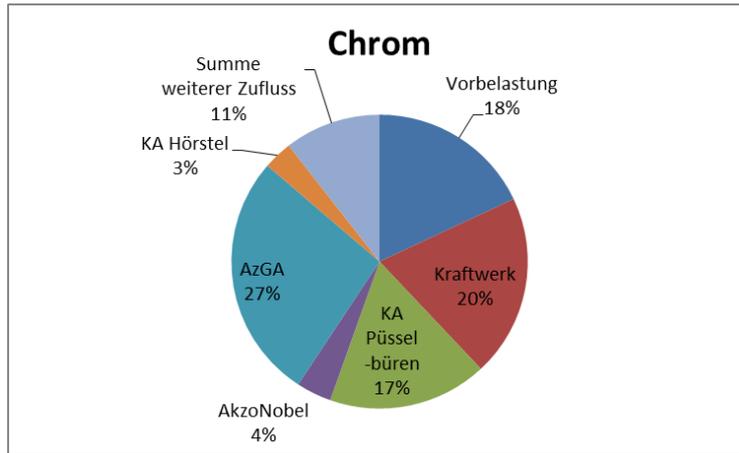


Abbildung 32: Cr-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitstelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.

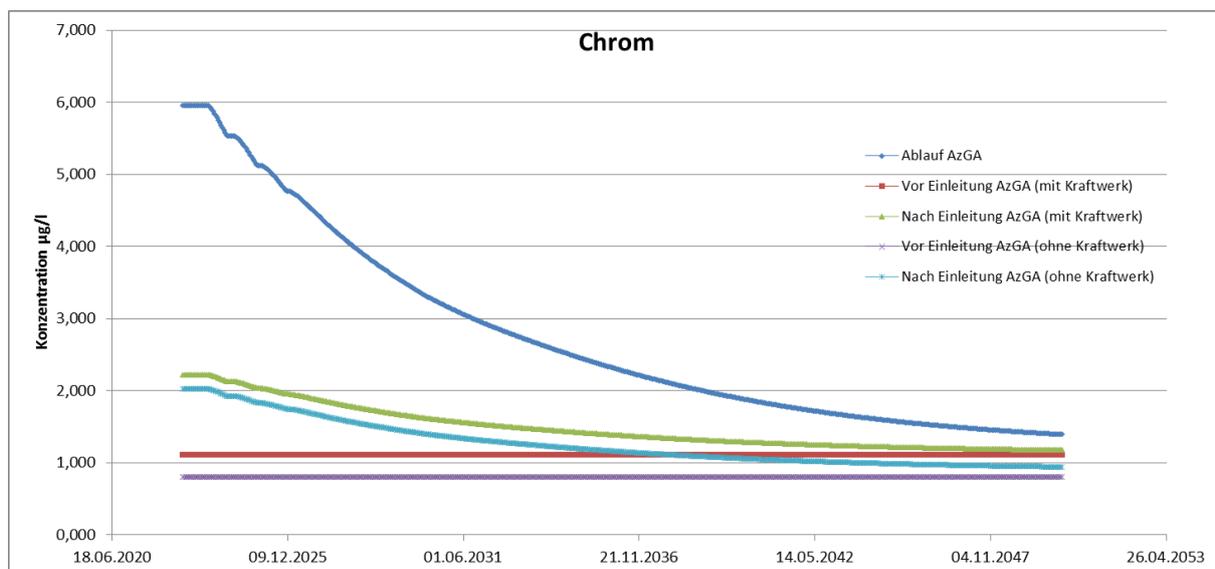


Abbildung 33: Zeitlicher Verlauf der Cr-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA

Über den gesamten Betrachtungszeitraum erfolgt ein Abfall der Ableitkonzentrationen, resultierend aus der Abnahme im Ostfeld gemäß Prognose. Die Mischkonzentrationen bleiben in beiden Fällen (mit und ohne Berücksichtigung Kraftwerk) deutlich unterhalb des OW von 10 µg/l.

### 3.1.9 Eisen

Nachfolgende Tabelle enthält die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Für den Ablauf der AzGA wird ein Wert von 0,6 mg/l angesetzt. Dieser ergibt sich aus der Annahme, dass Endkonzentrationen nach Behandlung von 0,6 mg/l aufgrund des sehr guten Fällverhaltens von Eisen auch für den Ostfeldanteil erreicht werden. Dieser Wert entstammt den Erfahrungen aus der Behandlung des Westfeldgrubenwassers. Bei Gesamt-Zulaufkonzentrationen stets oberhalb 0,6 mg/l im Prognosezeitraum und Ableitung mit 0,6 mg/l gibt es keine Unterschiede für die ausgewählten Zeiträume.

#### Zeiträume 2022/23, 2027 und 2045

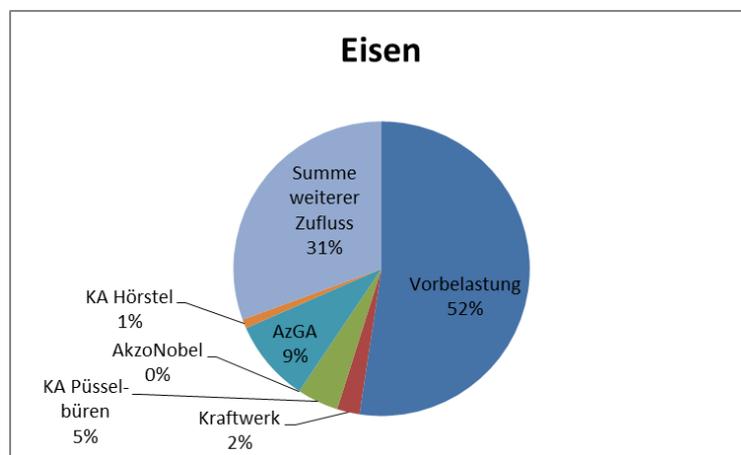
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für die genannten Zeiträume, welche sich hinsichtlich Konzentrationen nicht unterscheiden, zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 1,9 mg/l knapp über der UQN von 1,8 mg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 1,52 mg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel verringert. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers erfolgt eine weitere Verringerung auf 1,31 mg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 1,33 mg/l marginal erhöht.

**Tabelle 27: Fe-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püsselbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in mg/l	1,9 / 1,9	1,21	0,39	0	0,6	0,375
Zulauf-Frachten in g/h	2.715 / 1.587	127,4	235	0	467	52
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l	1,52					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l	1,31					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l	1,33					

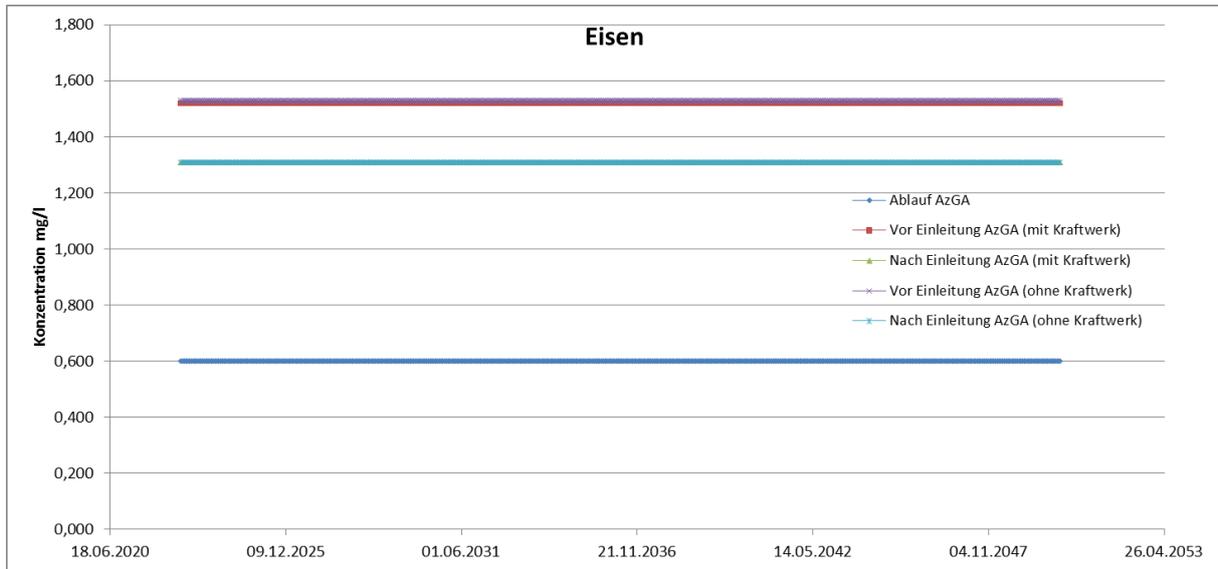
Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 0,38 mg/l verringert. Die UQN wird somit um ca. 0,28 mg/l unterschritten (ca. -15,5 %). Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, beträgt die Unterschreitung ca. 0,35 mg/l bzw. 19,5 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellt die Vorbelastung (gemäß Intensivmessprogramm) zusammen mit den weiteren natürlichen Zuflüssen den größten Anteil dar.


**Abbildung 34: Fe-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration**

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitstelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.



**Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf der Fe-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA**

Aufgrund der konstanten Ablaufkonzentrationen gibt es keine Änderung der Vorflutkonzentrationen über den Prognosezeitraum. Unter Berücksichtigung aller Einleiter wird die UQN von 1,8 mg/l im gesamten Betrachtungszeitraum nicht überschritten.

### 3.1.10 Kupfer

Nachfolgende Tabelle enthält die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Für den Ablauf der AzGA wird ein Wert von 1,7 µg/l angesetzt. Dieser ergibt sich aus der Annahme, dass aufgrund des sehr guten Fällverhaltens in Verbindung mit der Eisenfällung für den Ostfeldanteil 4 µg/l (entspricht OW) erreicht werden und für das Westfeld ca. 0,5 µg/l im Ablauf im Istzustand (50 % BG) vorliegen. Bei Gesamt-Zulaufkonzentrationen stets oberhalb 1,7 µg/l im Prognosezeitraum und Ableitung mit 1,7 µg/l gibt es keine Unterschiede für die ausgewählten Zeiträume.

#### Zeiträume 2022/23, 2027 und 2045

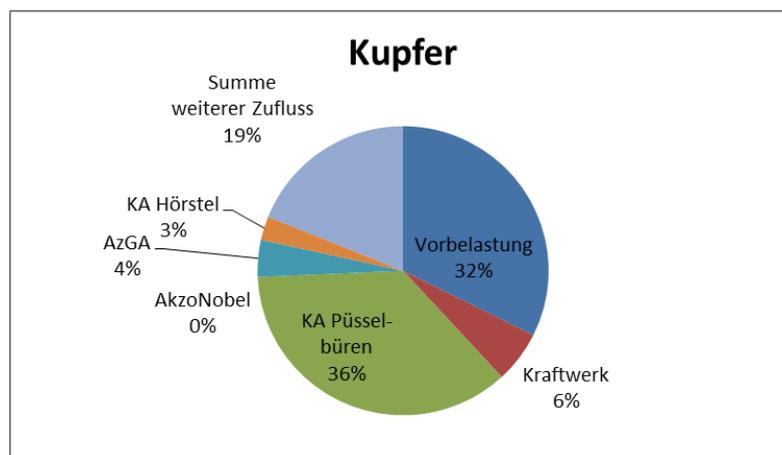
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für die genannten Zeiträume, welche sich hinsichtlich Konzentrationen nicht unterscheiden, zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 5,08 µg/l über dem OW von 4 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 7,33 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püsselbüren und AkzoNobel erhöht. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers erfolgt eine Verringerung auf 5,91 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 5,77 µg/l verringert.

**Tabelle 28: Cu-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in µg/l	5,08 / 5,08	12,32	13,5	-	1,19	4,32
Zulauf-Frachten in g/h	7,3 / 4,2	1,3	8,1	-	0,9	0,6
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l	7,33					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l	5,91					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l	5,77					

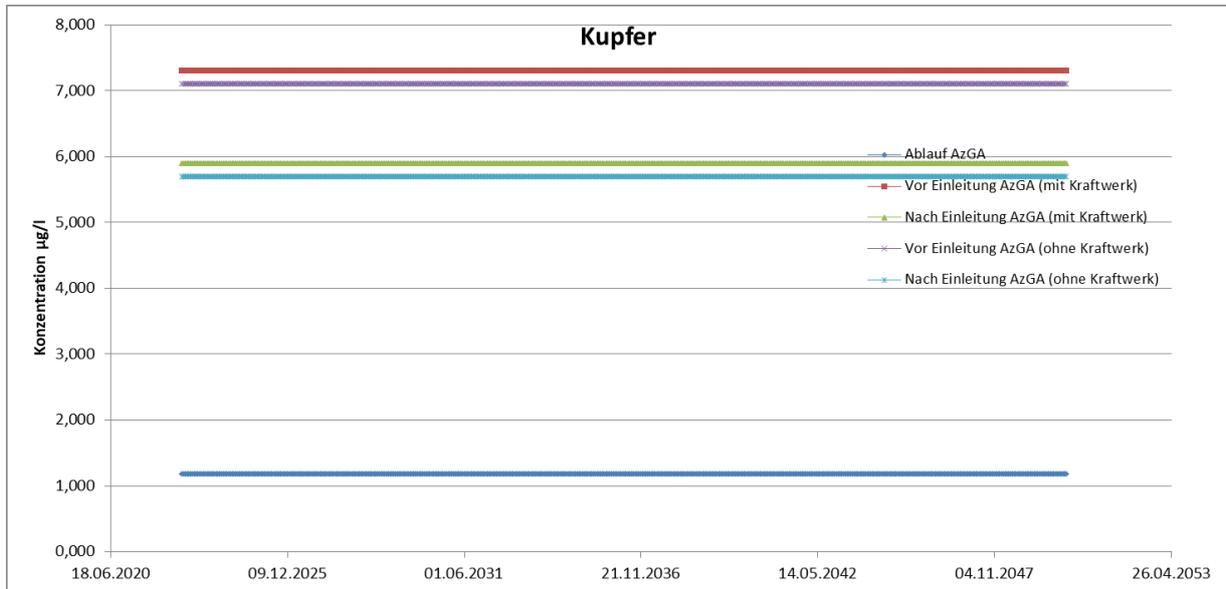
Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 1,14 µg/l verringert. Der OW wäre damit um ca. 0,06 µg/l unterschritten (ca. -1,4 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, wird dieser um ca. 0,82 µg/l bzw. 20,5 % unterschritten.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Betrachtungszeitraum verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellen die Vorbelastung (gemäß Intensivmessprogramm) und die kommunale Kläranlage Püßelbüren den größten Anteil.


**Abbildung 36: Cu-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration**

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitstelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.



**Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der Cu-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA**

Aufgrund der konstanten Ablaufkonzentrationen gibt es keine Änderung der Vorflutkonzentrationen über den Prognosezeitraum. Unter Berücksichtigung aller Einleiter wird der OW von 4 µg/l im gesamten Betrachtungszeitraum nicht unterschritten.

### 3.1.11 Mangan

Nachfolgende Tabelle enthält die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Für den Ablauf der AzGA wird ein Wert von 35 µg/l angesetzt, wie er in Vorortversuchen erreicht bzw. unterschritten wurde. Relevant für die Bewertung hinsichtlich der Einhaltung des OW ist Mangan gelöst (im Versuch bestimmt). Da für die verschiedenen Einleiter jedoch keine Unterscheidung gesamt / gelöst vorliegen, wird als worst-case-Szenario „gesamt = gelöst“ gesetzt. Bei Ablaufkonzentrationen von max. 35 µg/l im Prognosezeitraum gibt es keine Unterschiede für die ausgewählten Zeiträume.

#### Zeiträume 2022/23, 2027 und 2045

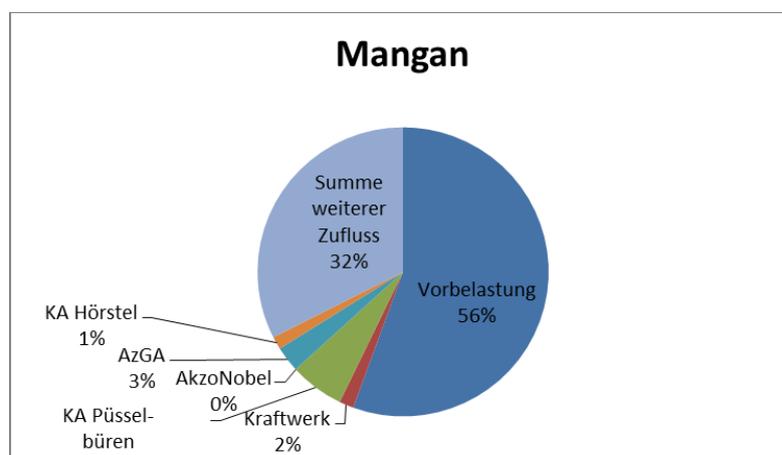
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für die genannten Zeiträume, welche sich hinsichtlich Konzentrationen nicht unterscheiden, zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 368,5 µg/l über dem OW von 35 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 295,4 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel verringert. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers erfolgt eine Verringerung auf 235,8 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 336,4 µg/l verringert.

**Tabelle 29: Mn-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in µg/l	368,5 / 368,5	144,6	95,3	-	35	98
Zulauf-Frachten in g/h	527 / 440	15	57	-	27	14
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l	295,4					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l	235,8					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l	243,8					

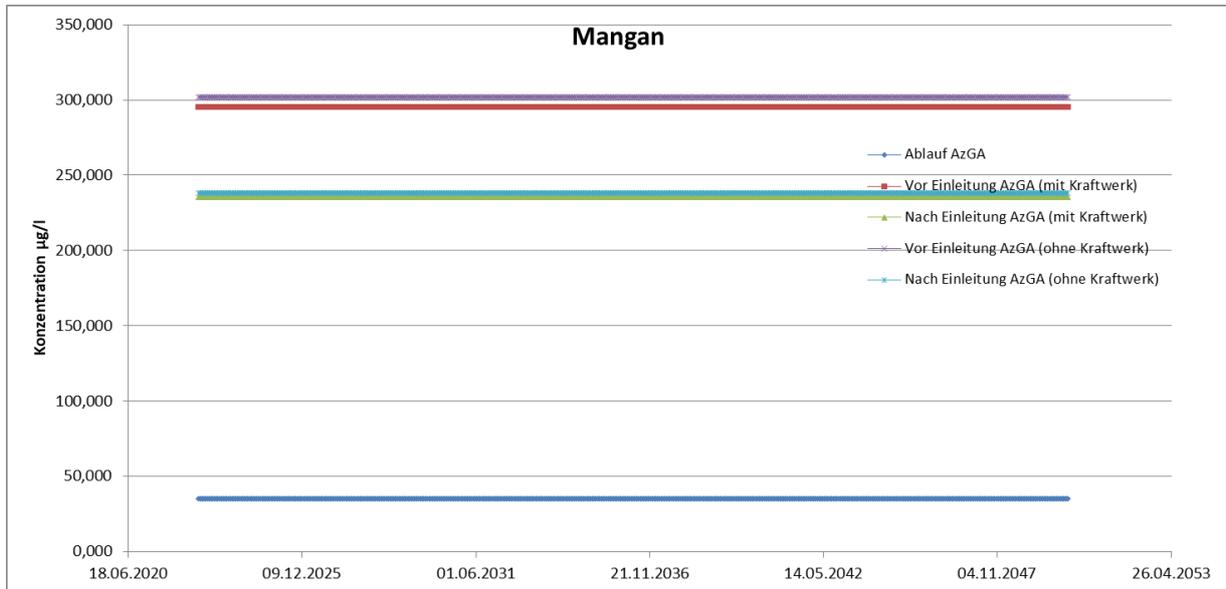
Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 95 µg/l verringert. Der OW wäre damit um ca. 236 µg/l überschritten (ca. 675 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, erfolgt keine Änderung, da der Ablauf dem OW entspricht.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellt die Vorbelastung (gemäß Intensivmessprogramm) den größten Anteil.


**Abbildung 38: Mn-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration**

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitstelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.



**Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Mn-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA**

Aufgrund der konstanten Ablaufkonzentrationen gibt es keine Änderung der Vorflutkonzentrationen über den Prognosezeitraum. Unter Berücksichtigung aller Einleiter wird der Orientierungswert von 35 µg/l im gesamten Prognosezeitraum nicht unterschritten.

### 3.1.12 Nickel

Nachfolgende Tabelle enthält die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Für den Ablauf der AzGA wird ein Wert von 5 µg/l angesetzt. Dieser entspricht Erfahrungen aus dem Westfeld im Ablauf im Istzustand. Bei Ablaufkonzentrationen von stets < 2,5 µg/l gibt es keine Unterschiede für die ausgewählten Zeiträume.

#### Zeiträume 2022/23, 2027 und 2045

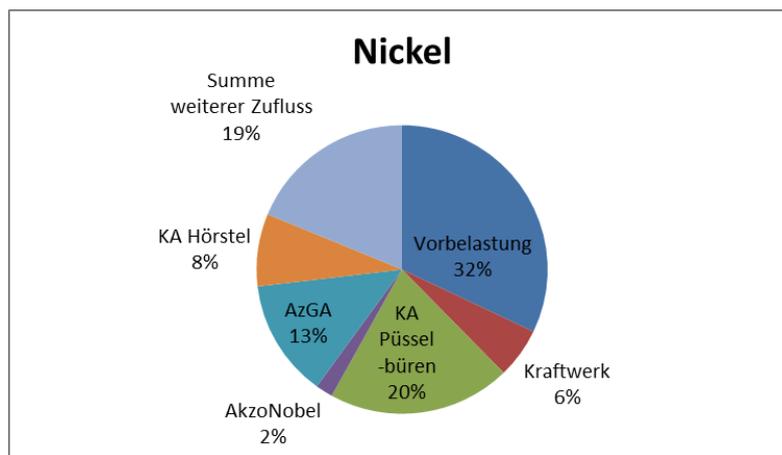
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für die genannten Zeiträume, welche sich hinsichtlich Konzentrationen nicht unterscheiden, zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 3,32 µg/l unter der UQN von 4 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 4,0 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel erhöht. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers erfolgt eine Verringerung auf 3,57 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 3,73 µg/l geringfügig erhöht.

**Tabelle 30: Ni-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in µg/l</b>	3,32 / 3,32	7,9	5	50	2,5	8,7
<b>Zulauf-Frachten in g/h</b>	4,7 / 2,8	0,8	3	0,3	2	1,2
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l</b>	4,0					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l</b>	3,57					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l</b>	3,73					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 0,24 µg/l verringert. Die UQN wäre damit um ca. 0,92 µg/l unterschritten (ca. 23 %). Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, wird dieser um ca. 0,44 µg/l bzw. 11 % unterschritten.

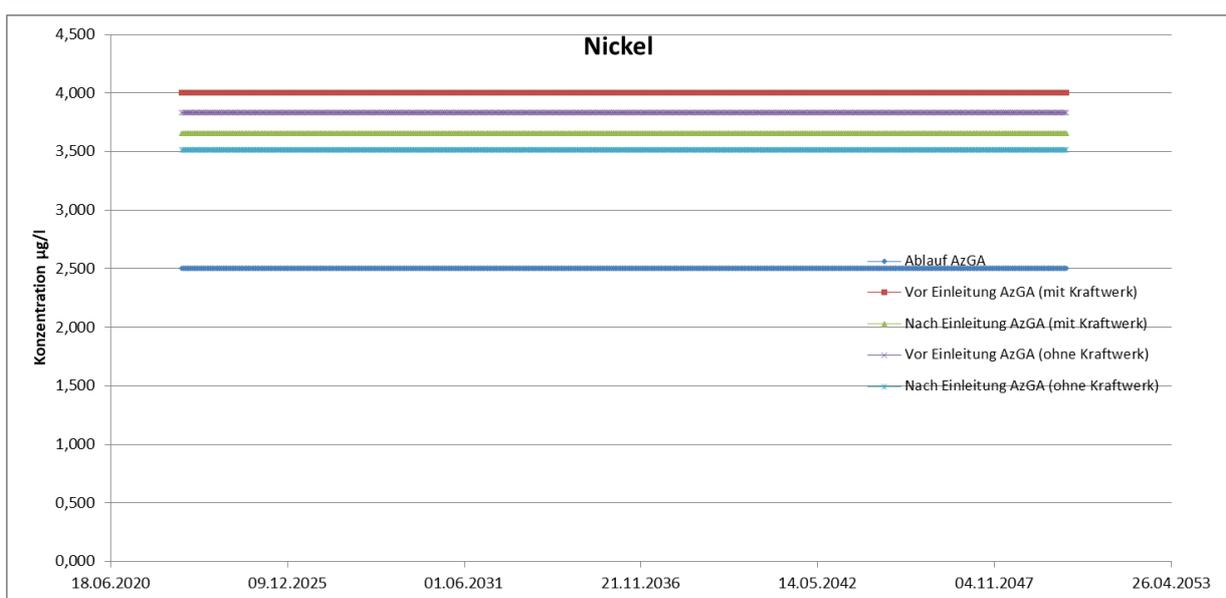
Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellen die Vorbelastung (gemäß Intensivmessprogramm) und die Kläranlage Püsselbüren die größten Anteile.



**Abbildung 40: Ni-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration**

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitestelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.



**Abbildung 41: Zeitlicher Verlauf der Ni-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA**

Aufgrund der konstanten Ablaufkonzentrationen gibt es keine Änderung der Vorflutkonzentrationen über den Prognosezeitraum. Unter Berücksichtigung aller Einleiter wird die UQN von 4 µg/l im gesamten Betrachtungszeitraum nicht unterschritten.

### 3.1.13 Sulfat

Nachfolgende Tabellen enthalten die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Für die Sulfatkonzentration im Ostfeldgrubenwasser nach Behandlung wird ein Wert von 2.000 mg/l angesetzt. Aufgrund der in der zukünftigen AzGA betriebenen Gipsfällung wird dieser Wert als realistisch erreichbar zugrunde gelegt. Die Zulaufkonzentrationen bleiben für das Ostfeld laut Prognose bis etwa 2031 auf einem Niveau oberhalb 2.000 mg/l. Danach erfolgt ein kontinuierlicher Rückgang der Sulfatkonzentrationen im Zulauf und somit auch im Ablauf nach Behandlung.

#### Zeiträume 2022/23 und 2027

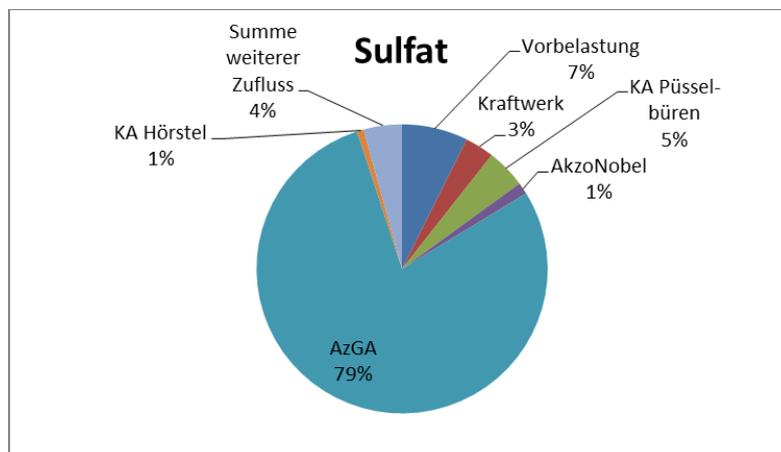
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für die genannten Zeiträume zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 100,8 mg/l unter der UQN von 200 mg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 140,8 mg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel erhöht. Mit der Behandlung innerhalb der AzGA durch optimierte Gipsfällung nach dem HDS-Verfahren werden im AzGA-Ablauf ca. 2.000 mg/l als Ableitkonzentration erreicht. Damit wird die Vorflutkonzentration nach Einleitung behandelten Grubenwassers auf 567,2 mg/l erhöht. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 505,6 mg/l verringert.

**Tabelle 31: SO<sub>4</sub>-Konzentrationen und -Frachten 2022/23 und 2027**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in mg/l	100,8 / 100,8	608	143	4.500	2.000	106
Zulauf-Frachten in kg/h	144 / 84	64	86	26	1.916	15
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l	140,8					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l	567,2					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l	505,6					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 552 mg/l erhöht. Die UQN wird somit um ca. 453 mg/l überschritten (ca. 226 %). Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 523 mg/l bzw. 262 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum ab Beginn Grubenwasseraustritt 2022/23 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellt die AzGA den größten Einzelanteil.


**Abbildung 42: SO<sub>4</sub>-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2022/23 und 2027**

### Zeitraum 2045

Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für den genannten Zeitraum zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 100,8 mg/l unter der UQN von 200 mg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 140,8 mg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel erhöht. 2045 wird die Ostfeldkonzentration für Sulfat deutlich unter 1.000 mg/l prognostiziert. Die Ablaufkonzentrationen der AzGA definieren sich damit durch Konzentrationen, welche nicht mehr mit dem HDS-Verfahren behandelbar sind. Damit wird die Vorflutkonzentration nach Einleitung des Grubenwassers auf 464,4 mg/l erhöht. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 416,5 mg/l verringert.

**Tabelle 32: SO<sub>4</sub>-Konzentrationen und -Frachten 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
<b>Zulauf-Konzentrationen in mg/l</b>	100,8 / 100,8	608	143	4.500	1.545	106
<b>Zulauf-Frachten in kg/h</b>	144 / 84	64	86	26	1.568	15
<b>Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in mg/l</b>	140,8					
<b>Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in mg/l</b>	464,4					
<b>Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in mg/l</b>	416,5					

Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 422 mg/l erhöht. Die UQN wird um ca. 323 mg/l überschritten (ca. 161 %). Wird die Vorbelastung mit dem UQN-Wert angesetzt, beträgt die Überschreitung ca. 393 mg/l bzw. 197 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum 2045 verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellt die AzGA den größten Einzelanteil.

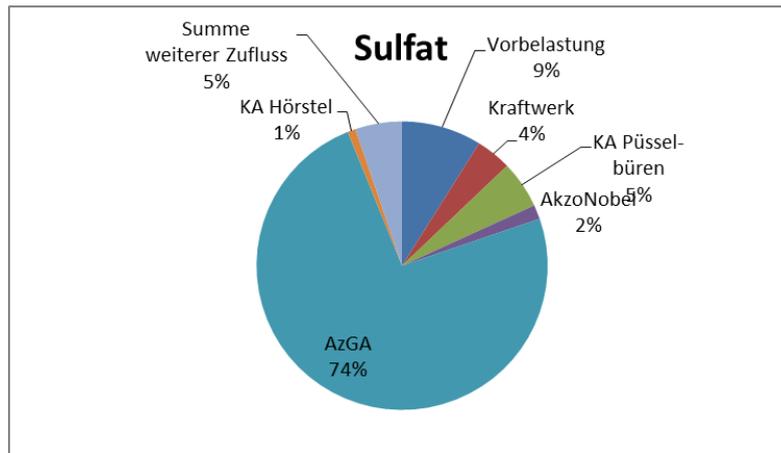


Abbildung 43: SO<sub>4</sub>-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration 2045

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitstelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.

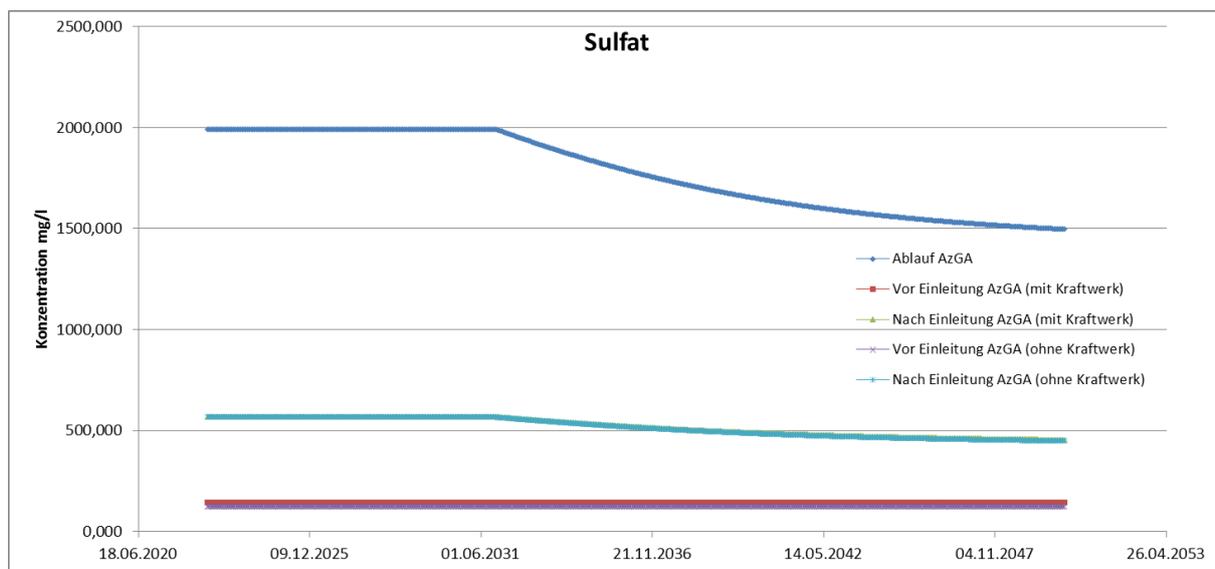


Abbildung 44: Zeitlicher Verlauf der SO<sub>4</sub>-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA

Die AzGA-Ableitkonzentrationen werden ab ca. 2031 verringert, wenn die Ostfeldkonzentrationen unter 2.000 mg/l sinken. Aufgrund des Verhältnisses der Wassermengen beeinflusst jedoch das Westfeld mit einer Sulfatkonzentration von nahezu konstant 2.000 mg/l die Ablaufkonzentrationen verstärkt. Damit ist eine Unterschreitung der UQN in der Vorflut nicht möglich.

### 3.1.14 Zink

Nachfolgende Tabelle enthält die Konzentrationen und Frachten der Vorflut (Vorbelastung und natürliche Abflüsse) sowie der verschiedenen Einleiter entlang des Flussabschnittes für ausgewählte Zeiträume:

- Beginn Grubenwasseraustritt nach kontrolliertem Anstieg, d.h. frühestens 2022/23
- 2027
- 2045.

Für den Ablauf der AzGA wird ein Wert von 10 µg/l angesetzt, entsprechend ERgebnissen der Vorortversuche. Aufgrund der in der zukünftigen AzGA betriebenen Eisenfällung in Verbindung mit hohen Fällungs-pH-Werten wird dieser Wert für den Gesamtablauf der AzGA zugrunde gelegt.

Bei Ablaufkonzentrationen stets unterhalb 20 µg/l im Prognosezeitraum gibt es keine Unterschiede für die ausgewählten Zeiträume.

#### Zeiträume 2022/23, 2027 und 2045

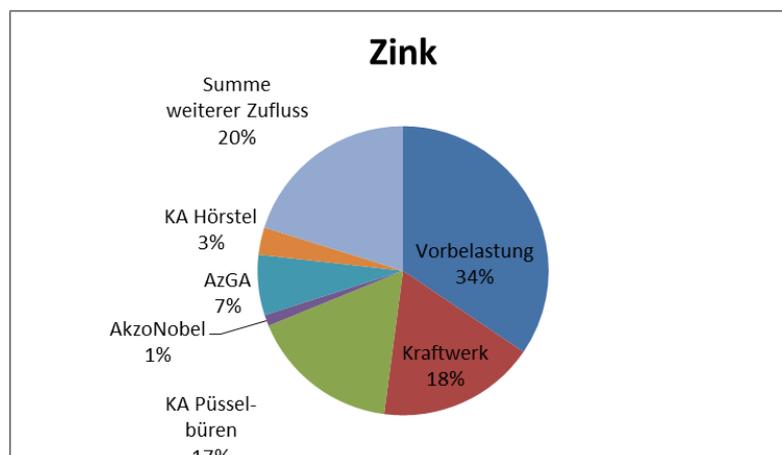
Nachfolgende Tabelle fasst die Konzentrationen sowie Frachten für die genannten Zeiträume, welche sich hinsichtlich Konzentrationen nicht unterscheiden, zusammen. Generell wird die Konzentration in der Vorflut, welche mit einer Vorbelastung von 27,8 µg/l über dem OW von 14 µg/l liegt, vor Einleitung behandelten Grubenwassers auf 35,48 µg/l bei Einleitungen durch das Kraftwerk, die kommunale Kläranlage Püßelbüren und AkzoNobel erhöht. Nach Einleitung des behandelten Grubenwassers erfolgt eine Verringerung auf 29,60 µg/l. Danach wird die Konzentration durch weitere natürliche Zuflüsse (angesetzt mit Vorbelastungswerten) und die kommunale Kläranlage Hörstel auf 29,28 µg/l geringfügig reduziert.

**Tabelle 33: Zn-Konzentrationen und -Frachten 2022/23, 2027 und 2045**

	Vorbelast. / Summe weitere nat. Zuläufe	Kraftwerk	Kläranlage Püßelbü- ren	AkzoNobel	AzGA	Kläranlage Hörstel
Zulauf-Konzentrationen in µg/l	27,8 / 27,8	193	32	250	10	26
Zulauf-Frachten in g/h	40 / 23	20	19	1	8	4
Resultierende Konzentration vor Einleitung AzGA in µg/l	35,48					
Resultierende Konzentration nach Einleitung AzGA in µg/l	29,60					
Resultierende Konzentration Pegel Hörstel in µg/l	29,28					

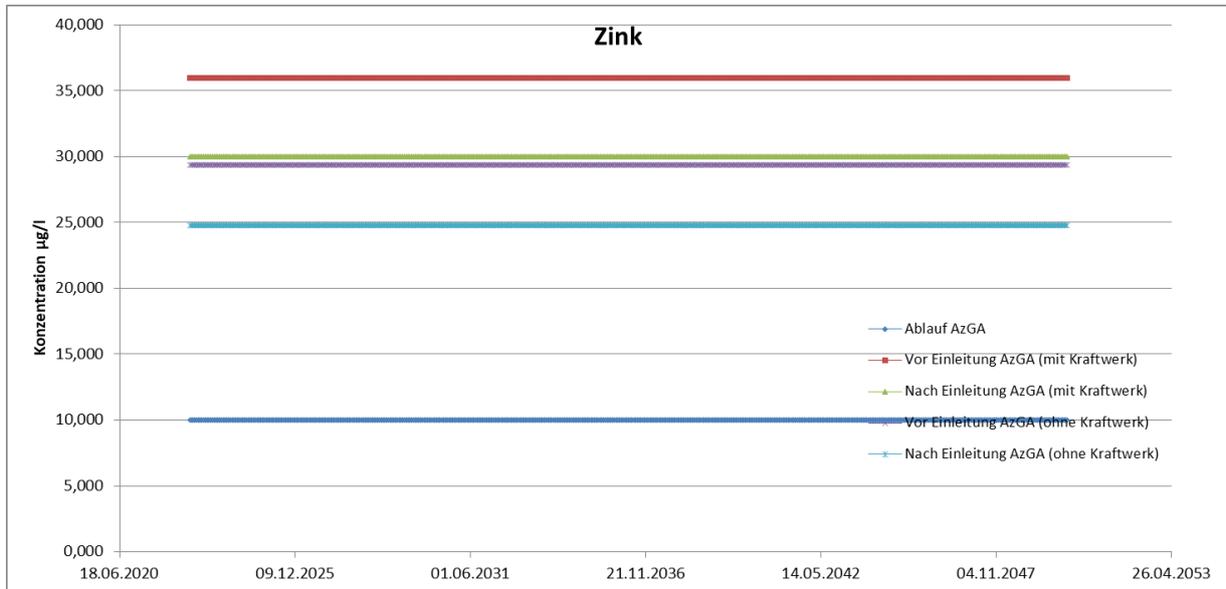
Bei Vorbelastung auf Basis des Intensivmessprogramms und ohne weitere Einleiter wird die Mischkonzentration mit Einleitung behandelten Grubenwassers aus der AzGA um ca. 5,1 µg/l verringert. Der OW wäre damit aufgrund der Vorbelastung um ca. 8,6 µg/l überschritten (ca. 62 %). Wird die Vorbelastung mit dem OW angesetzt, erfolgt ein Unterschreitung um ca. 1,17 µg/l bzw. 8,3 %.

Die Beiträge der verschiedenen Einleiter über den Verlauf bis zum Pegel Hörstel für den Zeitraum verdeutlicht nachfolgendes Diagramm. Demzufolge stellen die Vorbelastung (gemäß Intensivmessprogramm), das Kraftwerk und die Kläranlage Püßelbüren die größten Anteile.


**Abbildung 45: Zn-Beiträge der Einleiter zur Vorflutkonzentration**

Zeitliche Entwicklung der Konzentration nach der Einleitung durch die AzGA

Nachfolgendes Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung des AzGA-Ablaufs und die resultierenden Konzentrationen an der Einleitstelle im Vergleich zur Konzentration unmittelbar vor Einleitung. Hierbei werden Werte inkl. und exkl. Einleitungen aus dem Kraftwerk dargestellt, dessen Weiterbetrieb nicht gesichert ist.



**Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf der Zn-Konzentration im Ablauf der AzGA sowie an der Einleitstelle vor und nach Einleitung AzGA**

Aufgrund der konstanten Ablaufkonzentrationen gibt es keine Änderung der Vorflutkonzentrationen über den Prognosezeitraum. Unter Berücksichtigung aller Einleiter und Vorbelastungen wird die UQN von 14 µg/l im gesamten Betrachtungszeitraum nicht unterschritten.

## 3.2 Einstufung der Parameter

### 3.2.1 Vorgehensweise

Um zu bewerten, inwieweit eine Notwendigkeit darin besteht, weitere bzw. neue Behandlungsoptionen für einzelne Parameter zu erarbeiten, wurden die zu betrachtenden Parameter entsprechend der zu erwartenden Konzentrationen in der Vorflut nach Einleitung aus der AzGA in folgende Kategorien eingestuft:

Kategorie 1: Parameter mit dauerhafter Unterschreitung der UQN bzw. des OW an der Einleitstelle

Kategorie 2: Parameter mit zeitlich begrenzter Überschreitung der UQN bzw. des OW an der Einleitstelle

Kategorie 3: Parameter mit dauerhafter Überschreitung der UQN bzw. des OW an der Einleitstelle

Als Grundlage für die Einstufung der Parameter dienten die Ergebnisse aus der durchgeführten Mischungsrechnung (Berechnung anhand der Maximalwerte). Die Einstufung erfolgte unter Berücksichtigung aller Einleiter und der in Kapitel 2.4 genannten Betrachtungszeitpunkte.

Nach der Einteilung der Parameter in die o.g. Kategorien erfolgte jeweils eine weitere Einstufung in Untergruppen. Es wurde unterschieden nach

- Parametern, für die die Konzentration im Ablauf der AzGA unterhalb der UQN bzw. des OW liegt und
- Parametern, für die die Konzentration im Ablauf der AzGA oberhalb der UQN bzw. des OW liegt.

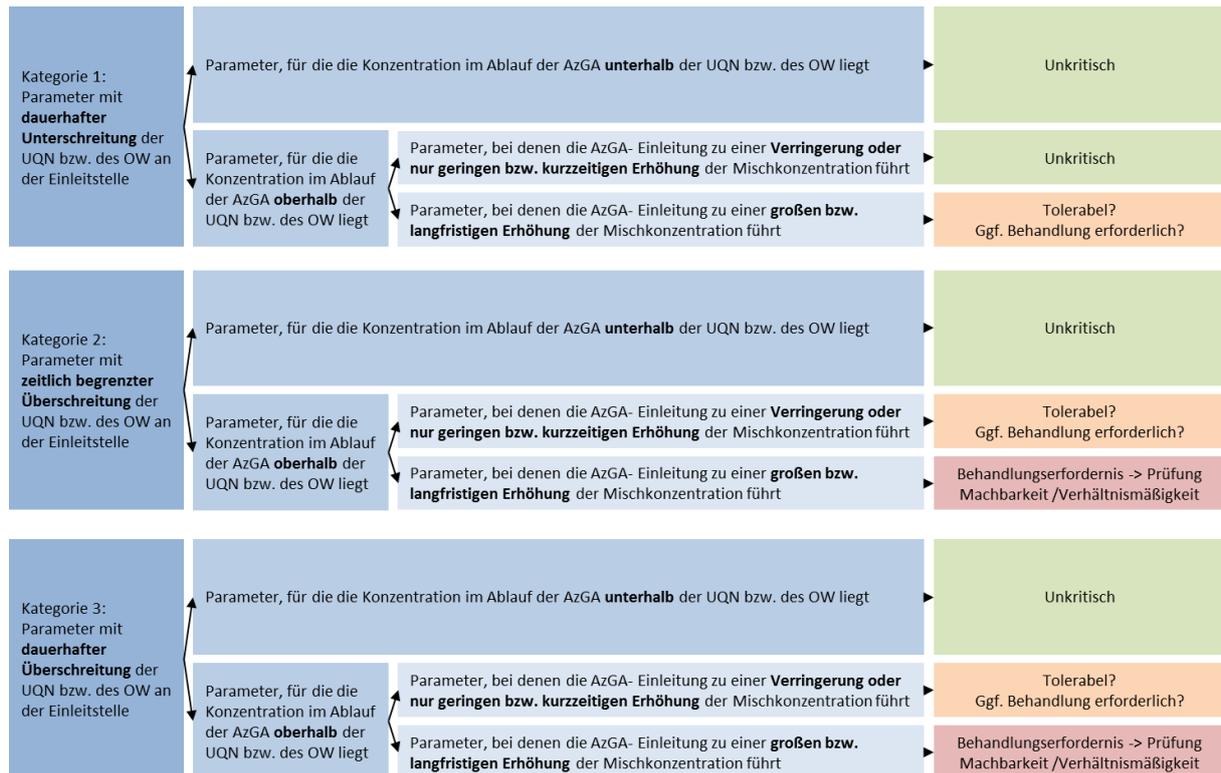
Für den Fall, dass die Konzentration im Ablauf der AzGA oberhalb der UQN bzw. des OW lag, wurde geprüft, ob die AzGA-Einleitung

- zu einer Verringerung oder nur geringen bzw. kurzzeitigen Erhöhung der Mischkonzentration oder
- zu einer großen bzw. langzeitigen Erhöhung der Mischkonzentration

führt.

Neben der Einstufung anhand der prognostizierten Maximalwerte erfolgte die Einstufung vergleichend auch unter Annahme der Minimalwerte aus der Prognose. Dies ist zusammenfassend in Abschnitt 3.2.5 aufgeführt.

Die folgende Übersicht veranschaulicht das Vorgehen bei der Einstufung der Parameter und stellt die Bewertung nach der Einstufung (rechte Spalte) dar. Kurzzeitige Erhöhungen meinen Erhöhungen max. bis zum Jahr 2027.



**Abbildung 47: Matrix zur Einstufung der Parameter**

### 3.2.2 Parameter mit dauerhafter Unterschreitung UQN/OW

Die Konzentration in der Vorflut nach Einleitung der AzGA liegt unter Berücksichtigung der Prognose 2018, den Resultaten der Vorortversuche und gemäß den Ergebnissen der darauf basierenden Mischungsrechnung für die Parameter **Chrom, Eisen, Blei, Cadmium und Nickel** während des gesamten Betrachtungszeitraumes unterhalb der jeweiligen UQN bzw. des jeweiligen OW.

Parameter, für die die Konzentration im Ablauf der AzGA **unterhalb** UQN/OW liegt

Für den Parameter **Chrom** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit anfänglich 5,94 µg/l und abnehmender Tendenz über den Betrachtungszeitraum dauerhaft unterhalb des OW von 10 µg/l. Die Konzentration in der Vorflut wird daher durch die AzGA-Einleitung dauerhaft verringert. Chrom ist daher als unkritischer Parameter einzustufen. Es besteht keine Notwendigkeit einer weiteren Behandlung.

**Tabelle 34: Cr-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	OW	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Chrom in µg/l</b>	10	1,11	5,94	4,19	1,55	2,23	1,82	1,21

Für den Parameter **Eisen** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit gleichbleibend 0,6 mg/l über den Betrachtungszeitraum dauerhaft unterhalb der UQN von 1,8 mg/l. Die Konzentration in der Vorflut wird daher durch die AzGA-Einleitung dauerhaft verringert. Eisen ist daher als unkritischer Parameter einzustufen. Es besteht keine Notwendigkeit einer weiteren Behandlung.

**Tabelle 35: Fe-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	UQN	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Eisen in mg/l</b>	1,8	1,52	0,6	0,6	0,6	1,31	1,31	1,31

Parameter, für die die Konzentration im Ablauf der AzGA **oberhalb** UQN/OW liegt

Für den Parameter **Blei** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit gleichbleibend 1,0 µg/l über den Betrachtungszeitraum dauerhaft unterhalb der UQN von 1,2 µg/l. Die Konzentration in der Vorflut wird daher durch die AzGA-Einleitung dauerhaft um rechnerisch ca. 1 % (bezogen auf die resultierende Konzentration von 0,93 µg/l der vorgelagerten Flussabschnitte inkl. vorgelagerter Einleiter) an der Einleitstelle erhöht. Die Konzentration in der Vorflut bleibt bei den zugrunde gelegten Einleitbedingungen mit 0,94 µg/l dauerhaft unterhalb der UQN. Eine weitere Behandlung zur Verringerung der Konzentrationen im AzGA-Ablauf wird als nicht notwendig betrachtet.

**Tabelle 36: Pb-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	UQN	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Blei in µg/l</b>	1,2	0,93	1,0	1,0	1,0	0,94	0,94	0,94

Für den Parameter **Cadmium** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit anfangs 0,21 µg/l oberhalb der UQN von 0,15 µg/l. Ab ca. 2043 sinkt die Konzentration im AzGA-Ablauf unter UQN-Niveau. Die Konzentration in der Vorflut wird durch die AzGA-Einleitung anfangs um ca. 30 % (bezogen auf die resultierende Konzentration von 0,1 µg/l der vorgelagerten Flussabschnitte inkl. vorgelagerter Einleiter) an der Einleitstelle erhöht. Aufgrund der sinkenden Zulaufkonzentration beträgt die Erhöhung 2043 nur noch ca. 10 %, am Ende des Betrachtungszeitraumes nur noch 2 %. Trotz der dauerhaften Erhöhung gegenüber der Vorbelastung bleibt die Konzentration in der Vorflut dauerhaft unterhalb der UQN. Eine weitere Behandlung zur Verringerung der Konzentrationen im AzGA-Ablauf wird als nicht notwendig betrachtet.

**Tabelle 37: Cd-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	UQN	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Cadmium in µg/l</b>	0,15	0,1	0,21	0,21	0,13	0,13	0,13	0,11

Für den Parameter **Nickel** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit 2,5 µg/l über den gesamten Betrachtungszeitraum dauerhaft unterhalb der UQN von 4,0 µg/l. Die

Konzentration in der Vorflut wird bei gegebener Einleitsituation nach AzGA-Einleitung dauerhaft um ca. 9 % (bezogen auf die resultierende Konzentration von 4,0 µg/l der vorgelagerten Flussabschnitte inkl. vorgelagerter Einleiter) unterschritten.

**Tabelle 38: Ni-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	UQN	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Nickel in µg/l</b>	4,0	4,0	2,5	2,5	2,5	3,65	3,65	3,65

### 3.2.3 Parameter mit zeitlich begrenzter Überschreitung UQN/OW

Die Konzentration in der Vorflut nach Einleitung der AzGA liegt unter Berücksichtigung der Prognose 2018 und gemäß den Ergebnissen der darauf basierenden Mischungsrechnung für den Parameter **Barium** während des Betrachtungszeitraumes zeitlich begrenzt oberhalb des OW.

Für den Parameter **Barium** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit anfangs 62,4 µg/l knapp über dem OW von 60 µg/l. Bereits ab der zweiten Jahreshälfte 2023 liegt die Konzentration im AzGA-Ablauf mit stetig sinkender Tendenz unter dem OW. Die Konzentration in der Vorflut wird durch die AzGA-Einleitung anfangs um ca. 1 % erhöht. Aufgrund der sinkenden Zulaufkonzentration liegt die Konzentration an der Einleitstelle bereits ab Juni 2023 unterhalb des OW. Da der OW an der Einleitstelle nur geringfügig und kurzzeitig überschritten wird, ist Barium als unkritischer Parameter einzustufen und eine weitere Behandlung als nicht notwendig erachtet.

**Tabelle 39: Ba-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	OW	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Barium in µg/l</b>	60	60,3	62,4	28,2	22,2	60,8	52,9	51,5

### 3.2.4 Parameter mit dauerhafter Überschreitung UQN/OW

Die Konzentration in der Vorflut nach Einleitung der AzGA liegt unter Berücksichtigung der Prognose 2018 und gemäß den Ergebnissen der darauf basierenden Mischungsrechnung für die Parameter **Kupfer, Ammoniumstickstoff, Bor, Bromid, Chlorid, Mangan, Nickel, Sulfat** und **Zink** während des gesamten Betrachtungszeitraumes oberhalb der jeweiligen UQN bzw. des jeweiligen OW.

Parameter, für die die Konzentration im Ablauf der AzGA **unterhalb** UQN/OW liegt

Für den Parameter **Kupfer** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit gleichbleibend 1,19 µg/l über den Betrachtungszeitraum dauerhaft unterhalb des OW von 4,0 µg/l. Die Konzentration in der Vorflut wird durch die AzGA-Einleitung dauerhaft verringert. Die permanente Überschreitung des OW an der Einleitstelle ist auf die hohe Vorbelastung (7,31 µg/l) durch die anderen Einleiter zurückzuführen. Kupfer ist daher als unkritischer Parameter einzustufen. Es besteht keine Notwendigkeit einer weiteren Behandlung im Rahmen der AzGA.

**Tabelle 40: Cu-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	OW	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Kupfer in µg/l</b>	4,0	7,31	1,19	1,19	1,19	5,90	5,90	5,90

Parameter, für die die Konzentration im Ablauf der AzGA **oberhalb** UQN/OW liegt

Für den Parameter **Ammoniumstickstoff** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit anfangs 0,67 mg/l und abnehmender Tendenz über den gesamten Betrachtungszeitraum dauerhaft oberhalb der UQN von 0,2 mg/l. Die Konzentration in der Vorflut wird bei gegebener Einleitsituation nach AzGA-Einleitung dauerhaft erhöht. Die Erhöhung beträgt anfangs ca. 23 % (bezogen auf die resultierende Konzentration von 0,35 mg/l der vorgelagerten Flussabschnitte inkl. vorgelagerter Einleiter) an der Einleitstelle und geht im Laufe des Betrachtungszeitraumes auf eine geringe Abnahme (-3 %) zurück. Die permanente Überschreitung der UQN an der Einleitstelle ist auf die Vorbelastung (0,35 mg/l) durch die anderen Einleiter (insbesondere die kommunale Kläranlage Püßelbüren) und auf die Einleitung des behandelten Grubenwassers zurückzuführen. Die Ablaufkonzentrationen der AzGA als alleiniger Einleiter würden anfangs eine Erhöhung der Konzentration um

0,14 mg/l bei Vorbelastungen in Höhe des OW von 0,2 mg/l bedingen. Im Jahr 2045 würde die Erhöhung des OW nur noch bei 0,03 mg/l liegen.

**Tabelle 41: NH4-N-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	UQN	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>NH4-N in mg/l</b>	0,2	0,35	0,67	0,35	0,29	0,43	0,35	0,34

Für den Parameter **Bor** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit anfangs 142,9 µg/l und abnehmender Tendenz über den gesamten Betrachtungszeitraum dauerhaft oberhalb des OW von 100 µg/l. Die Konzentration in der Vorflut wird bei gegebener Einleitsituation nach AzGA-Einleitung dauerhaft verringert, liegt allerdings oberhalb des OW. Die permanent hohe Überschreitung des OW an der Einleitstelle ist in erster Linie auf die hohe Vorbelastung (441,4 µg/l) durch die anderen Einleiter zurückzuführen. Die Hauptbeiträge zu dieser hohen Vorbelastung entstammen dem Kraftwerk und der kommunalen Kläranlage Püßelbüren. Die Ablaufkonzentrationen der AzGA als alleiniger Einleiter würden anfangs eine Erhöhung der Konzentration um 12,5 µg/l bei Vorbelastungen in Höhe des OW von 100 µg/l bedingen. Im Jahr 2045 würde die Erhöhung des OW nur noch bei 3,9 µg/l liegen.

**Tabelle 42: B-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	OW	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Bor in µg/l</b>	100	441,4	142,9	118,4	113,5	372,6	366,9	365,8

Für den Parameter **Bromid** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit anfangs 1,09 mg/l und abnehmender Tendenz über den gesamten Betrachtungszeitraum dauerhaft oberhalb des OW von 0,22 mg/l. Die Konzentration in der Vorflut wird bei gegebener Einleitsituation (falls AkzoNobel Bromid gemäß Konzentrationen nach wasserrechtlicher Erlaubnis einleitet) nach AzGA-Einleitung dauerhaft verringert, liegt allerdings oberhalb des OW. Die permanent hohe Überschreitung des OW an der Einleitstelle ist in erster Linie auf die hohe Vorbelastung (14,8 mg/l) durch die anderen Einleiter, insbesondere durch die Einleitungen von AkzoNobel, zurückzuführen. Die Ablaufkonzentrationen der AzGA als alleiniger Einleiter würden anfangs eine Erhöhung der Konzentration um 0,25 mg/l bei

Vorbelastungen in Höhe des OW von 0,22 mg/l bedingen. Im Jahr 2045 würde die Erhöhung des OW nur noch bei 0,2 mg/l liegen.

**Tabelle 43: Br-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	OW	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Bromid in mg/l (inkl. AkzoNobel)</b>	0,22	14,8	1,09	0,43	0,28	11,65	11,50	11,46
<b>Bromid in mg/l (ohne AkzoNobel)</b>	0,22	1,08	1,09	0,43	0,28	1,08	0,93	0,90

Für den Parameter **Chlorid** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit anfangs 1.864,2 mg/l weit oberhalb der UQN von 200 mg/l. Im Laufe des Betrachtungszeitraumes nimmt diese Konzentration aufgrund absinkender Zulaufkonzentrationen ab, liegt aber trotzdem bis zum Ende des Zeitraumes oberhalb der UQN. Die Konzentration in der Vorflut wird bei gegebener Einleitsituation nach AzGA-Einleitung dauerhaft erhöht. Die Erhöhung beträgt anfangs ca. 176 % (bezogen auf die resultierende Konzentration von 215,3 mg/l der vorgelagerten Flussabschnitte inkl. vorgelagerter Einleiter) an der Einleitstelle und geht im Laufe des Betrachtungszeitraumes auf <0,1 % zurück. Die permanente Überschreitung der UQN an der Einleitstelle ist in erster Linie auf die Einleitung des behandelten Grubenwassers zurückzuführen. Die Ablaufkonzentrationen der AzGA als alleiniger Einleiter würden anfangs eine Erhöhung der Konzentration um 486 mg/l bei Vorbelastungen in Höhe der UQN von 200 mg/l bedingen. Im Jahr 2045 würde die Erhöhung des OW nur noch bei 4,8 mg/l liegen.

**Tabelle 44: Cl-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	UQN	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Chlorid in mg/l</b>	200	215,3	1.864,2	550,57	216,3	595,2	292,6	215,5

Für den Parameter **Mangan** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit 35,0 µg/l über den gesamten Betrachtungszeitraum auf dem Niveau des OW von 35,0 µg/l. Die Konzentration in der Vorflut wird bei gegebener Einleitsituation nach AzGA-Einleitung dauerhaft um ca. 20 % (bezogen auf die resultierende Konzentration von 295,4 µg/l der

vorgelagerten Flussabschnitte inkl. vorgelagerter Einleiter) an der Einleitstelle verringert. Die permanent hohe Überschreitung des OW an der Einleitstelle ist auf die hohe Vorbelastung (295,4 µg/l) durch die anderen Einleiter (insbesondere natürliche Vorbelastung an der Messstelle 805750 und natürliche Zuflüsse) und auf die Einleitung des behandelten Grubenwassers zurückzuführen. Die Ablaufkonzentrationen der AzGA als alleiniger Einleiter würden keine Änderung der Konzentration bei Vorbelastungen in Höhe der UQN von 35 µg/l bedingen.

**Tabelle 45: Mn-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	OW	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Mangan in µg/l</b>	35	295,4	35,0	35,0	35,0	235,3	235,3	235,3

Für den Parameter **Sulfat** ist die Konzentration im Ablauf der AzGA mit anfangs 2.000 mg/l zehnmal höher als der UQN-Wert von 200 mg/l. Ab ca. 2031 nimmt diese Konzentration ab, da die Zulaufkonzentrationen aus dem Ostfeld unter dem Behandlungsziel von 2.000 mg/l liegen. Die Konzentration in der Vorflut wird bei gegebener Einleitsituation nach AzGA-Einleitung dauerhaft erhöht. Die permanente Überschreitung der UQN an der Einleitstelle ist in erster Linie auf die Einleitung des behandelten Grubenwassers zurückzuführen. Die Ablaufkonzentrationen der AzGA als alleiniger Einleiter würden anfangs eine Erhöhung der Konzentration um 523,2 mg/l bei Vorbelastungen in Höhe der UQN von 200 mg/l bedingen. Im Jahr 2045 würde die Erhöhung des OW noch bei 393,0 mg/l liegen.

**Tabelle 46: SO4-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	UQN	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Sulfat in mg/l</b>	200	140,8	2.000	2.000	1.545	567,2	567,2	464,4

Für den Parameter **Zink** liegt die Konzentration im Ablauf der AzGA mit 10 µg/l über den gesamten Betrachtungszeitraum dauerhaft unterhalb des OW von 14,0 µg/l. Die Konzentration in der Vorflut wird bei gegebener Einleitsituation nach AzGA-Einleitung dauerhaft um ca. 16,6 % (bezogen auf die resultierende Konzentration von 35,95 µg/l der vorgelagerten Flussabschnitte inkl. vorgelagerter Einleiter) an der Einleitstelle auf 29,97 µg/l verringert, liegt allerdings oberhalb des OW. Die permanente Überschreitung des OW an der

**Parameterbetrachtungen Standort Ibbenbüren**

Einleitstelle ist auf die relativ hohe Vorbelastung (35,95 µg/l) durch die anderen Einleiter, zurückzuführen. Die Ablaufkonzentrationen der AzGA als alleiniger Einleiter würden keine Erhöhung der Konzentration bei Vorbelastungen in Höhe des OW von 14,0 µg/l bedingen.

**Tabelle 47: Zn-Konzentrationen in AzGA-Ablauf und Vorflut über gesamten Zeitraum**

	OW	Vorbelastung vor AzGA-Einleitung	AzGA-Ablauf			Einleitstelle nach AzGA		
			2022/23	2027	2045	2022/23	2027	2045
<b>Zink in µg/l</b>	14	35,95	10	10	10	29,97	29,97	29,97

Aufgrund der voranstehenden Einstufung werden die Parameter **Ammoniumstickstoff, Bor, Bromid, Chlorid, Mangan, Nickel, Sulfat** und **Zink** im Kapitel 4 genauer hinsichtlich möglicher weiterer Behandlungsmaßnahmen betrachtet.

Für **Mangan, Nickel** und **Zink** liegen die AzGA-Ablaufwerten unter den UQN bzw. OW.

### 3.2.5 Vergleich der Einstufung bei Maximal- und Minimalwerten

Die Einstufung der Parameter anhand der prognostizierten Maximal- und Minimalwerte ist in den nachfolgenden Tabellen anschaulich dargestellt. Beim Vergleich der Einstufungstabellen fällt auf, dass lediglich die Parameter Barium und Chlorid unterschiedlich einzustufen sind. Alle anderen Parameter sind für beide Betrachtungen identisch eingestuft worden.

**Barium** ist nach Auswertung mit den Maximalwerten ein Parameter,

- der den OW an der Einleitstelle zeitlich begrenzt überschreitet,
- dessen Konzentration im AzGA-Ablauf (zeitlich begrenzt) oberhalb des OW liegt und
- bei dem die AzGA-Einleitung zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Mischkonzentration in der Vorflut führt.

Setzt man die Minimalwerte für die Berechnung an, so ergibt sich die Einstufung von Barium als ein Parameter,

- der den OW an der Einleitstelle dauerhaft unterschreitet und
- dessen Konzentration im AzGA-Ablauf unterhalb des OW liegt.

Barium ist daher nach den Maximalwerten als tolerabler und nach den Minimalwerten als unkritischer Parameter zu bewerten.

**Chlorid** ist nach Auswertung mit den Maximalwerten ein Parameter,

- der die UQN an der Einleitstelle dauerhaft überschreitet,
- dessen Konzentration im AzGA-Ablauf oberhalb der UQN liegt und
- bei dem die AzGA-Einleitung zu einer dauerhaften Erhöhung der Mischkonzentration in der Vorflut führt.

Setzt man die Minimalwerte für die Berechnung an, so ergibt sich die Einstufung von Chlorid als ein Parameter,

- der die UQN an der Einleitstelle zeitlich begrenzt überschreitet,
- dessen Konzentration im AzGA-Ablauf (zeitlich begrenzt) oberhalb der UQN liegt und
- bei dem die AzGA-Einleitung zu einer langzeitigen Erhöhung der Mischkonzentration in der Vorflut führt.

Chlorid ist daher sowohl nach der Berücksichtigung der Maximal- als auch der Minimalwerte als Parameter mit Behandlungserfordernis einzustufen.

Tabelle 48: Parametereinstufung anhand der Maximalwerte

Kategorie		Bewertung	Ammonium-N	Barium	Blei	Bor	Bromid	Cadmium	Chlorid	Chrom	Eisen	Kupfer	Mangan	Nickel	Sulfat	Zink
<b>Dauerhafte Unterschreitung</b> UQN/OW an der Einleitstelle	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>unterhalb</u> UQN/OW	Unkritisch			x					x	x					
	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>oberhalb</u> UQN/OW	<u>Verringerung oder geringe/kurzzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Unkritisch													
		<u>Große/langzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Tolerabel?					x								
<b>Zeitlich begrenzte Überschreitung</b> UQN/OW an der Einleitstelle	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>unterhalb</u> UQN/OW	Unkritisch														
	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>oberhalb</u> UQN/OW	<u>Verringerung oder geringe/kurzzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Tolerabel?	x												
		<u>Große/langzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Behandlungserfordernis (Machbarkeit?)													
<b>Dauerhafte Überschreitung</b> UQN/OW an der Einleitstelle	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>unterhalb</u> UQN/OW	Unkritisch										x	x	x		x
	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>oberhalb</u> UQN/OW	<u>Verringerung oder geringe/kurzzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Tolerabel?			x	x									
		<u>Große/langzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Behandlungserfordernis (Machbarkeit?)	x					x						x	

**Tabelle 49: Parametereinstufung anhand der Minimalwerte**

Kategorie		Bewertung	Ammonium-N	Barium	Blei	Bor	Bromid	Cadmium	Chlorid	Chrom	Eisen	Kupfer	Mangan	Nickel	Sulfat	Zink
<b><u>Dauerhafte Unterschreitung</u></b> UQN/OW an der Einleitstelle	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>unterhalb</u> UQN/OW	Unkritisch		x	x					x	x					
	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>oberhalb</u> UQN/OW	<u>Verringerung oder geringe/kurzzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Unkritisch													
		<u>Große/langzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Tolerabel?					x								
<b><u>Zeitlich begrenzte Überschreitung</u></b> UQN/OW an der Einleitstelle	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>unterhalb</u> UQN/OW	Unkritisch														
	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>oberhalb</u> UQN/OW	<u>Verringerung oder geringe/kurzzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Tolerabel?													
		<u>Große/langzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Behandlungserfordernis (Machbarkeit?)						x							
<b><u>Dauerhafte Überschreitung</u></b> UQN/OW an der Einleitstelle	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>unterhalb</u> UQN/OW	Unkritisch										x	x	x		
	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>oberhalb</u> UQN/OW	<u>Verringerung oder geringe/kurzzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Tolerabel?			x	x									x
		<u>Große/langzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Behandlungserfordernis (Machbarkeit?)	x												x

## 4 Maßnahmenbetrachtung

### 4.1 Maßnahmen zur Reduzierung von Ammoniumstickstoff

Die Entfernung von Ammonium ist relativ aufwändig und kostenintensiv und wird daher i.d.R. nur bei längerfristigen Einleitungen (industrielle Abwässer, Deponiesickerwasser) eingesetzt. Mit folgenden Behandlungsverfahren kann die Ammoniumstickstoff-Konzentration auf Werte < 5 mg/l gesenkt werden:

- Strippung
- Membranverfahren
- Oxidation
- Biologie

Da im Anlagenzulauf der AzGA bereits Konzentrationen deutlich < 5 mg/l vorliegen, kann keine weitere effektive Reduzierung mit diesen Werten garantiert werden. Zwecks Vollständigkeit sind die Verfahren nachfolgend kurz beschrieben.

#### Strippung

Vor der Strippung ist zunächst eine Verschiebung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich erforderlich, so dass sich das Gleichgewicht  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  zum  $\text{NH}_3$  verschiebt. Anschließend wird das Abwasser auf eine Stripp-Kolonne mit Füllkörpern aufgegeben; im Gegenstrom wird mit Dampf oder Luft als Trägergas das Ammoniak ausgetrieben.

Das Stripppgas kann z.B. einer Verbrennung, einer Absorption ( $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) oder einer Aufkonzentration zugeführt werden. Das gestripte Wasser durchläuft vor der Einleitung eine Neutralisation.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Prinzipiell werden in der AzGA Bedingungen zur Ammonium-Strippung geschaffen, d.h. Einstellung eines alkalischen pH-Wertes durch Kalkmilchzugabe primär zur Sulfat- und Eisenfällung sowie Lufteintrag zur Oxidation und insbesondere Durchmischung der Neutralisationsbehälter.

Da jedoch bereits die Zulaufkonzentrationen sehr gering sind, kann nicht sichergestellt werden, dass eine weitere Reduzierung erfolgt. Zielkonzentrationen müssten im Bereich der UQN mit 0,20 mg/l liegen. Dies deckt sich mit Ergebnissen der Vorortversuche, in denen sowohl bei pH-Werten von 11,0 und 9,0 Strippen im Rahmen der Neutralisation mit intensivster Luftdurchmischung erfolgte. Konzentration von 0,2 mg/l oder geringer konnten bei den hohen pH-Werten nicht vollumfänglich bestätigt werden trotz Reduzierungen von 30-60 %. Bei den geringeren pH-Werten erfolgte praktisch keine Reduzierung.

Eine starke Überalkalisierung wird derzeit für den Ostfeldstrom vorgesehen. Durch Zuführung in den Westfeldstrom werden ableitfähige pH-Werte erzielt. Eine vollständige pH-Anhebung beider Wasserströme auf pH 11 würde im Ablauf Maßnahmen zur pH-Reduzierung erfordern. Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure scheiden aufgrund der weiteren Aufsalzung ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ -Erhöhung) aus. Ebenso kann eine  $\text{CO}_2$ -Rücksäuerung aufgrund der resultierenden Kalkausfällung mit Beschädigung der Anlagentechnik nicht angewandt werden.

### Membranverfahren

Bei Membranverfahren wird das Abwasser mit hohem Druck (bei der Umkehrosmose 60 bis 200 bar) an einer Membran vorbeigeleitet (Crossflow-Verfahren). Auf der Druckseite der Membran entsteht so ein Konzentrat. Das durch die Membran gepresste und gereinigte Abwasser wird Permeat genannt. Man unterscheidet nach der Porengröße: Mikro-, Ultra-, Nanofiltration sowie Umkehrosmose. Für die Entfernung von Ionen ist eine Porengröße im Bereich von  $0,001 \mu\text{m}$  erforderlich, also die Nanofiltration oder die Umkehrosmose. Das Permeat braucht i.d.R. nicht weiter behandelt zu werden. Das Konzentrat wird ggf. weiter aufkonzentriert und entsorgt.

**Einsatzstoffe:** Ein Chemikalieneinsatz ist bei Membranverfahren lediglich ggf. zur Reinigung der Membranen vorzusehen.

**Reststoffe:** Als zu entsorgender Abfallstrom entsteht eine hochkonzentrierte Restlösung von rund  $156 \text{ m}^3/\text{h}$  bzw.  $1.366.560 \text{ m}^3/\text{a}$ . Das entspricht 20 % des Feed-Volumenstromes.

**Energiebedarf:** Die Umkehrosmose bedarf hoher Feeddrücke. Dies hat einen hohen Energieeinsatz von mindestens  $1,2 \text{ kW}/\text{m}^3$  zur Folge.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Membranverfahren sind Konzentrationsverfahren. Damit werden neben Ammonium weitere Wasserinhaltsstoffe aufkonzentriert, welche bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenzen Beläge und damit Verblockungen der Membranen verursachen. Aufgrund der Grubenwasserzusammensetzung geprägt durch Eisen, Mangan aber auch Calcium und Sulfat wird ein Membranscaling auftreten. Insbesondere Gipsfällungen aus den Bestandteilen Calcium und Sulfat führen zu irreversiblen Belägen und damit Membranschädigung. Ein stabiler Prozess ist nicht umsetzbar.

### Oxidation

Durch Dosierung von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oder Ozon ( $\text{O}_3$ ) wird das Ammonium zu Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) oxidiert. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Stickstoffverbindungen im Wasser bleiben, jedoch werden die toxischen und die sauerstoffzehrenden Auswirkungen gemindert. Die Oxidation lässt sich evtl. mit einer Enteisenung kombinieren. Zu beachten ist bei diesem Verfahren, dass leicht oxidierbare Wasserinhaltsstoffe die Ammoniumoxidation stören können. Weiterhin wirken Schwermetalle Wasserstoffperoxid-zersetzend. Die Oxidation des Ammoniums ist außerdem erst bei pH-Werten über 9 möglich (vgl. Strippen).

**Einsatzstoffe:** Um den im Grubenwasser vorhandenen Ammoniumanteil zu oxidieren, sind mindestens  $2,55 \text{ l/m}^3$  Wasserstoffperoxid oder mindestens  $1,62 \text{ l/m}^3$  Ozon notwendig. Außerdem ist eine kontinuierliche Dosierung von Kalkmilch oder anderer basischer Chemikalien sicherzustellen, um den pH-Wert auf  $> 9$  zu halten.

**Reststoffe:** Bei Einhaltung optimaler Reaktionsbedingungen findet eine vollständige Oxidation bis zum Nitrat statt.

**Energiebedarf:** Die Nutzung von elektrischer Energie ist nicht erforderlich.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Die Oxidationsmittel werden überwiegend aufgrund der Eisen-, Mangan- und Schwermetallkonzentrationen katalytisch zersetzt und stehen dann nicht zur Ammoniumoxidation zur Verfügung.

### Biologie

Die biologische Behandlung der Nitrifikation, d.h. mikrobiologische Oxidation von Ammonium zu Nitrat ist aufwändig und bedarf einer gewissen Einfahrzeit, damit sich die Biologie aufbauen und an die spezifischen Belastungen anpassen kann. Diese Verfahren sind daher nur bei langfristigen Maßnahmen einsetzbar. Eine zusätzliche Denitrifikation ( $2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 2,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) ist nur möglich, wenn das Wasser gleichzeitig eine hohe organische Belastung aufweist oder wenn externe C-Quellen (z.B. Methanol) zudosiert werden, so dass die Bakterien (Pseudomonas, Micrococcus Denitrobacillus, Achromobacter) Nitrat als Sauerstoffquelle verwenden können.

**Einsatzstoffe:** Gegebenenfalls sind externe C-Quellen z.B. durch Dosierung von Methanol bereitzustellen.

**Reststoffe:** Beim biologischen Abbau von Ammonium entstehen Stickstoff und Sauerstoff. Der entstehende Schlamm (Biomasse) muss bei einem entsprechenden Schlammalter entsorgt werden.

**Energiebedarf:** Die Nutzung von elektrischer Energie ist nicht erforderlich.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Biologische Verfahren werden in Kläranlagen eingesetzt. Zum Vergleich wird auf die Ablaufwerte der kommunalen Kläranlage Püßelbüren verwiesen, welche denen im unbehandelten Grubenwasser ähnlich sind. Eine weitere Reduzierung von Ammonium ist daher nicht zu erwarten.

## 4.2 Maßnahmen zur Reduzierung von Bor

Für die Entfernung von Bor ist der Einsatz von Ionenaustauschern bekannt, sofern Bor als Borat (Anion der Borsäure) vorliegt. Ionenaustauschprozesse führen zu Regeneraten (als Konzentrate), welche als Abfall entsorgt werden müssen. Neben der grundsätzlichen Problematik Abfallentsorgung sind Prozessbedingungen, welche den Einsatz von Ionenaustauschern nicht umsetzbar machen, zu nennen:

**Einsatzstoffe:** Die erforderliche Harzmenge zur Abtrennung von Bor (wenn dieses als Borat vorliegt) beträgt bei einer täglichen Regeneration rund  $0,35 \text{ m}^3$  – andere Ionen nicht inbegriffen. Außerdem werden Chemikalien wie Salzsäure oder Schwefelsäure für die Regeneration des Harzes notwendig.

**Reststoffe:** Es ist mit einem Anfall an zu entsorgender Restlösung von  $2,44 \text{ m}^3/\text{d}$  zu rechnen.

**Energiebedarf:** Der Energieverbrauch liegt bei ca.  $0,5 \text{ kW}/\text{m}^3$ .

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Ein Scaling (analog zu Membranverfahren) ist zu vermeiden. Da im Rahmen der Grubenwasseraufbereitung auch Eisen und Sulfat ausgefällt werden, liegen nach der Fällung Konzentrationen im Sättigungsbereich vor. Geringe Aufkonzentrierungen an den Ionenaustauscheroberflächen führen dann zu Belägen, welche im günstigsten Fall (Eisen) durch Säurespülung gelöst werden können, oder im schlimmsten Fall (Gips) praktisch irreversibel sind. Der Ionenaustauschereinsatz vor der Sulfatfällung

scheidet aus, da dann definitiv Eisenablagerungen aus dem Zulauf als Haupt-Scalingfaktor zur Verblockung führen.

### 4.3 Maßnahmen zur Reduzierung von Chlorid und Bromid

Die Halogenide Chlorid und Bromid werden zusammen betrachtet. Als prinzipielle Verfahren zur Entfernung dieser leichtlöslichen Inhaltsstoffe sind Membranverfahren in Form der Umkehrosmose und thermische Verfahren zu nennen.

#### Membranverfahren

Bei Membranverfahren wird das Abwasser mit hohem Druck (bei der Umkehrosmose 60 bis 200 bar) an einer Membran vorbeigeleitet (Crossflow-Verfahren). Auf der Druckseite der Membran entsteht so ein Konzentrat. Das durch die Membran gepresste und gereinigte Abwasser wird Permeat genannt. Für die Entfernung von Chlorid ist theoretisch die Umkehrosmose geeignet. Das Permeat braucht i.d.R. nicht weiter behandelt zu werden. Das Konzentrat wird ggf. weiter aufkonzentriert und entsorgt.

**Einsatzstoffe:** Ein Chemikalieneinsatz ist bei Membranverfahren lediglich ggf. zur Reinigung der Membranen vorzusehen.

**Reststoffe:** Als zu entsorgender Abfallstrom entsteht eine hochkonzentrierte Restlösung von rund 156 m<sup>3</sup>/h bzw. 1.366.560 m<sup>3</sup>/a. Das entspricht 20 % des Feed-Volumenstromes (Basis: Ausbeute von 80 %).

**Energiebedarf:** Die Umkehrosmose bedarf hoher Feeddrücke. Dies hat einen hohen Energieeinsatz von mindestens 1,2 kW/m<sup>3</sup> zur Folge.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Für das Grubenwasser scheiden Membranverfahren aufgrund des Scalingpotentials der Wasserinhaltsstoffe aus. Aufgrund der Grubenwasserzusammensetzung geprägt durch Eisen, Mangan, aber auch Calcium und Sulfat wird ein Membranscaling auftreten. Insbesondere Gipsfällungen aus den Bestandteilen Calcium und Sulfat führen zu irreversiblen Belägen und damit Membranschädigung. Ein stabiler Prozess ist nicht umsetzbar.

---

### Thermische Verfahren

Thermische Prozesse basieren auf dem Prinzip der Destillation. Bei diesem Prozess werden in der gleichen Phase vorhandene voneinander unterschiedliche Moleküle durch Nutzung ihrer unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich des Dampfdruckes voneinander getrennt. Diese energieintensiven Prozesse als Konzentrierungsstufen führen zu Konzentraten, welche nachbehandelt oder entsorgt werden müssen. Eine Nachbehandlung mit dem Maximalziel der nahezu vollständigen Entfernung bedeutet die Bildung von festem Salz mittels Verdampfung.

**Einsatzstoffe:** Bei diesem Prozess entfällt der Einsatz zusätzlicher Chemikalien für die Aufbereitung des zu behandelnden Wassers.

**Reststoffe:** Bei einer angenommenen Ausbeute von 75 % fallen bei einer Grubenwassermenge von ca. 13 m<sup>3</sup>/min immerhin 3,25 m<sup>3</sup>/min Konzentrat an. Das sind 195 m<sup>3</sup>/h bzw. 4.680 m<sup>3</sup>/d. Eine Entsorgung ist logistisch nicht umsetzbar (ca. 8 LKW pro Stunde rund um die Uhr).

**Energiebedarf:** Der Energiebedarf solcher Anlagen beträgt ca. 2 bis 3 kWh/m<sup>3</sup>.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Wie bei den Membranverfahren tritt die Scalingproblematik ebenso bei thermischen Verfahren auf. Gipsbeläge in Verdampferanlagen müssten mit hohem manuellen Aufwand entfernt werden. Neben der anlagentechnischen Problematik sind die Reststoffströme als nicht praktisch umsetzbar zu bewerten.

## **4.4 Maßnahmen zur Reduzierung von Sulfat**

Im Rahmen der von UIT erarbeiteten Studie „Studie zur Bewertung von Verfahren zur Sulfatabtrennung“ wurde die Anwendbarkeit verschiedener sulfatreduzierender Verfahren umfangreich geprüft. Als Vergleichsbedingungen galten eine zu behandelnde Wassermenge von 600 m<sup>3</sup>/h und eine Sulfatreduzierung um 1.000 mg/l. Es wurden folgende Ansätze betrachtet:

- Gipsfällung
- Ettringitfällung
- Bariumsulfatfällung
- Ionenaustausch
- Membranverfahren

- HeSR-Verfahren
- Thermische Verfahren
- Biologische Verfahren
- Eutektische Gefrierkristallisation

Bis auf die Gipsfällung als BVT (beste verfügbare Technik) im großtechnischen Maßstab im Einsatz, sind für die anderen Verfahren bisher in keine großtechnischen Anwendungen in der Grubenwasserbehandlung bzw. nur der Einsatz als Pilotanlagen bekannt.

Für die Betrachtung der AzGA wird von der gleichen Sulfatreduzierung um 1.000 mg/l ausgegangen, der zu behandelnde Volumenstrom jedoch auf ca. 778 m<sup>3</sup>/h im Mittel erhöht. Die praktisch zu behandelnde Wassermengen wird Schwankungen unterliegen, wie sie bereits für das Westfeld in der Vergangenheit festgestellt wurden. Im Vergleich zum Mittelwert war teilweise die Behandlung der ca. 3-fachen Wassermenge erforderlich. Nachfolgende Betrachtungen beziehen sich auf die mittleren Wassermengen. Im worst case sind also deutlich höhere Einsatz- und Reststoffmengen in der AzGA zu verarbeiten, wenn auch zeitlich begrenzt.

Die Studie „Studie zur Bewertung von Verfahren zur Sulfatabtrennung“ enthält Kostenschätzungen für die Invest- und Betriebskosten der einzelnen betrachteten Verfahren. Diese werden hier zunächst untergeordnet eingestuft und nicht ausgewiesen.

### Gipsfällung

Dieses Verfahren ist entsprechend der Vorplanung für die Behandlung des Grubenwassers in der neu zu errichtenden AzGA geplant. Die Aufbereitung von Grubenwasser durch den Einsatz von Branntkalk ist ein robustes Verfahren, entsprechende Anlagentechnik wurde bereits vielfach eingesetzt und an den unterschiedlichsten Wässern erprobt. Der Prozess kann bei der Behandlung großer Volumenströme als auch bei schwankenden Zusammensetzungen eingesetzt sowie angepasst werden.

**Einsatzstoffe:** Neben dem Einsatz von Branntkalk, welcher bei rund 2 kg/m<sup>3</sup> liegt, werden weitere Einsatzchemikalien benötigt. Hierzu zählen Säuren und Laugen zur pH-Wert Korrektur sowie Flockungshilfsmittel.

**Reststoffe:** Als Reststoff bei diesem Verfahren fällt schwermetallbelasteter Gipsschlamm an. Dieser muss zum einen entwässert und im Anschluss entsorgt werden. So ergeben sich

gemäß der UIT-Studie angepasst auf die erhöhten Volumenströme Gipsschlammtonnagen von rund 3 t/h (entwässert auf 50 % FS-Anteil) bzw. ca. 26.125 t/a. Dieser Wert stellt den niedrigsten der betrachteten Verfahren dar. Dies bedeutet für eine externe Entsorgung 4 LKW-Transporte (à 20 t/LKW) pro Tag. Zu berücksichtigen ist, dass diese Werte sich auf die reine Sulfat- bzw. Gipsmenge beziehen und weitere Schlammengen insbesondere in Form von Eisenschlämmen noch nicht berücksichtigen, welche immer parallel zum Gips entstehen.

Der anfallende Eisen-/Gips-Mischschlamm kann zum jetzigen Zeitpunkt keiner Verwertung zugeführt werden.

**Energiebedarf:** Der abgeschätzte Energieverbrauch liegt bei diesem Verfahren bei rund 0,22 kW/m<sup>3</sup> und ist damit vergleichbar mit dem des einstufigen Ettringitverfahrens und des einstufigen Bariumcarbonatverfahrens.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Aufgrund der Löslichkeitsgrenze von Gips in Wasser, welche bei 2.000 mg/L (für Berechnungen Idealwert von 1.500 mg/L angewendet) liegt, kann die Gipsfällung nicht als eigenständiger Prozess zur Erzielung geringerer Konzentrationen angewendet werden. Es wäre daher eine Nachbehandlung zwingend erforderlich, sofern technisch und wirtschaftlich umsetzbar.

#### Ettringitfällung

Die Sulfatentfernung mittels Ettringit-Fällung nutzt im Prinzip eine Reaktion, welche mit der Betonaggressivität des Sulfats in Verbindung steht. Hierzu wird einem mit Sulfat belasteten Wasser ein lösliches Aluminiumsalz sowie eine Calciumverbindung (z.B. Kalkmilch) zugesetzt. Dabei bildet sich Tricalciumaluminat-Trisulfat (Ettringit). Die Reaktionsführung ist als aufwendig zu beschreiben. Bei der gesamten Prozessführung ist auf die Einhaltung eines für die Fällung spezifischen pH-Wertes zu achten.

**Einsatzstoffe:** Neben dem Einsatz von 0,95 kg/m<sup>3</sup> Aluminiumhydroxid (Al<sub>2</sub>OH<sub>3</sub>), Tonerde-Schmelzzement oder Tricalciumaluminat zur Ettringitbildung wird der Einsatz von 3,84 kg/m<sup>3</sup> Kalkmilch, 0,9 g/m<sup>3</sup> Flockungshilfsmittel sowie Chemikalien zur pH-Korrektur notwendig.

**Reststoffe:** Im Vergleich zur Gipsfällung zeigt der Einsatz der Ettringit-Fällung, eine deutlich höhere Bildung an Abfallschlamm. Dieser ist gekennzeichnet durch einen hohen Hydratanteil, welcher sich auch durch die mechanische Behandlung mittels Filterpresse nur geringfügig reduzieren lässt. Bei Zugrundelegung einer Sulfatreduzierung um 1.000 mg/l

ergibt sich eine Schlammmenge von 7,15 t/h (50 % FS) bzw. 62.634 t/a (50 % FS). Dies bedeutet für eine externe Entsorgung 9 LKW-Transporte pro Tag.

**Energiebedarf:** Der abgeschätzte Energieverbrauch liegt bei diesem Verfahren bei rund 0,3 kW/m<sup>3</sup> und ist damit vergleichbar mit dem der Gipsfällung und des einstufigen Bariumcarbonatverfahrens.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Bei Einsatz dieses Prozesses wird eine komplexere Anlagentechnik und Prozessüberwachung notwendig. Es muss ständig ein pH-Wert von 11,6 vorliegen um ideale Fällungsbedingungen zu gewährleisten. Der erhöhte Chemikalienverbrauch und Reststoffanfall hat maßgeblichen Einfluss auf den Transportverkehr. Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass das Verfahren wegen der teuren Einsatzstoffe, der hohen Entsorgungskosten und des großen technischen Aufwandes als Behandlungsmethode nur bedingt eingesetzt werden kann.

#### Bariumsulfatfällung

Eine weitere chemische Behandlungsmethode ist die Fällung von Bariumsulfat unter Verwendung von Bariumverbindungen, wie zum Beispiel Bariumcarbonat, Bariumsulfid oder Bariumhydroxid. Kommt Sulfat in Kontakt mit Barium, entsteht die schwerlösliche Verbindung Barit (Bariumsulfat, BaSO<sub>4</sub>). In der Studie wurden drei verschiedene Behandlungsvarianten betrachtet:

- Einstufige Fällung mit Bariumcarbonat
- Mehrstufige Fällung mit Bariumcarbonat
- Mehrstufige Fällung mit Bariumsulfid

Die einstufige Bariumcarbonatfällung ist in ihrer Anlagentechnik sowie im Energieverbrauch nahezu identisch mit den einstufigen Methoden der Gipsfällung und der Ettringitfällung.

Die mehrstufige Bariumcarbonatfällung umfasst im ersten Schritt eine Gipsfällung, was den zusätzlichen Einsatz von Kalkmilch erfordert. Im zweiten Schritt wird zur weiteren Absenkung der Sulfatkonzentration Bariumcarbonat zugegeben. Dadurch entstehen zwei unterschiedliche Feststoffe, zum einen Gips und zum anderen Bariumsulfat.

Im dritten Verfahren wird als Fällungsmittel Bariumsulfid eingesetzt, dies führt ebenfalls zur Bildung des Feststoffes Bariumsulfat. Durch rösten bei 1.000 °C im Drehrohrofen und unter Zugabe von Kohlenstoff kann das Bariumsulfat zu Bariumsulfid überführt werden. Es ist damit eine theoretische Rückgewinnung des Ausgangsstoffes möglich.

**Einsatzstoffe:** Für die Durchführung einer einstufigen Bariumcarbonatfällung werden etwa  $5,25 \text{ kg/m}^3$  Bariumcarbonat benötigt.

Im Rahmen einer mehrstufigen Fällung beträgt der Bedarf  $4,1 \text{ kg/m}^3$  Bariumcarbonat und zusätzlich  $1,5 \text{ kg/m}^3$  Branntkalk.

Für eine mehrstufige Fällung mit Bariumsulfid sind als Einsatzstoffe  $3,5 \text{ kg/m}^3$  Bariumsulfid,  $1,49 \text{ kg/m}^3$  Branntkalk und  $1 \text{ kg/m}^3$  Kohlenstoff notwendig.

**Reststoffe:** Die Feststoffbildung des Bariumsulfates beträgt bei der einstufigen Bariumcarbonatfällung rund  $4 \text{ t/h}$  bzw.  $35.303 \text{ t/a}$  (50 % FS), also ein Drittel mehr im Vergleich zur Gipsfällung, aber deutlich weniger als bei der Ettringitfällung.

Bei dem mehrstufigen Verfahren mit Bariumcarbonat liegt die Gesamtmenge der anfallenden Reststoffe etwas niedriger als bei der einstufigen Option, nämlich bei  $13.666 \text{ t/a}$  (50 % FS) Gips und  $17.082 \text{ t/a}$  (50 % FS) Bariumsulfat.

Unter Einsatz der mehrstufigen Fällung mit Bariumsulfid fallen  $2.401 \text{ t/a}$  elementarer Schwefel sowie nicht näher bestimmte Mengen Kohlenstoffdioxid und Calciumcarbonat an.

**Energiebedarf:** Die einstufige Bariumcarbonatfällung ist in ihrem Energieverbrauch von  $0,22 \text{ kW/m}^3$  nahezu identisch mit den einstufigen Methoden der Gipsfällung und der Ettringitfällung.

Bei der mehrstufigen Bariumcarbonatfällung läge der Energiebedarf doppelt so hoch bei  $0,44 \text{ kWh/m}^3$ .

Unter Einsatz der mehrstufigen Fällung mit Bariumsulfid ist mit einem nochmals deutlich höheren Energiebedarf von  $1 \text{ kWh/m}^3$  zu rechnen.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Aufgrund der Toxizität der eingesetzten Bariumverbindungen sind die Verfahren der Bariumsulfatfällung problematisch. Eine Überdosierung muss zwingend ausgeschlossen werden. Die Fällungsprodukte hingegen sind nicht toxisch. Zudem bedingt das Verfahren eine deutlich kostenintensivere und umfangreichere Anlagentechnik. Als Produkt bei der Bariumsulfidfällung fällt elementarer Schwefel an, welcher eine hohe Brandlast aufweist und auch an dieser Stelle zusätzliche Anlagentechnik generiert. Während des Prozesses gebildete giftige Schwefelwasserstoffgase müssen ebenfalls behandelt werden. Des Weiteren besteht die Gefahr der Calcitablagerungen in der Anlage. Derzeitig sind keine großtechnischen Behandlungsanlagen bekannt.

### Ionenaustausch

Ionenaustauscherprozesse führen zu Regeneraten (als Konzentrate), welche als Abfall entsorgt werden müssen. Neben der grundsätzlichen Problematik Abfallentsorgung sind Prozessbedingungen, welche den Einsatz von Ionenaustauschern erschweren, zu nennen. Die erzielbaren Sulfatrestkonzentrationen sind jedoch sehr niedrig (nahezu vollständige Abtrennung möglich). Damit das Verfahren jedoch diese Werte erzielen kann, ist eine genaue Kenntnis über die Grubenwasserzusammensetzung erforderlich. Dadurch wird die gezielte Auswahl des Austauschermaterials gewährleistet.

Eine Erweiterung des Ionenaustauscherverfahrens, welches speziell für die Aufbereitung von Grubenwasser entwickelt wurde, ist das GYP-CIX-Verfahren. Hierbei werden kostengünstige Regenerierchemikalien wie Kalkmilch und Schwefelsäure eingesetzt. Als Reststoff fällt Gipsschlamm an, welcher entwässert und entsorgt werden muss.

**Einsatzstoffe:** Die erforderliche Harzmenge zur Abtrennung des Sulfates beträgt bei einer täglichen Regeneration rund  $459 \text{ m}^3$  – andere Ionen nicht inbegriffen. Außerdem werden für die Regeneration des Harzes ca.  $0,6 \text{ kg/m}^3$  Branntkalk und  $2,1 \text{ kg/m}^3$  Schwefelsäure notwendig.

**Reststoffe:** Unter günstigen Bedingungen fallen 20 % Restlösung als Idealwert an, real und unter Berücksichtigung von Konkurrenzionen können Konzentratlösungen von 50 % anfallen. Das heißt, es ist mit einem Anfall an zu entsorgender Restlösung zwischen 150 und  $400 \text{ m}^3/\text{h}$  zu rechnen. Beim GYP-CIX-Prozess fällt außerdem Gipsschlamm an, welcher entwässert und entsorgt werden muss. Rein rechnerisch ergeben sich aus der Anionen- und Kationenregeneration rund  $5,85 \text{ t/h}$  (50 % FS), was einer jährlichen Feststoffmenge von  $51.246 \text{ t/a}$  (50 % FS) entspricht.

**Energiebedarf:** Der Energieverbrauch von  $0,5 \text{ kW/m}^3$  liegt verglichen mit den anderen Verfahren im mittleren Bereich.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Aufgrund der hohen Calciumgehalte nahe der Gipsfällung ist der Ionenaustauscherprozess ohne eine Vorbehandlung nicht für das Grubenwasser der RAG Ibbenbüren einsetzbar. Die Gefahr der Verblockung (Scaling) wäre zu groß. Da im Rahmen der Grubenwasseraufbereitung auch Eisen und Sulfat ausgefällt werden, liegen nach der Fällung Konzentrationen im Sättigungsbereich vor. Geringe Aufkonzentrierungen an den Ionenaustauscheroberflächen führen dann zu Belägen, welche im günstigsten Fall (Eisen) durch Säurespülung gelöst werden können, oder im schlimmsten Fall (Gips)

praktisch irreversibel sind. Der Ionenaustauschereinsatz vor der Sulfatfällung scheidet aus, da dann definitiv Eisenablagerungen aus dem Zulauf als Haupt-Scalingfaktor zur Verblockung führen würden.

Eine Behandlung des Grubenwassers ist also prinzipiell möglich, jedoch ist eine Vorbehandlung zur Reduzierung der Abwasserinhaltsstoffe und damit der Vorbeugung der Scalingproblematik zwingend notwendig.

### Membranverfahren

Auch mit diesem Verfahren können sehr geringe Restkonzentration an Sulfat erzielt werden. Bei Membranverfahren wird das Abwasser mit hohem Druck (bei der Umkehrosmose 60 bis 200 bar) an einer Membran vorbeigeleitet (Crossflow-Verfahren). Auf der Druckseite der Membran entsteht so ein Konzentrat. Das durch die Membran gepresste und gereinigte Abwasser wird Permeat genannt. Für die Entfernung von Sulfat ist theoretisch die Umkehrosmose geeignet. Das Permeat braucht i.d.R. nicht weiter behandelt zu werden. Das Konzentrat wird ggf. weiter aufkonzentriert und entsorgt.

**Einsatzstoffe:** Ein Chemikalieneinsatz ist bei Membranverfahren lediglich ggf. zur Reinigung der Membranen vorzusehen.

**Reststoffe:** Als zu entsorgender Abfallstrom entsteht eine hochkonzentrierte Restlösung von rund 72,8 m<sup>3</sup>/h bzw. 637.728 m<sup>3</sup>/a.

**Energiebedarf:** Die Umkehrosmose bedarf hoher Feeddrücke von 22 bar. Dies hat einen hohen Energieeinsatz von 1,2 kW/m<sup>3</sup> zur Folge.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Im Grubenwasser ist neben der hohen Calciumbelastung eine hohe Konzentration an Eisen enthalten, welche ebenfalls zur Verblockung der Membranen durch Ocker führen würde. Irreversible Beläge und damit Membranschädigung sind die Folge. Ein stabiler Prozess ist nicht umsetzbar. Einsatz findet das Verfahren derzeit vorwiegend in der Trinkwasseraufbereitung, in der Lebensmittel-, in der Papier- sowie in der Faser- und Textilindustrie. Eine Neuerung zur Aufbereitung von Grubenwasser stellt der SPARRO-Prozess dar, welcher erfolgreich im Pilotmaßstab getestet wurde. Dennoch fehlen Angaben und Erfahrungen im großtechnischen Maßstab sowie zum Langzeitverhalten der Anlage.

### HeSR-Verfahren

Das Verfahren HeSR (High efficient sulfate removal) ist ein Kombinationsverfahren aus einer Fällungsreaktion mittels Magnesiumoxid, einem Membranverfahren und einem Nachbehandlungsschritt. Durch Verschneiden der Klarphase aus Retentatnachbehandlung und Klarlauf der Membranstufe werden Mischkonzentrationen für Sulfat von 300 bis 500 mg/L erreicht. Zudem ermöglicht das Verschneiden eine Reduzierung des Konzentratstromes und damit gleichzeitig eine Reduzierung des Abfallschlammes. Der HeSR-Prozess wird nicht in den BVT Merkblättern aufgeführt.

**Einsatzstoffe:** Das HeSR-Verfahren ist durch einen hohen Einsatz unterschiedlicher Behandlungskemikalien wie Magnesiumoxid, Branntkalk, Antiscalant ggf. Flockungshilfsmittel oder bei Nachbehandlung mittels Ettringitfällung der Einsatz von Aluminiumverbindungen gekennzeichnet.

**Reststoffe:** 20 % der Ausgangslösung fallen nach der Membranbehandlung als zu entsorgende Restlösung an, dies entspricht etwa 156 m<sup>3</sup>/h mit einer Sulfatkonzentration von 12.760 mg/L. Der Konzentratstrom kann einer Nachbehandlung mittels Kalkmilch oder Aluminiumverbindungen unterzogen werden, jedoch entstehen damit hohe Tonnagen an Schlamm. Berechnet wurden unter Einsatz von Kalkmilch rund 3 t/h (50 % FS) entstehender Gips, dies entspricht einer Jahresmenge von 26.192 t/a (50 % FS).

**Energiebedarf:** Der Prozess bedarf aufgrund seiner Komplexität eines hohen Energieeinsatzes von 1,5 kW/m<sup>3</sup>.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Grenzen des Verfahrens liegen jedoch in der Begrenzung der Ausbeute durch z.B. Calcium- und Sulfatkonzentrationen im Rohwasser. Insbesondere sind Gipsablagerungen, welche irreversibel sind, zu vermeiden. Eine Antiscalantdosierung ist ebenfalls nicht in jedem Fall zielführend, da Verblockungen aus der Wechselwirkung von Antiscalant und z.B. Mangan bekannt sind, das im zu behandelnden Grubenwasser der RAG vorliegt. Für dieses Grubenwasser wäre die Ausbeute bereits durch die Calciumkonzentrationen von 463 mg/L auf weniger als 50 % beschränkt.

### Thermische Verfahren

Thermische Prozesse basieren auf dem Prinzip der Destillation. Bei diesem Prozess werden in der gleichen Phase vorhandene voneinander unterschiedliche Moleküle durch Nutzung ihrer unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich des Dampfdruckes voneinander getrennt.

Verbreitete und effektive thermische Behandlungsmethoden sind die Multi-Effekt-Verdampfung, der Multi-Stage-Flash-Prozess und die Vakuumverdampfung.

**Einsatzstoffe:** Bei diesem Prozess entfällt der Einsatz zusätzlicher Chemikalien für die Aufbereitung des zu behandelnden Wassers.

**Reststoffe:** Als Produkt entstehen ein sulfatfreier Reinstwasserstrom und ein hochkonzentrierter Solestrom. Gemäß der UIT-Studie zur Bewertung von Verfahren zur Sulfatabtrennung werden ein Konzentratstrom (ca. 12.800 mg/l Sulfat) von rund 72,8 m<sup>3</sup>/h bzw. 637.728 m<sup>3</sup>/a und ein gereinigter Ablaufstrom mit einer Sulfatrestkonzentration von 1.500 mg/L gebildet. Der Konzentratstrom muss entsorgt oder weiter aufbereitet werden.

**Energiebedarf:** Thermische Verfahren zeichnen sich durch einen hohen Energieverbrauch von 4,0 kWh/m<sup>3</sup> aus. Im Vergleich zur klassischen Gipsfällung ist dieser Wert rund 18-mal höher. Dies bedeutet, dass bis zu 55 % der Behandlungskosten aus dem Energieverbrauch resultieren.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Bisher wird dieser Prozess nicht in der Grubenwasserbehandlung eingesetzt. Verbreitet ist das Verfahren jedoch bei der Meerwasserentsalzung. Der Einsatz bedingt eine komplexe und kostenintensive Anlagentechnik. Komplexe und damit kostenintensive Anlagentechnik ist für die Aufbereitung erforderlich, wobei immer die Gefahr von Korrosion, Verkalkung oder Verkrustung besteht. Im Vergleich zu den anderen Behandlungsverfahren generieren das Thermische, das Membran- sowie das Kristallisationsverfahren das höchste LKW-Aufkommen am Anlagenstandort. Es wären 91 bis 95 Fahrten täglich notwendig. Dies ist aus verkehrstechnischer Sicht nicht umsetzbar und stellt somit ein Ausschlusskriterium für dieses Verfahren dar.

#### Biologische Verfahren

Die Sulfatreduzierung erfolgt über eine anaerobe Reduktion des im Abwasser enthaltenen Sulfates über das Sulfit zum Sulfid. Es werden dabei zwei Gattungen (Desulfurikanten) unterschieden: Desulfovibrio und Desulfotomaculum. Bei den biologischen Behandlungsmethoden werden aktive Bioreaktoren, die passive Behandlung sowie In situ Behandlungsmethoden unterschieden.

**Einsatzstoffe:** Bei den klassischen passiven biologischen Behandlungsverfahren erfolgt der Sulfatabbau ohne weiteren Einsatz von Chemikalien. Bei aktiven biologischen Verfahren ist für die sulfatreduzierenden Bakterien die Zugabe von Alkohol, Klärschlamm oder Lactat als Nahrungsquelle notwendig. Auch die Dosierung von Luft oder Wasserstoff sind erforderlich.

**Reststoffe:** Als Reststoffe fallen unter anderem Schlämme aus Metallsulfiden und elementarer Schwefel an. Diese können aufbereitet und ggf. wiederverkauft werden. Bei den passiven Verfahren fallen organische Schlämme an, welche zunächst im Behandlungsbecken verbleiben.

**Energiebedarf:** Die Nutzung von elektrischer Energie ist nicht erforderlich.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Aktive biologische Behandlungsmethoden werden bisher in Südafrika eingesetzt, wobei jedoch Langzeitstudien fehlen um das Verfahren ausreichend bewerten zu können. Derzeitig scheint die Anwendung für das Grubenwasser der RAG Ibbenbüren nicht geeignet. Zudem benötigt der Prozess einen langen Einfahrbetrieb von mind. 30 Tagen, um stabil zu arbeiten. Zufriedenstellende Abbauraten für Sulfat konnten sogar erst nach über 40 Tagen; unter Laborbedingungen; erreicht werden. Dies bedeutet, dass bei einer Störung des Systems (beispielweise sterben der Mikroorganismen) mind. 40 Tage keine Grubenwasserreinigung durchgeführt werden kann.

Nachteile der passiven Methoden sind häufig Probleme mit der Kapazität insbesondere bei starker Strömung oder großen bzw. schwankenden Zulaufmengen. Passive Methoden haben häufig Probleme bei der Behandlung von Abwässern großer Azidität bzw. hoher Metallbelastung. Zudem unterliegen diese Verfahren starken jahreszeitlichen Schwankungen und arbeiten nur in einem schmalen Temperaturbereich stabil (20 °C bis 45 °C). Trockenperioden können die Abbauraten senken. Weitere Nachteile sind, dass hohe Retentionszeiten eingehalten werden müssen und dass die Langzeitwirksamkeit nicht hinreichend geklärt ist. Bei einer Abbaurate von 0,2 mg/L Sulfat und Tag ergibt sich für die Reduzierung von rund 1.500 mg/L eine Aufenthaltszeit von mind. 7.500 Tagen (~ 21 Jahre). Aus diesen hohen Retentionszeiten resultiert gleichzeitig ein hoher Flächenbedarf.

### Eutektische Gefrierkristallisation

Unter dem Eutektikum wird eine Legierung oder Lösung verstanden, bei welchem ihre Bestandteile in einem solchen Verhältnis zueinander stehen, dass sie als Ganzes bei einer bestimmten Temperatur (Schmelzpunkt) flüssig bzw. fest wird.

**Einsatzstoffe:** Zusätzliche Einsatzchemikalien sind wie bei der Verdampfung/Destillation nicht erforderlich.

**Reststoffe:** Verglichen mit der Verdampfung/Destillation entsteht ein geringfügig höherer Konzentratstrom von 75,4 m<sup>3</sup>/h (660.504 m<sup>3</sup>/a).

**Energiebedarf:** Der Energieverbrauch ist deutlich geringer als beim Verdampfen und Destillieren und liegt bei rund 0,8 kW/m<sup>3</sup>.

**Anwendbarkeit in der AzGA:** Einsatz findet diese Technik vorwiegend in der Lebensmittelindustrie, jedoch stellt sie keine eigenständige Behandlungsmethode dar und wird in Kombination mit anderen Verfahren eingesetzt. Obwohl das Verfahren bereits in den 1960 Jahren erforscht wurde, können keine allgemeingültigen Aussagen für die idealen Prozessbedingungen von Grubenwässern getroffen werden. Grubenwässer verhalten sich aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung (unterschiedliche Konzentrationen an gelösten Stoffen) stets verschieden. Bevor eine Aussage zur Anwendbarkeit dieser Methode im industriellen Maßstab getroffen werden kann, sind Voruntersuchungen und Pilottest zwingend erforderlich.

## 5 Zusammenfassung und Empfehlungen

Im Rahmen dieser Parameterbewertung wurde der Einfluss der Einleitung von behandeltem Grubenwasser (gemäß Behandlungskonzept in Kapitel 1) der AzGA auf die Mischkonzentration im Vorfluter für die Parameter

- Ammonium-Stickstoff
- Barium
- Blei
- Bor
- Bromid
- Cadmium
- Chlorid
- Chrom
- Eisen
- Kupfer
- Mangan
- Nickel
- Sulfat
- Zink

ermittelt. Als Betrachtungszeitraum gilt 2022/23 nach prognostiziertem Grubenwasseraustritt bis 2050. Hierbei wurde ein Vergleich der resultierenden Mischkonzentration mit den Umweltqualitätsnormen bzw. Orientierungswerten (UQN/OW) durchgeführt.

Für die Parameter **Chrom, Eisen, Blei, Cadmium** und **Nickel** wurde eine dauerhafte Unterschreitung der UQN bzw. des OW ermittelt.

Für den Parameter **Barium** wurde eine zeitlich begrenzte Überschreitung bestimmt, wobei Mischkonzentrationen bereits im Zeitraum 2023 bis 2027 die UQN unterschreiten.

Für die Parameter **Ammoniumstickstoff, Bor, Bromid, Chlorid, Mangan, Kupfer, Nickel, Sulfat** und **Zink** wurde während des gesamten Betrachtungszeitraumes eine dauerhafte Überschreitung der UQN/OW bestimmt. Für Kupfer, Mangan und Zink gilt allerdings, dass die Ablaufwerte der AzGA mit geringeren Werten als die UQN angesetzt werden.

Für die letztgenannte Parametergruppe wurden über das angesetzte Behandlungskonzept hinausgehende Maßnahmen/Verfahren betrachtet und deren Anwendbarkeit für das Grubenwasser in der AzGA bewertet (s. Kapitel 4). Aufzuführen sind beispielsweise Membran- und Ionenaustauschprozesse, thermische Verfahren sowie alternative Fällverfahren.

Generell wird der Einsatz von Membran-, Ionenaustausch- und thermischen Verfahren für das Grubenwasser als nicht anwendbar erachtet, da die Grubenwasserzusammensetzung insbesondere durch Sulfat und Calcium ein derart hohes Scalingpotential (Verblockung) bedingt, dass ein stabiler Prozess nicht umsetzbar ist. Zusätzlich erfolgt durch hohe Reststoffmengen (Konzentrate, Regenerate) eine Problemverlagerung in den Entsorgungs-/Abfallbereich einhergehend mit praktisch nicht umsetzbarem logistischen Aufwand (Entsorgungstransporte). Membranverfahren und thermische Verfahren bedingen einen großen Energieaufwand.

Für die einzelnen Parameter bedeutet dies

1. Ammoniumstickstoff: Weiterführende Behandlungsmaßnahmen werden mit Ablaufkonzentrationen  $< 5 \text{ mg/l}$  angegeben. Erforderliche Ablaufkonzentrationen müssten jedoch im Bereich der UQN ( $0,2 \text{ mg/l}$ ) liegen und können damit nicht garantiert werden.
2. Bor: Zur Entfernung von Bor ist der Einsatz von Ionenaustauschern bekannt. Aufgrund des Scalingpotentials scheidet diese Anwendung jedoch aus.
3. Bromid und Chlorid: Membranverfahren und thermische Verfahren als in anderen Bereichen angewandte Verfahren scheiden aufgrund der Reststoffmengen (Konzentrate), des Scalingpotentials und des Energiebedarfs aus.
4. Sulfat: Membran-, Ionenaustauschverfahren und thermische Verfahren scheiden aufgrund der Scalingproblematik aus. Darüber hinaus stellt Sulfat den Parameter dar, der die größten Reststoffmengen bereits bei der einfachen Gipsfällung bedingt. Hier ist von durchschnittlich  $26.125 \text{ t/a}$  in der Anfangszeit nach Grubenwasseraustritt auszugehen, was bereits damit enorme Anforderungen an das Reststoffhandling stellt. Jede weitere Erhöhung der Sulfatreduzierung, wie sie beispielsweise mit der Ettringitfällung möglich wäre, führt zu einer Erhöhung der Reststoff- und Einsatzstoffmengen.

Ergänzend: Schwermetalle - Als zur hydroxidischen Fällung ergänzende Maßnahme kommt derzeit die sulfidische Fällung in Betracht, vorzugsweise mittels Organosulfid. Diese lässt sich bei Bedarf mit geringem Aufwand in die geplante Anlagentechnik integrieren.

Innerhalb der Parameterbewertung wurde die Höhe der Über- und Unterschreitung der UQN/OW sowie Einfluss der AzGA-Einleitungen unter Berücksichtigung weiterer Einleiter bestimmt (Frachtanteile). Eine Bewertung des Einflusses der Überschreitungen auf die

Biozönose und damit eine abschließende Beurteilung, ob die prognostizierten Überschreitungen der UQN/OW tolerabel sind, erfolgte nicht.

Aus anlagen- und verfahrenstechnischer Sicht können unter den Gesichtspunkten

- der Anwendung großtechnisch erprobter und bewährter Verfahren
- eines stabilen Behandlungsprozesses,
- der Gewährleistung einer hohen Anlagenverfügbarkeit
- der logistischen Umsetzung des Einsatz- und Reststoffhandlings

zum jetzigen Zeitpunkt keine alternativen oder zusätzliche Behandlungsverfahren zum Einsatz in der AzGA befürwortet werden.

# **Studie zur Bewertung von Verfahren zur Sulfatabtrennung**

**Im Auftrag von**



**RAG Aktiengesellschaft**

Im Welterbe 10  
45141 Essen

**Bearbeitet durch**



**Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden**

Zum Windkanal 21, D-01109 Dresden, Germany

**Okt./Nov. 2019**

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1-6</b>
<b>2</b>	<b>Zielstellung und Randbedingungen des Verfahrensvergleiches</b> .....	<b>2-9</b>
	<b>Teil 1 – Grundlagen</b> .....	<b>2-10</b>
<b>3</b>	<b>Gipsfällung</b> .....	<b>3-11</b>
3.1	Grundprinzip.....	3-11
3.2	Hauptkomponenten .....	3-16
3.3	Wartungs- und Instandhaltungsaufwand .....	3-17
3.4	Stoffstrombetrachtungen .....	3-17
3.4.1	Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen.....	3-17
3.4.2	Einsatzstoffe und Mengen.....	3-17
3.4.3	Energiebedarfe .....	3-17
3.4.4	Reststoffe und Mengen .....	3-18
3.4.5	Sankey Diagramm.....	3-18
3.5	Aktuelle Anwendungen.....	3-19
<b>4</b>	<b>Ettringitfällung (Cost-effective Sulfate Removal (CESR))</b> .....	<b>4-20</b>
4.1	Grundprinzip.....	4-20
4.2	Hauptkomponenten .....	4-22
4.3	Wartungs- und Instandhaltungsaufwand .....	4-22
4.4	Stoffstrombetrachtungen .....	4-23
4.4.1	Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen.....	4-23
4.4.2	Einsatzstoffe und Mengen.....	4-23
4.4.3	Energiebedarfe .....	4-23
4.4.4	Reststoffe und Mengen .....	4-23
4.4.5	Sankey Diagramm.....	4-24
4.5	Aktuelle Anwendungen.....	4-25
<b>5</b>	<b>Bariumsulfatfällung</b> .....	<b>5-27</b>
5.1	Grundprinzip.....	5-27
5.2	Hauptkomponenten .....	5-29
5.3	Wartungs- und Instandhaltungsaufwand .....	5-29

---

5.4	Stoffstrombetrachtungen .....	5-29
5.4.1	Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen .....	5-29
5.4.2	Einsatzstoffe und Mengen.....	5-29
5.4.3	Energiebedarfe .....	5-29
5.4.4	Reststoffe und Mengen .....	5-30
5.4.5	Sankey Diagramm.....	5-30
5.5	Aktuelle Anwendungen.....	5-32
<b>6</b>	<b>Ionenaustausch.....</b>	<b>6-33</b>
6.1	Grundprinzip.....	6-33
6.2	Hauptkomponenten .....	6-33
6.3	Wartungs- und Instandhaltungsaufwand .....	6-34
6.4	Stoffstrombetrachtungen .....	6-34
6.4.1	Erreichbare Konzentrationen .....	6-34
6.4.2	Energiebedarfe .....	6-34
6.4.3	Reststoffe und Mengen .....	6-34
6.4.4	Einsatzstoffe und Mengen.....	6-34
6.4.5	Sankey Diagramm.....	6-36
6.5	Aktuelle Anwendungen.....	6-36
<b>7</b>	<b>Membranverfahren .....</b>	<b>7-40</b>
7.1	Grundprinzip.....	7-40
7.2	Hauptkomponenten .....	7-42
7.3	Wartungs- und Instandhaltungsaufwand .....	7-43
7.4	Stoffstrombetrachtungen .....	7-43
7.4.1	Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen.....	7-43
7.4.2	Einsatzstoffe und Mengen.....	7-43
7.4.3	Energiebedarfe .....	7-43
7.4.4	Reststoffe und Mengen .....	7-45
7.4.5	Sankey Diagramm.....	7-45
7.5	Aktuelle Anwendungen.....	7-45
<b>8</b>	<b>HeSR-Verfahren.....</b>	<b>8-48</b>
8.1	Grundprinzip.....	8-48

---

---

8.2	Hauptkomponenten .....	8-49
8.3	Wartungs- und Instandhaltungsaufwand .....	8-52
8.4	Stoffstrombetrachtungen .....	8-52
8.4.1	Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen .....	8-52
8.4.2	Einsatzstoffe und Mengen.....	8-53
8.4.3	Energiebedarfe .....	8-53
8.4.4	Reststoffe und Mengen .....	8-53
8.4.5	Sankey-Diagramm .....	8-54
8.5	Aktuelle Anwendungen.....	8-54
<b>9</b>	<b>Thermische Verfahren.....</b>	<b>9-56</b>
9.1	Grundprinzip.....	9-56
9.2	Hauptkomponenten .....	9-58
9.3	Wartungs- und Instandhaltungsaufwand .....	9-58
9.4	Stoffstrombetrachtung .....	9-58
9.4.1	Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen.....	9-58
9.4.2	Einsatzstoffe und Mengen.....	9-58
9.4.3	Energiebedarfe .....	9-58
9.4.4	Reststoffe und Mengen .....	9-59
9.4.5	Sankey Diagramm.....	9-59
9.5	Aktuelle Anwendungen.....	9-59
<b>10</b>	<b>Biologische Verfahren .....</b>	<b>10-60</b>
10.1	Grundprinzip.....	10-60
10.2	Wartungs- und Instandhaltungsaufwand .....	10-63
10.3	Stoffstrombetrachtung .....	10-64
10.3.1	Erreichbare Konzentrationen .....	10-64
10.3.2	Anwendungsgrenzen .....	10-64
10.3.3	Einsatzstoffe und Mengen und Energiebedarfe.....	10-64
10.3.4	Reststoffe und Mengen .....	10-65
10.4	Aktuelle Anwendungen.....	10-65
<b>11</b>	<b>Eutektische Gefrierkristallisation.....</b>	<b>11-66</b>
11.1	Grundprinzip und Spezifikationen.....	11-66

---

<b>12 Vergleich / Zusammenfassung.....</b>	<b>12-69</b>
12.1 Prozessvergleich hinsichtlich Energieeinsatz, Chemikalieneinsatz und Reststoffbildung .....	12-69
12.2 Vor- und Nachteile der Behandlungsverfahren .....	12-78
<b>Teil 2 – Bewertung der für den Anlagenstandort RAG Ibbenbüren geeignetsten Behandlungsmethode.....</b>	<b>12-83</b>
Ausgangsparameter für das Modellwasser .....	12-83
Vergleichsgrundlagen .....	12-86
<b>13 Bewertung hinsichtlich Investitions- und Behandlungskosten .....</b>	<b>13-88</b>
13.1 Gipsfällung .....	13-88
13.1.1 Investitions- und Betriebskosten.....	13-88
13.2 Ettringitfällung .....	13-89
13.2.1 Investitions- und Betriebskosten.....	13-89
13.3 HeSR .....	13-90
13.3.1 Investitions- und Betriebskosten.....	13-90
13.4 Membranverfahren .....	13-91
13.4.1 Investitions- und Betriebskosten.....	13-91
13.5 Vergleich der Investitions- und Behandlungskosten .....	13-93
<b>14 Vergleich von Vor- und Nachteilen .....</b>	<b>14-97</b>
<b>15 Ausblick .....</b>	<b>15-104</b>
<b>16 Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>16-105</b>
<b>17 Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>17-107</b>
<b>18 Literatur .....</b>	<b>18-108</b>

## 1 Einleitung

Die Aufbereitung von Grubenwasser verfolgt i.d.R. zwei primäre Ziele:

- Die Herstellung eines neutralen pH-Wertes durch Neutralisation von enthaltener Schwefelsäure und
- die Entfernung von gelösten Metallionen bzw. ungelösten Feststoffpartikeln (Metallverbindungen)

Zusätzlich ist es wichtig suspendierte Feststoffe, welche ökologische Probleme mit sich bringen zu entfernen. Aber auch die ästhetische Verbesserung von Wässern wird dazu gezählt. Beispielsweise Trübungen oder Verfärbungen verursacht durch Ocker. [21]

Dabei werden die Aufbereitungsmethoden in der Grubenwasserbehandlung in drei Kategorien eingeteilt.

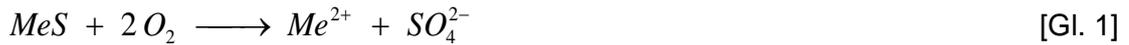
- Aktive Verfahren (bedürfen einer ständigen Überwachung und Instandhaltung)
- Passive Verfahren (arbeiten nach einer anfänglichen Anlaufzeit autark) und
- In-Situ Verfahren.

Gemäß Definition sind aktive Methoden dadurch gekennzeichnet, dass eine Neutralisierung der säurebelasteten Wässer mit basischen Chemikalien erfolgt. Dabei können hohe Kosten für die eingesetzten Chemikalien, für den Bau und Betrieb der Aufbereitungsanlage anfallen. Passive Methoden beinhalten den Bau einer Aufbereitungsanlage, die natürlich vorkommende und wenig Wartung erfordernde chemische und biologische Reaktionen zur Unterstützung der Sauerwasserbehandlung nutzt. [6] Unter anderem potentielle Energie durch Nutzung von Höhenunterschieden für den Sauerstoffeintrag in das Grubenwasser z.B. über Kaskaden, Sonnenenergie (Wärme, Fotosynthese) oder biologische Energie (Bakterien). Zur Aktivierung der Bakterien ist es jedoch erforderlich, Nährstoffe hinzuzufügen bzw. mittels Elektroenergie eine Belüftung des Grubenwassers durchzuführen.

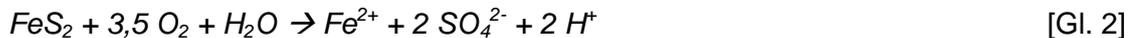
Zudem stellen Kombinationsverfahren aus passiven und aktiven Behandlungsmethoden eine weitere Verfahrensgruppe dar.

Sulfat ist das im Grubenwasser am häufigsten vorkommende Anion. Dabei ist es hinsichtlich seiner Toxizität als harmlos einzustufen. Kritisch wird die Anwesenheit von Sulfat jedoch bei Überschreitung von speziellen Grenzwerten, da es sich dann als betonaggressiv (sulfatinduzierte Betonkorrosion) auswirkt.

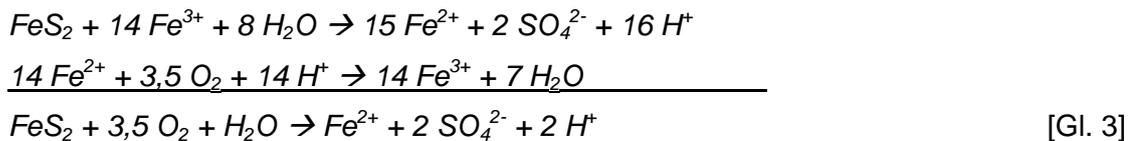
Es entsteht im Grubenwasser unter anderem durch die Oxidation von Metallsulfiden, vereinfacht beschrieben durch folgende Reaktionsgleichung.



Hauptsächlich wirkt Sauerstoff oxidierend auf die im Gestein gelagerten Eisensulfidminerale wie Pyrit und Markasit. Beispielhaft sei nachfolgend die Pyritoxidation beschrieben, welche direkt gemäß



bzw. indirekt gemäß



erfolgen kann.

Zusätzlich kann die Zersetzung durch Bakterien chemisch-biologisch katalysiert werden.

**Tabelle 1: Qualitativer Vergleich der aktiven, passiven und In-Situ Prozessführung [12]**

	<b>Aktive Behandlung</b>	<b>Passive Behandlung</b>	<b>In-Situ Behandlung</b>
<b>Einsatz</b>	Einsatz im aktiven Betrieb oder nach Schließung der Anlage, erfordert aktive Prozesskontrolle und Management meist großer Volumenströme	Einsatz meist nach Ende aktiver Tätigkeiten da es nur unregelmäßige Kontrolle, Überwachung und Instandhaltung des Prozesses bedarf	Einsatz im aktiven Betrieb erfordert aktive Prozesskontrolle und Management
<b>Betriebliche Überwachung</b>	Aktive Prozessüberwachung und Instandhaltung durch Personaleinsatz	Keine ständige Prozessüberwachung erforderlich, jedoch regelmäßige Instandhaltungsmaßnahmen	Aktive Prozessüberwachung und Personaleinsatz erforderlich, jedoch ist eine ständige Anwesenheit am Anlagestandort nicht nötig
<b>Einsatzmittel</b>	Chemikalien, Betriebs- und Instandhaltungsmittel, elektrische Energiezufuhr, regelmäßige und fortlaufende Überwachung	Reinigungsprozess läuft eigenständig wenn ideale Bedingungen für die zum Einsatz kommende Biologie vorherrschen, regelmäßige Kontrollen ggf. Instandhaltungsmaßnahmen	Chemikalien, gelegentliche Überwachungstätigkeiten, gelegentliche Instandhaltungsmaßnahmen, elektrische Energiezufuhr
<b>Bereitstellung von Energie</b>	Elektrische / mechanische	Natürliche Energiequellen - Nutzung von Höhenunterschieden - Sonnenenergie - Bio-chem. Energie	Elektrische / mechanische
<b>Management und Überwachungstätigkeiten</b>	Ständige Überwachung und Anlagentätigkeiten erforderlich	Geringe Überwachungs- und Anlagentätigkeiten	Hohe Überwachungstätigkeit, jedoch keine ständige Anwesenheit am Anlagenstandort erforderlich
<b>Anwendungsbereich</b> - Durchsatz - sonstige	Anwendung bei allen Volumenströmen besonders bei hohen Durchsätzen	Anwendung bei geringen Volumenströmen, geringen Konzentrationen an Metallen und Sulfat sowie bei geringen Säurestärken	Prozess ist variabel bei der Behandlung von Volumenstrom und Durchsatz, häufig eingesetzt zur Behandlung von sauren Wässern und zur Metallentfernung

	<b>Aktive Behandlung</b>	<b>Passive Behandlung</b>	<b>In-Situ Behandlung</b>
<b>Wasserqualität nach der Behandlung</b>	Prozess ist variabel und kann je nach Anwendungsgebiet und örtlichen Gegebenheiten angepasst werden	Wasserqualität ist schlechter und kann stark schwanken (z.B. durch Umwelteinflüsse)	Wasserqualität ist schlechter und kann deutlich mehr schwanken im Vergleich zur aktiven Behandlung
<b>Bildung von Schlamm und Soleströmen</b>	Abfallschlamm und Soleströme werden gebildet, hängen jedoch maßgeblich von der Behandlungsmethode und den Volumenströmen ab	Keine Bildung von Soleströmen, jedoch bedürfen die gebildeten biologischen Schlämme einem deutlich längeren Überwachungsaufwand	Gebildete Schlämme bedürfen einer langen ökologischen Überwachung
<b>Investitionskosten</b>	Hohe Investitionskosten	Moderate Investitionskosten und gelegentliche Instandhaltungskosten	Geringe Investitionskosten, da häufig nur kurzzeitige Behandlung erforderlich
<b>Betriebs- und Instandhaltungskosten</b>	Hohe Betriebskosten und regelmäßige Instandhaltungskosten; ggf. können durch Weiterverkauf von Metallen oder By-Produkten Kosten gesenkt werden	Geringe Betriebskosten	Moderate Betriebskosten jedoch kann es zu einem hohen Chemikalieneinsatz kommen, da der Prozess weniger effizient arbeitet im Vergleich zu aktiven Behandlungsmethoden

Des Weiteren können Behandlungsverfahren nach ihrem Einsatzzweck, gemäß der nachfolgenden Zusammenstellung unterschieden werden.

#### Grubenwasser Behandlungsverfahren

<b>Neutralisation</b>	<b>Metallrückgewinnung</b>	<b>Entsalzung</b>	<b>Verfahren zur Abtrennung von speziellen Verunreinigungen</b>
Kalk / Kalkstein Fällung	Fällung mittels Hydroxiden	Biologische Sulfatentfernung	Cyanidentfernung - chem. Oxidation - Biolog. Oxidation - Komplexierung
Natriumverbindungen (NaOH; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Fällung mittels Carbonaten	Fällungsreaktion mittels Aluminiumverbindung	Arsenentfernung - Oxidation/Reduktion - Fällung - Adsorption
Ammoniak (NH <sub>3</sub> )	Feuchtgebiete / Teiche	Membranverfahren	
Biologische Sulfatreduktion	Andere Technologien	Ionenaustausch	
Feuchtgebiete Anoxische Gräben		Feuchtgebiete / passive Behandlungsprozesse	Molybdänentfernung - Eisenfällung
Andere Technologien		Fällungsreaktion mittels Kalkmilch	Radioaktive Nukleide - Fällung - Ionenaustausch
			Andere Technologien

## **2 Zielstellung und Randbedingungen des Verfahrensvergleiches**

Das Ziel der vorliegenden Studie ist die Bewertung von verschiedenen Verfahren zur Sulfatabtrennung in Grubenwässern. Hierzu werden zum einen derzeit angewandte sowie im Pilotmaßstab befindliche Behandlungsprozesse (aktiv, passiv, Kombinationsverfahren) dargestellt und auf ihre Anwendbarkeit für einen aktuell im Übergang zur Sanierung befindlichen Bergbaustandort geprüft. Hierbei handelt es sich um den Standort Ibbenbüren der RAG Anthrazit Ibbenbüren GmbH mit den Grubenfeldern Ost- und Westfeld.

Die Beurteilung der Anwendbarkeit basiert auf den Vergleich von Verfahrensbedingungen bzw. –grenzen mit prognostizierter Grubenwasserzusammensetzung als Modellwasser (Basis Prognose von 2018). Für Sulfat wird eine Rohwasserkonzentration von ca. 2.700 mg/l, welche dem prognostiziertem Mischeintrag der Grubenwässer Ost- und Westfeld am Standort Ibbenbüren entspricht.

Als Bewertungsparameter für die Prozesse werden erreichbare Konzentrationen, Grenzen des Prozesses, erforderliche Hauptkomponenten, Einsatzstoffe sowie Mengen und die sich daraus ergebenden Investitions-/Betriebskosten betrachtet. Zudem werden Wartungs- und Instandhaltungsaufwand sowie der aktuelle Einsatz beurteilt.

Zur direkten Vergleichbarkeit der Einsatz- und Reststoffe der unterschiedlichen Verfahren im Teil 1 – Grundlagen wird zunächst eine feste Sulfatreduzierung unabhängig von erreichbaren Konzentrationen der einzelnen Verfahren angesetzt. Hierbei wird eine Restkonzentration von 2.000 mg/l und damit eine Sulfatreduzierung von ca. 700 mg/l zugrunde gelegt. 2.000 mg/l gelten damit als normierte Sulfatrestkonzentration.

Anschließend erfolgt in Teil 2 ein Vergleich der entsprechend Ergebnissen der Verfahrensbewertung (Teil 1) ermittelten geeignetsten Behandlungsmethoden anhand der praktisch erreichbaren Restkonzentrationen, welche auch unterhalb der normierten Restkonzentration aus Teil 1 liegen können.

Generell wird stets eine Vollstrombehandlung vorausgesetzt.

## Teil 1 – Grundlagen

„Beste Verfügbare Technik“

Als Grundlage zur Bewertung der in diesem Dokument beschriebenen Behandlungsmethoden sollen, wenn vorhanden, entsprechende BVT-Merkblätter verwendet werden. Unter dem Begriff „BVT-Merkblatt“ ist ein

*„aus dem gemäß Artikel 13 organisierten Informationsaustausch hervorgehendes Dokument, das für bestimmte Tätigkeiten erstellt wird und insbesondere die angewandten Techniken, die derzeitigen Emissions- und Verbrauchswerte, die für die Festlegung der besten verfügbaren Techniken sowie der BVT-Schlussfolgerungen berücksichtigten Techniken sowie alle Zukunftstechniken beschreibt, wobei den Kriterien in Anhang III besonders Rechnung getragen wird“ [25]*

Gleichzeitig definiert sich der Begriff „Beste Verfügbare Technik“ wie folgt:

*Techniken, die den „effizientesten und fortschrittlichsten Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der bestimmte Techniken als praktisch geeignet erscheinen lässt, als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte und sonstige Genehmigungsaufgaben zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.“ [25]*

Dabei bezieht sich Technik sowohl auf die verwendete Technologie als auch auf die Art und Weise wie die entsprechende Anlage/Einrichtung konstruiert oder gebaut ist. Des Weiteren beinhaltet es die Wartung, den Betrieb und die Außerbetriebnahme. Verfügbar, sind die Techniken, wenn sie für die entsprechende Branche wirtschaftlich rentabel sowie technisch umsetzbar sind. Beste, umfasst die höchste Wirksamkeit bei der Erreichung eines hohen allgemeinen Niveaus beim Schutz der Umwelt als Ganzes. [6]

### 3 Gipsfällung

#### 3.1 Grundprinzip

Die Fällung sulfathaltiger Abwässer mittels Kalkmilch ist ein seit langer Zeit angewandtes Verfahren in verschiedenen Industriebereichen. Erstmals wurde es im Jahr 1858 zur Behandlung sauren Grubenwassers in der Zeche Königsgrube (Königshütte bei Beuthen, Polen) eingesetzt. Der gebildete Schlamm wurde in einem Klärteich abgesetzt und das gereinigte Grubenwasser für Dampfkessel verwendet. [5] Seit dieser Zeit gab es zahlreiche Untersuchungen und Verbesserungen des Verfahrens.

In Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration im Grubenwasser enthält der Schlamm bei der Neutralisation Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Gips ( $\text{CaSO}_4$ ) und/oder Bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ). [5]

Als Einsatzstoff wird Calciumhydroxid und auch Branntkalk verwendet. Kommt dabei das gelöst vorliegende Sulfat in Kontakt mit Calcium, entsteht die schwerlösliche Verbindung Gips (Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4$ ).



Die Löslichkeit von Calciumsulfat beträgt bei einer Temperatur von 20 °C in einer (carbonatfreien) reinen Calciumsulfatlösung ca. 1.990 mg/l (pH ca. 7). Das entspricht ca. 1.405 mg/l Sulfat und 585 mg/l Calcium. Vergleiche dazu nachfolgende Abbildung.

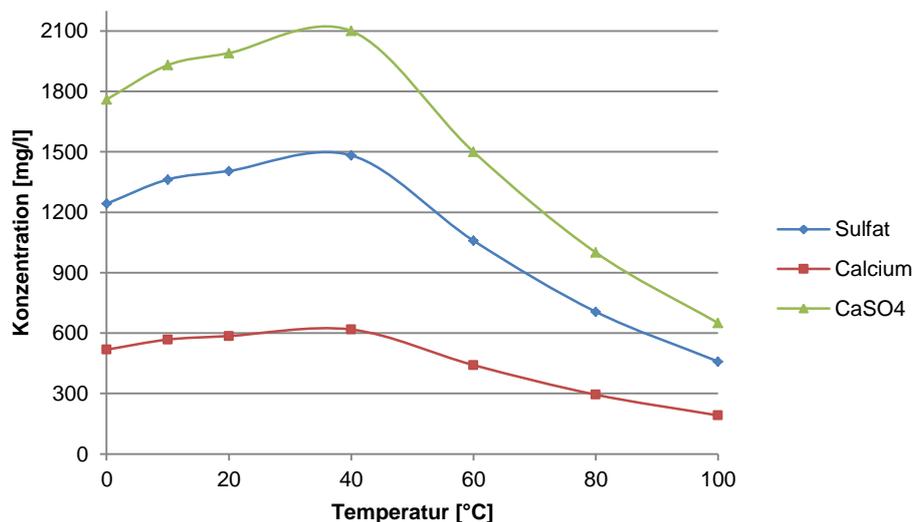
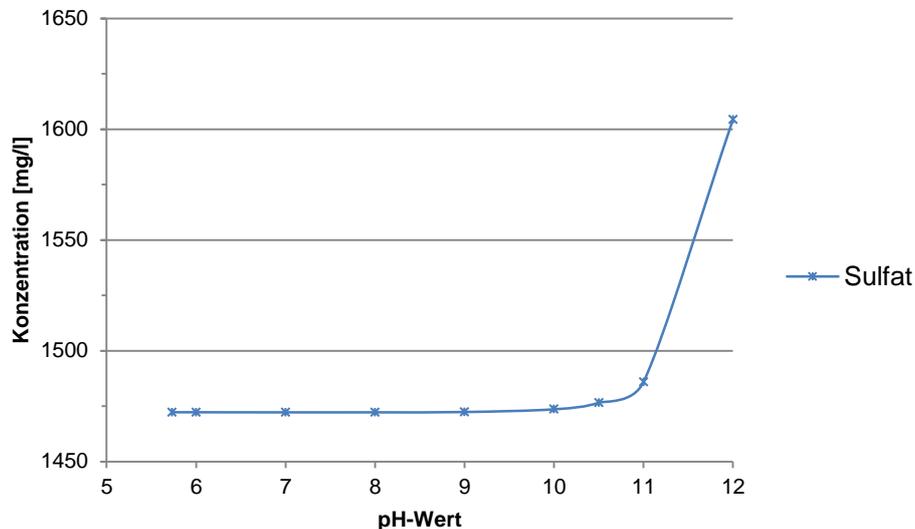


Abbildung 1: Löslichkeitsgleichgewichte anorganischer Stoffe in Wasser [26]

Das Maximum der Sulfatlöslichkeit wird bei einer Temperatur von rund 40°C erreicht. Bei weiterer Steigerung der Temperaturen nimmt die Löslichkeit tendenziell ab und sinkt auf unter 600 mg/L.

Einfluss auf den Reaktionsmechanismus nimmt zudem der pH-Wert. Hierzu wurden mittels des Modellierungstools AquaC (vers. 8.9.4) Berechnungen durchgeführt. Als Ergebnis konnte das nachfolgend dargestellte Diagramm ermittelt werden.

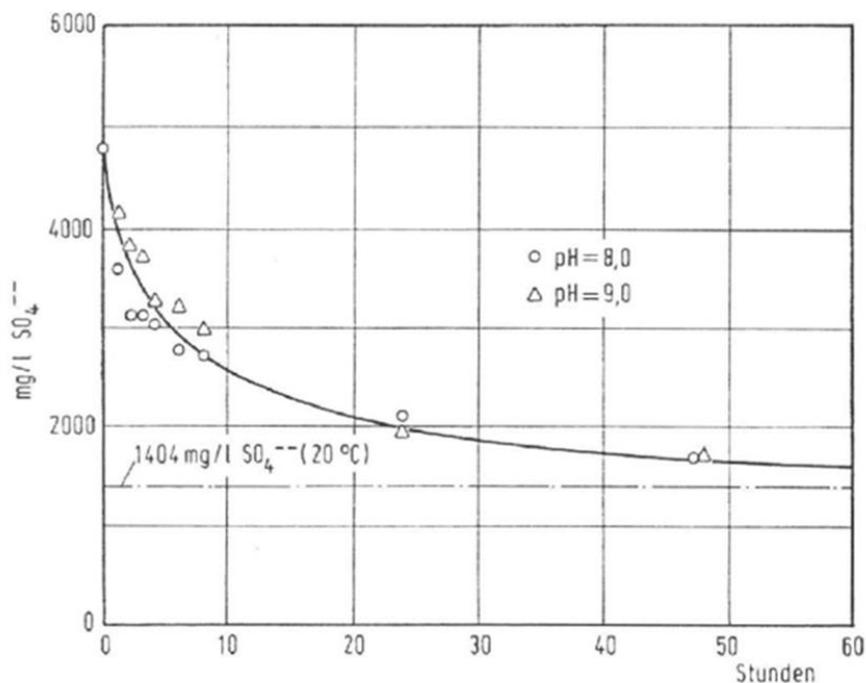


**Abbildung 2:** Sulfatlöslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert

Als Ausgangslösung wurden für die Berechnung eine Modelllösung mit den drei Parametern pH-Wert 5,9, Calciumkonzentration 1.050 mg/L sowie Sulfatkonzentration 4.800 mg/L angesetzt. Im ersten Schritt wurde ein Ladungsbilanzausgleich mit Calcium mit Auflösen/Fällen von Festphasen vorgenommen. Für die Lösung ergaben sich folgende Parameter:

- pH-Wert 5,73
- Calciumkonzentration 614,2 mg/l
- Sulfatkonzentration 1.472,3 mg/l

Zur Neutralisation wurde Natronlauge verwendet. Bis zu einem pH-Wert von 9,5 können stabile Werte für die Konzentrationen an Sulfat und Calcium ermittelt werden. Die Bildung von Gips beträgt rund 6 kg/m<sup>3</sup>. Eine weitere Anhebung des pH-Wertes zeigt negativen Einfluss auf die Gipsstabilität. Ab pH 10 kann eine Rücklösung von Sulfat und Calcium aus dem im Behandlungswasser befindlichen Feststoff registriert werden. Anhand dieser Ergebnisse muss bei der Anlagen- und Prozessauslegung darauf geachtet werden, dass Behandlungs-pH-Werte von 10 und höher vermieden werden.



**Abbildung 3:** Löslichkeit des Sulfats bei Kalkmilchfällung in Abhängigkeit der Reaktionszeit [27]

Der Prozess der Gipsfällung verläuft langsam und ist wesentlich von der Ionenstärke in der Lösung abhängig. In der Praxis liegen Sulfatgehalte bei rund 2.000 mg/L. In der oben dargestellten Abbildung ist die Löslichkeit des Sulfates in Abhängigkeit von der Zeit und einem pH-Wert grafisch dargestellt. Es ist erkennbar, dass für beide untersuchten pH-Werte von 8,0 und 9,0 mehr als 60 h bis zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze (1.404 mg/l Sulfat; 20°C) erforderlich sind.

In den ersten 10 h der Reaktion wirkt sich ein pH-Wert von 8,0 geringfügig positiver, d.h. schnellerer Reaktionsverlauf, auf die Löslichkeit von Sulfat in Wasser aus. Mit zunehmender Reaktionszeit können jedoch keine Unterschiede für die beiden pH-Werte beobachtet werden.

Nachteilig wirken sich insbesondere hohe Natriumchlorid-Konzentrationen auf die Gipsfällung aus, da dann eine Konkurrenz zwischen Calciumsulfat und dem leicht löslichen Calciumchlorid bzw. Natriumsulfat besteht.

Die Gipsfällung ist Stand der Technik in Deutschland, gemäß BVT-Merkblätter.

Unterschieden werden das Dünnschlammverfahren und das Dickschlammverfahren (HDS-Verfahren). Gemäß den nachfolgenden Prozessschemas.

Beim Dünnschlammverfahren wird dem Grubenwasser ein alkalisches Fällungsmittel zugesetzt (Kalkmilch), dieses hebt den pH-Wert auf einen Wert, bei dem die Abwasserinhaltsstoffe ihre geringste Löslichkeit aufweisen. Bei stark kontaminierten Wässern kann es hilfreich sein mehrere Reaktionsbehälter in Reihe zu schalten um ideale

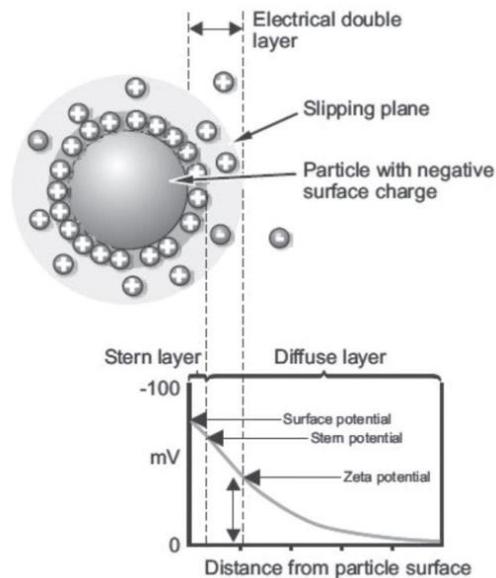
Fällungsbedingungen für die enthaltenen Inhaltsstoffe zu schaffen. Damit wird ein Rücklösen von bereits gefällten Verbindungen vermieden. Nach der Fällung erfolgt die Belüftung des Behandlungswassers um eine Oxidation von beispielsweise Eisen zu realisieren. Dies kann mit Hilfe einer Kaskade oder elektrischen Belüftern. Statt Lufteintrag können auch starke Oxidationsmittel (Wasserstoffperoxid) angewendet werden, wobei je nach Behältergröße und Feststoffbildung eine Durchmischung mittels Luftantrag statt Rührwerkstechnik Anwendung findet. Nachgeschaltet zu diesem Teilschritt erfolgt die Fest-Flüssigtrennung in einem Absetzbecken ggf. einem Hochleistungseindicker. Um den Vorgang zu beschleunigen werden mineralische, organische oder synthetische Flockungshilfsmittel eingesetzt. Ohne dessen Zugabe würden die Partikel zum Absetzen mind. 48 Stunden benötigen.[5]

Beispielhaft soll an dieser Stelle die Wirkungsweise des Flockungshilfsmittels betrachtet werden. Flockungshilfsmittel stellen meist organische, hochmolekulare und wasserlösliche Polymere dar und können nach Art ihrer geladenen Gruppen in kationische bzw. anionische Flockungshilfsmittel eingeteilt werden.

Die Zugabe bewirkt folgende Mechanismen:

- Agglomeration von Einzelflocken zu Makroflocken,
- Einstellung eines günstigen Oberflächen-Volumen Verhältnisses sowie
- die Kompensation der Oberflächenladung der Feststoffflocke um gegenseitige Abstoßungsreaktionen zu vermeiden

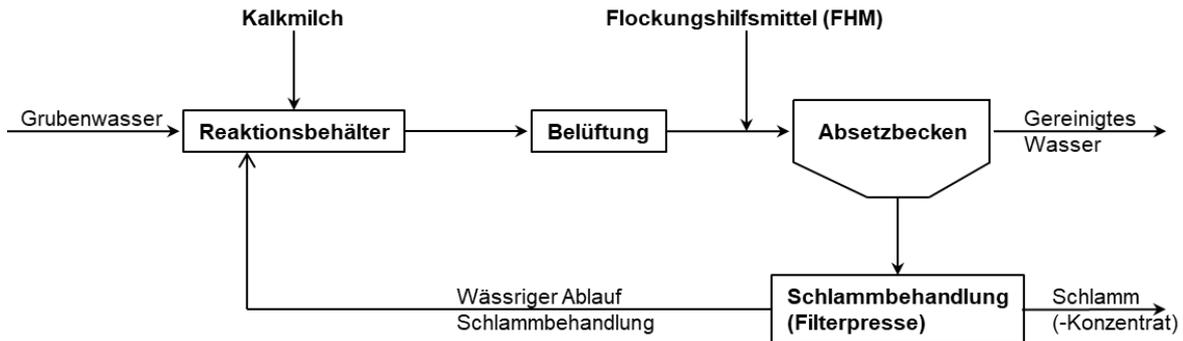
Dies bedeutet, je kompakter eine Flocke oder ein Feststoffpartikel ist, umso größer ist dessen Dichteunterschied zwischen Wasser und Flocke und umso geringer ist das Verhältnis von Flockenoberfläche zum Volumen. Damit nimmt die Wahrscheinlichkeit, dass der Feststoff sedimentiert deutlich zu. In diesem Fall überwiegt die auf das Partikel wirkende Schwerkraft der entgegenwirkenden Auftriebskraft bzw. möglichen Abstoßungskräften zwischen den Partikeln.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung Zeta-Potential [28]

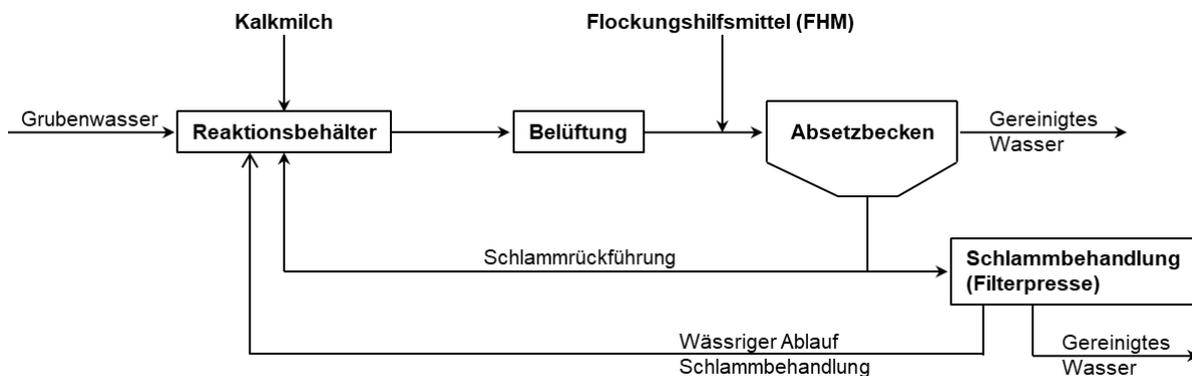
Wie in der oben dargestellten Abbildung, bilden negativ geladene Feststoffflocken in wässrigen Lösungen eine Hydrathülle aus. Dabei entsteht an der Partikeloberfläche eine Sternschicht aus entgegengesetzt geladenen Ionen. An diese grenzt die diffus geladene Guoy-Chapmann-Doppelschicht, welche zunächst ebenfalls eine polare Ausrichtung aufweist aber mit Zunahme des Abstandes zum Feststoffpartikel abnimmt. Die Potenzialdifferenz zwischen der Kugeloberfläche und dem Fluid wird als Zeta-Potenzial bezeichnet. Dieses vermeidet aufgrund von Abstoßungsreaktionen (gleich Oberflächenladung) eine spontane Zusammenlagerung der ungelösten Schwebstoffe. Ein kationisches FHM kann sich an den anionischen Feststoff anlagern und durch die durchweg positive Ladung ist es im Stande weitere anionische Schwebstoffe anzuziehen und zu binden. Durch den Zusammenschluss entstehen kompakte Moleküle, welche ein deutlich besseres Sedimentationsverhalten aufweisen.

Nach dem Sedimentationsvorgang wird im letzten Prozessschritt der Schlamm aus dem Eindicker abgezogen und mit Hilfe von einer Filterpresse oder einer Zentrifuge entwässert. Bei der Auslegung und Dimensionierung ist darauf zu achten, dass sich während der Reaktion gebildeter Feststoff nicht in den Anlageneinheiten und in den Rohrleitungen absetzen kann. Dies wäre mit einem erhöhten Wartungs- und Reinigungsaufwand verbunden.



**Abbildung 5:** Verfahrensschema Dünnschlammverfahren mittels Gipsfällung [5]

Im Unterschied zum Dünnschlammverfahren wird beim Dickschlammverfahren (HDS – high density sludge), gemäß nachfolgender Abbildung, Schlamm aus dem Absetzbecken rezykliert. Laut Literatur werden die Feststoffkonzentrationen im Schlamm auf 20 % bis 40 % erhöht. [5] Aus der Praxis sind vielmehr Werte um 20 % bis maximal 25 % am Schlammabzug bekannt. Dieses Verfahren bietet Vorteile bei Behandlungswässern mit hohen Konzentrationen an Eisen, Zink, Aluminium oder Kupfer. [5] Durch die Schlammrückführung werden nicht nur die Feststoffkonzentrationen größer, damit erhöhen sich zudem die Partikelgrößen und damit die Absetzgeschwindigkeiten. Der Schlamm lässt sich besser entwässern, was eine Einsparung für den Flächenbedarf der Fest-Flüssig-Trennung und damit geringere Investitionskosten bedingt.



**Abbildung 6:** Verfahrensschema Dickschlammverfahren mittels Gipsfällung [5]

### 3.2 Hauptkomponenten

- Zwischenspeicherbecken zum Mischen und vergleichmäßigen der Zulaufströme
- Kalkmilchbereitung
  - Silo/Silos für Branntkalk
  - Fördereinrichtungen wie Förderschnecke und Zelleradschleuse
  - Löschbehälter inkl. Rührwerk

- Verdünnungsbehälter mit Rührwerk und Brüdenwäscher
- Reaktionsbehälter ggf. in Kaskade inkl. Rührwerkstechnik
- Belüfter
- Lagertanks für Einsatzchemikalien
- Dosiervorrichtungen für Flockungshilfsmittel, Eisen(III)-chlorid und Säuren/Laugen zur pH-Korrektur
- Absetzbecken (z.B. Hochleistungseindicker) inkl. Krählwerk
- Schlammentwässerung (z.B. Kammerfilterpresse oder Zentrifuge)

### 3.3 Wartungs- und Instandhaltungsaufwand

Qualitativ kann der Wartungs- und Instandhaltungsaufwand als moderat beschrieben werden. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass es zu keinen Gipsablagerungen in den Rohrleitungen oder in den Reaktionsbehältern kommt. Als wartungsintensiv sind damit Rohrleitungen, Luftlanzen bzw. Rührwerke und die Kalkmilchbereitung an sich einzustufen. Falls eine Schlammbehandlung (Entwässerung) umgesetzt ist, zählt auch diese dazu.

### 3.4 Stoffstrombetrachtungen

#### 3.4.1 Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen

Aufgrund der Löslichkeitsgrenze von Gips in Wasser, welche bei 20°C mit 2.000 mg/l gegeben ist, sind niedrigere zugehörige Sulfatkonzentrationen nicht zu erreichen.

Um die Sulfatgehalte weiter zu senken sind ggf. nachgeschaltete Prozess- / Behandlungsschritte erforderlich.

#### 3.4.2 Einsatzstoffe und Mengen

- Branntkalk und Ansetzwasser zur Herstellung von **Kalkmilch (rund 2,0 kg/m<sup>3</sup>)**
- Flockungshilfsmittel
  - Eisen(III)-chlorid
  - Organische, Anorganische oder mineralische FHM inkl. Ansetzwasser
- Säure/Lauge
  - pH-Wert Korrektur
- ggf. Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid

#### 3.4.3 Energiebedarfe

Im Rahmen einer Vorplanung für die Errichtung einer Grubenwasseraufbereitungsanlage wurden für die Gipsfällung spezifische Energiebedarfe von ca. 0,22 kWh/m<sup>3</sup> als Grobschätzung bestimmt.

### 3.4.4 Reststoffe und Mengen

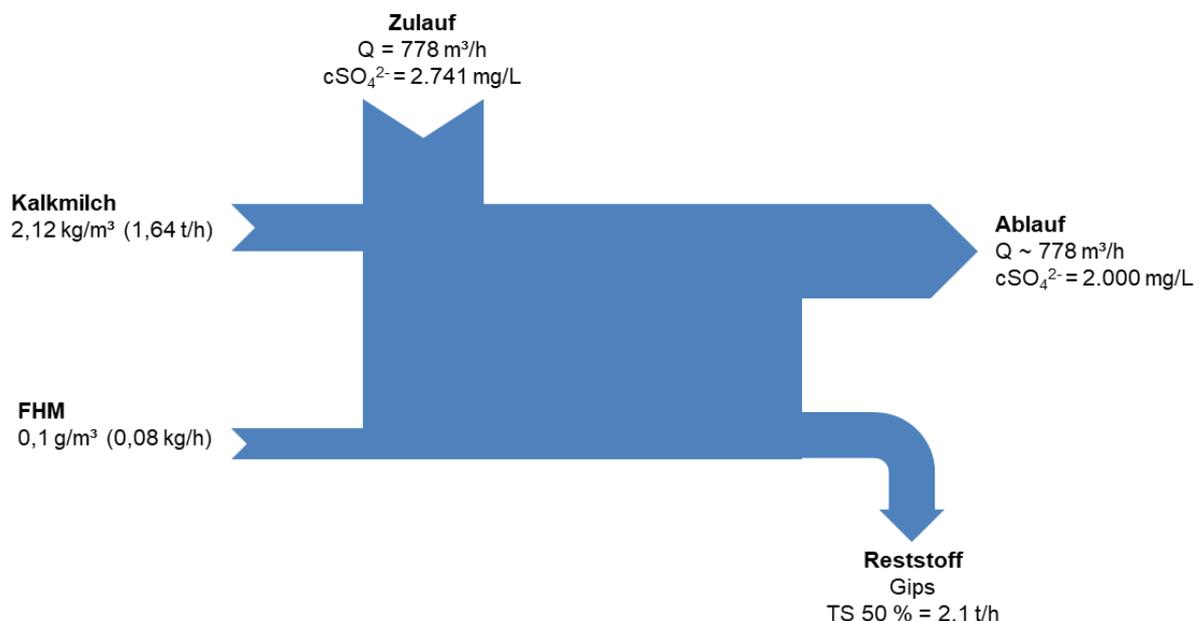
Zur Bestimmung der theoretisch zu entsorgenden Gipsschlammmenge, wurden Berechnungen mit einer Sulfatmischkonzentration von ca. 2.700 mg/L durchgeführt. Diese ergibt sich gemäß der Angaben aus Tabelle 2 Wasser Westfeld mit rund 2.000 mg/L und aus Tabelle 4 Prognosewerte Ostfeld mit 4.190 mg/L. Die Schlammmenge beinhaltet jedoch nicht die Menge an gefällten Metallschlamm. Als Sulfatrestkonzentration werden 2.000 mg/L eingesetzt. Somit ergeben sich 1,0 t/h (100 % Schlamm). Praktisch sind jedoch geringere TS-Konzentrationen (Trockensubstanz) aufzuführen. Bei einem realistischen TS-Gehalt von 50% nach Entwässerung/Schlammbehandlung, beträgt die Gipsschlammmenge 2,1 t/h. Bezogen auf ein Jahr ergibt sich eine zu behandelnde Schlammmenge von 18.087 t/a.

### 3.4.5 Sankey Diagramm

Zur grafischen Darstellung der eingehenden und ausgehenden Stoffströme wird ein Flußdiagramm in Anlehnung eines Sankey-Diagramms verwendet. Dieses bildet auf der eingehenden Seite den Zulauf des Grubenwassers mit seiner Sulfatkonzentration sowie die Behandlungskemikalien ab. Auf der ausgehenden Seite wird der gereinigte Volumenstrom mit einer normierten Sulfatkonzentration von 2.000 mg/L und die sich aus diesen Spezifikationen ergebenden Reststoffe dargestellt.

Die grafische Darstellung soll einen einfachen Vergleich der einzelnen Behandlungsmethoden schaffen.

Ein signifikanter Unterschied hinsichtlich Einsatz- und Reststoffmengen im Vergleich von Dünnschlamm- und HDS-Verfahren ist nicht festzustellen, wenn eine Schlammbehandlung/Entwässerung berücksichtigt wird. Daher kann folgendes Sankey-Diagramm für das Dünnschlamm- und HDS-Verfahren angesetzt werden.



### 3.5 Aktuelle Anwendungen

Die Gipsfällung ist das am häufigsten angewandte Verfahren zur Behandlung von sauren Grubenwässern weltweit. Es entspricht gemäß der BVT-Merkblätter „Management von Bergbauabfällen und Taubgestein“ zum einem dem Stand der Technik und zum anderen der besten verfügbaren Technik. Zahlreiche Großindustrielle Anwendungen sind bekannt.

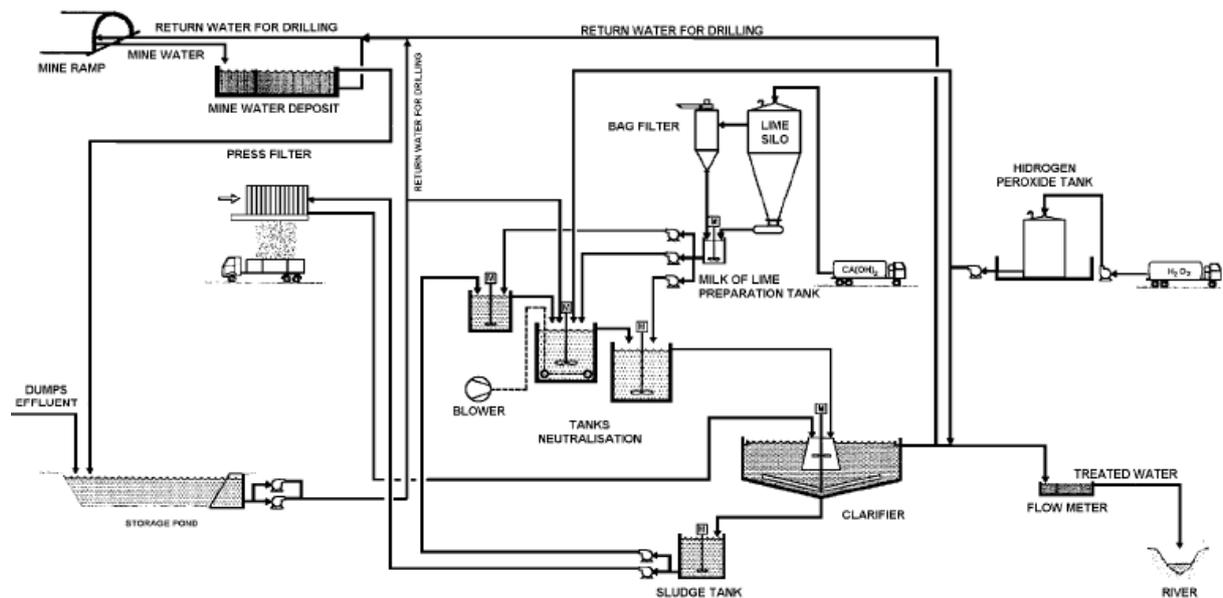


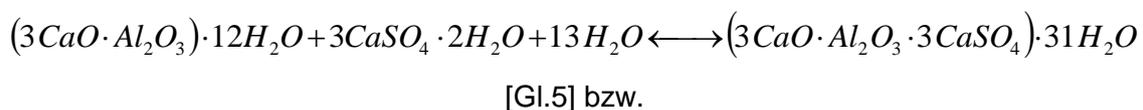
Abbildung 7: Fließbild einer Wasseraufbereitungsanlage für Prozesswasser mit niedrigen pH-Werten [6]

## 4 Ettringitfällung (Cost-effective Sulfate Removal (CESR))

### 4.1 Grundprinzip

Die Sulfatentfernung mittels Ettringit-Fällung nutzt im Prinzip eine Reaktion, welche mit der Betonaggressivität des Sulfats in Verbindung steht. Entwickelt und patentiert wurde das Verfahren von der Walhalla-Kalk Entwicklungs- und Vertriebsgesellschaft mbH (früher Walhalla-Prozess) 1986.

Hierzu wird einem mit Sulfat belasteten Wasser ein lösliches Aluminiumsalz sowie eine Calciumverbindung (z.B. Kalkmilch) zugesetzt. Dabei bildet sich Tricalciumaluminat-Trisulfat (Ettringit) gemäß der nachfolgenden Gleichung:



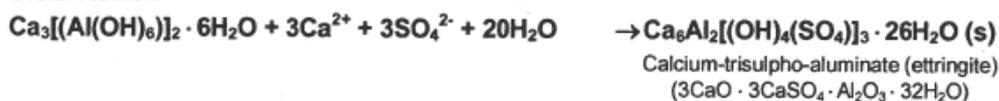
#### Formation and precipitation of ettringite:

- **Walhalla process:**

Precipitation of ettringite by addition of calciumaluminate:



Overall reaction:



- **SAVMIN process:**

Precipitation of ettringite by addition of aluminium hydroxide:

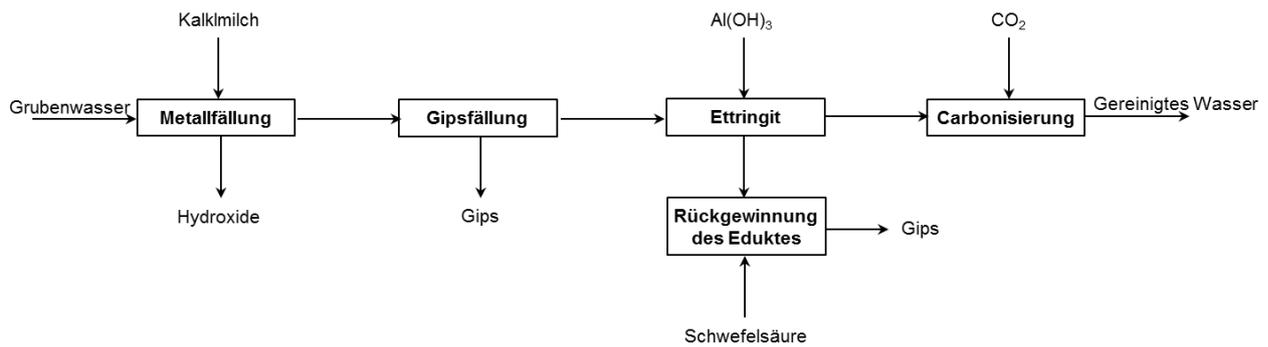


Regeneration of aluminium hydroxide by decomposition of ettringite slurry with sulphuric acid:



**Abbildung 8:** Reaktionsgleichungen Ettringit-Fällung mittels Walhalla-Prozess und SAVMIN-Prozess [19]

Die Reaktionsführung ist als aufwendig zu beschreiben. Bei der gesamten Prozessführung ist auf die Einhaltung eines für die Fällung spezifischen pH-Wertes zu achten. Nachfolgend abgebildet ist ein Prozessfließbild der Ettringitfällung.



**Abbildung 9:** Prozessfließbild Ettringit-Fällung gemäß SAVMIN-Prozess [1]

Für die Senkung der Sulfatgehalte ist eine Vorfällung mittels Kalkmilch notwendig. Die ideale Temperatur bei diesem Prozessschritt sollte bei 40°C bis 45°C liegen. Vergleiche hierzu Abbildung 1 Löslichkeitsgleichgewichte anorganischer Stoffe in Wasser. Zudem ist der pH auf 10,5 bis 11,0 einzustellen. Bei diesem pH-Wert liegen ausreichend Gipskeime für den zweiten Prozessschritt in der zu behandelnden Lösung vor. Alternativ kann auch eine Schlammrückführung zum zweiten Prozessschritt erfolgen. [3]

Als Reaktionschemikalien für die Ettringit-Fällung eignen sich neben dem Tricalciumaluminat, ebenfalls Tonerdeschmelzzemente sowie Aluminiumhydroxid. Eine ständige Kalkmilch Nachdosierung, um den pH-Wert auf  $11,6 \pm 0,1$  konstant zu halten ist zwingend erforderlich. Die Reaktionszeit beträgt weniger als 5 h. Eine deutlich schnellere Reaktionszeit von maximal 2 h ergibt sich bei Dosierung der doppelten stöchiometrischen Menge an Tonerdeschmelzzement. [3]

Eine Weiterentwicklung des klassischen Walhalla-Prozesses stellt der SAVMIN-Prozess dar. Die Einhaltung des oben beschriebenen pH-Bereiches ist auch in dieser Prozessführung erforderlich. Im ersten Schritt werden Metalle als Metallhydroxide gefällt, anschließend wird Gips gebildet. Dieser wächst durch die im Wasser enthaltenen Feststoffpartikeln zu größeren Agglomeraten und kann dadurch schneller sedimentieren. Im dritten Prozessschritt wird der Klarlauf der Gipsfällung mittels Aluminiumhydroxid behandelt. Dadurch kann der Sulfatgehalt unter 2.000 mg/L gesenkt werden. Es fällt Ettringit aus. Im Anschluss kann durch Nachbehandlung des Ettringitschlammes mittels Schwefelsäure das Aluminiumhydroxid zurückgewonnen werden. Jedoch gestaltet sich diese Behandlung als sehr aufwendig, zudem sind große Mengen an Schwefelsäure hierzu erforderlich. Alternativ wird der Schlamm mittels Filterpressen entwässert und ggf. getrocknet. Im Nachbehandlungsschritt wird der pH-Wert des Klarlaufes aus der Ettringitfällung durch Zugabe von  $\text{CO}_2$  korrigiert.

Vorteil dieser Methoden ist die niedrige Löslichkeit von Ettringit in kalkhaltigen Wässern. So sind bei 50 mg CaO/L nur etwa 250 mg Ettringit/L gelöst [3], dies entspricht laut Berechnung einer Sulfationenkonzentration von rund 60 mg/L.

Der Nachteil des Verfahrens ist der hohe Schlammanfall (Schlammvolumen, hoher Hydratanteil) und der daraus folgende hohe Entwässerungsaufwand, wobei der Hydratanteil durch mechanische Entwässerung kaum verringert werden kann. Pro kg Sulfat werden ca. 1,2 kg Calciumaluminat erforderlich.

Allein aus stöchiometrischer Sicht (Gegenüberstellung von Ettringit und Gips als Hydrat ( $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ )) fallen bei der Ettringitfällung ca. 2,5 –fache Schlammtonnagen gegenüber der Gipsfällung an. In Verbindung mit der hohen Hydratisierung, den geringeren Sulfatrestkonzentrationen und höheren Mengen an Nebenprodukten (z.B. Calcit ausfällungen) sind ohne weiteres 10-fach höhere Schlammvolumina bei der Ettringitfällung gegenüber der Gipsfällung möglich.

## 4.2 Hauptkomponenten

- Zwischenspeicherbecken zum Mischen und vergleichmäßigen der Zulaufströme
- Kalkmilchbereitung
  - Silo/Silos für Branntkalk
  - Fördereinrichtungen wie Förderschnecke und Zellradschleuse
  - Löschbehälter inkl. Rührwerk
  - Verdünnungsbehälter inkl. Rührwerk und Brüdenwäscher
- Reaktionsbehälter Gipsfällung inkl. Rührwerkstechnik
- Reaktionsbehälter Ettringitfällung inkl. Rührwerkstechnik
- Fest/Flüssigtrennung Gipsschlamm (Absetztank)
- Lagertanks / Silo für Einsatzchemikalien
  - Tricalciumaluminat, Aluminiumhydroxid, Tonerdeschmelzzement
  - Dosiervorrichtungen für Flockungshilfsmittel und  $\text{CO}_2$  zur pH-Korrektur
- Absetzbecken Ettringitfällung
- Schlammentwässerung z.B. Kammerfilterpresse oder Zentrifuge

## 4.3 Wartungs- und Instandhaltungsaufwand

Der Wartungs- und Instandhaltungsaufwand ist qualitativ höher als bei der Gipsfällung zu bewerten, da zusätzliche Prozessschritte und ein höherer Chemikalieneinsatz vorliegen. Neben Rohrleitungen, Luftanlagen/Rührwerken und der Kalkmilchbereitung bedingen Behälter und Fördereinrichtungen für die Aluminiumverbindungen oder auch der Umgang mit Schwefelsäure beim SAVMIN-Prozess sowie der höhere Feststoffanfall einen erhöhten Wartungsbedarf.

## 4.4 Stoffstrombetrachtungen

### 4.4.1 Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen

Die erreichbaren Restkonzentrationen der Ettringitfällung liegen deutlich unterhalb der Gipsfällung. Restkonzentrationen liegen je nach Einsatzchemikalie des zweiten Prozessschrittes im Bereich von 50 - 450 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ . Neben der Fällung von Sulfat werden insbesondere durch die Vorfällung mittels Kalkmilch (Co-Fällung) gelöste Metalle wie Eisen, Mangan, Chrom, Blei usw. auf Werte unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte entfernt.

Nachteilig bei der Ettringitfällung wirken sich hohe Konzentrationen von Natrium in der Lösung aus. Diese können den Prozess merklich hemmen.

### 4.4.2 Einsatzstoffe und Mengen

- Branntkalk und Prozesswasser zur Ansetzung von Kalkmilch
- Tricalciumaluminat, alternative Tonerdeschmelzzement, Walhallakalk oder **Aluminiumhydroxid ( 0,95 kg/m<sup>3</sup> )** für die Ettringitfällung
- Alternativ Schwefelsäure zur Rückgewinnung von Aluminiumhydroxid
- $\text{CO}_2$  bzw. andere Säuren wie HCl etc. zur pH-Anpassung am Ende des Behandlungsprozesses (Menge und damit Ionenaufstockung abh. von Wasserqualität)

### 4.4.3 Energiebedarfe

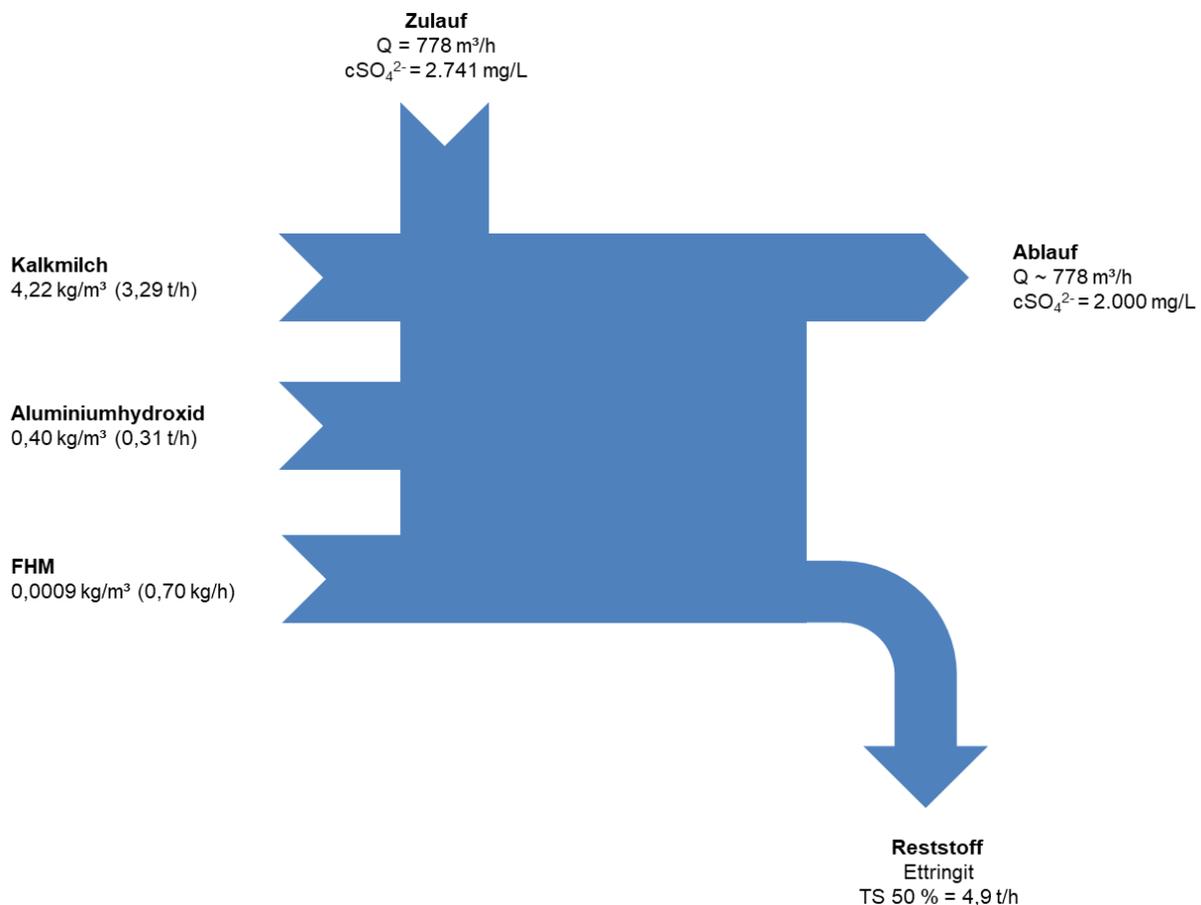
Der Energiebedarf für den klassischen Walhalla-Prozess ohne Rückgewinnung der Aluminiumverbindung wurde mit 0,3 kWh/m<sup>3</sup> abgeschätzt. Bezogen auf den Energieverbrauch der Anlagentechnik ist der Prozess vergleichbar mit der Gipsfällung, durch die deutlich höhere Schlammbildung ergibt sich jedoch der geringfügig höhere Energieeinsatz. Für den SAVMIN-Prozess wurde ein Leistungsbedarf von 0,6 kWh/m<sup>3</sup> bestimmt.

### 4.4.4 Reststoffe und Mengen

Aus dem Behandlungsprozess fallen Schlammmassen mit einem hohen Hydratanteil an, welche in einer mechanischen Behandlungsstufe (z.B. Kammerfilterpresse) entwässert werden müssen. Theoretisch fallen dabei aus einem Kilogramm Sulfat 4,3 kg Trockensubstanz an, was ca. 13 kg gepressten Schlammes (ca. 30 % TS) entspricht. [2]

## 4.4.5 Sankey Diagramm

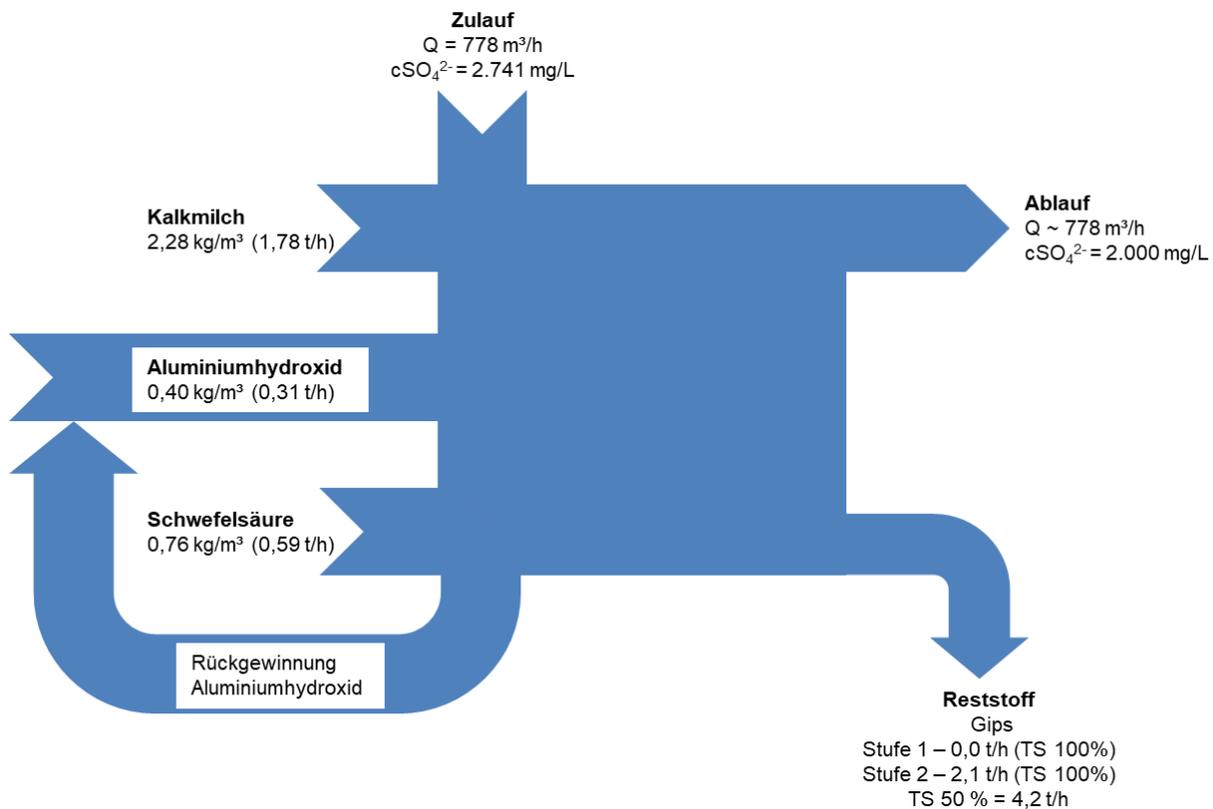
### Einstufiger Prozess



Der einstufige Prozess bildet das klassische Walhalla-Kalk Verfahren ab. Das im Grubenwasser enthaltene Anion Sulfat wird als Ettringit gefällt und muss der Reststoffentsorgung zugeführt werden.

Im Gegensatz dazu zeigt der mehrstufige Prozess die Weiterentwicklung dieses Prozesses. Diese ist unter dem Namen SAVMIN-Verfahren bekannt. Hierzu wird durch den zusätzlichen Einsatz von Schwefelsäure die Aluminiumverbindung zurück gewonnen. Gleichzeitig wird anstatt des Ettringit Gips gebildet. Dieser muss ebenfalls entsorgt werden. Da durch die Schwefelsäure zur Rückgewinnung der Aluminiumverbindung zusätzlich Sulfat eingetragen und als Gips ausgeschleust wird, fallen i. Vgl. zur einfachen Gipsfällung größere Gipsmengen an.

## Mehrstufiger Prozess



## 4.5 Aktuelle Anwendungen

**Erprobt wurde der SAVMIN-Prozess** in der Stillfontein Mine in Süd Afrika mit einem **Probenvolumen von 500 m<sup>3</sup>**. Die Versuche verliefen erfolgreich und es konnten Sulfatkonzentrationen von eingangs 800 mg/L auf <200 mg/L erreicht werden [1]

Ein auf dem SAVMIN-Prozess beruhendes patentiertes Verfahren bietet VEOLIA Water Technologies unter dem Namen LoSO<sub>4</sub><sup>TM</sup> an. Es besteht aus insgesamt drei Einheiten Multiflow mit Turbomix. Dabei handelt es sich um eine Kompaktanlage bestehend aus mehreren Kammern in denen schrittweise Kalk, Calciumchlorid und ein Flockungshilfsmittel dosiert werden. Im ersten Prozessschritt kann damit der Sulfatgehalt auf rund 1.800 mg/L gesenkt werden. In der zweiten Kompaktanlage wird zusätzlich ein Aluminiumsalz dosiert, welches in Verbindung mit Calcium und dem restlichen gelösten Sulfat Ettringit bildet. Der Ettringitschlamm wird im dritten Prozessschritt mit einer Säure behandelt, sodass mehr als 95 % der Aluminiumverbindung wiedergewonnen wird. Die mit Gips gesättigte Lösung der dritten Prozessstufe wird in die erste Kompakteinheit zurückgeführt und dient dort der kompakteren Schlammbildung. Es können Sulfatrestkonzentrationen von <100 mg/L und eine Wasserrückgewinnung von 98 % erreicht werden.

Angewendet wurde dieses Verfahren bereits bei der Aufbereitung von Minenwasser einer Kupfermine in Süd Amerika **im Pilotmaßstab** bei der Sulfatkonzentrationen von eingangs 2.900 mg/L auf 50 – 60 mg/L gesenkt werden. Ein weiteres Beispiel ist eine Anlage zur Aufbereitung von Wasser einer Kohlemine in Nord Amerika ebenfalls **im Pilotmaßstab**. Hier können Sulfatendkonzentration von 100 mg/L (eingangs 1.800 mg/L) erzielt werden. Das nachfolgende Fließschema verdeutlicht den Prozess.

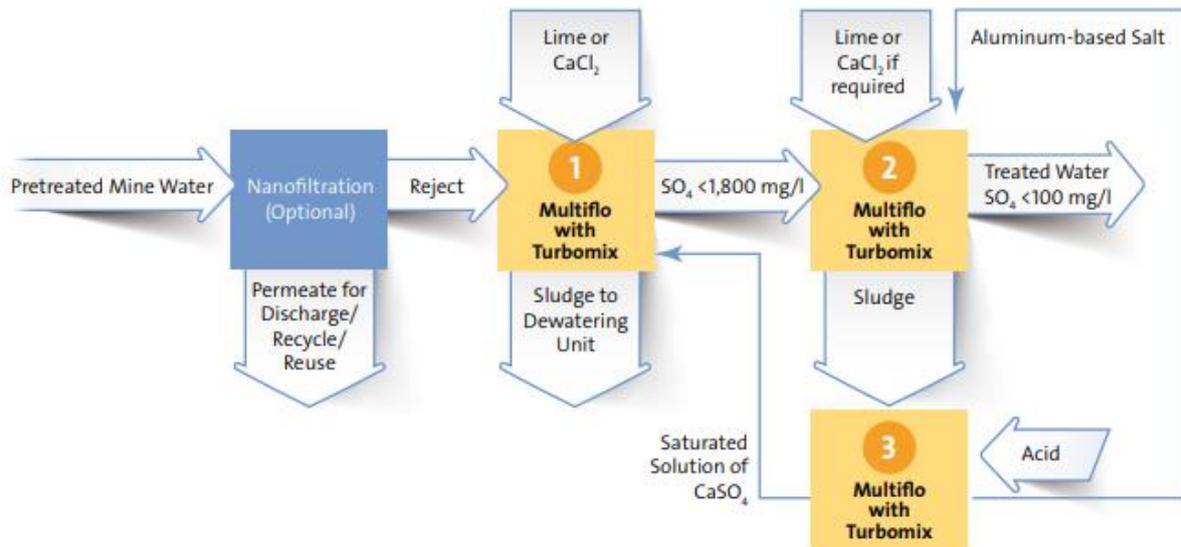


Abbildung 10: Fließschema LoSO<sub>4</sub>™ Prozess VEOLIA Water Technologies

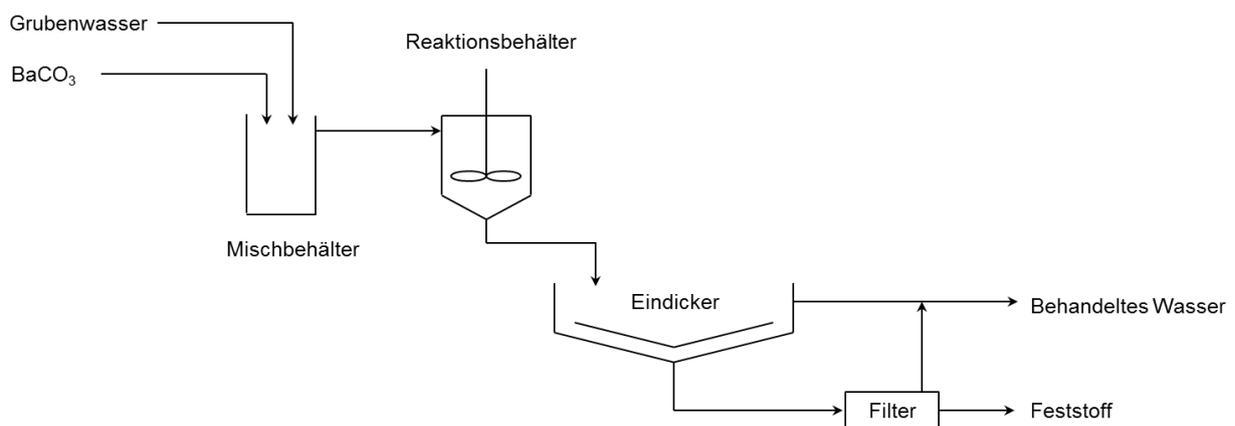
## 5 Bariumsulfatfällung

### 5.1 Grundprinzip

Kommt Sulfat in Kontakt mit Barium, entsteht die schwerlösliche Verbindung Barit (Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ ). Die Baritlöslichkeit liegt in etwa bei 2,5 mg/L (bei 20 °C). Das entspricht ca. 1 mg/L Sulfat. Zur Fällung eignen sich dabei alle Bariumsalze ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{BaS}$ ). Es sollte jedoch darauf geachtet werden, das  $\text{BaCO}_3$  vorwiegend im neutralen bzw. alkalischen Bereich eingesetzt werden kann aber  $\text{Ba(OH)}_2$  sowie  $\text{BaS}$  für einen weiten pH-Bereich geeignet ist.

Eine Überdosierung muss aufgrund der hohen Toxizität des Bariums zwingend ausgeschlossen werden. Prinzipiell ist damit jedoch jede beliebige Sulfatrestkonzentration erreichbar.

Ein vereinfachtes Prozessschema ist für die Fällungsreaktion mittels Bariumcarbonat in der folgenden Abbildung dargestellt. Vergleichbar mit der Gips- und Ettringitfällung erfolgt auch hier die Dosierung der Einsatzstoffe im ersten Prozessschritt. Anschließend wird eine Fest-Flüssigtrennung im Eindicker durchgeführt. Die Schlammbehandlung erfolgt mittels Filtration. Es besteht die Möglichkeit den kostenintensiven Einsatzstoff Barium durch rösten wieder zu gewinnen, wie es im Prozessfließbild der Bariumsulfid abgebildet ist.



**Abbildung 11: Prozessschema  $\text{BaCO}_3$ -Fällung**

Wird  $\text{BaS}$  zur Abtrennung eingesetzt können höhere Sulfatgehalte eliminiert werden, mit dem Effekt, dass weniger Gipsschlamm produziert wird. Jedoch entsteht als Nebenprodukt elementarer Schwefel, welcher eine erhebliche Brandlast mit sich bringt.

Im Prozessschema ist zudem der Prozess zur Rückgewinnung des Einsatzstoffes  $\text{BaS}$  angedeutet. Dieser Prozess lässt sich bei Temperaturen von 1.000°C, der Zugabe von Kohlenstoff (Kohle) und in einem Drehrohrofen realisieren. Gemäß Gleichung 6.



Bei Anwendung dieses Verfahrens würde die Anlage jedoch einen CO<sub>2</sub>-Emittenten darstellen.

Aufgrund des komplexen Prozessaufbaues und der damit verbunden hohen Investitions- sowie Betriebskosten, wird dieser Prozess in der Industrie derzeit nicht eingesetzt.

Nachfolgend abgebildet ist ein entsprechendes Prozessfließbild der Sulfatabtrennung.

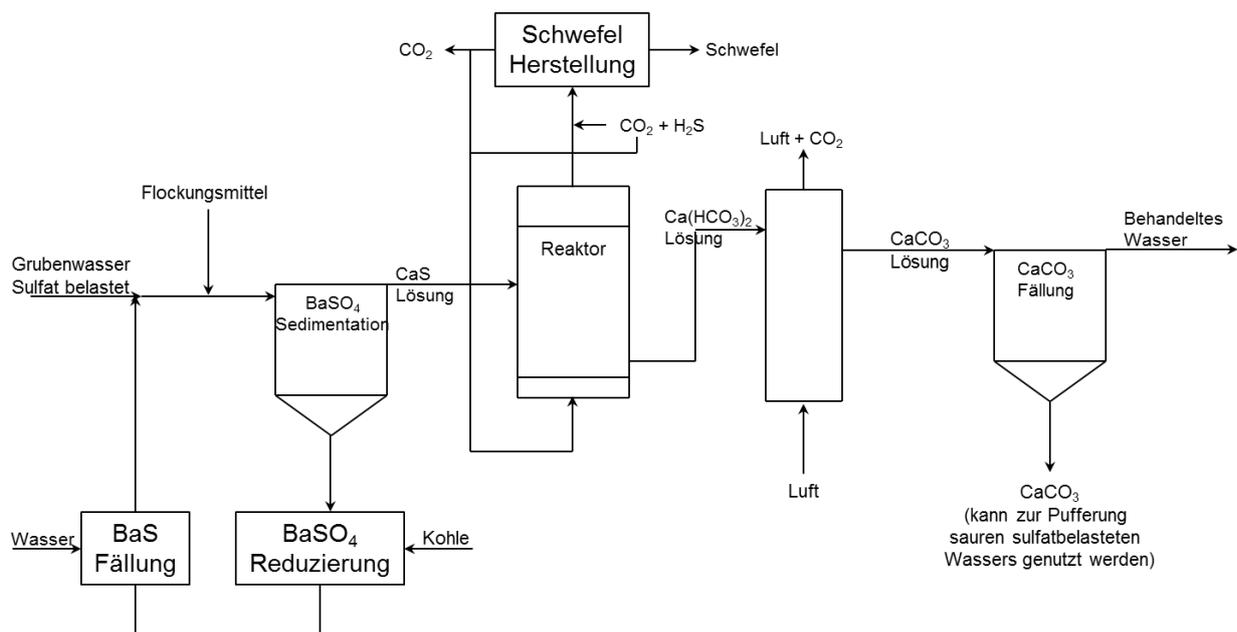


Abbildung 12: Prozessfließbild für den Einsatz von BaS [1]

Die Barit-Fällungsprodukte sind ungiftig und gut sedimentierbar. Bei Verwendung von Bariumchlorid (BaCl<sub>2</sub>) als Bariumquelle wird zwar die Sulfatkonzentration verringert, gleichzeitig aber Chlorid aufgestockt, wie folgende Beispielrechnung zeigt (entspricht quasi einer Bariumsulfatfällung nach vorheriger Gipsfällung).

- Sulfatausgangskonzentration: 2.000 mg/L
- Sulfatzielkonzentration: 220 mg/L
- Differenz: 1.780 mg/L, entspricht ca. 18,5 mmol/L
- Aufstockung Chlorid: 18,5 mmol/L x 2 x 35 mg/mmol = 1.295 mg/L

Bei Einsatz von Bariumhydroxid ist eine pH-Korrektur erforderlich. Anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, erhöhen bei pH-Absenkung ebenfalls die Neutralsalzkonzentrationen.

Barium ist ein sehr kostenintensiver Einsatzstoff, daher muss um die Prozesskosten zu senken das Barium zurückgewonnen / recycelt werden.

## 5.2 Hauptkomponenten

- Zwischenspeicherbecken zum Mischen und vergleichmäßigen der Zulaufströme
- Reaktionsbehälter inkl. Rührwerkstechnik
- Absetzbecken / Eindicker zur Abtrennung von Bariumsulfat und Metallsulfiden
- Schlammentwässerung z.B. Kammerfilterpresse oder Zentrifuge
- Lagertanks für Einsatzchemikalien
  - Tricalciumaluminat, Aluminiumhydroxid, Tonerdeschmelzzement
  - Dosiervorrichtungen für Flockungshilfsmittel und CO<sub>2</sub> zur pH-Korrektur

## 5.3 Wartungs- und Instandhaltungsaufwand

Bei Einsatz des einstufigen Prozesses kann von einem moderaten Wartungs- und Instandhaltungsaufwand ausgegangen werden. Vergleichbar mit der Gipsfällung. Der Einsatz des mehrstufigen Prozesses bedingt deutlich mehr Anlagentechnik und damit Überwachungstätigkeit.

## 5.4 Stoffstrombetrachtungen

### 5.4.1 Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen

Sulfatkonzentrationen können nahezu vollständig aus dem zu behandelnden Wasser entfernt werden. Abhängig ist dies von der zugegebenen Menge an Bariumverbindungen sowie der Reaktionszeit. Nachteile dieser Behandlungsmethode stellen zum einen die langen Aufenthalts- / Reaktionszeiten, die hohen Einsatzkosten für Barium und die überproportionale Anzahl an freiem Barium (mehr als theoretisch stöchiometrisch erforderlich) dar.

### 5.4.2 Einsatzstoffe und Mengen

Dies ist abhängig vom gewählten Verfahren.

Zur Fällung des Barit können BaS, BaCO<sub>3</sub> oder Ba(OH)<sub>2</sub> eingesetzt werden.

In den einzelnen Prozessen selbst werden Prozesswasser, Luft oder auch Kohle zur Rückgewinnung von Barium durch rösten erforderlich. Flockungshilfsmittel dient der besseren Abtrennung der gebildeten Feststoffflocken. Für den Einsatz von Bariumcarbonat im einstufigen Prozess ergaben sich 5,63 kg/m<sup>3</sup>.

### 5.4.3 Energiebedarfe

Der Energiebedarf für den Einsatz von Bariumcarbonat wird als einstufiger Behandlungsprozess mit 0,22 kWh/m<sup>3</sup> auf Niveau der Gipsfällung abgeschätzt. Bei

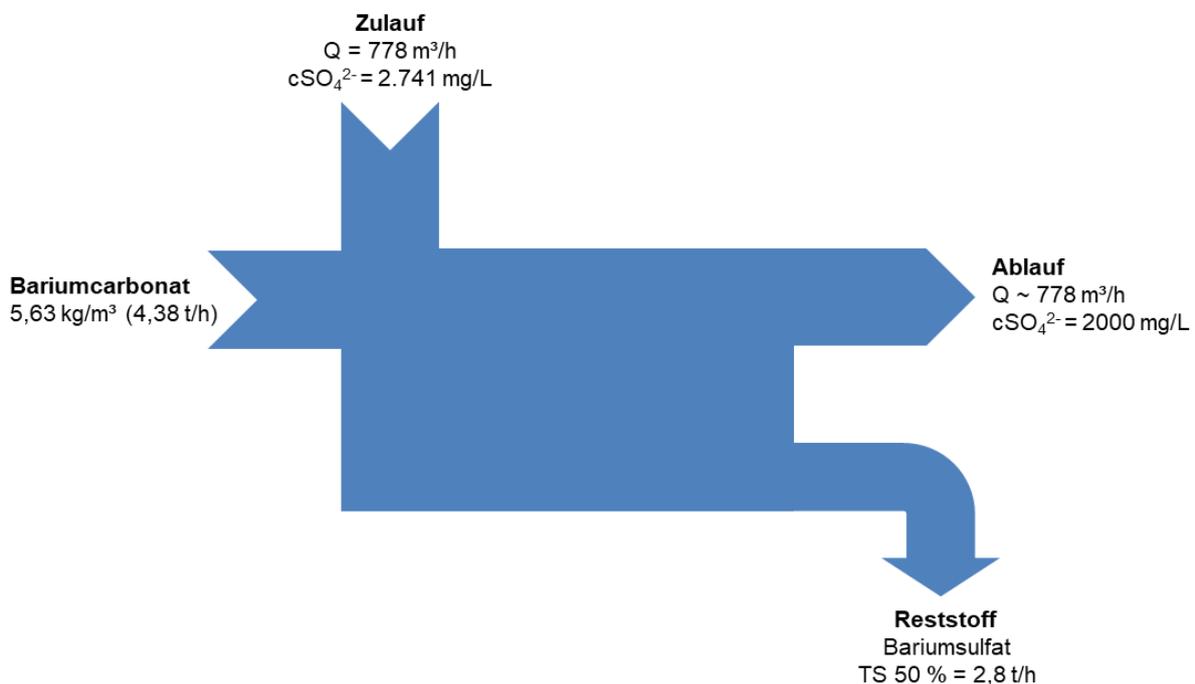
Wiedergewinnung des Eingangsstoffes Bariumsulfid mittels Reduzierung im Drehrohrofen und des mehrstufigen Verfahrens, wird ein Energiebedarf von 1 kWh/m<sup>3</sup> abgeschätzt.

#### 5.4.4 Reststoffe und Mengen

In den Prozessen fallen Abfallschlämme wie Bariumsulfat an. Dies kann durch rösten in Bariumsulfid überführt werden und in der ersten Prozessstufe erneut eingesetzt werden. Beim Prozess mit Bariumcarbonat wird zur Pufferung des sauren Grubenwassers zusätzlich Kalk (CaCO<sub>3</sub>) eingesetzt. Bei Untersuchungen wurde ermittelt, dass Calciumcarbonat die Bildung von Bariumsulfat deutlich fördern kann und stabilere Reststoffe bildet. [1] Bei Einsatz von BaS fällt neben dem Bariumsulfat, Calciumcarbonat an, welches wiederum zur Pufferung des Grubenwassers verwendet werden könnte. Zudem können Nebenprodukte wie Schwefel, Metalle und Bariumsalze aus dem Prozess gewonnen werden, welche zur Senkung der Behandlungskosten dienen. Beim einstufigen Verfahren und der Verwendung von Bariumcarbonat werden 1,4 t/h an entwässertem Schlamm gebildet. Beim mehrstufigen Prozess fallen rein rechnerisch rund 192 kg/h elementaren Schwefels als Produkt an. Die Bildung von Calciumcarbonat kann nicht näher bestimmt werden.

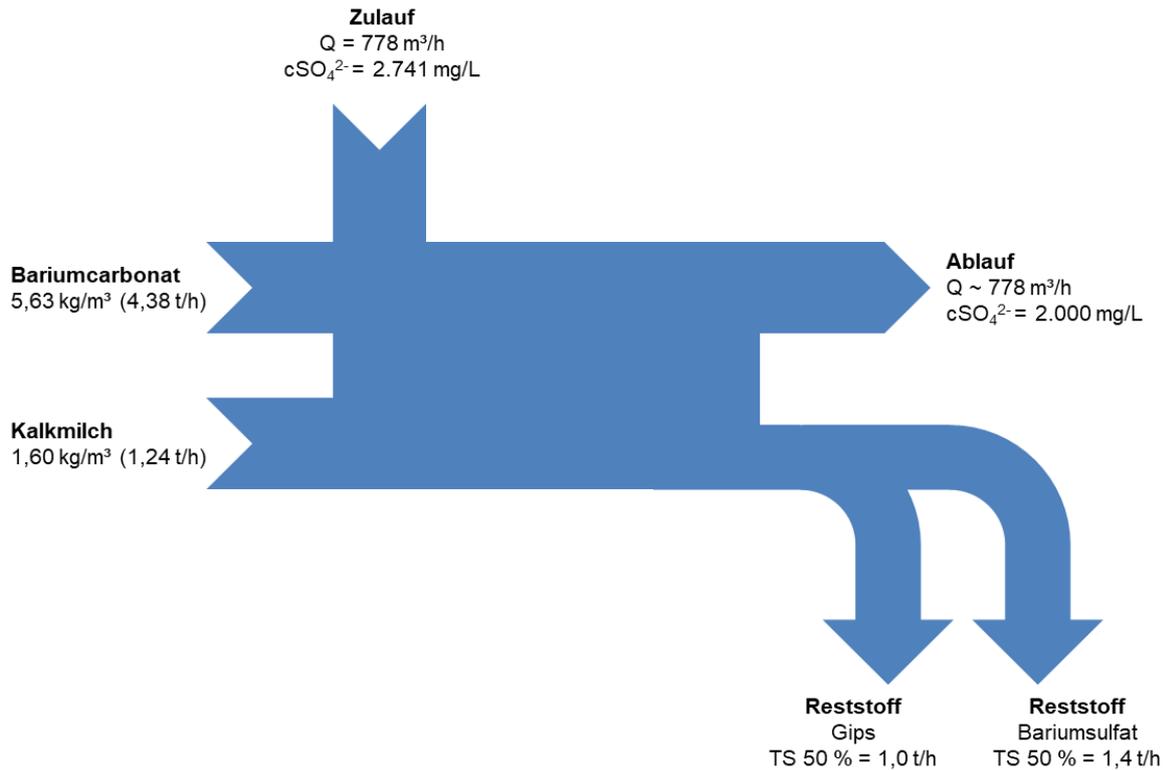
#### 5.4.5 Sankey Diagramm

##### Einstufiger Prozess mit Bariumcarbonat

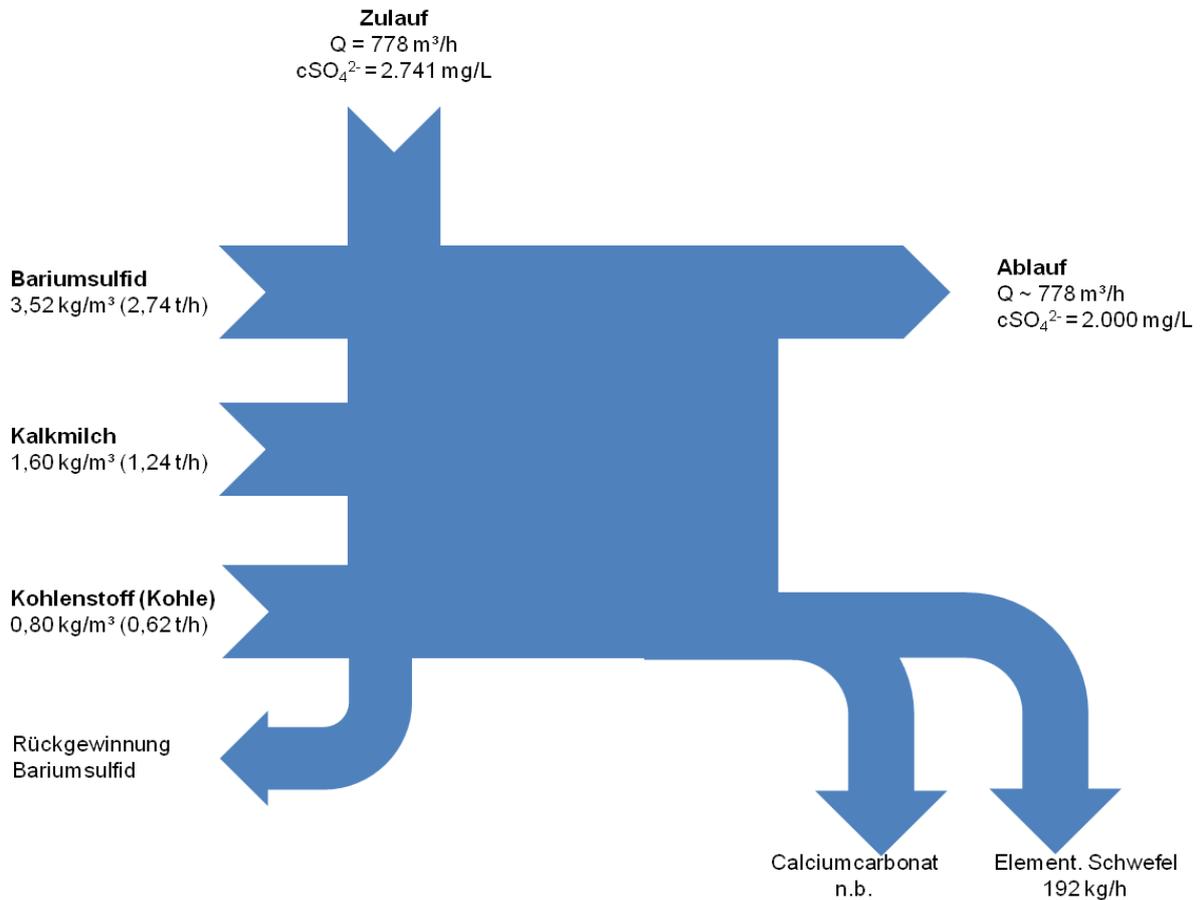


Mehrstufiger Prozess mit Bariumcarbonat

Für den direkten Vergleich der Verfahren mit einer Reduzierung von 2.741 mg/L auf 2.000 mg/L entspricht der mehrstufige Prozess mit Gipsfällung als erste Stufe rein der normalen Gipsfällung, da nur die erste Stufe notwendig wäre. Daher enthält nachfolgendes Sankey-Diagramm ein Beispiel, bei dem die Sulfatreduzierung zu gleichen Teilen auf die erste und zweite Stufe aufgeteilt ist.



### Mehrstufiger Prozess mit Bariumsulfid



### 5.5 Aktuelle Anwendungen

**Derzeitig ist keine großtechnische Anwendung bekannt.** Alle bekannten Ergebnisse für den Einsatz von Bariumverbindungen zur Abtrennung von Sulfaten aus aciden Grubenwässern **beruhen auf Laboruntersuchungen.**

## 6 Ionenaustausch

### 6.1 Grundprinzip

Der Prozess beruht darauf, dass ein Austausch von Ionen oder Molekülen zwischen einem Feststoff und einer Flüssigphase erfolgt, aber ohne dass das Austauschermaterial in seiner Struktur verändert wird. Dabei werden Ionen umso stärker an das Austauschermaterial gebunden, desto höher die Ladung und je kleiner der Ionenradius ist. D.h. das stärker bindende Ion verdrängt das schwächer bindende Ion von den Bindungsstellen des Ionenaustauschermaterials.

Im Fall von Calciumsulfat, wird das Anion typischerweise durch eine Hydroxylgruppe ausgetauscht. Dies erfolgt an einem positiv geladenen Austauscherharz und Calcium dementsprechend an einem negativ geladenen Harz. Die Austauschergruppe ist dabei meist Wasserstoff. [1]

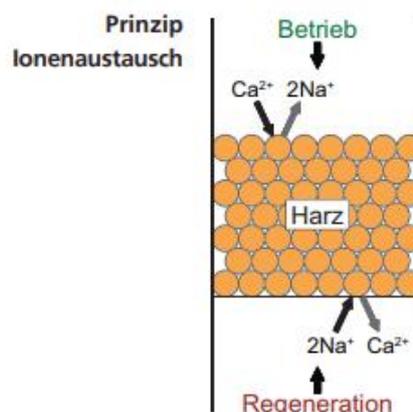


Abbildung 13: Prinzip des Ionenaustauschverfahrens

Neben der Ionenstärke zum Austausch sind des Weiteren der pH-Wert der Lösung sowie Art und Anzahl der Bindungsstellen des Ionenaustauschermaterials als auch die jeweilige Stoffkonzentration für den Prozess entscheidend.

### 6.2 Hauptkomponenten

- Vorlagebehälter Rohwasser ggf. aus einer Vorbehandlungsstufe
- Ionenaustauschereinheit für Anionen und Kationen
- Lagertanks für Regenerierchemikalien
- Pumpentechnik zur Förderung des Medium inkl. Dosierpumpen für Chemikalien
- Zwischenspeicher Eluat
- Zwischenspeicher behandeltes Wasser

### **6.3 Wartungs- und Instandhaltungsaufwand**

Der Wartungs- und Instandhaltungsaufwand wird insbesondere, wenn zusätzlich eine Gipsfällung im GYP-CIX-Verfahren erfolgt als hoch eingeschätzt.

### **6.4 Stoffstrombetrachtungen**

#### **6.4.1 Erreichbare Konzentrationen**

Die Wahl des jeweiligen Ionenaustauscherprozesses sowie der dabei erzielte Grad der Entsalzung orientieren sich am Anwendungsbereich sowie den betrieblichen und ökonomischen Randbedingungen.

Häufig wird dieses Verfahren in der Wasserenthärtung, bei der Entkarbonisation (Entfernung Karbonhärte) und bei der Vollentsalzung angewendet.

Dazu zählen:

- Lebensmittelindustrie
- Pharmaindustrie
- Galvanische Industrie zur Reduzierung des Spülwasserverbrauches
- Abwasserindustrie

Da Grubenwasser oft hochmineralisiert ist, müssen die Ionenaustauscher in relativ kurzen Zeitintervallen regeneriert werden. Dabei fallen bei großen zu behandelnden Volumenströmen hohe Reinigungs-/Betriebskosten an.

#### **6.4.2 Energiebedarfe**

Der Einsatz dieses Verfahrens bedingt einen geschätzten Energieeinsatz von 0,5 kWh/m<sup>3</sup>. Dieser Wert ergibt sich aus Erfahrungswerten und einer Abschätzung zur Stufenanzahl, Pumpentechnik sowie aus der Regeneration der Kationen- und Anionenkolonnen.

#### **6.4.3 Reststoffe und Mengen**

Am Ende des Prozesses fällt ein konzentrierter Eluatstrom an, welcher entweder weiter aufkonzentriert oder entsorgt werden muss. Beim GYP-CIX Prozess fällt zudem bei der Regeneration der Austauscherharze Gipsschlamm an. Dieser muss entwässert und ebenfalls entsorgt werden.

#### **6.4.4 Einsatzstoffe und Mengen**

Regenerierchemikalien, wie z.B. Natronlauge, Salzsäure, Kalkmilch (GYP-CIX Prozess), Schwefelsäure (GYP-CIX Prozess) oder Kohlenstoffdioxid (CARIX®).

Für die Regeneration der Anionen- und Kationentauscher des GYP-CIX-Verfahrens wurden für Kalkmilch rund 0,57 kg/m<sup>3</sup> und für Schwefelsäure rund 0,74 kg/m<sup>3</sup> ermittelt.

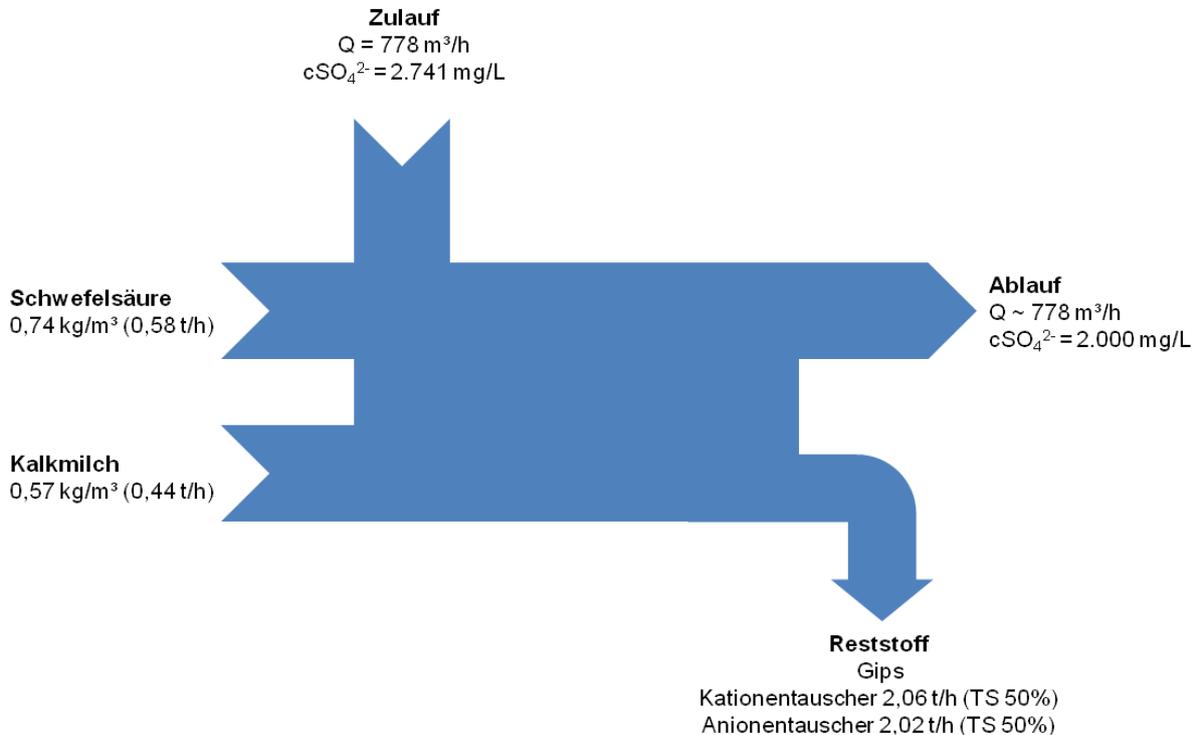
Zudem soll die folgende Beispielrechnung die erforderliche Ionenaustauschermenge sowie Regenerat- und Spülwassermenge verdeutlichen:

- Ausgangskonzentration im Rohwasser: **2.741 mg/L Sulfat**
- Restkonzentration: **2.000 mg/L** (Praktisch Teilstrombehandlung erforderlich: 1. Teilstrom wird behandelt und mit 2. unbehandeltem Teilstrom verschnitten)
- Annahme vollständiger Sulfatentfernung, andere Anionen vernachlässigt  
**Beladungskapazität des Ionentauschers 1,7 eq/l<sub>H+</sub>**. Dieser Wert stellt einen theoretischen best-case-Wert dar, da Totkapazitäten in dieser Größenordnung liegen, nutzbare Kapazitäten jedoch geringer sind.
- **Zu entfernende Sulfatäquivalente** im Rohwasser: **15,4 meq/L**
- **Behandlungskapazität** des Tauschers:  $1.700 \text{ meq/l}_H : 15,4 \text{ meq/L} = 110 \text{ L/l}_H$   
Dies entspricht einem best case, bei dem die Gesamtkapazität für Sulfat zur Verfügung steht. Praktisch erfolgt jedoch die Aufnahme weiterer Anionen.
- **Wassermenge:** 778 m<sup>3</sup>/h entspricht **18.672 m<sup>3</sup>/d**
- **Harzmenge** in Abhängigkeit des Regenerationsintervalls :
  - 1 mal pro Tag – ca. **169 m<sup>3</sup>**
  - 1 mal alle 2 Tage – ca. 338 m<sup>3</sup>
  - 1 mal pro Woche – 1.183 m<sup>3</sup>
- **Regeneriermittelmenge:** ca. 2 BV – **338 m<sup>3</sup>** Regenerat (Harzmenge 169 m<sup>3</sup>)
- Verdrängungswasser / Waschwasser: 5 BV (untere Grenze in der Praxis)  
**Waschwassermenge: 845 m<sup>3</sup>**
- Zu behandelnde oder zu entsorgende **Regenerat- und Waschwassermenge:**  
**1.183 m<sup>3</sup>**

Selbst unter günstigsten Bedingungen fallen im Verhältnis zur Rohwassermenge ca. 6 % Restlösung zur Behandlung bzw. Entsorgung an. Praktisch würde dieser Wert auf 50 % und mehr steigen, wenn die nutzbaren Beladungskapazitäten und die Konkurrenz mit anderen Anionen berücksichtigt werden.

## 6.4.5 Sankey Diagramm

### GYP-CIX Verfahren



Beim klassischen Ionenaustauscher Prozess fallen unter günstigen Bedingungen rund 6 % des zulaufenden Grubenwassers als Restlösung an. Dies entspricht bei  $778 \text{ m}^3/\text{h}$  ca.  $47 \text{ m}^3/\text{h}$ , welche entsorgt oder aufbereitet werden müssen. Das oben aufgeführte Sankey-Diagramm soll anhand des GYP-CIX Verfahrens den möglichen Feststoffanfall verdeutlichen.

Der Prozess generiert bei einer gleichbleibenden Restkonzentration an Sulfat von  $2.000 \text{ mg/l}$  am Ablauf rund  $4,1 \text{ t/h}$  Gipsschlamm (TS 50%) für das betrachtete Grubenwasser der RAG Ibbenbüren. Dies stellt ein vielfaches im Vergleich zur klassischen Gipsfällung dar und sollte bei der Auswahl eines geeigneten Behandlungsverfahrens zwingend beachtet werden.

## 6.5 Aktuelle Anwendungen

Ionenaustauscher werden seit langer Zeit im industriellen Maßstab angewendet. Eine Neuerung stellt dabei der GYP-CIX Prozess dar. Dieser wurde erstmals in Südafrika zur Abtrennung von Sulfat aus Wasser nahe der Gipssättigung eingesetzt. Eine alleinstehende Behandlung kann bis Sulfatkonzentrationen von  $2.000 \text{ mg/L}$  und Calciumkonzentrationen bis  $1.000 \text{ mg/L}$  erfolgen. Bei höheren Konzentrationen muss eine Vorbehandlung des zu behandelnden Grubenwassers durchgeführt werden. Damit wird die Foulingproblematik deutlich gesenkt. Ein Vorteil dieser Methode ist der Einsatz von kostengünstigen

Chemikalien zur Regeneration der Austauscherharze. D.h. zur Kationen Regeneration wird 10 % Schwefelsäure und zur Anionen Regeneration 2 % Kalkmilch eingesetzt. [11]

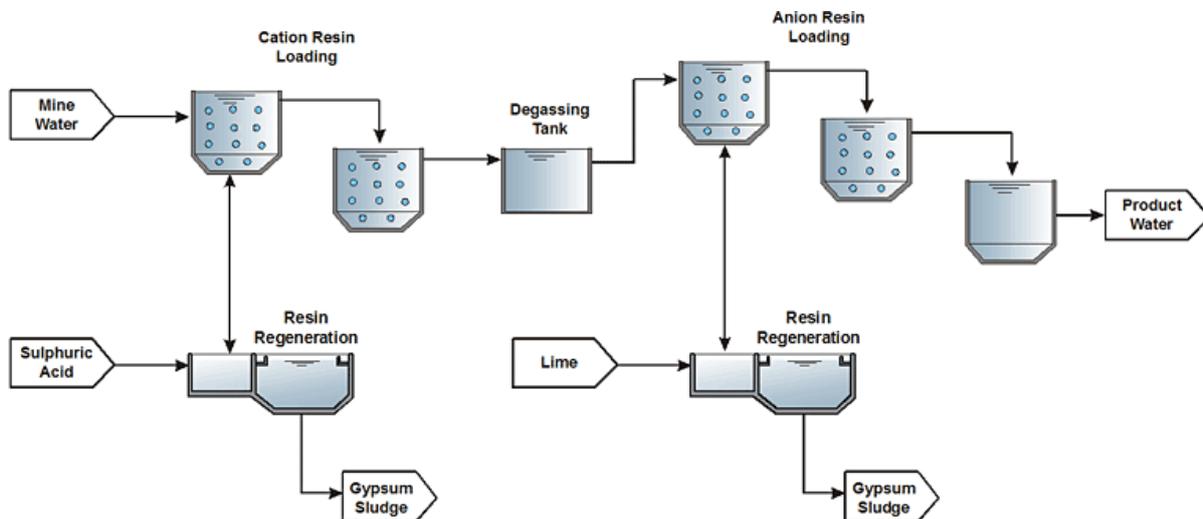


Abbildung 14: Fließschema des GYP-CIX-Prozesses

Die Austauscherharze besitzen die Fähigkeit speziell Calcium- bzw. Sulfationen abzutrennen. Als Endprodukt entsteht Gips. Zusätzlich wird der TDS durch Co-Fällung gesenkt. Bei Untersuchungen einer Abwasserprobe des ehemaligen Kupfertagebau Berkeley Pit in Butte Montana konnten die nachfolgenden Ergebnisse erzielt werden. Am Ende des Behandlungsprozesses wurden Sulfatkonzentrationen von 200 mg/L analysiert, der pH-Wert lag im leicht alkalischen Bereich und es erfolgte zudem eine Reduzierung weiterer gelöster Metallionen wie Eisen, Kupfer und Zink. Trotz dessen, dass die Wirksamkeit des Prozesses nachgewiesen wurde und auch eine **Pilotanlage** mit einem Durchsatz von 24 m<sup>3</sup>/d [11] erfolgreich getestet wurde, sind **derzeitig keine aktiven Anwendungen im Bereich der Grubenwasserbehandlung** bekannt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Untersuchung zur Behandlung von Abwasser des ehemaligen Kupfertagebaus Berkeley Pit mittels GYP-CIX [1]

Parameter	Einheit	Ausgangslösung	Nach Vorbehandlung mit Kalkmilch	GYP-CIX
TDS	mg/L	10.000	3.000	350
pH		2,7	8,5	8,0
Calcium	mg/L	490	600	50
Magnesium	mg/L	420	350	20
Natrium	mg/L	70	70	50
Eisen	mg/L	1.100	0,1	<0,1
Parameter	Einheit	Ausgangslösung	Nach Vorbehandlung mit Kalkmilch	GYP-CIX

<b>Mangan</b>	mg/L	182	3,6	<0,1
<b>Kupfer</b>	mg/L	186	<0,1	<0,1
<b>Zink</b>	mg/L	550	<0,1	<0,1
<b>Sulfat</b>	mg/L	8.000	1.980	200

Die Firma VEOLIA Water Technologies bietet ein Verfahren zur Aufbereitung / Enthärtung von Trinkwasser an. Dieses ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Vorteil dieses Verfahrens ist zum einen die kompakte Bauweise und zum anderen, dass zur Regeneration der Austauscherharze keine zusätzlichen Chemikalien eingesetzt werden müssen. Damit kommt es zu keinem Aufsalzungseffekt. Als Beispiel wurde die Behandlung eines Rohwassers mit einem Sulfatgehalt von 100 mg/L erwähnt, das System ist in der Lage diesen auf 23 mg/L zu senken. Der Ausgangs pH-Wert lag bei 7,2 und am Prozessende bei 7,6.

Die Funktionsweise kann wie folgt beschrieben werden. Das Rohwasser durchströmt die Ionenaustauscher, dabei werden Kationen wie Calcium, Magnesium und Natrium abgetrennt zudem werden die Anionen Sulfat, Nitrat und Chlorid gebunden. Als Reaktionsprodukt entsteht Kohlenstoffdioxid. Zur Regeneration der Harze wird Wasser aus dem Regenerierspeicher verwendet, dieses ist mit CO<sub>2</sub> gesättigt. In der Regenerierlösung entsteht aus CO<sub>2</sub> und Wasser, das Anion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sowie das Kation H<sup>+</sup>. Diese Ionen werden gegen die am Austauscherharz befindlichen Ionen ausgetauscht. CO<sub>2</sub> wird zum einen im Eluatentgaser zu 95 % zurückgewonnen oder durch einen separaten CO<sub>2</sub>-Tank zugesetzt. Das Reinstwasser durchläuft einen Riesler zur CO<sub>2</sub>-Entfernung. Das Eluat wird in einem Speicher gelagert, für die Kreislauffahrweise werden gemäß technischer Angaben 40 % für den nächsten Regenerierschritt wiederverwendet. [14]

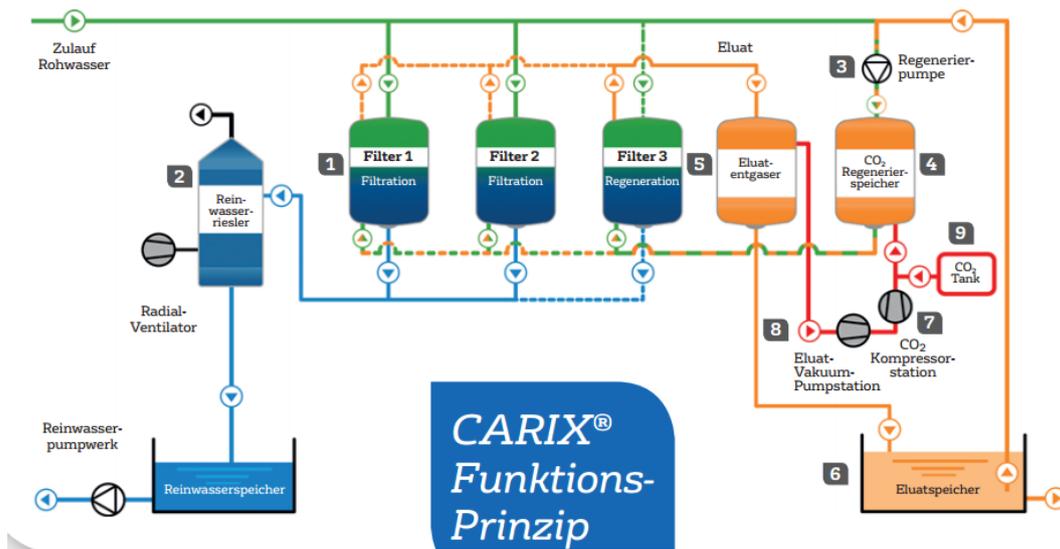


Abbildung 15: Funktionsprinzip Verfahren CARIX® [14]

## 7 Membranverfahren

### 7.1 Grundprinzip

In Membranprozessen wird ein Wasser-/Abwasserstrom in zwei Phasen aufgetrennt. Membranen trennen hierbei den sogenannten Feed-Strom in einen Filtrat- oder Permeat-Strom und einen Retentat- bzw. Konzentratstrom auf. Ursache ist die unterschiedliche Durchlässigkeit bzw. Transportfähigkeit der Membranen für verschiedene Wasserinhaltsstoffe. Triebkraft kann ein Druck-, Temperatur, Konzentrationsgradient sein oder auch ein Unterschied im elektrischen Potential. In der nachfolgenden Abbildung ist das Grundprinzip des Membranverfahrens dargestellt.

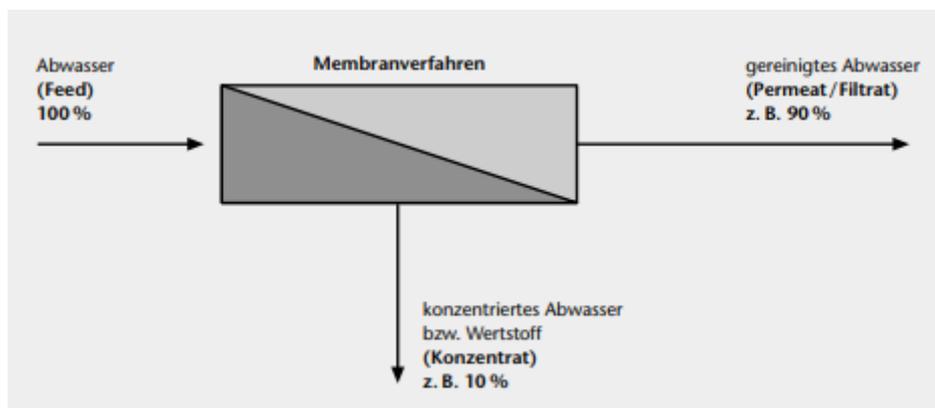
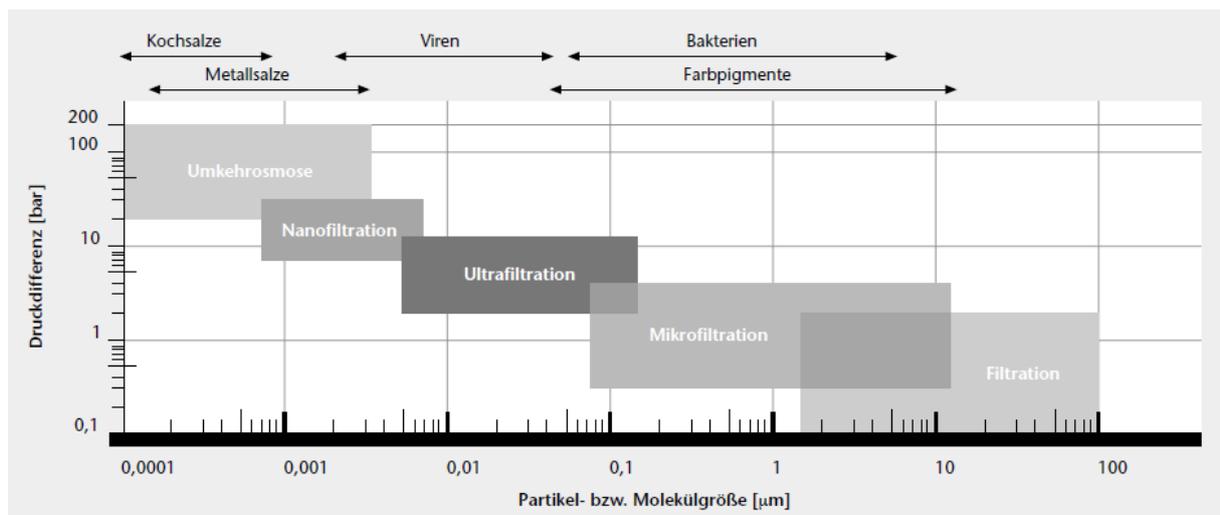


Abbildung 16: Grundprinzip des Membranverfahrens [7]

Mit Hilfe der druckgetriebenen Membrantechnik können Abwässer bis in den molekularen Bereich aufbereitet werden. Dies unterscheidet das Verfahren von den konventionellen Filtrationstechniken. Entscheidend bei der Wirksamkeit von Membransystemen sind zwei Faktoren: die Selektivität der Membranen sowie die Leistungsfähigkeit der Membranen ( $l/(m^2 h)$ ). [7]

Membranverfahren werden anhand ihrer Fähigkeit unterschiedlich große Partikel bzw. Moleküle zu trennen eingeteilt. Folgende Abbildung gibt dazu einen Überblick der einzelnen Membranverfahren, des jeweilig vorherrschenden Druckes und des Trennungsvermögens.



**Abbildung 17: Übersicht von angewandten Membran- sowie Filtrationsverfahren in Abhängigkeit von Trenngrenze und Druck [7]**

Bei der Betriebsweise von Membrananlagen werden „Crossflow“ (Querstromfiltration) sowie „Dead-End“ unterschieden. Die Querstromfiltration stellt dabei die technisch am häufigsten verwendete Betriebsweise dar. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass bei der Querstromfiltration versucht wird eine Deckschichtbildung auf den Membranen zu vermeiden und den Permeatfluss möglichst über einen großen Zeitraum auf einem hohen Niveau zu halten. Bei der „Dead End“-Betriebsweise lagern sich, die im zu reinigenden Prozesswasser, enthaltenen Inhaltsstoffe als Deckschicht auf dem Filtermaterial ab, was zu einer Abnahme der Filtrationsleistung führt. Rückspüllreinigungsprozesse müssen hierzu installiert werden. Aus energetischer Sicht betrachtet weist die Crossflow-Betriebsweise deutlich höhere Energieverbräuche auf, als vergleichsweise der „Dead-End“-Prozess. Betriebliche Erfahrungswerte liegen für Crossflow-Verfahren bei 2 kWh/m<sup>3</sup> - 10 kWh/m<sup>3</sup> (Mikrofiltration, Ultrafiltration) sowie zwischen 0,5 kWh/m<sup>3</sup> - 5 kWh/m<sup>3</sup> (Nanofiltration, Umkehrosmose). Energieverbräuche der „Dead-End“-Verfahren liegen im Bereich von 0,1 kWh/m<sup>3</sup> bis 0,3 kWh/m<sup>3</sup>. [7] Die Lebensdauer der eingesetzten Membranen hängt von verschiedenen Einflussfaktoren ab. Dazu zählen unter anderem die Art des zu behandelnden Abwassers, pH-Wert, enthaltene Inhaltsstoffe sowie Art und Häufigkeit der Reinigung. Generelle Angaben zur Standzeit und zu Entsorgungskosten können daher nicht angegeben werden. Nanofiltrationsprozesse arbeiten bei höheren Drücken wie beispielsweise die Mikrofiltration damit einhergehen aber auch höhere Betriebskosten. Mit Hilfe der Nanofiltration kann eine hohe Abtrennungsrate für Sulfat erzielt werden. Monovalente Ionen wie Nitrat können durch die Verwendung von Membranen mit einer negativen Oberflächenbeladung ebenso abgetrennt werden. [13] Einsatzgebiete stellen neben der Entfernung von Sulfat (bis zu 90 %), die Teilenthärtung von Wasser und den Rückhalt organischer Inhaltsstoffe dar.

Der Einsatz einer Umkehrosmoseanlage ist aus Kostensicht nur dann sinnvoll, wenn neben dem Sulfat zusätzlich monovalente Abwasserinhaltsstoffe abgetrennt werden müssen.

## 7.2 Hauptkomponenten

Membranverfahren mit Trenngrenzen unterhalb der Ultrafiltration ermöglichen die Abtrennung von Salzen aus Wasser. Die Entfernung von Chlorid als Anion des Kochsalzes (Natriumchlorid, NaCl), wie es im Grubenwasser am Standort Ibbenbüren hauptsächlich vorliegt, erfordert Membranen im Bereich der Umkehrosmose.

Um Trennprozesse in Umkehrosmosemembransystemen zu ermöglichen, muss eine Druckdifferenz, welche größer als der osmotische Druck in der Lösung bzw. im Wasser ist, aufgebracht werden. Erwärmung oder ein Phasenwechsel sind nicht erforderlich. Die Hauptenergie in Umkehrosmoseprozessen ist für die Erzeugung des erforderlichen Feeddruckes notwendig. Eine typische Entsalzungsanlage mittels Umkehrosmose besteht aus vier Hauptbestandteilen:

- Feed-Vorbehandlung
- Hochdruckstufe
- Membransystem
- Permeat-Nachbehandlung.

Feed-Vorbehandlungen sind erforderlich um Membranverblockungen zu verhindern bzw. zu minimieren, d.h. das sogenannte Scaling zu verhindern. Typische Scaling-Verursacher sind Eisen- und Manganausfällungen auf der Membran sowie Calcit- oder auch Gipsablagerungen. Insbesondere Gipsablagerungen sind als irreversibel zu bewerten, welche Membranen dauerhaft schädigen können. Daher werden Umkehrosmoseanlagen i.d.R. in Verbindung mit Antiscalant-Dosierungen betrieben.

Eine Behandlungsanlage besteht dabei aus folgenden Hauptkomponenten.

- Vorbehandlungsstufe inkl. Feststoffabtrennung
- Vorlagebehälter des zu behandelnden Wassers
- 
- Membraneinheit inkl. der erforderlichen Pumpentechnik
- Lagertank für Retentat
- Zwischenspeicher für Eluat
- Beim SPARRO-Prozess werden zudem
  - Abscheider für überschüssigen Gipsschlamm sowie
  - Separater Gipsschlammtank notwendig.

### **7.3 Wartungs- und Instandhaltungsaufwand**

Der Wartungs- und Instandhaltungsaufwand ist qualitativ als hoch einzustufen. Ursächlich sind erforderliche Membranwechsel, Maßnahmen zur Konzentratbehandlung sowie erforderliche Vorbehandlungsschritte

### **7.4 Stoffstrombetrachtungen**

#### **7.4.1 Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen**

In Abhängigkeit von erreichbaren Ausbeuten und Ausgangskonzentrationen sind Ablaufkonzentrationen bis in den einstelligen mg/L-Bereich möglich.

#### **7.4.2 Einsatzstoffe und Mengen**

- Chemikalien zur Vorbehandlung des Zulaufstromes (Vorfällung)
- Dosierung von Antiscalant zur Vermeidung von Scaling Problematiken
- Nachbehandlung des Konzentratstromes

Erfahrungen der UIT mit Grubenwässern zeigten jedoch, dass eine Antiscalantdosierung in Verbindung mit Schwermetallen und Mangan gegensätzliches bewirken kann und zu Verblockungen führen kann.

#### **7.4.3 Energiebedarfe**

Bei der Erarbeitung der Konzeptstudie „Behandlung der im Rahmen der Flutung des Bergwerkes Ibbenbüren anfallenden Flutungswässern“ durch UIT mit Stand vom März 2017. Wurde eine Grobauslegung einer Umkehrosmoseanlage mit Hilfe der Software ROSA-Berechnungstool von DOW durchgeführt. Grundlage hierzu bildeten die mittleren Konzentrationen in der Mischung von Ost- und Westfeld Ibbenbüren bei einem Grubenwasserniveau von +63 mNN und eine zu behandelnde Grubenwassermenge von ca. 600 m<sup>3</sup>/h. Nachfolgend sind diese Ergebnisse zusammenfassend dargestellt.

Feed Flow to Stage 1	750.00 m <sup>3</sup> /h	Pass 1 Permeate Flow	479.9 m <sup>3</sup> /h	Osmotic Pressure:	
Raw Water Flow to System	600.00 m <sup>3</sup> /h	Pass 1 Recovery	80.0 %	Feed	1.38 bar
Feed Pressure	22.09 bar	Feed Temperature	15.0 C	Concentrate	6.18 bar
Flow Factor	0.85	Feed TDS	3418. mg /l	Average	3.78 bar
Chem. Dose (100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.00 mg/l	Number of Elements	640	Average NDP	15.9 bar
Total Active Area	26160.64 M <sup>2</sup>	Average Pass 1 Flux	18.35 lmh	Power	575.34 kW
Water Classification: Wastewater with Conventional pretreatment, SDI < 5				Specific Energy	1.20 kWh/m <sup>3</sup>

Stage	Element	#PV	#Ele	Feed Flow (m <sup>3</sup> /h)	Feed Press (bar)	Recirc Flow (m <sup>3</sup> /h)	Conc Flow (m <sup>3</sup> /h)	Conc Press (bar)	Perm Flow (m <sup>3</sup> /h)	Avg Flux (lmh)	Perm Press (bar)	Boost Press (bar)	Perm TDS (mg/l)
1	SW3oXLE-440i	60	8	750.00	21.74	150.00	366.85	19.12	383.15	19.53	0.00	0.00	5.10
2	SW3oXLE-440i	40	4	366.85	18.78	0.00	270.02	17.72	96.83	14.80	0.00	0.00	10.93

Pass Streams (mg/l as Ion)								
Name	Feed	Adjusted Feed		Concentrate		Permeate		
		Initial	After Recycles	Stage 1	Stage 2	Stage 1	Stage 2	Total
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub>	0.90	0.91	1.63	3.32	4.50	0.02	0.04	0.03
K	11.54	11.54	20.71	42.26	57.35	0.07	0.16	0.09
Na	577.14	577.14	1037.45	2119.48	2878.36	1.46	3.14	1.80
Mg	131.25	131.25	236.16	482.74	655.79	0.06	0.14	0.08
Ca	316.80	316.80	570.02	1165.20	1582.90	0.15	0.33	0.19
Sr	1.08	1.08	1.94	3.97	5.40	0.00	0.00	0.00
Ba	0.03	0.03	0.05	0.11	0.15	0.00	0.00	0.00
CO <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
HCO <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NO <sub>3</sub>	0.21	0.21	0.37	0.74	1.00	0.01	0.02	0.01
Cl	346.41	346.41	621.90	1269.50	1723.29	1.84	3.97	2.27
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO <sub>4</sub>	2030.65	2030.65	3653.48	7467.93	10144.81	1.29	2.75	1.58
SiO <sub>2</sub>	2.00	2.00	3.59	7.31	9.92	0.02	0.04	0.02
Boron	0.16	0.16	0.26	0.50	0.66	0.03	0.06	0.04
CO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TDS	3418.93	3418.94	6148.79	12565.44	17067.26	5.10	10.93	6.28
pH	7.60	7.60	7.60	7.58	7.57	7.55	7.50	7.54

Abbildung 18: Zusammenstellung der Grobauslegung mittels des Software Tools ROSA-Berechnungstool der Firma DOW

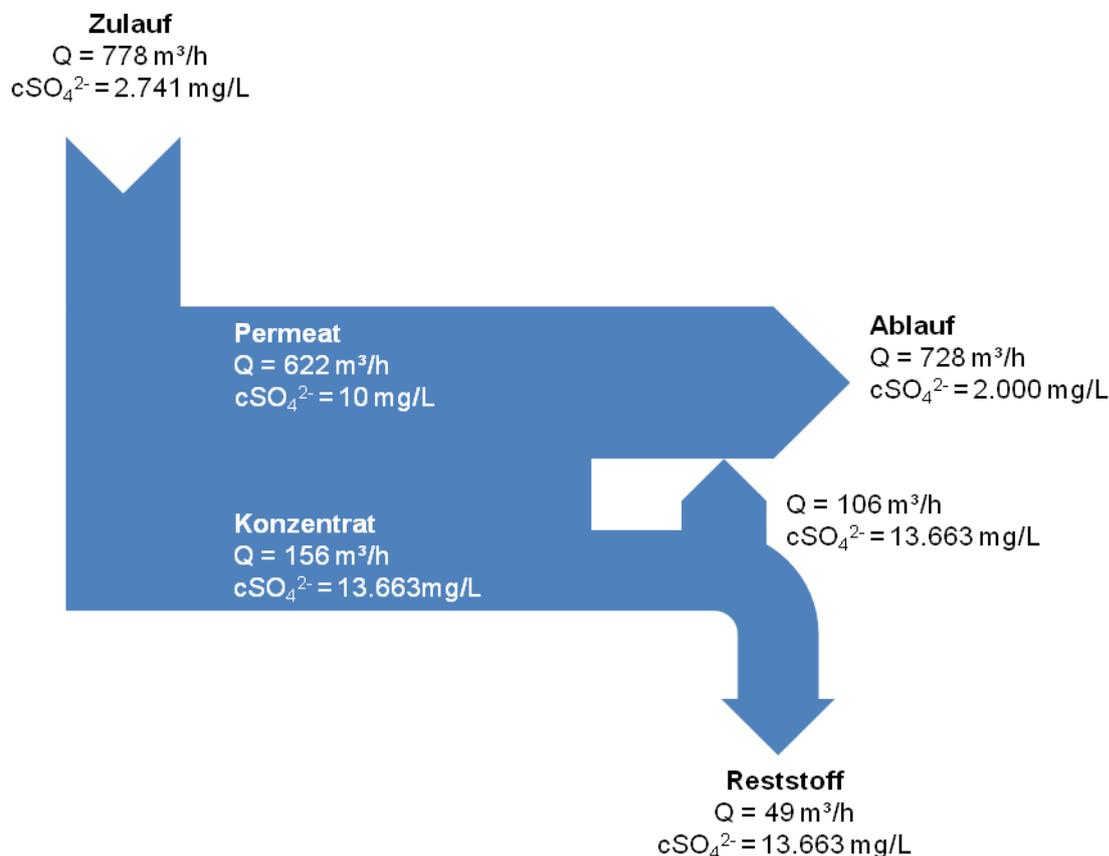
Es zeigte sich, dass eine zu behandelnde Wassermenge von 600 m<sup>3</sup>/h im vorliegenden Fall einen Feed-Druck von ca. 22 bar bei 80 % Ausbeute benötigt. Die resultierende

TDS-Konzentration beträgt ca. 10 mg/L, der spezifische Energiebedarf wird mit 1,2 kWh/m<sup>3</sup> angegeben. Aufgrund der hohen Volumenströme werden für die Anlage 620 4“-Membranen benötigt.

#### 7.4.4 Reststoffe und Mengen

Rund 20 % des Volumenstromes verbleiben theoretisch als zu entsorgender Konzentratstrom. Der Permeatstrom weist dabei eine Sulfatkonzentration von 10 mg/L auf. Durch verschneiden des Permeat- und Konzentratstromes auf eine Endkonzentration von 2.000 mg/L generiert das System einen Reststoffstrom von 49 m<sup>3</sup>/h. Metalle können dabei durch geeignete Maßnahmen vom Retentat abgetrennt und weiterverwendet werden. [5].  
 Vergleiche hierzu Punkt 7.4.5.

#### 7.4.5 Sankey Diagramm



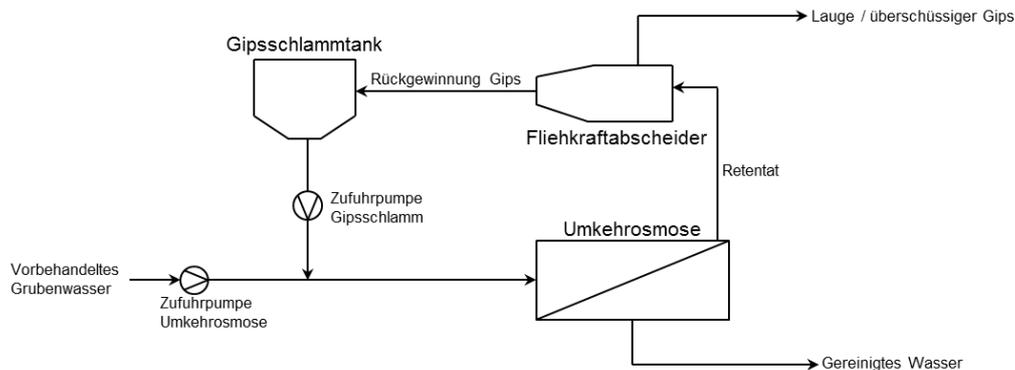
#### 7.5 Aktuelle Anwendungen

Membrantechnologien finden in zahlreichen industriellen Branchen ihren Einsatz. Hierzu zählen unter anderem die Lebensmittelindustrie, Papierindustrie, Faser- und Textilindustrie sowie der Einsatz in Kraftwerken oder bei der Aufbereitung von Deponiesickerwasser.

Nanofiltrationsanlagen kommen überwiegend in Großanlagen der Trinkwasseraufbereitung zum Einsatz. Anlagen zur Aufbereitung von 98.000 m<sup>3</sup> Trinkwasser/d werden in Saudi

Arabien betrieben, auch als Vorbehandlungsstufe bei der Meerwasserentsalzung wird es eingesetzt. Der Konzentratstrom wird jedoch auch „einfach“ ins Meer zurückgeleitet.

**Verfahren zur Aufbereitung von saurem sulfatreichen Grubenwasser wie dem SPARRO-Prozess (slurry precipitation and recycle reverse osmosis) befinden sich dabei jedoch erst im Pilotmaßstab.** Hierbei beruht der Demineralisierungsprozess auf der Umkehrosmose. Dabei wird Nassschlamm für den Schutz der Membranen eingesetzt. An diesem kristallisieren Feststoffe und Rückhalteraten von bis zu 95% werden eingehalten. Der Einsatz dieses Behandlungsverfahrens erfordert jedoch besondere Aufmerksamkeit im Hinblick auf Energieverbrauch, Einsatzkosten für Chemikalien, Auslegungsparameter der Prozesskomponenten (abhängig von zu behandelndem Prozesswasser). Zudem ist eine Optimierung des Prozesses für Partikelgröße, Schlammkonzentration sowie Rezyklierrate für den Anwendungsfall zu untersuchen. [13]



**Abbildung 19: Fließbild SPARRO-Prozess [5]**

Aufgrund hoher Calcium- und Sulfatkonzentration im Grubenwasser ist eine Vorbehandlungsstufe unumgänglich, da es ansonsten zu erheblichen Schädigungen der Membranen und dessen Versagen kommen würde.

Eine Kombinationsanlage bestehend aus Filtration, Fällung und Flotation. Wurde im Juni 1995 von der WISMUT GmbH am Standort Helmsdorf mit einer Wasserbehandlungskapazität von 250 m<sup>3</sup>/h in Betrieb genommen. Diese Anlage diente der spezifischen Abtrennung von Uran mittels Ionenaustauscher und anschließender Nanofiltration. Weitere kritische Parameter sind Radium und Arsen, im behandelten Porenwasser sind zudem bis zu 6.000 mg/l Sulfat gelöst. Die Behandlung des uranfreien Effluent aus der Ionenaustauscherstufe erfolgt nachfolgend mittels Fällung/Flockung. Innerhalb des Prozesses konnten die behördlichen Ablaufwerte eingehalten werden. [8] Aufgrund der eingesetzten Kochsalzlösung für die Elution des beladenen Austauschers kam es häufig zu Problemen mit der Anlagentechnik. Die Anlage wurde von 1995 bis vermutlich 2002 in der

oben beschriebenen Weise betrieben. 2002 erfolgte ein Umbau und eine verfahrenstechnische Umrüstung zur klassischen Gipsfällung.

## 8 HeSR-Verfahren

### 8.1 Grundprinzip

Mit dem High-efficient-Sulfate-Removal-Verfahren wird die Nanofiltration mit der Gipsfällung kombiniert. Erreichbare Restkonzentrationen liegen mit  $< 600$  mg/L deutlich unter denen der Gipsfällung.

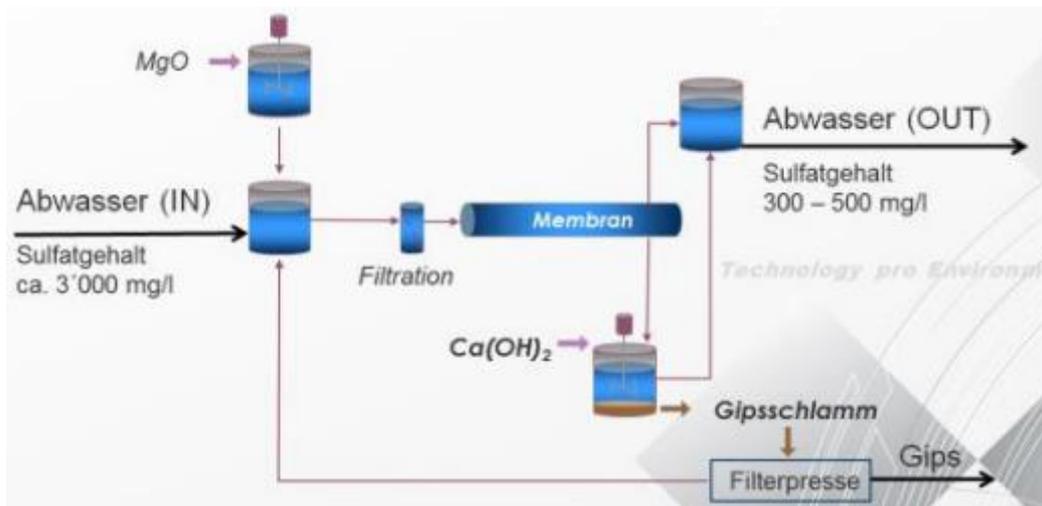


Abbildung 20: Prinzipschema HeSR-Verfahren

Vorbehandlungen wie Fällung, Sedimentation, Filtration („Grobfiltration“ – Feinfiltration) werden auch beim HeSR-Verfahren angewandt. Die Vorneutralisation bzw. Fällung erfolgt ohne Ca-haltige Neutralisationsmittel zur Vermeidung von Gipsscaling auf der Membran. Vorzugsweise wird Magnesiumoxid bzw. -hydroxid eingesetzt.

Die Filtrationsstufe stellt im Prinzip eine Nanofiltration dar. Das Permeat wird zusammen mit der Klarphase aus der Retentatnachbehandlung, d.h. Gips-Fällung, mit Mischkonzentrationen kleiner 600 mg/L abgeleitet. Die Retentatnachbehandlung und das Verschneiden dienen somit zur Mengenreduzierung der Reststoffe, da sonst das komplette sulfatreiche Retentat entsorgt werden müsste. Anstelle der Gipsfällung ist auch die Ettringit Fällung denkbar. Damit können noch geringere Sulfatrestkonzentrationen erzielt werden, dem jedoch der höhere Feststoffanfall entgegensteht.

Das Kombinationsverfahren mittels Nanofiltration und Gipsfällung (HeSR) wird weltweit bereits erfolgreich eingesetzt und als Stand der Technik betrachtet, ist jedoch nicht als Stand der Technik in den BVT-Merkblättern in Deutschland aufgeführt.

## 8.2 Hauptkomponenten

Auslegungsgrundlagen für die Dimensionierung der Hauptkomponenten bilden die in Kapitel 3 beschriebenen Anlagendurchsätze sowie die zu erwartenden Maximalkonzentrationen im Prognosezeitraum. Prinzipiell sind für die Behandlungsstufen folgende Hauptkomponenten aufzuführen.

➤ **Zwischenbehälter**

Vorlage für die Beschickung der Anlage

Diese dienen einerseits als Pufferbehälter, bieten andererseits auch die Möglichkeit Prozesswässer zurück zu führen und zu vergleichmäßigen.

- Zwischenbehälter
- Abförderpumpen

Die Auslegung innerhalb der Grobauslegung zielt auf eine Pufferzeit von ca. 1 h.

➤ **Belüftung**

Durch die Behandlungsstufe Belüftung wird die erforderliche Oxidationsluft für die Eisen- und Manganfällung bereitgestellt und eingebracht.

- Gebläse/Verdichter

Die Auslegung orientiert sich an den Anlagendurchsätzen und Eisen-/ Mangankonzentrationen.

➤ **pH-Anpassung**

Zur Einstellung des Fällungs-pH-Wertes für die Eisen-, Mangan- und Schwermetallfällung wird ein alkalisches Fällmittel dosiert. Aufgrund der Anforderungen für den nachfolgenden Prozess (Membranverfahren zur Sulfatabtrennung) wird MgO für das HeSR-Verfahren vorgesehen, welches fest o. gelöst/suspendiert in einem Teilstrom zugegeben wird. Die Dosiermenge wird über Zellenradschleusen geregelt, der eigentliche Eintrag erfolgt mittels Schneckenförderer.

- MgO-Silo
- MgO-Förderer
- MgO Zellenradschleuse
- Misch-/Reaktionsbehälter inkl. Rührwerke

Die Auslegung der Komponenten orientiert sich an einer pH-Anhebung auf ca. pH 9,5, Vorhaltezeiten werden mit 6-7 Tagen angesetzt, Reaktionszeiten im Mischbehälter mit ca. 1 h.

Für die Gipsfällung wird auf Kalkmilch ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), welche vor Ort durch Löschen von Branntkalk und anschließender Verdünnung erzeugt wird, zurückgegriffen.

➤ Sedimentation

Die innerhalb der pH-Anpassung entstehenden und sedimentierbaren Feststoffe einschließlich bereits vorhandener Feststoffe werden in der Sedimentationsstufe abgetrennt. Vorzugsweise wird ein Hochleistungseindicker eingesetzt, welcher durch Ausbildung eines Schwebbettes neben der Sedimentationswirkung Filtrationseffekte zusätzlich nutzt. Hierbei passieren die eingetragenen Feststoffe das Schwebbett beim Aufströmen des Wassers, womit auch kleinere, schlecht sedimentierbare Feststoffe zurückgehalten werden.

- (Hochleistungs)-Eindicker inkl. Krählwerk
- Schlammabzugspumpen

Als Auslegungsgröße für die Sedimentation wird eine Trennflächenbelastung von  $0,6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$  angesetzt. Diese liegt i. Vgl. mit üblichen Werten für die Sedimentation von Eisenhydroxiden im unteren Bereich, womit den hohen Salzfrachten und damit Dichten Rechnung getragen werden soll.

➤ Filtration

Zur Abtrennung von Resttrübe im Klarwasser der Sedimentationsstufe werden Filter, vorzugsweise Tuchfilter vorgesehen. Diese bewiesen auch ausreichend Abtrennleistung in Vorortversuchen zur PCB-Abtrennung.

- Tuchfilter einschließlich Filterabsaug- und Bodenschlammumpen

Die Tuchfiltration wird zunächst auf eine Filtergeschwindigkeit von ca. 8 m/h ausgelegt.

➤ Zwischenbehälter Nanofiltration

als Vorlage zur Beschickung (Bestandteil HeSR)

- Zwischenbehälter

Die Zwischenbehälter werden auf eine Pufferzeit von ca. 15 min ausgelegt.

➤ Nanofiltration

zur Sulfatabtrennung (Bestandteil HeSR)

- Membranracks inkl. Hochruck- und Kreislaufpumpen
- Vordruckpumpen
- Ggf. Antiscalantdosierung (Dosiervorlagen und Dosierpumpen)

Die Nanofiltration wird auf Ausbeuten von ca. 90 % ausgelegt.

➤ Gipsfällung

zur Konzentratsnachbehandlung (Bestandteil HeSR) bzw. als Hauptstufe zur Sulfatentfernung: Die Gipsfällung erfolgt durch Dosierung von Kalkmilch in den Konzentratstrom der NF-Stufe.

- Reaktionsbehälter inkl. Rührwerk

Die Gipsfällung wird für den NF-Konzentratvolumenstrom und eine Reaktionszeit von ca. 3 h ausgelegt.

➤ Mischbehälter für NF-Permeat und nachbehandeltes NF-Konzentrat

Im Mischbehälter wird NF-Permeat und Klarwasser aus der Gipsfällung gemischt. Damit wird ein Kompromiss zwischen möglichst geringer Sulfatkonzentration und hohen Wasserableitmengen erreicht.

- Mischbehälter inkl. Rührwerke

Die Mischbehälter werden auf eine Aufenthaltszeit von ca. 0,15 h ausgelegt.

➤ Schlammbehandlung Eisen

Die Schlammbehandlung hat das Ziel, die anfallenden Schlammvolumina mittels Entwässerung zu reduzieren. Vorgesehen werden in dieser Bearbeitungsstufe Kammerfilterpressen als Entwässerungsaggregate.

- Filterpressen
- Beschickungspumpen
- Vorlagebehälter inkl. Rührwerke
- Pressenfiltratbehälter
- Filtratpumpen

Die Entwässerung wird auf die Schlammvolumina aus der Sedimentationsstufe, 50 % TS und 2 Pressvorgänge pro Tag ausgelegt.

➤ Schlammbehandlung Gips (Nachbehandlung HeSR-Konzentrat)

Analog zur Eisenschlammbehandlung sollen anfallende Schlammvolumina mittels Entwässerung reduziert werden. Vorgesehen werden in dieser Bearbeitungsstufe Kammerfilterpressen als Entwässerungsaggregate.

- Filterpressen
- Beschickungspumpen
- Vorlagebehälter inkl. Rührwerke
- Pressenfiltratbehälter
- Filtratpumpen

Die Entwässerung wird auf die Schlammvolumina aus der Gipsfällungsstufe, 60 % TS

und 2 Pressvorgänge pro Tag ausgelegt.

➤ Kalkmilchansatz und –dosierung

Zur Bereitstellung der Kalkmilch für die Gipsfällung wird Branntkalk Vorort gelöscht und auf die Anwendungskonzentration verdünnt. Die Dosierung erfolgt vorzugsweise über ein Ringleitungssystem. Als Ansatzwasser wird der Anlagenablauf vorgesehen.

- Löschbehälter inkl. Rührwerken
- Verdünnungsbehälter inkl. Rührwerken
- Kalksilos
- Kalk-Zellenradschleusen
- Kalk-Förderer
- Brüdenwäscher
- Kalkmilch-Dosierpumpen

Die Komponenten sind für die entsprechend Anlagendurchsatz und Chemikalienbedarf ausgelegt. Die zugrunde gelegte Vorhaltezeit beträgt ca. 7 d.

➤ Umkehrosiose (Chloridabtrennung)

- Membranracks inkl. Hochdruck- und Kreislaufpumpen
- Vordruckpumpen
- Ggf. Antiscalantdosierung (Dosiervorlagen und Dosierpumpen)

Die Umkehrosiose wird für eine Ausbeute von ca. 80-90 % ausgelegt. Dies sind recht hohe Ausbeuten, welche sich in Betriebsdrücken von ca. 40-50 bar widerspiegeln.

### **8.3 Wartungs- und Instandhaltungsaufwand**

Der Wartungs- und Instandhaltungsaufwand wird qualitativ als hoch eingeschätzt, da neben der eigentlichen Membranstufe Vor- und Nachbehandlungsschritte einschließlich Gipsfällung erforderlich sind.

### **8.4 Stoffstrombetrachtungen**

#### **8.4.1 Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen**

Mit diesem Kombinationsverfahren können deutlich niedrigere Restkonzentrationen als bei der klassischen Gipsfällung erzielt werden. Der Prozess ist dabei nicht durch die Löslichkeitsgrenze von Gips mit ca. 2.000 mg/L limitiert. Durch Verschneiden des Permeates mit der Klarphase aus der Retentatnachbehandlung können Restkonzentrationen < 600 mg/L erreicht werden. Konzentrationen an gelösten Schwermetallen im Abwasser werden durch

Hydroxidfällung (erste Prozessstufe) bzw. durch Gips-/Ettringitfällung nahezu vollständig entfernt.

Grenzen des Verfahrens liegen jedoch in der Begrenzung der Ausbeute durch z.B. Calcium- und Sulfatkonzentrationen im Rohwasser. Insbesondere sind Gipsablagerungen, welche irreversibel sind, zu vermeiden. Eine Antiscalantdosierung ist ebenfalls nicht in jedem Fall zielführend, da Verblockungen aus der Wechselwirkung von Antiscalant und z.B. Mangan bekannt sind. Für das Modellwasser wäre die Ausbeute bereits durch die Calciumkonzentrationen von 423 mg/L (Mischkonzentration Modellwasser Westfeld und Ostfeld, Ostfeld gemäß Prognose 2018) auf weniger als 50 % beschränkt.

#### **8.4.2 Einsatzstoffe und Mengen**

- Magnesiumoxid (MgO), Einsatzmenge ist abhängig vom Ziel-pH-Wert und von der Rohwasserzusammensetzung
- Antiscalant zum Schutz der Membranen aus Nanofiltration und Umkehrosmose
- Branntkalk zur **Kalkmilch**herstellung; **rund 1,6 kg/m<sup>3</sup> Ca(OH)<sub>2</sub>**
- Bei Nachbehandlung Nanofiltration mittels Ettringitfällung wird der Einsatz von einer Aluminiumverbindung (Tonerdeschmelzzement, Tricalciumaluminat od. Aluminiumhydroxid) notwendig

#### **8.4.3 Energiebedarfe**

Auf Basis der Konzeptstudie wird ein spezifischer Leistungsbedarf von rund 1,5 kWh/m<sup>3</sup> ausgewiesen. Dies beinhaltet neben der reinen Behandlung zudem die Nachbehandlung.

#### **8.4.4 Reststoffe und Mengen**

Die Abschätzung der Reststoffmengen basiert auf AquaC Berechnungen.

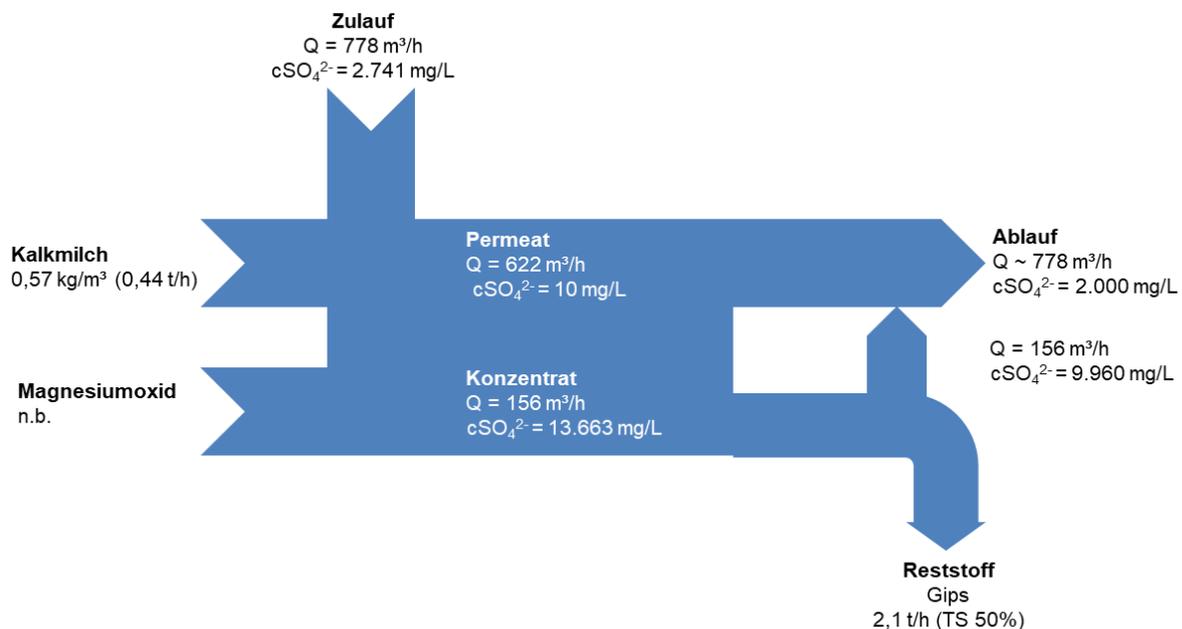
Entwässerter Schlamm:

- Eisenschlamm mit Bestandteilen weiterer Metalle/Schwermetalle und Calcit/Brucit als Eisenschlamm zur Entsorgung für HeSR-Varianten, TS ca. 50%
- Eisenschlamm mit Bestandteilen weiterer Metalle/Schwermetalle, Calcit/Brucit und
- Gips als Eisenschlamm zur Entsorgung für Gipsfällungsvarianten, TS ca. 50%
- Gipsschlamm zur Entsorgung mit Bestandteilen Magnesiumhydroxid und Calcit für HeSR-Varianten, TS ca. 60 %

Eine erste Betrachtung für das Westfeld anhand der Eisenkonzentrationen zeigt Eisenschlämme in Höhe von ca. 8 t/d bzw. 2.900 t/a (AquaC-Berechnung). Die Berechnung basiert hierbei auf den Mittelwerten, welche nicht 100 %ig den Chemismus wiedergeben. So können beispielsweise zusätzliche Calcitfällungen auftreten.

Insbesondere bei den Gipsschlämmen werden Mengen erreicht, welche eine Entsorgung logistisch (Transport) als auch hinsichtlich der Einlagerungsmöglichkeiten (deponierbares Volumen) kompliziert erscheinen lassen. Um die erforderlichen Chloridwerte am Ablauf zu erreichen wird eine Teilstrombehandlung mittels Umkehrosmose erforderlich. Die dabei anfallenden Mengen des Umkehrosmosekonzentrates stellen eine Herausforderung hinsichtlich der Entsorgung logistisch (Transport) als auch hinsichtlich der Entsorgungsmöglichkeiten (nicht durchführbar) dar.

### 8.4.5 Sankey-Diagramm



## 8.5 Aktuelle Anwendungen

Als Beispiel für diese Technologie seien die Untersuchungen zur Behandlung eines Minenwassers der Firma Rosia Montana Gold Corporation in Rumänien erwähnt. [9] Das Minenwasser ist durch einen niedrigen pH-Wert von 2,5, hohe Sulfatfrachten von 3.910 mg/L und hohe Konzentrationen an Eisen, Aluminium, Mangan sowie toxischen Metallen gekennzeichnet.

**In einer Testanlage** wurde der nachfolgend abgebildete Prozess untersucht.

Hierzu wurde in einer ersten Fällungsstufe Magnesiumoxid dosiert. Die Flüssigphase wird in der zweiten Prozessstufe mit einem zweiten Volumenstrom gemischt und der Nanofiltration zugeführt. Die Konzentratphase wird daraufhin mit Kalkmilch behandelt. Am Ablauf werden der Permeatstrom der Nanofiltration mit der Klarphase der Gipsfällung gemischt. Bei den Untersuchungen konnte eine Reduzierung der Sulfatfracht auf 507 mg/L erreicht werden. Ebenso konnten die toxischen Schwermetalle im Grubenwasser minimiert werden.

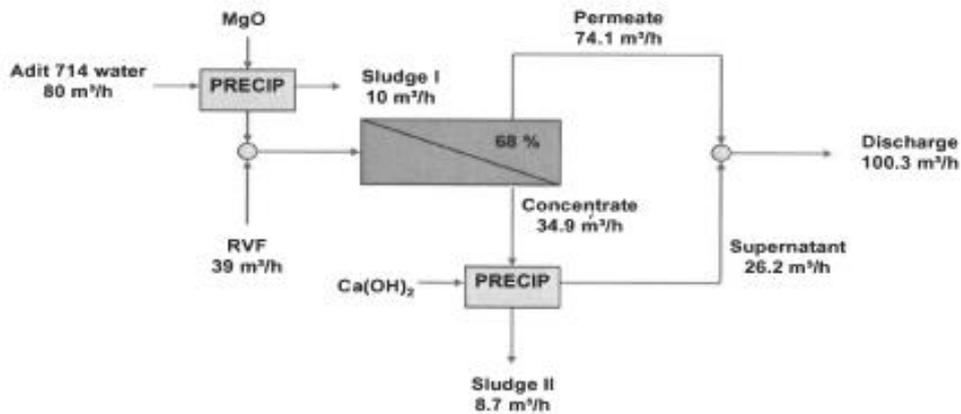


Abbildung 21: Verfahrensschema HeSR Untersuchungen Rosia Montana Gold Corporation [9]

Es ergaben sich Anlagenkosten, für einen Durchsatz von insgesamt 120 m<sup>3</sup>/h, von 4,3 Mio. € (Stand 2011). Diese beinhalten dabei die Anlagentechnik der Vorbehandlung, der Filtrationsstufe und der Konzentratbehandlung. Nicht enthalten sind Kosten für Bau, Instandhaltung sowie für die Schlammentsorgung. Behandlungskosten von circa 2,37 €/m<sup>3</sup> bis 2,44 €/m<sup>3</sup> (Stand 2011) wurden ermittelt.

## **9 Thermische Verfahren**

### **9.1 Grundprinzip**

Thermische Prozesse basieren auf dem Prinzip der Destillation. Bei diesem Prozess werden in der gleichen Phase vorhandene voneinander unterschiedliche Moleküle durch Nutzung ihrer unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich des Dampfdruckes voneinander getrennt. Thermische Entsalzungsprozesse nutzen die im Vergleich zu den gelösten Salzen im Meerwasser niedrigere Verdampfungswärme der Wassermoleküle. Thermische Prozesse beruhen auf dem Wasserkreislauf bei dem Salzwasser verdampft und als salzfreies Wasser wieder kondensiert.

Die wichtigsten zu betrachtenden Größen dieser Entsalzungsmethode sind die geeignete Temperatur im Zusammenhang mit dem jeweiligen Umgebungsdruck und die nötige Energiemenge für die Verdampfung.

Verbreitete und effektive thermische Behandlungsmethoden sind die Multi-Effekt Verdampfung, die Multi-Stage Flash Prozess und die Vakuumverdampfung.

Die Multi-Stage-Flash-Verfahren ist die heutzutage am häufigsten verwendete Methode der thermischen Meerwasserentsalzung. Das Meerwasser wird in einem Dampferzeuger auf 90°C - 110°C erhitzt. Anschließend fließt das erhitzte Meerwasser in die erste Stufe (primäre Entspannungsverdampfungs-Kammer). In dieser liegt ein niedriger Druck vor. Damit beginnt ein Teil des Wassers spontan zu sieden und geht in Dampf über. Bei diesem Vorgang wird dem System Energie entzogen, sodass nur ein geringer Prozentsatz in Dampf übergeht. Der entstandene Dampf kondensiert an den Rohrbündel-Wärmetauschern und das Süßwasser wird aufgefangen und abgezogen. Der Vorgang wiederholt sich von Stufe zu Stufe, wobei in jeder Stufe ein niedrigerer Druck herrscht. Das Verfahren läuft besonders bei einer hohen Anzahl an Prozessstufen (stages) von 15 bis 25 energetisch effizient, jedoch steigen damit die Investitions- und Betriebskosten erheblich. Häufig treten Probleme mit Korrosion, Verkalkung oder Verkrustung auf. Anlagen mit Durchsätzen von 4.000 bis 57.000 m<sup>3</sup>/d sind realisierbar.

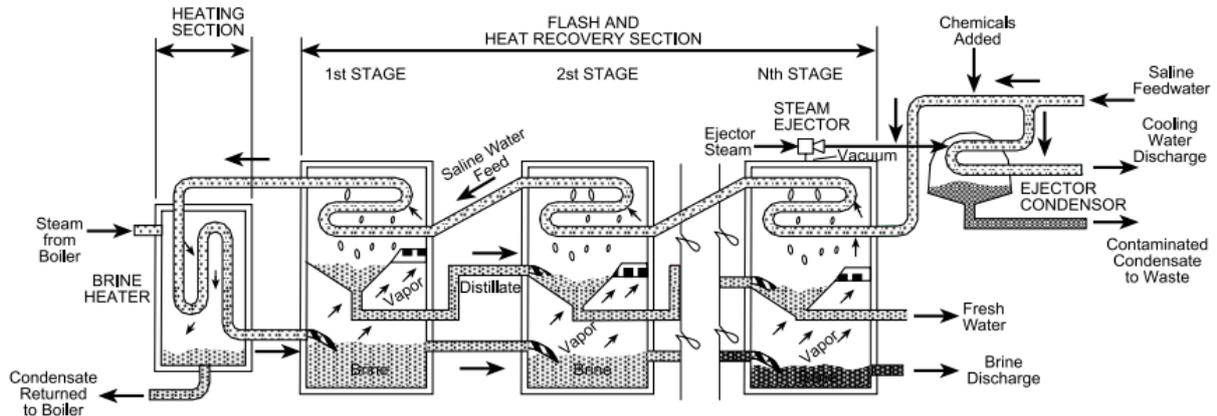


Abbildung 22: Multi-Stage-Flash-Verfahren [20]

Das Verfahren der Multi-Effekt-Destillation wurde lange Zeit bei der Herstellung von Saft, Salz oder Zucker eingesetzt. Im Prinzip wird bei diesem Verfahren ebenfalls Verdampfung und anschließende Kondensation eingesetzt. Auch hier durchfließt das Medium (Meerwasser) mehrere Kammern bei unterschiedlichen Drücken. Damit wird ein Sieden des Wassers ohne erneute Energiezufuhr ermöglicht.

Jeder Effekt besteht aus einem Boiler, Wärmetauscher und einer Transportvorrichtung zur Flüssigkeitsförderung von Stufe zu Stufe. In der ersten Stufe wird das Medium durch Dampf aus einem separaten Boiler erhitzt. Das Medium wird in die Behandlungskammer eingesprüht und es kommt bei Kontakt mit dem Siederohr zur Verdampfung. Der Wasserdampf wird in die zweite Stufe geleitet, welche eine niedrigere Temperatur aufweist und kondensiert im Rohrinne. Die Salzlösung kondensiert im Inneren der ersten Kammer und wird dort abgezogen. Somit entstehen zwei separate Stoffströme – Solestrom und Süßwasserstrom. Der Wasserdampf der letzten Stufe wird in einem Endkondensator geleitet dabei dient die Restwärme des Dampfes zur Vorwärmung des Feedstromes. Anlagen mit 8 bis 16 Effekten werden in der Industrie häufig eingesetzt. Behandlungskapazitäten von 2.000 bis 20.000 m<sup>3</sup>/d sind realisierbar.

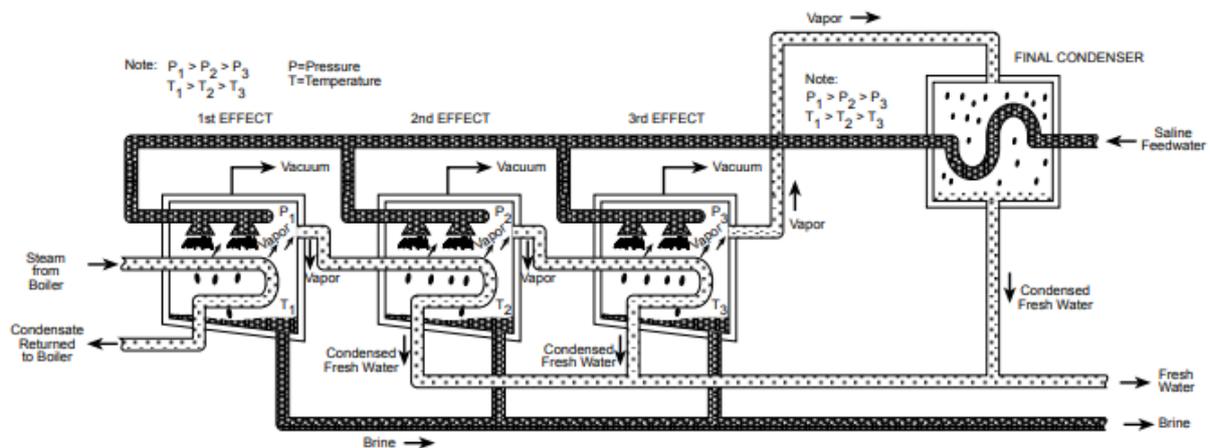


Abbildung 23: Multi-Effekt Destillation [20]

## 9.2 Hauptkomponenten

- Verdampfungseinheit (Effekte)
- Vakuumsystem
- Kompressoren
- Lagertanks für behandeltes Wasser und für Salzlösung
- Wärmetauscher
- Verdampfungseinheit
- Pumpentechnik zur Förderung der Medien

## 9.3 Wartungs- und Instandhaltungsaufwand

Aufgrund der komplexen und überwachungsintensiven Anlagentechnik ist der Wartungs- und Instandhaltungsaufwand als hoch einzustufen. Zudem besteht bei hoch belasteten Zulaufströmen stets die Gefahr einer Verkrustung, Verkalkung oder aber Korrosionsbildung.

## 9.4 Stoffstrombetrachtung

### 9.4.1 Erreichbare Konzentrationen / Anwendungsgrenzen

Nahezu vollständige Entfernung aller Abwasserinhaltsstoffe.

### 9.4.2 Einsatzstoffe und Mengen

Bei diesem Prozess entfällt der Einsatz zusätzlicher Chemikalien für die Aufbereitung des zu behandelnden Wassers. Jedoch verbraucht der Prozess sehr viel Energie, etwa 55 % der Betriebskosten ohne Feststoffentsorgung werden hierdurch verursacht.

### 9.4.3 Energiebedarfe

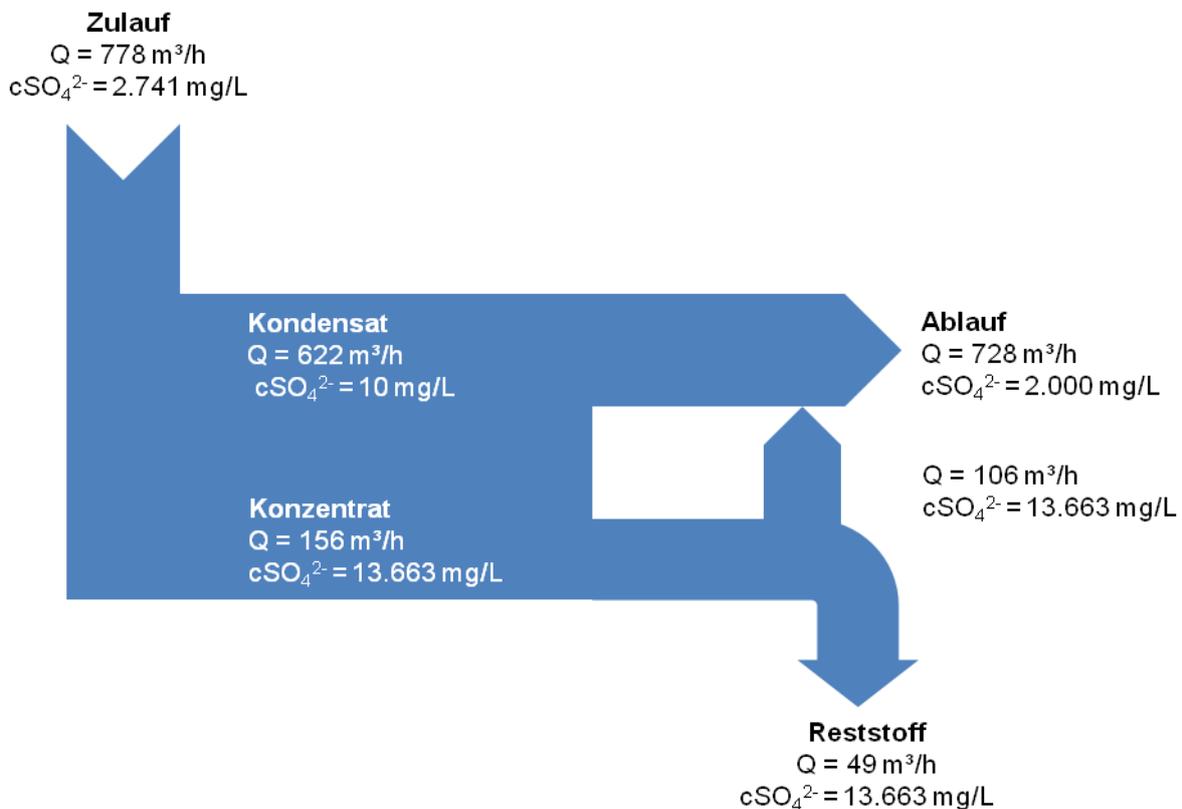
Auf Grund des hohen Energiebedarfs ist die Verdampfung jedoch für größere Wassermengen unwirtschaftlich und wird daher nur bei besonders kritischen Abwässern

eingesetzt. Der Energiebedarf solcher Anlagen beträgt ca. 2,5 bis 5 kWh/m<sup>3</sup> elektrisch und 40 – 120 kWh/m<sup>3</sup> thermisch.

#### 9.4.4 Reststoffe und Mengen

Am Ende des Prozesses fällt eine konzentrierte Solelösung an, welche entsorgt werden muss. Anhand der Berechnung von Modellparametern und unter zu Grundlegung, dass etwa 20 % des Zulaufstromes nach dem Verfahren als Konzentratlösung vorliegen, werden bei Einstellung einer Sulfatrestkonzentration von 2.000 mg/L im Ablaufstrom rund 49 m<sup>3</sup>/h zu entsorgende Solelösung generiert. Die Sulfatkonzentration liegt bei etwa 13,7 g/L. Vergleiche hierzu nachfolgendes Sankeydiagramm.

#### 9.4.5 Sankey Diagramm



#### 9.5 Aktuelle Anwendungen

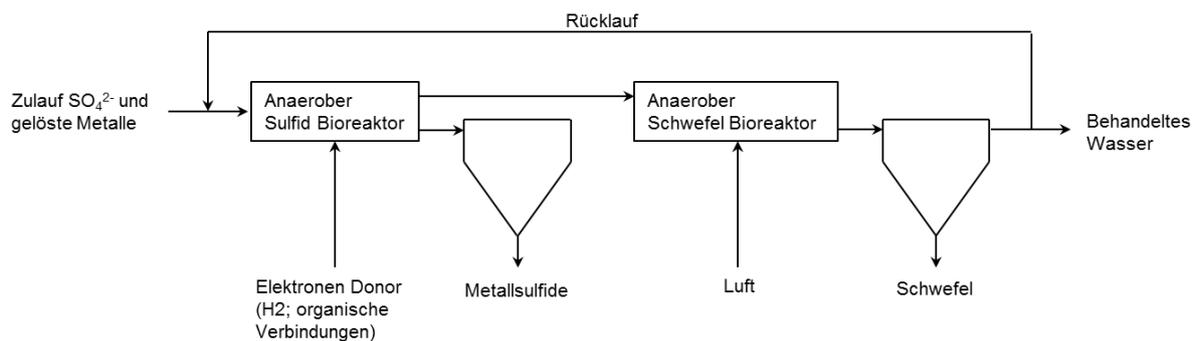
Thermische Verfahren werden derzeit vorwiegend zur Aufbereitung bzw. zur Entsalzung von Meerwasser eingesetzt. Eine großtechnische Anwendung zur Behandlung von Grubenwasser ist nicht bekannt. Aufgrund des hohen Energieeinsatzes ist das Verfahren zur Behandlung von Grubenwasser wenig geeignet.

## 10 Biologische Verfahren

### 10.1 Grundprinzip

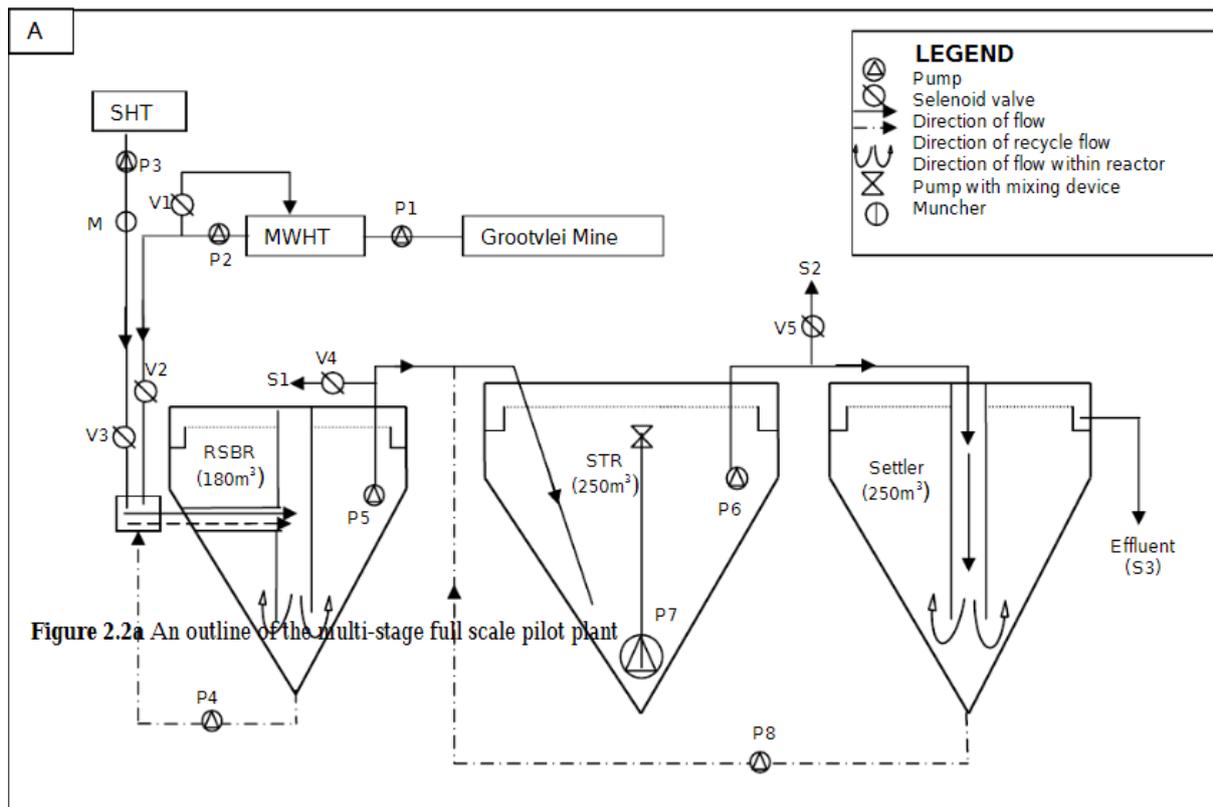
Die Sulfatreduzierung erfolgt über eine anaerobe Reduktion des im Abwasser enthaltenen Sulfates über das Sulfit zum Sulfid. Unterschieden werden dabei zwei Gattungen (Desulfurikanten) Desulfovibrio und Desulfotomaculum. [1] Bei den biologischen Behandlungsmethoden werden aktive Bioreaktoren, die passive Behandlung sowie In situ Behandlungsmethoden unterschieden.

Eine aktive Behandlungsmethode stellt der SULFATEQ™ Prozess der Firma PAQUES dar. Dieses arbeitet in zwei Stufen. In der ersten Prozessstufe wird Sulfat zu gelöstem Sulfid durch Zugabe von Alkohol oder Wasserstoffgas umgewandelt. Dabei fallen schwerlösliche Metallsulfide aus. Der zweite Reaktionsschritt findet in einem separaten Reaktionsbehälter statt, in welchem Luft dosiert wird. Als Reaktionsprodukt entsteht elementarer Schwefel. Dieser kann separiert und wiederverwendet werden. Gemäß Herstellerangaben findet der Prozess bei Sulfatgehalten von 1.000 bis 25.000 mg/l und pH-Werten von 2 bis 8 Anwendung. Restkonzentrationen von 300 mg/l sind realisierbar.



**Abbildung 24: Prozessschema Verfahren SULFATEQ™**

Anaerobe Bioreaktoren (Fermenter) nutzen die bakterielle Sulfatreduktion und Reduktion von Eisen zur Fällung weiterer Metallsulfide. Dies geschieht unter Ausschluss von Sauerstoffeintrag. Zudem ist für die Arbeitsweise des Reaktors ein kontinuierlicher Zulauf durch das Reaktionsbett erforderlich. Das Festbett dieser Reaktoren besteht aus organischem Material wie Stroh oder Kompost, dieses dient als Kohlenstoffquelle für die Mikroorganismen. [5] Umsatzraten hängen insbesondere von der Zusammensetzung des Grubenwassers, von der Substratwahl sowie von pH-Wert und Temperatur ab. Daher schwanken die Angaben zum Abbau von Sulfat in der Literatur von 2 g/L bis zu 30 g/L. [5] Die Einhaltung strenger Prozessgrenzen ist daher unabdingbar.



**Abbildung 25: Prozessfließbild Rhodes BIOSURE®-Prozess [16]**

Als Beispiel für einen anaeroben Bioreaktor sei der Rhodes BioSURE-Prozess® erwähnt. Dieser wurde beim südafrikanischen Grootvlei Goldbergwerk als Pilot-Anlage, zwischen 2004 und 2006) in Betrieb genommen. Die Sulfatausgangskonzentrationen lagen bei 1.300 mg/L als Endkonzentrationen wurden Werte um 200 mg/L detektiert. Täglich wurden 10.000 m<sup>3</sup> gereinigt Die Besonderheit bei diesem Verfahren stellt der RSBR (recycling sludge bed reactor) dar. In diesem werden Recyklierschläm, Grubenwasser und Aktivschlamm zum Abbau von Sulfat gemischt. Als Kohlenstoffquelle wurde Klärschlamm eingesetzt. [5] Eine stabile Fahrweise stellte sich nach 33 Tagen ein, wobei die Sulfatgehalte erst nach 43 Tagen unter 500 mg/L sanken. [16]

Passive Bioreaktoren oder biochemische Reaktoren arbeiten unter der Verwendung organischen Substrates um mikrobielle sowie chemische Reaktionen zu steuern. Dabei kommt der Prozess ohne Energie- und Chemikalienzufuhr aus. Nachteil dieses Verfahren sind lange Verweilzeiten. Es gibt nur wenige industrielle Anwendungsbeispiele.

Weitere passive biologische Behandlungsmethoden stellen Karbonatkanäle und –gerinne dar. Dabei werden Anoxische Karbonatkanäle (anoxic limestone drain; ALD) und oxische Karbonatkanäle (oxic limestone drain; OLD) unterschieden. Im ALD wird die Säure des Grubenwassers gepuffert und damit die Säurekapazität erhöht. Zudem wird das System unter Luftausschluss betrieben, was eine Oxidation und Fällung von Eisen / Aluminium

verhindert und dafür sorgt, dass der ALD seine Wirksamkeit behält. Dieser Karbonatkanal ist als alleinstehende Behandlungsmethode nicht geeignet und stellt lediglich eine Vorbehandlungsstufe dar. Zudem können ALD's nur Wässer mit niedrigen Aluminium und Eisengehalten behandeln (durch Fällung wird die aktive Kalksteinoberfläche blockiert). Im Weiteren muss das Grubenwasser in einem aeroben Feuchtgebiet (Wetland) weiterbehandelt werden. Vorgeschaltet ist ein Absetzbecken, in welchem das Eisen hydrolysieren und ausfallen kann. [5] Nachfolgend dargestellt ist ein Querschnitt durch ein ALD-becken.

**Anoxic Limestone Drains (ALD)**

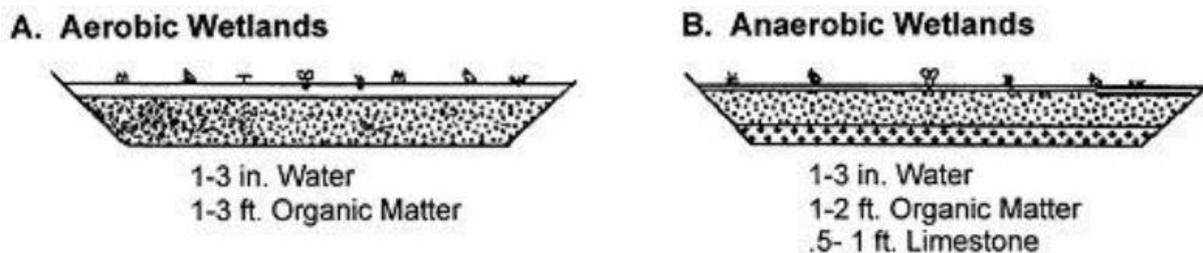


**Abbildung 26: Schematische Darstellung eines ALD [17]**

Ähnlich wie im ALD wird im OLD die Alkalinität des Grubenwassers erhöht, jedoch findet der Prozess nicht unter Luftausschluss statt. Um jedoch eine Verockerung des Kalksteines zu vermeiden, muss der Durchfluss durch das Bett mit einer relativ hohen Geschwindigkeit erfolgen. Aufenthaltszeiten von unter 3 Stunden und Fließgeschwindigkeiten von 0,1 bis 0,4 m/min werden empfohlen. [5] Derzeitig kann dieser Prozess nicht in der Industrie angewendet werden, da zu viele Prozessparameter noch unbekannt sind.

Konstruierte Feuchtgebiete oder auch Wetland's können ebenfalls in anearobe und aerobe Prozesse unterteilt werden.

Nachfolgend abgebildet ist eine schematische Darstellung der konstruierten Feuchtgebiete.



**Abbildung 27: Schematische Darstellung eines aeroben und anaeroben Feuchtgebietes**

Die Mechanismen, die in einem Wetland ablaufen können wie folgt beschrieben werden:

- Bildung und Fällung von Metallhydroxiden
- Bildung von Metallsulfiden
- Organische Komplexierungsreaktion
- Kationenaustauschprozesse an negativ geladenen Oberflächen
- Direkte Aufnahme und Bindung durch Wasserpflanzen [17]

Aerobe Feuchtgebiete werden mit einer Wassertiefe von 15 bis 50 cm hergestellt, weite Bereiche werden mit metalltoleranten Pflanzen wie Rohrkolben, Binsen oder Rispengras bepflanzt. Zudem reinigen diese Systeme netto-alkalisches Wasser mit pH-Werten von 6 und höher. Dabei helfen die Pflanzen im Grubenwasser gelöstes  $\text{CO}_2$  auszugasen und damit den pH-Wert anzuheben. [5] Eine Anlage am Kohlebergwerk Woolley zeigte, dass die Effizienz der Eisenfällung nach der Erstbepflanzung 70 % betrug und wuchs mit dem Pflanzenwachstum stetig bis 95 % an. [18] Behandelt wurde alkalisches Schachtwasser nach einer aktiven Wasseraufbereitung. Auch bei dieser Behandlungsmethode muss der gebildete Schlamm entfernt werden, dieser ist zwar zehnmal dichter, als bei der aktiven Grubenwasserbehandlung und damit sind die Entsorgungskosten günstiger. Jedoch ist die anschließende Wiederherstellung mit Substrataufbau und Neubepflanzung relativ aufwendig. [5]

Die unterste Schicht bei anaerobe Feuchtgebieten besteht aus Kalkstein diese dient der Pufferung von Säure. Darüber ist eine Schicht aus organischem Material wie beispielsweise Kompost. Diese dient den Mikroorganismen als Elektronendonator und Kohlenstoffquelle zudem bietet es den Organismen einen geeigneten Lebensraum. In diesen Feuchtgebieten werden netto-azide Wässer mit pH-Werten um 6 behandelt. Als Pflanzenbewuchs werden die gleichen, wie beim aeroben Wetland verwendet.

Auch das In situ Verfahren wird bisher nur an wenigen Standorten angewendet. Dem Prozess muss eine Kohlenstoffquelle in Form von Laktat zugeführt werden. Dieses katalysiert die Sulfatreduktion zu Metallsulfiden sowie zum elementaren Schwefel.

## **10.2 Wartungs- und Instandhaltungsaufwand**

Bei den passiven Verfahren ist der Wartungs- und Instandhaltungsaufwand niedrig. Regelmäßige Rundgänge sind jedoch dennoch zwingend erforderlich. Bei den aktiven Verfahren ist der Aufwand zur Prozesskontrolle und Überwachung der Bakterientätigkeit hoch. Es müssen stets die optimalen Temperaturen und das ideale Nahrungsangebot bereitgestellt werden. Bei Störungen sinken die Abbauraten rapide.

---

## 10.3 Stoffstrombetrachtung

### 10.3.1 Erreichbare Konzentrationen

Bei Untersuchungen für die Behandlung von Grubenwasser in offenen Gewässern erfolgte eine Sulfatreduzierung von bis zu 52 %. Jedoch wurden diese Werte nur im Sommer erzielt in Wintermonaten ging die Rate deutlich zurück. Beeinflussende Faktoren sind dabei Umgebungstemperaturen, Windeintrag und Verwirbelungen.

Passive Aufbereitungssysteme zeigen häufig Anwendungsprobleme beim Handling hoher Kapazitäten, bei der Aufbereitung von Wässern einer hohen Acidität, bei jahreszeitlichen Schwankungen sowie Schwankungen in der Zulaufmenge. [6]

### 10.3.2 Anwendungsgrenzen

Limitierende Faktoren bei der mikrobiellen Sulfatreduktion stellen unter anderem niedrige pH-Werte sowie die Menge an gelöstem organischem Kohlenstoff dar. Zudem können hohe Natriumchlorid-Gehalte von >5 g/l die Sulfatreduzierung begünstigen steigen sie jedoch auf >10 g/L werden sie gehemmt. [2]

Die biologische Umsetzung des Sulfates ist zudem durch einen engen Temperaturbereich gekennzeichnet. Das Maximum für Sulfatreduktion und Zellwachstum der Bakterien liegt bei einer Temperatur von 35°C. Generell werden Sulfatreaktoren im mesophilen Bereich (20-max. 45°C) betrieben. [10] Grubenwasser am Standort Gravenhorst wird dagegen bspw. mit einer Temperatur von 13,2 °C angegeben. Das salzhaltige, spezifisch schwerere, dafür wärmere Grubenwasser verbleibt in den tieferen Schichten, so dass austretendes Grubenwasser stark infiltrationsgeprägt ist. Neben der Temperatur spielt der pH-Wert eine entscheidende Rolle für die Aktivität der sulfatreduzierenden Organismen und daraus folgend für die Abbauraten. Optimale Bedingungen liegen bei pH 7,0 bis 8,0 vor. Grund hierfür ist die höhere Konzentration an HS<sup>-</sup> anstelle des giftigen H<sub>2</sub>S. [10]

### 10.3.3 Einsatzstoffe und Mengen und Energiebedarfe

Bei den klassischen passiven biologischen Behandlungsverfahren wie konstruierte Feuchtgebiete erfolgt der Sulfatabbau ohne weiteren Einsatz von Chemikalien. Einzig beim Errichten und bei der Erneuerung dieser Gebiete wird der Eintrag von z.B. Kalkstein, Kompost, Stroh oder anderem organischen Material erforderlich. Die Nutzung von elektrischer Energie ist nicht erforderlich.

Bei aktiven biologischen Verfahren, wie dem SULFATEQ-Prozess oder dem BIOSURE-Verfahren ist für die sulfatreduzierenden Bakterien die Zugabe von Alkohol, Klärschlamm oder Lactat als Nahrungsquelle notwendig. Auch die Dosierung von Luft oder Wasserstoff sind erforderlich. Eine genaue Bestimmung der Einsatzmengen ist anhand der vorliegenden Unterlagen nicht möglich.

#### **10.3.4 Reststoffe und Mengen**

Als Reststoffe fallen unter anderem Schlämme aus Metallsulfiden oder elementarer Schwefel an. Diese können aufbereitet und ggf. wiederverkauft werden. Bei den passiven Verfahren fallen organische Schlämme an, welche zunächst im Behandlungsbecken verbleiben.

#### **10.4 Aktuelle Anwendungen**

Biologische Aufbereitung von Grubenwässern bzw. Industrieabwässern wurde bereits in einem weiten Umfang erprobt. Jedoch beschränkt sich die Anwendung bisher vorwiegend auf Laboranlagen bzw. auf Anlagen im Freiland mit unkontrollierbaren äußeren Bedingungen. [3] Dazu zählen Temperatur, Witterungseinflüsse sowie Verwirbelungen durch Luft.

## **11 Eutektische Gefrierkristallisation**

### **11.1 Grundprinzip und Spezifikationen**

Unter dem Eutektikum wird eine Legierung oder Lösung verstanden, bei welchem ihre Bestandteile in einem solchen Verhältnis zueinander stehen, dass sie als Ganzes bei einer bestimmten Temperatur (Schmelzpunkt) flüssig bzw. fest wird.

Anwendungen dieses Prozesses finden sich heute vorwiegend in der Lebensmittel-, pharmazeutischen sowie chemischen Industrie. Überlegungen sowie Untersuchungen zum Einsatz in der Aufbereitungstechnik von Grubenwässern bestehen bereits seit den 1960 Jahren.

Grubenwasser, welches mit Salzen beladen ist passiert zunächst einen Pre-Cooler und durchströmt im Anschluss die Gefriereinheit. Diese besteht aus Röhren, welche von außen mit einem Kühlmittel umgeben sind. In den Röhren wird der Feed bis zur Gefriertemperatur abgekühlt. Der Produktstrom besteht aus zwei Phasen einem konzentrierten Salzstrom sowie aus einem Strom kristallinen Eises. Der Produktstrom wird in einen Separator geleitet, in diesem wird der Salzstrom vom gereinigten Wasser (Eis) getrennt. Das Eis wird in einen separaten Reaktionsbehälter geleitet und mit Hilfe der Abwärme des Kühlaggregates geschmolzen. Der Ablauf des entsalzten Wassers erfolgt über den Pre-cooler. Ein Teil des aufkonzentrierten Salzstromes wird in die Gefriereinheit zurückgeführt, der Rest wird über den Pre-cooler abgetrennt.

Obwohl das Verfahren bereits in den 1960 Jahren erforscht wurde, können keine allgemeingültigen Aussagen für die idealen Prozessbedingungen von Grubenwasser getroffen werden. Grubenwässer verhalten sich aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung (unterschiedliche Konzentrationen an gelösten Stoffen) stets verschieden. Bevor eine Aussage zur Anwendbarkeit dieser Methode im industriellen Maßstab getroffen werden kann, sind Voruntersuchungen und Pilottest zwingend erforderlich. Dies gilt ebenfalls für entsprechende Investitions- und Betriebskosten.

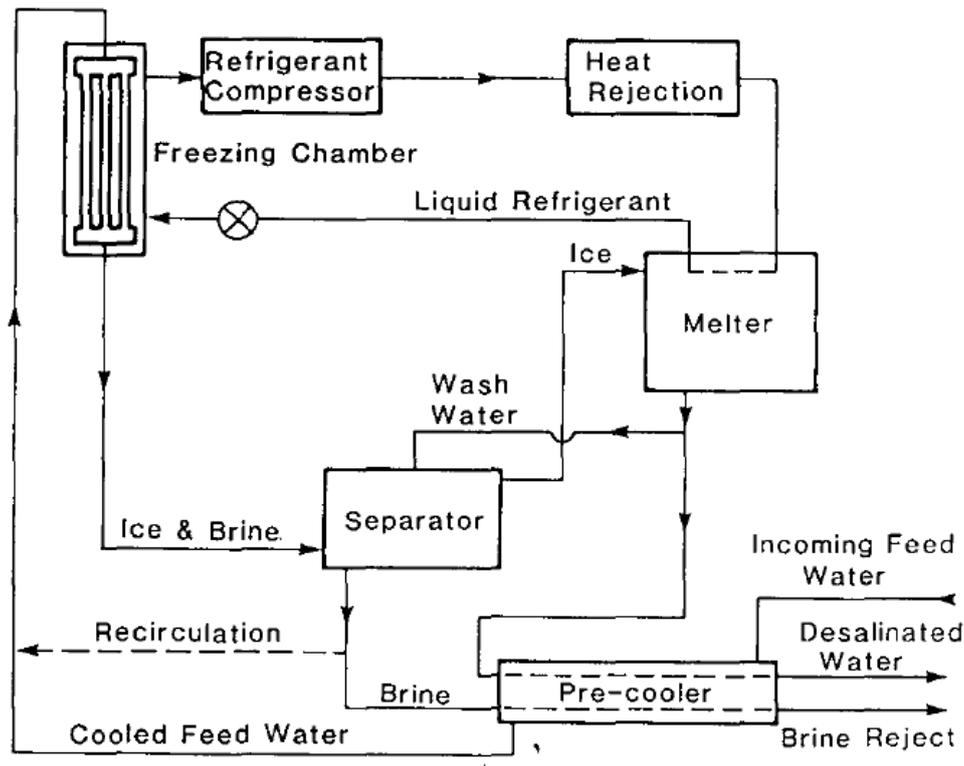


Abbildung 28: Darstellung der indirekten Gefrierkristallisation [9]

Derzeitig wird eine **Pilotanlage** an der Technischen Universität Pretoria (Tshwane University of Technology, Südafrika) unter dem Namen HybridICE zur Erforschung von industriell verunreinigtem Wasser betrieben. Der Anlagendurchsatz beträgt 36 m<sup>3</sup>/d.

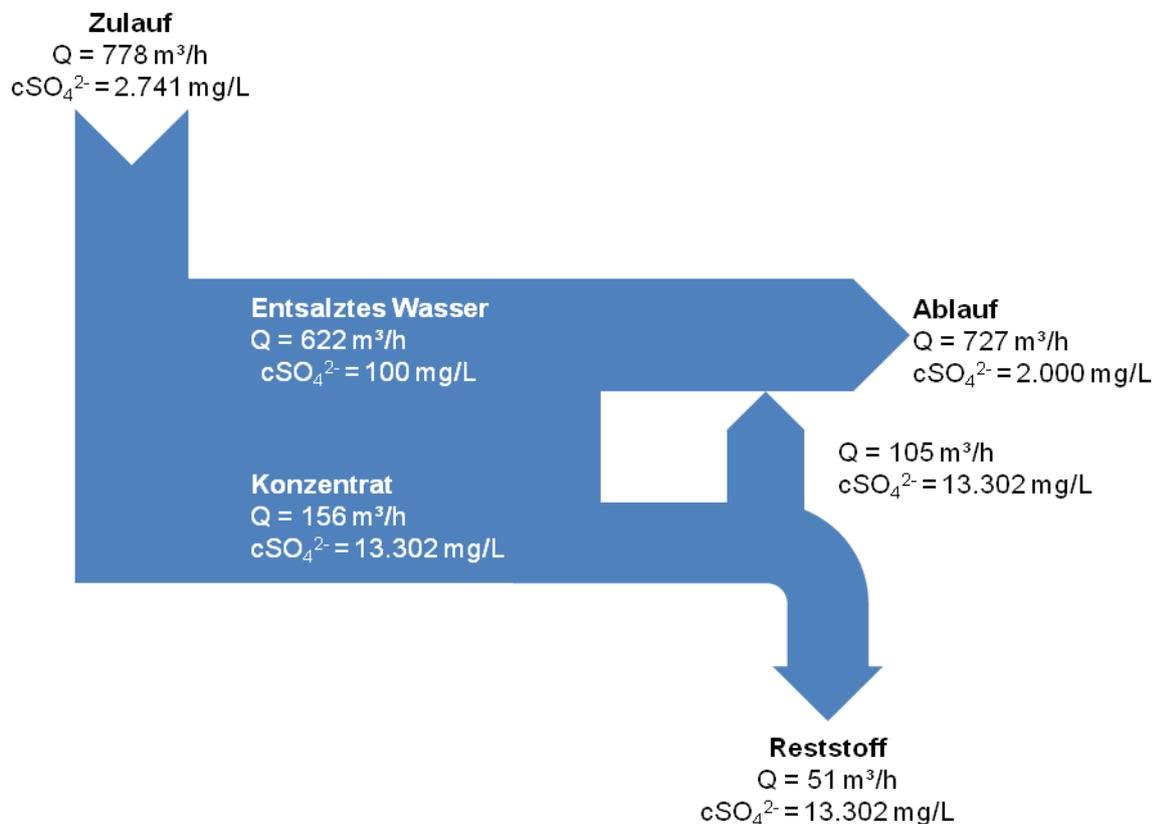
Großtechnisch ist eine Anlage zur Gefrierkristallisation im Jahr 2014 der Firma PROXA in Betrieb gegangen. Diese steht am Tagebau der New Vaal Colliery der Anglo American Coal in Südafrika. Es wird zum einen hochreines Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 10 – 20 µS/cm für die Wiederverwendung in der Mine sowie ein Salzstrom bestehend aus hochreinen Calcium- und Magnesiumsalzen für den landwirtschaftlichen Einsatz produziert. Der Anlagendurchsatz beträgt 2.500 m<sup>3</sup>/d sowie 50 t/d Feststoffe. Die Prozessanlage besteht aus folgenden Hauptkomponenten.

- Reinigung
- Filtration
- Ultrafiltration Umkehrosiose
- Eutektischer Gefrierkristallisation
- Thermischer Kristallisation
- Fliehkraftabscheidung (Zentrifuge)

Weitere Großtechnische Anlagen zur Behandlung von belastetem Grubenwasser konnten derzeit nicht gefunden werden.

Werden die Energiekosten im Vergleich zur Verdampfungskristallisation betrachtet, können Einsparungen um das 6 bis 7 fache erzielt werden. [5] Dies bedeutet, dass für die Verdampfung von Wasser 2.500 kJ/kg eingesetzt werden muss und im Gegensatz dazu zum Gefrieren nur 335 kJ/kg. [9]

Nachfolgend abgebildet ist das Sankey-Diagramm für den Prozess der Gefrierkristallisation. Dieses soll die eingehenden und ausgehenden Stoffströme grafisch darstellen. Es wird deutlich, dass für dieses Verfahren keine zusätzlichen Einsatzchemikalien erforderlich werden, jedoch ein hoch konzentrierter Ablaufstrom von rund 51 m<sup>3</sup>/h (~ 1.223 m<sup>3</sup>/d) anfallen. Die Entsorgung ist mit einem erheblichen logistischen sowie finanziellen Aufwand verbunden.



## 12 Vergleich / Zusammenfassung

### 12.1 Prozessvergleich hinsichtlich Energieeinsatz, Chemikalieneinsatz und Reststoffbildung

Tabelle 3: Gegenüberstellung von Behandlungstechnologien der Grubenwasserbehandlung [12]

Auswahlkriterium	Behandlungstechnologie für Grubenwasser			
	Chemischen Fällung	Membranprozesse	Ionenaustauscher	Aktive biologische Sulfatbehandlung
<b>Technologische Anwendungen</b>	Methode nach Stand der Technik, nachgewiesene Anwendungen im Industriemaßstab	Nachgewiesene Anwendungen bei wenigen Industrieanlagen	Wirksamkeit der Technologie wurde im Pilotmaßstab erprobt, keine Industrieanwendung	Angewandte Technologie mit wenigen aktiven Industrieanlagen
<b>Anwendungsbereich</b>	Behandlungstechnologie mit weiter Anwendbarkeit insbesondere für Grubenwässer mit einer hohen Metall- und Sulfatbelastung	Behandlungstechnologie mit weiter Anwendbarkeit jedoch Prüfung auf erforderliche Vorbehandlung	Zur Behandlung von Calciumsulfat haltigen Wässern mit geeigneter Vorbehandlung	Für Grubenwässer mit hohen Sulfatgehalten
<b>Wasserrückgewinnung</b>	> 95 %	> 90 %	Anwendungsspezifisch	> 98 %
<b>Schlamm- und Soleanfall</b>	hoher Anfall an Schlammtonnagen	Schlammengen und Solestrom	hoher Anfall an Schlammtonnagen	geringer Schlammfall
<b>Reststoffe</b>	Calciumsulfat	Konzentratlösung	Calciumsulfat	Elementarer Schwefel
<b>Chemikalieneinsatz</b>	hoch	moderat	hoch	Notwendigkeit einer Kohlenstoffquelle
<b>Energiezufuhr</b>	moderat	hoch	moderat	moderat (Beheizung der Reaktoren)
<b>Performance der Prozessanlage</b>	Stabiler Prozess mit hohen Durchsätzen	Stabiler Prozess jedoch Beachtung der Scalingproblematik	Störungsanfällig Regeneration der Austauscherharze	Störungsanfällig gegenüber Umweltgiften, Schwankungen im Zulauf, Umwelteinflüssen und Änderungen in der Wasserzusammensetzung
<b>Investitionskosten</b>	moderat	hoch	hoch	Können stark schwanken
<b>Betriebskosten</b>	moderat	niedrig - moderat	moderat	niedrig-moderat (aktive Behandlung) niedrig (passive Behandlung)

Eine abschließende Bewertung der vorangegangenen beschriebenen Verfahren erfolgt anhand der nachfolgend aufgeführten Tabelle unter den Bewertungspunkten: Energieeinsatz, Chemikalieneinsatz sowie Reststoffbildung.

**Tabelle 4:** Zusammenfassung Einsatzstoffe, Energieeinsatz und gebildete Reststoffe für eine Sulfatenduzierung von ca. 740 mg/L (von 2.741 mg/L auf 2.000 mg/L)

Verfahren	Energieeinsatz [kWh/m³]	Energieeinsatz [MW/a]	LKW pro Tag Gesamt	Einsatzstoffe								Reststoffe
				Al(OH) <sub>3</sub> [kg/m³; t/a]	CaO [kg/m³; t/a]	MgO [kg/m³; t/a]	BaS [kg/m³; t/a]	BaCO <sub>3</sub> [kg/m³; t/a]	FHM [g/m³; t/a]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [kg/m³; t/a]	C [kg/m³; t/a]	
<b>Gipsfällung</b>	0,22	1.500	3**	-	1,60 10.905	-	-	-	0,1 0,68	-	-	2,1 t/h (50 % FS) <b>18.087 t/a</b>
<b>Ettringitfällung einstufig</b>	0,3	2.045	7**	0,40 2.716	2,42 16.483	-	-	-	0,9 6,13	-	-	4,9 t/h (50 % FS) Ettringit <b>43.298 t/a</b>
<b>Ettringitfällung mehrstufig</b>	0,6	4.089	6**	0,40 2.716	1,33 9.089	-	-	-	-	0,76 5.168	-	4,2 t/h (50 % FS) Gips <b>36.528 t/a</b>
<b>Bariumcarbonat einstufig</b>	0,22	1.500	7**	-	-	-	-	5,63 38.369	-	-	-	2,8 t/h (50 % FS) Bariumsulfat <b>24.521 t/a</b>
<b>Bariumcarbonat mehrstufig (Red. 50/50 1./2. Stufe)</b>	0,44	2.999	7**	-	0,93 6.361	-	-	4,87 33.200	-	-	-	1,0 t/h (50 % FS) Gips <b>8760 t/a</b> 1,4 t/h (50 % FS) Bariumsulfat <b>12.264 t/a</b>
<b>Bariumsulfid mehrstufig</b>	1,0	6.815	4**	-	0,93 6.361	-	3,52 24.002	-	-	-	0,80 5.431	192 kg/h element. Schwefel <b>1.682 t/a</b> Kohlenstoffdioxid n.b. Calciumcarbonat n.b.
<b>HeSR</b>	1,5	10.223	2**+ X*	-	0,33 2.271	*	-	-	-	-	-	2,1 t/h Gips (50 % FS) <b>18.076 t/a</b>
<b>Ionenaustauscher GYP-CIX</b>	0,5	3.408	5**	-	0,43 2.947	-	-	-	-	0,74 5.081	-	4,1 t/h Gips (50 % FS) <b>35.783 t/a</b>
<b>Membranverfahren</b>	1,2	8.178	62**	-	-	-	-	-	-	-	-	49,4 m³/h Konzentratlösung mit 13.663 mg/L Sulfat <b>432.744 m³/a</b>
<b>Therm. Behandlung Verdampfer</b>	4,0	27.261	62**	-	-	-	-	-	-	-	-	49,4 m³/h Konzentratlösung mit 13.663 mg/L Sulfat <b>432.744 m³/a</b>
<b>Eutektische Gefrierkristallisation</b>	0,8	5.452	64**	-	-	-	-	-	-	-	-	51 m³/h Konzentratlösung mit 13.303 mg/L Sulfat <b>446.760 m³/a</b>

\* Abhängig vom Ziel pH-Wert und von der Rohwasserzusammensetzung

\*\* Annahme Transportkapazität von 25 t pro LKW; Fahrten erfolgen täglich auch an Sonn- und Feiertagen; Annahme  $\rho_{\text{soletsg.}} = 1,3 \text{ g/cm}^3$

### Studie zur Bewertung von Verfahren zur Sulfatabtrennung

Die in Tabelle 4 enthaltenen Kenndaten beziehen sich dabei auf einen Eingangsvolumenstrom von 778 m<sup>3</sup>/h bei einer Sulfatausgangskonzentration von 2.741 mg/l und einer normierten Sulfatendkonzentration von 2.000 mg/L. Auch wenn mit einzelnen Verfahren niedrigere Endkonzentrationen realisierbar wären, soll anhand dieser Prozessdaten eine Auswahl technisch umsetzbarer Methoden erfolgen und im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit auf Vor- und Nachteile detaillierter eingegangen werden.

Die Kenndaten umfassen zum einen den Energieeinsatz bezogen auf die Behandlung von einem Kubikmeter Grubenwasser und die Aufsummierung für ein Jahr. Zudem die für die Behandlung erforderlichen Einsatzchemikalien ebenfalls bezogen auf einen Kubikmeter behandlungsbedürftiges Grubenwasser und die sich daraus ergebende Jahrestonnage. Aus diesen Werten und unter Einbezug der anfallenden Reststoffe ergeben sich die erforderlichen Transportfahrten per LKW für die Lieferung der Chemikalien und den Abtransport der Reststoff. Dargestellt in Spalte 4 der Tabelle.

Die Gipsfällung ist das am häufigsten angewandte Verfahren im Bereich der Grubenwasserbehandlung und entspricht den besten verfügbaren Techniken. Vergleiche dazu Teil 1 – Grundlagen.

Die Aufbereitung von Grubenwasser durch den Einsatz von Branntkalk ist ein robustes Verfahren, entsprechende Anlagentechnik wurde bereits vielfach eingesetzt und an den unterschiedlichsten Wässern erprobt. Der Prozess kann bei der Behandlung großer Volumenströme als auch bei schwankenden Zusammensetzungen eingesetzt sowie angepasst werden. Als Reststoff bei diesem Verfahren fällt schwermetallbelasteter Gipsschlamm an. Dieser muss zum einen entwässert und im Anschluss entsorgt werden.

So ergeben sich gemäß Tabelle 4 Gipsschlammtonnagen von rund 2,1 t/h (entwässert auf 50 % FS-Anteil). Dieser Wert stellt den niedrigsten der aufgeführten Verfahren dar.

Neben dem Einsatz von Branntkalk, welcher bei rund 2 kg/m<sup>3</sup> liegt, werden weitere Einsatzchemikalien benötigt. Hierzu zählen Säuren und Laugen zur pH-Wert Korrektur sowie Flockungshilfsmittel. Zudem ist der Einsatz von Luft zur Oxidation zwingend erforderlich.

Der abgeschätzte Energieverbrauch liegt bei diesem Verfahren bei rund 0,22 kW/m<sup>3</sup> und ist damit vergleichbar mit dem des einstufigen Ettringitverfahrens und des einstufigen Bariumcarbonatverfahrens. Pro Tag werden für die Lieferung der Einsatzchemikalien und den Abtransport der Reststoffe 3 LKW Transporte erforderlich sein.

Aufgrund der Löslichkeitsgrenze von Gips in Wasser, welche bisher in der Praxis realisierbar bei ca. 2.000 mg/L liegt, kann die Gipsfällung nicht als eigenständiger Prozess zur Erzielung geringerer Konzentrationen angewendet werden. Es wäre daher eine Nachbehandlung zwingend erforderlich, sofern technisch und wirtschaftlich umsetzbar.

Im Vergleich zur Gipsfällung zeigt der Einsatz der Ettringit-Fällung, eine deutlich höhere Bildung an Abfallschlamm. Dieser ist gekennzeichnet durch einen hohen Hydratanteil, welcher sich auch durch die mechanische Behandlung mittels Filterpresse nur geringfügig reduzieren lässt. Bei Zugrundelegung einer Restkonzentration von 2.000 mg/L ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) und einer Anfangskonzentration von 2.741 mg/L ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ergibt sich eine Schlammmenge von 4,9 t/h (50 %) bzw. 43.298 t/a (50 %). Zudem wird bei Einsatz dieses Prozesses eine komplexere Anlagentechnik und Prozessüberwachung notwendig. Es muss ständig ein pH-Wert von 11,6 vorliegen um ideale Fällungsbedingungen zu gewährleisten. Neben dem Einsatz von Aluminiumhydroxid ( $\text{Al}_2\text{OH}_3$ ) 0,40 kg/m<sup>3</sup>, Tonerdeschmelzzement oder Tricalciumaluminat zur Ettringitbildung wird der Einsatz von Kalkmilch 3,20 kg/m<sup>3</sup>, Flockungshilfsmittel 0,9 g/m<sup>3</sup> und Chemikalien zur pH-Korrektur notwendig. Auswirkung hat der erhöhte Chemikalienverbrauch und Reststoffanfall maßgeblich auf den Transportverkehr. Dieser liegt beim einstufigen Ettringitverfahren bei 5 Transportfahrten pro Tag und beim SAVMIN-Prozess bei rund 4-5.

Die Rückgewinnung der Aluminiumkomponente ist gemäß des SAVMIN-Prozesses zwar möglich, jedoch ist dazu der Einsatz von Schwefelsäure in Höhe von 0,76 kg/m<sup>3</sup> erforderlich. Dies bedeutet gleichzeitig die zusätzliche Bildung an weiteren Gipstonnagen, welche entwässert und entsorgt werden müssen. Theoretisch werden damit 4,2 t/h an Gips (50 %) gebildet, was wiederum 36.539 t/a entspricht. Der Energieeinsatz des einstufigen Verfahrens ist mit 0,3 kW/m<sup>3</sup> annähernd identisch mit dem der Gipsfällung, etwa doppelt so hoch wird dieser im mehrstufigen Verfahren auf Grund der Rückgewinnungsstufe der Aluminiumverbindung.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass das Verfahren wegen der teuren Einsatzstoffe, der hohen Entsorgungskosten und des großen technischen Aufwandes als Behandlungsmethode nur bedingt eingesetzt werden kann. **Der SAVMIN-Prozess wird bisher nur als Pilotanlage** in Südafrika eingesetzt und ist auch nicht in den besten verfügbaren Techniken aufgeführt.

Eine weitere chemische Behandlungsmethode ist die Fällung von Bariumsulfat unter Verwendung von Bariumverbindungen, wie zum Beispiel Bariumcarbonat, Bariumsulfid oder Bariumhydroxid. Aufgrund der hohen Toxizität der eingesetzten Bariumverbindungen muss eine Überdosierung zwingend ausgeschlossen werden. Die Fällungsprodukte hingegen sind nicht toxisch.

In dieser Studie wurden drei Behandlungsvarianten betrachtet. Die einstufige Bariumcarbonatfällung ist in ihrer Anlagentechnik sowie im Energieverbrauch von

0,22 kW/m<sup>3</sup> nahezu identisch mit den einstufigen Methoden der Gipsfällung und der Ettringitfällung. Die Feststoffbildung des Bariumsulfates beträgt rund 2,8 t/h bzw. 24.521 t/a (FS-Anteil 50 %) also 1/3 mehr im Vergleich zur Gipsfällung. Dies liegt wiederum zwischen der Gipsfällung und der Ettringitfällung.

Die mehrstufige Bariumcarbonatfällung umfasst im ersten Behandlungsschritt eine Gipsfällung, was den zusätzlichen Einsatz von Kalkmilch erfordert. Im zweiten Schritt wird zur weiteren Absenkung der Sulfatkonzentrationen Bariumcarbonat zugegeben. Dadurch entstehen zwei unterschiedliche Feststoffe, zum einen Gips und zum anderen Bariumsulfat. Die Verminderung des Reststoffes beläuft sich auf rund 3.200 t/a bei einer Reduzierung um 50% je Stufe, dem gegenüber steht jedoch der verdoppelte Energieeinsatz von 0,44 kW/m<sup>3</sup>. Im dritten Verfahren wird als Fällungsmittel Bariumsulfid eingesetzt, dies führt ebenfalls zur Bildung des Feststoffes Bariumsulfat. Durch rösten bei 1.000 °C im Drehrohrofen und unter Zugabe von rund 0,80 kg/m<sup>3</sup> Kohlenstoff kann das Bariumsulfat zu Bariumsulfid überführt werden. Es ist damit eine theoretische Rückgewinnung des Ausgangsstoffes möglich. Hierdurch verfünffacht sich der Energieeinsatz auf rund 1 kW/m<sup>3</sup>. Zudem bedingt das Verfahren eine deutlich kostenintensivere und umfangreichere Anlagentechnik. Während des Prozesses gebildete giftige Schwefelwasserstoffgase müssen ebenfalls behandelt werden. Als Produkt fällt elementarer Schwefel an, welcher eine hohe Brandlast aufweist und auch an dieser Stelle zusätzliche Anlagentechnik generiert. Des Weiteren besteht die Gefahr der Calcitablagerungen in der Anlage. **Derzeitig sind keine großtechnischen Behandlungsanlagen bekannt.** Die täglich erforderlichen Transportfahrten betragen 4 Lieferungen bzw. Abtransporten für die Umsetzung des Sulfates mittels Bariumverbindungen.

Eine weitere Gruppe an Behandlungstechnologien stellen die Biologischen Verfahren dar.

Passive biologische Behandlungsmethoden sind nach dem BVT-Merkblatt zum „Management von Bergbauabfällen und Taubgestein“ noch nicht vollständig analysiert. Dies umfasst spezifische Mechanismen, Wartungsvoraussetzungen, optimale Größe und Konfigurationskriterien. Dabei sollten alte, stabile und natürlich entstandene Feuchtgebiete unberührt bleiben. Durch bauliche Maßnahmen können Säuerungsprozesse wieder in Gang gesetzt werden. Nachteile der passiven Methoden sind häufig Probleme mit der Kapazität insbesondere bei starker Strömung oder großen bzw. schwankenden Zulaufmengen. Passive Methoden haben häufig Probleme bei der Behandlung von Abwässern großer Azidität bzw. hoher Metallbelastung. Zudem unterliegen diese Verfahren starken jahreszeitlichen Schwankungen und arbeiten nur in einem schmalen Temperaturbereich stabil (20°C bis 45°C, wobei die Aktivität nach 40°C stark abnimmt). Trockenperioden können die Pflanzen des Biotopes schädigen und damit die Abbauraten senken. Weitere

Nachteile sind, dass hohe Retentionszeiten eingehalten werden müssen und dass die Langzeitwirksamkeit nicht hinreichend geklärt ist zudem können die Kosten für die Errichtung eines künstlichen Feuchtgebietes stark schwanken. [6] Bei einer Abbaurate von 0,2 mg/L Sulfat und Tag ergibt sich für die Reduzierung von rund 1.500 mg/L ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) eine Aufenthaltszeit von mind. 7.500 Tagen (~ 21 Jahre). Aus diesen hohen Retentionszeiten resultiert gleichzeitig ein hoher Flächenbedarf. Der Sulfatabbau ist auf 50 % beschränkt, wobei die Zulaufkonzentration nicht größer 2.000 mg/L sein darf. Verfahren dieser Art werden in Deutschland kaum eingesetzt, natürlich entstandene Biotope bleiben unberührt. In Großbritannien ist der Einsatz nach einer aktiven Vorbehandlung und zum Abbau kleinerer Restkonzentrationen bereits etabliert. Vorteil des passiven Verfahrens ist, dass keine zusätzlichen Behandlungskemikalien eingesetzt werden müssen, bei der aktiven Behandlung werden kostengünstige Einsatzstoffe wie Klärschlamm, Alkohol oder Lactat verwendet.

Aktive biologische Behandlungsmethoden werden bisher in Südafrika eingesetzt, **wobei jedoch Langzeitstudien fehlen** um das Verfahren ausreichend bewerten zu können. Derzeitig scheint die Anwendung für das Grubenwasser der RAG Ibbenbüren nicht geeignet. Zudem benötigt der Prozess **einen langen Einfahrbetrieb** von mind. 30 Tagen um stabil zu arbeiten. **Zufriedenstellende Abbauraten für Sulfat konnten sogar erst nach über 40 Tagen; unter Laborbedingungen; erreicht werden.** Dies bedeutet, dass bei einer Störung des Systems (beispielweise Sterben der Mikroorganismen) mind. 40 Tage keine Grubenwasserreinigung durchgeführt werden kann.

Thermische Verfahren zeichnen sich durch einen hohen Energieverbrauch von 4,0 kWh/m<sup>3</sup> aus. Im Vergleich zur klassischen Gipsfällung ist dieser Wert rund 18 mal höher Dies bedeutet, dass bis zu 55 % der Behandlungskosten aus dem Energieverbrauch resultieren. **Bisher wird dieser Prozess nicht in der Grubenwasserbehandlung eingesetzt.** Verbreitet ist das Verfahren jedoch bei der Meerwasserentsalzung. Der Einsatz bedingt eine komplexe und kostenintensive Anlagentechnik. Als Produkt entsteht ein sulfatfreier Reinstwasserstrom und ein hoch konzentrierter Solestrom. Bei der Betrachtung gemäß Tabelle 4 wird ein Konzentratstrom von rund 49,4 m<sup>3</sup>/h bzw. 432.744 m<sup>3</sup>/a und ein gereinigter Ablaufstrom mit einer Sulfatrestkonzentration von 2.000 mg/L gebildet. Der Konzentratstrom muss entsorgt oder weiter aufbereitet werden. Komplexe und damit kostenintensive Anlagentechnik ist für die Aufbereitung erforderlich, wobei immer die Gefahr von Korrosion, Verkalkung oder Verkrustung besteht. Im Vergleich zu den anderen Behandlungsverfahren generieren das Thermische, das Membran- sowie das Kristallisationsverfahren das höchste

LKW-Aufkommen am Anlagenstandort. Es wären 62 Fahrten täglich notwendig. Dies ist aus verkehrstechnischer Sicht nicht umsetzbar und stellt somit ein Ausschlusskriterium für dieses Verfahren dar.

Ein weiteres thermisches Verfahren ist die Gefrierkristallisation. Hierbei ist der Energieverbrauch deutlich geringer als beim Verdampfen und Destillieren und liegt bei rund  $0,8 \text{ kW/m}^3$ . Zusätzliche Einsatzchemikalien sind wie bei der Verdampfung/Destillation nicht erforderlich. Verglichen mit der Verdampfung/Destillation entsteht ein geringfügig höherer Konzentratstrom von  $51 \text{ m}^3/\text{h}$  ( $446.300 \text{ m}^3/\text{a}$ ). Einsatz findet diese Technik vorwiegend in der Lebensmittelindustrie, jedoch stellt sie keine eigenständige Behandlungsmethode dar und wird in Kombination mit anderen Verfahren eingesetzt. **Erprobt wurde die eutektische Gefrierkristallisation zur Grubenwasseraufbereitung im Pilotmaßstab, ein großtechnischer Einsatz konnte jedoch nicht ermittelt werden.**

Ebenfalls in der Meerwasserentsalzung und in der Trinkwasseraufbereitung (Enthärtung) werden Ionenaustauscher angewendet. Aufgrund der hohen Calciumgehalte nahe der Gipsfällung ist der Ionenaustauscher ohne eine Vorbehandlung nicht für das Grubenwasser der RAG Ibbenbüren einsetzbar. Die Gefahr der Verblockung (Scaling) wäre zu groß. Die erzielbaren Sulfatrestkonzentration sind jedoch sehr niedrig (nahezu vollständige Abtrennung möglich). Damit das Verfahren jedoch diese Werte erzielen kann, ist eine genaue Kenntnis über die Grubenwasserzusammensetzung erforderlich. Dadurch wird die gezielte Auswahl des Austauschermaterials gewährleistet. Unter günstigen Bedingungen fallen 20 % Restlösung als Idealwert an, real und unter Berücksichtigung von Konkurrenzionen können Konzentratlösungen von 50 % anfallen. Die erforderliche Harzmenge zur Abtrennung des Sulfates beträgt bei einer täglichen Regeneration rund  $169 \text{ m}^3$  andere Ionen nicht inbegriffen. Eine Erweiterung des Ionenaustauscherverfahrens, welches speziell für die Aufbereitung von Grubenwasser entwickelt wurde ist das GYP-CIX-Verfahren. Hierbei werden kostengünstiger Regenerierchemikalien wie Kalkmilch und Schwefelsäure eingesetzt. Als Reststoff fällt Gipsschlamm an, welcher entwässert und entsorgt werden muss. Rein rechnerisch ergeben sich aus der Anionen und Kationenregeneration rund  $4,1 \text{ t/h}$  (50 % Feststoffanteil). Was einer jährlichen Feststoffmenge von  $35.783 \text{ t/a}$  (50 %) entspricht. Anhand dieser Daten werden 5 LKW-Transporte pro Tag für die Zulieferung und den Abtransport erforderlich. Der Energieverbrauch von  $0,5 \text{ kW/m}^3$  liegt verglichen mit den weiteren Verfahren im mittleren Bereich. Eine Behandlung des Grubenwassers ist prinzipiell möglich, jedoch ist eine Vorbehandlung zur Reduzierung der Abwasserinhaltsstoffe und damit der Vorbeugung der Scalingproblematik zwingend notwendig.

Dies gilt in gleicherweise für den Einsatz von Membrantechnologien wie der Umkehrosmose. Im Grubenwasser ist neben der hohen Calciumbelastung eine hohe Konzentration an Eisen enthalten, welche ebenfalls zur Verblockung der Membranen durch Ocker führen würde. Die Umkehrosmose bedarf hoher Feeddrücke von 22 bar. Dies hat einen hohen Energieeinsatz von 1,2 kW/m<sup>3</sup> zur Folge. Zur Behandlung der 778 m<sup>3</sup>/h müssen ca. 750 Stück 4“ Membranen eingesetzt werden. Auch mit diesem Verfahren können sehr geringe Restkonzentration an Sulfat erzielt werden. Jedoch entsteht gleichzeitig ein hochkonzentrierter Abfallstrom von rund 49,4 m<sup>3</sup>/h bzw. 432.524 m<sup>3</sup>/a. Einsatz findet das Verfahren derzeit vorwiegend in der Trinkwasseraufbereitung, in der Lebensmittel-, in der Papier- sowie in der Faser- und Textilindustrie. Eine Neuerung zur Aufbereitung von Grubenwasser stellt der SPARRO-Prozess dar, welcher erfolgreich im Pilotmaßstab getestet wurde. Dennoch **fehlen Angaben und Erfahrungen im großtechnischen Maßstab sowie zum Langzeitverhalten der Anlage.**

Das Verfahren HeSR (High efficient sulfate removal) ist ein Kombinationsverfahren aus einer Fällungsreaktion mittels Magnesiumoxid, einem Membranverfahren und einem Nachbehandlungsschritt. Durch Verschneiden der Klarphase aus Retentatnachbehandlung und Klarlauf der Membranstufe werden Mischkonzentrationen für Sulfat von 300 – 500 mg/L ermöglicht. Zudem ermöglicht das Verschneiden eine Reduzierung des Konzentratstromes und damit gleichzeitig eine Reduzierung des Abfallschlammes.

Der HeSR-Prozess wird nicht in den BVT Merkblättern aufgeführt. Er ist zudem durch einen hohen Einsatz unterschiedlicher Behandlungskemikalien wie Magnesiumoxid, Branntkalk, Antiscalant ggf. Flockungshilfsmittel oder bei Nachbehandlung mittels Ettringitfällung der Einsatz von Aluminiumverbindungen gekennzeichnet. Ein Konzentratstrom von 20 % der Ausgangslösung fällt nach der Membranbehandlung als Restlösung an, dies entspricht 156 m<sup>3</sup>/h mit einer Sulfatkonzentration von 13.663 mg/L.

Der Konzentratstrom kann einer Nachbehandlung mittels Kalkmilch oder Aluminiumverbindungen unterzogen werden, jedoch entstehen damit hohe Tonnagen an Schlamm. Berechnet wurden für den Einsatz von Kalkmilch rund 2,1 t/h (50 % FS), dies entspricht einer Jahresmenge von 18.076 t/a (50 % FS). Der Prozess bedarf aufgrund seiner Komplexität eines hohen Energieeinsatzes von ca. 1,5 kW/m<sup>3</sup>. Das Transportaufkommen liegt bei mindestens 2 LKW im mittleren Bereich.

Aus technologischer Sicht kommen zur Behandlung chemische Fällungsreaktionen wie Gipsfällung oder Ettringitfällung sowie das Kombinationsverfahren HeSR in Frage. Bei HeSR ist jedoch für das Modellwasser die relativ geringe Membranausbeute von kleiner 50 %

nachteilig zu bewerten. Damit gibt es Einschränkungen für die erreichbaren Ableitkonzentrationen. Für die Ettringitfällung stellt neben der Einhaltung optimaler Reaktionsbedingungen insbesondere das Schlammhandling ein Hindernis dar. Die weiteren Technologien können aufgrund ihrer zahlreichen Nachteile oder ihrer Unwirtschaftlichkeit ausgeschlossen werden.

Im zweiten Teil der vorliegenden Studie sollen die geeigneten Verfahren in Bezug auf ihre Wirtschaftlichkeit, d.h. Investitions- und Behandlungskosten betrachtet werden.

## 12.2 Vor- und Nachteile der Behandlungsverfahren

Die nachfolgenden Tabellen geben einen Überblick über die Vor- und Nachteile der betrachteten Behandlungsverfahren. Für die Verfahren der Gipsfällung, der Ettringitfällung sowie für das Kombinationsverfahren HeSR erfolgt diese Bewertung im zweiten Teil der vorliegenden Studie.

**Tabelle 5** Zusammenfassung Vor- und Nachteile der Behandlungsverfahren zur Abtrennung von Sulfat aus Grubenwasser

Verfahren	Vorteile	Nachteile	Anwendung	Typ. Anwendungsgebiet	Prozess anwendbar für Grubenwasser RAG Ibbenbüren
<b>Ionenaustauscher</b>	- Sulfatrestkonzentrationen sind sehr niedrig	- Vorbehandlung zwingend erforderlich da Calciumgehalte nahe der Gipsfällung und damit Scalingproblematik - hoher Anfall an Regenerat- und Waschwassermengen - Harzmenge für Durchsatz von 778 m <sup>3</sup> /h (18.672 m <sup>3</sup> /d) mit 169 m <sup>3</sup> (1 Regeneration pro Tag) enorm hoch und betrachtet wurde nur die Entfernung von Sulfat	Pilotanlage	Meerwasserentsalzung, Trinkwasseraufbereitung	<u>Nein</u>  Verblockungsgefahr durch Eisenablagerungen  Hohe Reststoffmenge rund 1.200 m <sup>3</sup> Eluat und Waschwasser  Bei Einsatz von GYP-CIX Bildung von Gipsschlamm zusätzlich Sulfat aus Regenerationschemikalie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Summe ca. 35.783 t/a (50% TS)

Verfahren	Vorteile	Nachteile	Anwendung	Typ. Anwendungsgebiet	Prozess anwendbar für Grubenwasser RAG Ibbenbüren
<b>Bariumsulfat-fällung</b>	- Sulfatrestkonzentrationen sind sehr niedrig	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Einsatzstoff Barium sehr teuer und hohe Toxizität</li> <li>- Rückgewinnung durch Röstung möglich (1.000 °C, Drehrohröfen), jedoch zusätzliche Anlagentechnik und Chemikalieneinsatz Kohlenstoff nötig</li> <li>- Bildung von giftigen Schwefelwasserstoff während der Reaktion, Aufbereitung erforderlich, dabei Bildung elementaren Schwefels</li> <li>- Lagerung von Schwefel erfordert spezielle Anlagentechnik da hohe Brandlast</li> <li>- Gefahr der Calcitablagerungen in der Anlage</li> </ul>	Labortechnische Untersuchungen	derzeitig nicht bekannt	<p><u>Nein</u></p> <p>geringe bzw. geringste Sulfatrestkonzentrationen möglich</p> <p>Bariumverbind. sind teuer und toxisch</p> <p>Bei Bariumrückgewinnung als BaS sehr energieintensiv (therm. Behandlung im Drehrohröfen 1.000°C); Kohleeinsatz, CO<sub>2</sub>-Emission</p> <p>Reststoffe einstufiges Verfahren mittels Bariumcarbonat rund 24.521 t/a (50 % BaSO<sub>4</sub>)</p> <p>Mehrstufiger Prozess Produktion elementaren Schwefels (verkaufsfähig); elemt. Schwefel stellt hohe Brandlast dar (192 kg/h);</p>

Verfahren	Vorteile	Nachteile	Anwendung	Typ. Anwendungsgebiet	Prozess anwendbar für Grubenwasser RAG Ibbenbüren
<b>Membrantechnologie</b>	- Sulfatrestkonzentrationen sind sehr niedrig	<ul style="list-style-type: none"> <li>- aufgrund der Zusammensetzung des Grubenwassers nicht als allein stehende Behandlungsmethode möglich</li> <li>- Membranen drohen zu verblocken durch hohe Eisengehalte</li> <li>- hohe Feeddrücke von 22 bar, hoher Energiebedarf (1,2 kWh/m<sup>3</sup>), sowie 600 4" Membranen nötig</li> <li>- Investitions- und Betriebskosten sind hoch</li> <li>- 20 % des Volumensstromes liegen als zu entsorgender Konzentratstrom vor (1.185 m<sup>3</sup>/d)</li> <li>- kurze Membranstandzeiten</li> </ul>	SPARRO-Prozess als Pilotanlage	Trinkwasseraufbereitung, Meerwasserentsalzung, Lebensmittel-, Papier, Faser- und Textilindustrie, Aufbereitung von Deponiesickerwasser	<p><u>Nein</u></p> <p>Für das Grubenwasser der RAG Ibbenbüren ist dieses Verfahren als allein stehende Behandlungsmethode nicht möglich ; Ausnahme hierzu siehe HeSR</p> <p>Nahezu vollständige Sulfatentfernung</p> <p>Verblockungsgefahr (selbst bei Einsatz von Antiskalant gilt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan)</p> <p>Im Grubenwasser sind bereits hohe Konzentrationen an Calcium enthalten, damit ergeben sich Einschränkungen hinsichtlich anwendbarer Ausbeuten (z.B. Vitec 5000 3 x Ksp CaSO<sub>4</sub>)</p> <p>Hohe Drücke und Energiebedarf erforderlich</p> <p>Konzentratstrom muss weiter behandelt werden</p>

**Studie zur Bewertung von Verfahren zur Sulfatabtrennung**

Verfahren	Vorteile	Nachteile	Anwendung	Typ. Anwendungsgebiet	Prozess anwendbar für Grubenwasser RAG Ibbenbüren
<b>Thermische Verfahren</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- sehr hoher Energieeinsatz (bis zu 55% der Behandlungskosten resultieren aus dem Energieverbrauch)</li> <li>- bisher nicht in der Grubenwasserbehandlung eingesetzt</li> <li>- Gefahr von Korrosion, Verkrustung und Verkalkung</li> <li>- komplexe und kostenintensive Anlagentechnik</li> </ul>	Derzeitig keine großtechnische Anwendung	Meerwasserentsalzung	<u>Nein</u>  zu hoher Energieeinsatz
<b>Gefrierkristallisation</b>	- Energieverbrauch geringer im Vergleich zur thermischen Behandlung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- kein eigenständiges Verfahren zur Grubenwasserbehandlung nur in Kombination mit Filtration oder anderen aktiven Methoden</li> <li>- derzeitig kein großtechnischer Einsatz für die Behandlung von Grubenwasser bekannt</li> </ul>	Pilotmaßstab	Lebensmittelindustrie	<u>Nein</u>

Verfahren	Vorteile	Nachteile	Anwendung	Typ. Anwendungsgebiet	Prozess anwendbar für Grubenwasser RAG Ibbenbüren
<b>Biologische Verfahren</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bei passiven Verfahren kein Chemikalieneinsatz erforderlich</li> <li>- bei aktiven Verfahren kostengünstiger Chemikalieneinsatz (z.B. Alkohol, Klärschlamm, Lactat)</li> <li>- Verfahren vermehrt in Großbritannien eingesetzt, dort häufig als Nachbehandlungsstufe zur klassischen aktiven Behandlung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ausgangskonzentration Sulfat passive Behandlung nicht größer 2.000 mg/L</li> <li>- hoher Flächenbedarf</li> <li>- in Deutschland kaum angewendet</li> <li>- bei passiven Verfahren (Wetlands) keine Prozesskontrolle</li> <li>- Behandlung geringer Volumenströme, hohe Retentionszeiten, System kann sich an schwankende Zulaufzusammensetzungen kaum anpassen</li> <li>- jedes System verhält sich anders, daher aufwendige Voruntersuchungen / Tests notwendig</li> <li>- aktive biologische Verfahren erst im Pilotmaßstab erprobt</li> <li>- pH-Werte sollten für die Behandlung im neutralen oder schwach alkalischen Bereich liegen</li> <li>- ideale Arbeitstemperaturen zwischen 20 – max. 40°C oberhalb bzw. unterhalb kaum Aktivität</li> </ul>	<p>Passive Anlagen: Großtechnische Anwendung in Großbritannien jedoch als Nachbehandlungsstufe</p> <p>Aktive Anlagen werden in Südafrika eingesetzt</p>	Abwasserbehandlung	<p>Passive Behandlung <u>Nein</u></p> <p>Geringe Abbauraten und damit lange Aufenthaltszeiten und hoher Flächenbedarf; Anhängig von äußeren Bedingungen; Beachtung von pH-Fenster und optimalen Temperaturen</p> <p>Aktive Behandlung <u>Nein</u></p> <p>Zu wenig Erfahrung und Generierung von elementaren Schwefel zudem aufwendige Voruntersuchungen erforderlich</p> <p>Beachtung von pH-Fenster und optimalen Temperaturen</p> <p>langer Einfahrbetrieb</p>

**Studie zur Bewertung von Verfahren zur Sulfatabtrennung**

## **Teil 2 – Bewertung der für den Anlagenstandort RAG Ibbenbüren geeignetsten Behandlungsmethode**

Im zweiten Teil der Studie werden die Behandlungsverfahren betrachtet, welche sich als besonders geeignet im Hinblick auf Einsatzstoffe, Reststoffbildung sowie Energieeinsatz erwiesen haben und auch bereits im großtechnischen Anlagen Anwendung finden.

Hierzu zählen:

- Gipsfällung
- Ettringitfällung sowie
- High efficient sulfate removal (HeSR)

### **Ausgangsparameter für das Modellwasser**

Die Anwendbarkeit der Verfahren wird für die Grubenwässer des Westfeldes (Istzustand gleich zukünftiger Zustand) sowie prognostizierten Werten für das Ostfeld nach Grubenwasseranstieg als Mischwasser geprüft.

#### Westfeld:

Die im Westfeld anfallende Grubenwassermenge beträgt  $8,5 \text{ m}^3/\text{min}$ . Die Flutungswasserzusammensetzung vor Behandlung in der Kläranlage Gravenhorst ist in der nachfolgenden Tabelle dargestellt. Demnach handelt es sich um ein stark eisen- und sulfathaltiges Grubenwasser. Die hohen Eisen- und Sulfatkonzentrationen sind auf die Pyritverwitterung (Oxidation von  $\text{FeS}_2$ ) zurückzuführen. Chloridkonzentrationen sind mit  $<200 \text{ mg/l}$  als gering einzustufen. Schwermetallbelastungen sind bis auf das bereits genehmigungsrelevante Eisen ebenfalls als gering einzustufen.

Für das Westfeld wird davon ausgegangen, dass sich sowohl Wassermenge und Wasserzusammensetzung nicht mehr signifikant ändern und daher die derzeitige Menge sowie die derzeitigen Konzentrationen auch zukünftig zur Auslegung einer Behandlungsanlage angesetzt werden können, d.h. Wassermenge ca.  $8,5 \text{ m}^3/\text{min}$  ( $\sim 510 \text{ m}^3/\text{h}$ ) sowie Zusammensetzung des zu behandelnden Grubenwassers.

**Tabelle 6: Mittelwerte Parameter Grubenwasser Westfeld (05/15-05/16) vor Behandlung auch zukünftig**

Parameter	Einheit	Wert
Wassertemperatur	°C	13,2
Absetzbare Stoffe	mg/l	<0,1
Abfiltrierb. Stoffe	mg/l	11,6
Abdampfrückstand	mg/l	3.181
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,0019
Leitwert	mS/cm	3,391
pH-Wert	-	6,03
Natrium	mg/l	234,1
Kalium	mg/l	12,3
Calcium	mg/l	316
Magnesium	mg/l	140
Eisen ges.	mg/l	178
Mangan	mg/l	11,9
Barium	mg/l	0,011
Strontium	mg/l	1,1
Zink	mg/l	0,43
Cadmium	mg/l	0,00010
Kupfer	mg/l	0,00139
Blei	mg/l	<0,002
Chrom ges.	mg/l	0,0016
Nickel	mg/l	0,188
Arsen	mg/l	0,0035
Selen	mg/l	<0,01
Quecksilber	mg/l	n.n.
Bor	mg/l	0,12
Ammonium	mg/l	0,87
Chlorid	mg/l	185
Sulfat	mg/l	1.987
Nitrat	mg/l	0,1
Nitrit	mg/l	0,02
Bromid	mg/l	0,17
Hydrogencarbonat	mg/l	94
ges. Phosphat	mg/l	<0,10
Gesamtphosphor P	mg/l	<0,03

Ostfeld:

Für das Ostfeld wurden anhand eines Boxmodells, durch DMT Prognosewerte, für den Zeitraum von 2019 bis 2050 berechnet. In die Berechnungen flossen unter anderem Erfahrungen aus der Flutung des Westfeldes ein. Der für die langfristige Grubenwasserhaltung und -behandlung relevante Zeitraum beginnt ca. 2022/23.

Die Wassermengen betragen 4,46 m<sup>3</sup>/min für das Grubenwasserniveau +63 mNN.

Die weiteren Berechnungen enthalten ein breites Spektrum an Anionen und Kationen sowie Qualitätsparametern wie beispielsweise pH-Wert und Redoxpotential. Nachfolgend sind die Maximalwerte verschiedener Parameter, wie sie in den ersten Jahren nach Grubenwasseraustritt für das Niveau +63 mNN entsprechend Prognose gelten, aufgeführt.

**Tabelle 7: Prognosewerte (2018) für das Grubenwasserniveau Ostfeld +63 mNN**

Parameter	Einheit	Max
pH-Wert	-	7,0
Natrium	mg/l	3.210,0
Kalium	mg/l	20,3
Calcium	mg/l	629,0
Magnesium	mg/l	195,0
Eisen ges.	mg/l	1.109,0
Mangan	mg/l	28,0
Barium	mg/l	0,15
Strontium	mg/l	3,70
Zink	mg/l	3,1
Cadmium	mg/l	0,002
Kupfer	mg/l	0,043
Blei	mg/l	0,013
Chrom ges.	mg/l	0,015
Nickel	mg/l	1,2
Bor	mg/l	0,19
Ammonium	mg/l	2,0
Chlorid	mg/l	5.065,0
Sulfat	mg/l	4.190,0
Nitrat	mg/l	1,8
Bromid	mg/l	2,84

**Mischwasser:** Beim Zusammenführen von Ost- und Westfeld-Grubenwasser sind folgende Mischkonzentrationen zu berücksichtigen. Aufgrund des Fokus auf Sulfat werden diese auf Calcium, Sulfat, Eisen, Natrium und Chlorid beschränkt. Natrium und Calcium sind hierbei als Gegenionen zum Sulfat für evt. Maßnahmen relevant. Die gegebenen Konzentrationen haben keinen signifikanten Einfluss auf die Restlöslichkeit. Die theoretische Restlöslichkeit beträgt ca. 1.600 mg/l bei 0,016 Val/l Chlorid-Neutralsalzen (entsprechend 564 mg/l Cl<sup>-</sup>), s. nachfolgende Abbildung.

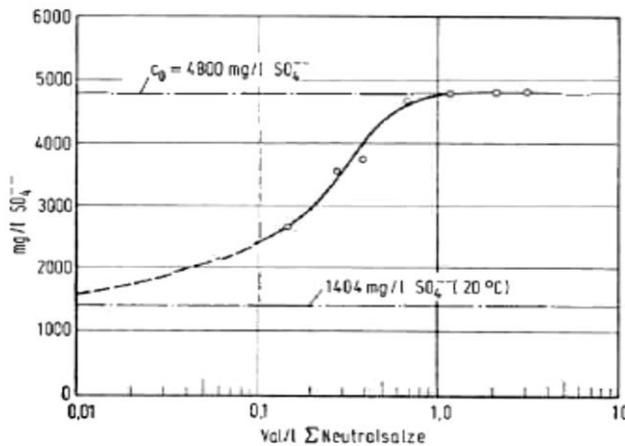


Bild 3-138. Löslichkeit des Calciumsulfats (als SO<sub>4</sub>) bei der Fällung mit Calciumchlorid (110% der Theorie) in Abhängigkeit von der Neutralsalzkonzentration (NaCl): Anfangskonzentration 4800 mg/l SO<sub>4</sub>, Fällungs-pH-Wert 8,0, Standzeit 24 Stunden [254]

Neben Calcium ist Eisen aufgrund Fällungen und Ablagerungen zu berücksichtigen. Chlorid kann in entsprechender Konzentration Einfluss auf Sedimentationseigenschaften haben. Signifikante negative Auswirkungen sind bei Chloridkonzentration von 564 mg/l jedoch nicht gegeben und werden daher für den Verfahrensvergleich ausgeschlossen.

Als Wassermenge werden für das Westfeld ca. 510 m<sup>3</sup>/h, Ostfeld ca. 268 m<sup>3</sup>/h und damit in der Mischung 778 m<sup>3</sup>/h angesetzt.

**Tabelle 8: Mischwasser (West- und Ostfeld)**

Parameter	Einheit	Max
Calcium	mg/l	423
Sulfat	mg/l	2.741
Eisen	mg/l	498
Natrium	mg/l	1258
Chlorid	mg/l	1864

## Vergleichsgrundlagen

Erreichbare Sulfatkonzentrationen innerhalb der zu vergleichenden Verfahren können stark differieren und haben Einfluss auf erforderliche Einsatz- sowie Reststoffmengen.

Im Teil 1 dieser Arbeit wurde um ein Mindestmaß an Vergleichbarkeit zu schaffen, eine Zielkonzentration von 2.000 mg/L und damit eine Sulfatreduzierung um 741 mg/L definiert. Für die Gipsfällung liegt der reale Sulfatwert bei rund 2.000 mg/L. Für die Verfahren der Ettringitfällung und des HeSR können deutlich niedrigere Werte erzielt werden. Für diese beiden Verfahren wird ein Sulfatwert von 450 mg/L definiert.

Für die Ettringitfällung werden für die Einsatz- und Reststoffe sowohl das einstufige als auch das mehrstufige Verfahren betrachtet, das einstufige inkl. Unterteilung mit und ohne Gipsvorbehandlung (bis 2.000 mg/L Sulfat mittels Gipsfällung, von 2.000 auf 450 mg/L mittels Ettringitfällung).

Ausgehend von den Zielkonzentrationen 2.000 mg/L bzw. 450 mg/L ergeben sich die nachfolgend betrachteten Investitions- sowie Betriebskostenschätzungen.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Betriebskosten nicht immer vollumfänglich Kosten für Personal, Wartung-/Instandhaltung, Schlammbehandlung und Entsorgung, dagegen aber Kosten für Einsatzstoffe und Energie enthalten.

Zum besseren Vergleich der Verfahren untereinander werden daher spezifische Kosten für Einsatzstoffe und Energie als Basisbetriebskosten ausgewiesen.

Investitionskostenschätzungen beschränken sich auf die erforderliche Anlagentechnik für die Sulfatabtrennung.

## 13 Bewertung hinsichtlich Investitions- und Behandlungskosten

### 13.1 Gipsfällung

#### 13.1.1 Investitions- und Betriebskosten

Eine Bewertung des Verfahrens erfolgte im März 2017 in der Konzeptstudie „Behandlung der im Rahmen der Flutung des Bergwerks Ibbenbüren anfallenden Flutungswässer“. Darin wurden für die Gipsfällung zwei Varianten unterschieden (Flutungsniveau +63 mNN). Zum einen eine Teilstrombehandlung Ostfeld bzw. die Vollbehandlung beider Zuläufe, wenn auch für etwas geringere Volumenströme.

Für die gemeinsame Behandlung als HDS-Verfahren ergaben sich Investitionskosten von ca. 17 Mio. €, ggf. höher (jedoch inkl. Eisenentfernung). Die geschätzten Betriebskosten, welche die Energiekosten, Chemikalienkosten, Entsorgungskosten für Reststoffe (Schlamm), Personalkosten sowie Wartungs- und Instandhaltungskosten (5 % der Investitionskosten) beinhalten, belaufen sich auf 1,23 €/m<sup>3</sup>.

Bei einer Teilstrombehandlung wurden Investitionskosten von rund 12 Mio. € und Betriebskosten von 0,81 €/m<sup>3</sup> inkl. Enteisung berechnet.

Wird jedoch einzig die Sulfatbehandlung betrachtet, belaufen sich die Investitionskosten auf rund 6.9 Mio. € für die gemeinsame Behandlung von 778 m<sup>3</sup>/h.

Behandlungskosten inkl. Feststoffentsorgung werden gemäß der vorliegenden Grubenwasserzusammensetzung mit circa. 0,60 €/m<sup>3</sup> berechnet. Dabei setzen sich die Kosten wie folgt zusammen:

- rund 0,20 €/m<sup>3</sup> für Einsatzchemikalien und Energiebedarf ohne Personalkosten sowie
- 0,40 €/m<sup>3</sup> für die Entsorgung des Gipsschlammes.

Bei der Entsorgung fallen Kosten in Höhe von etwa 150 €/t an. Bezogen auf einen Behandlungsstrom von 778 m<sup>3</sup>/h und einer mittleren Sulfatbelastung von 2.741 mg/L sowie einem Sulfatendwert von 2.000 mg/L ergibt sich ein Feststoffanfall von 1,0 t/h (100 % Trockensubstanz), jedoch ist dies ein Idealwert. In Realität beträgt der Feststoffanteil rund 10 %. Somit ist mit deutlich höheren Schlammtonnagen zu rechnen. Nach der Entwässerung kann mit einem Feststoffanteil von 50 % gerechnet werden. Es ergeben sich damit rund 18.087 t/a, bezogen auf 150 €/t werden Entsorgungskosten von rund 2,7 Mio. €/a ermittelt.

Die jährlichen Behandlungskosten liegen bei ca. 4,1 Mio. €.

## 13.2 Ettringitfällung

### 13.2.1 Investitions- und Betriebskosten

Der Walhallakalk-Prozess bzw. der SAVMIN-Prozess lassen sich anhand der vorliegenden Literaturdaten nur schwierig bewerten.

In den gefundenen Literaturwerten sind keine Kosten für Schlammaufbereitung und Entsorgung enthalten. Diese wurden für das jeweilige Verfahren abgeschätzt. Für den Walhallakalk-Prozess konnten Investitionskosten von rund 6-8 Mio. € sowie Behandlungskosten inkl. Feststoffentsorgung von 3,37 €/m<sup>3</sup> ermittelt werden.

Dabei setzen sich die Kosten wie folgt zusammen:

- rund 0,65 €/m<sup>3</sup> für Einsatzchemikalien und Energiebedarf ohne Personalkosten sowie
- rund 2,72 €/m<sup>3</sup> für die Entsorgung des Feststoffes.

Der Einsatz einer Tonne Walhallakalk beträgt 480 €. Aus diesen Werten können Behandlungskosten von ca. 23 Mio.€ errechnet werden.

Für den SAVMIN-Prozess der bislang nur im Pilotmaßstab eingesetzt wird, wurden für eine Sulfatreduzierung um 500 mg/L Behandlungskosten von 0,18 €/m<sup>3</sup> ohne Schlammbehandlung / -entsorgung bestimmt. Dieser Betrag erhöht sich auf 1,29 €/m<sup>3</sup>, wenn die Feststoffentsorgung mit einberechnet wird. Jährlich fallen somit 8,8 Mio.€ für die Behandlungskosten an. Die Investitionskosten werden über denen der Gipsfällung liegen, geschätzt ca. 7-10 Mio. €.

## 13.3 HeSR

### 13.3.1 Investitions- und Betriebskosten

Die Kosten resultieren direkt aus Anlagendurchsatz, Energiebedarf, erforderlichen Betriebsstoffen und anfallenden Reststoffen. In der Konzeptstudie von März 2017 wurden insgesamt 14 Varianten der Betriebsführung (Flutungsniveau +0 mNN / +63 mNN, Vollbehandlung / Teilbehandlung, Getrennt- / Gemeinsambehandlung) untersucht und miteinander verglichen.

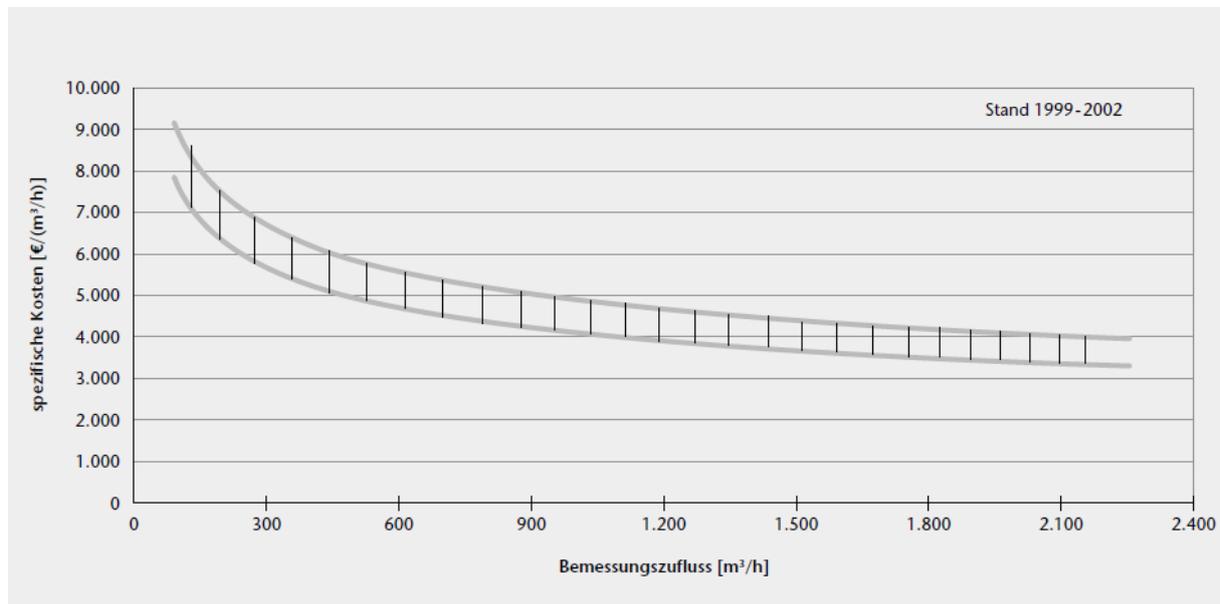
Für den Einsatz der Abwasserbehandlung mittels HeSR-Verfahren ergeben sich Investitionskosten von rund 14,3 Mio. € skaliert auf einen Anlagendurchsatz von ca. 780 m<sup>3</sup>/h. Dieser Betrag beinhaltet jedoch ausschließlich die Sulfatbehandlung, weitere Grubenwasserinhaltsstoffe wie Eisen bleiben zunächst unberücksichtigt. Die spezifischen Betriebskosten belaufen sich bei dieser Variante auf insgesamt 0,45 €/m<sup>3</sup> ohne Schlammbehandlung/-entsorgung. Für letztere wurden zusätzlich 1,15 €/m<sup>3</sup> abgeschätzt. Pro Jahr ergeben sich damit rund 11 Mio. €.

## 13.4 Membranverfahren

### 13.4.1 Investitions- und Betriebskosten

Die alleinstehende Anwendung zur Behandlung des Grubenwassers der RAG Ibbenbüren kann anhand der in Teil eins dieser Studie aufgeführten Nachteile ausgeschlossen werden. Jedoch gibt es die Möglichkeit Membranverfahren in Kombination mit einer Vorbehandlung z.B. Magnesiumoxid, wie beim HeSR-Verfahren, zu verwenden. Aufgrund dessen soll das Membranverfahren an dieser Stelle kurz betrachtet werden.

Sowohl Betriebs- als auch Investitionskosten der Membranverfahren sind durch Verfahrensweiterentwicklung sowie Entwicklung leistungsfähiger Membranen in den vergangenen Jahren gesunken. Dennoch sind Kosten für Membranen von 60 €/m<sup>2</sup> bis 100 €/m<sup>2</sup> anzusetzen. Dies entspricht einem Anteil von 50 % bis 65 % der Gesamtkosten der Anlage. [7] Die nachfolgende Abbildung zeigt orientierende Nettokostenrichtwerte (Stand 2003) für die Errichtung einer Membranfiltrationsanlage (Verfahrenstechnische Ausrüstung, erforderliche Schaltanlagen, Kosten für Engineering und Inbetriebnahme). Die Angaben dabei beziehen sich jedoch lediglich auf den anlagentechnischen Teil und beinhalten nicht anfallende Kosten für notwendige Baumaßnahmen.



**Abbildung 29: Orientierende Netto-Kostenrichtwerte für die betriebsfertige Membranfiltrationsanlage ohne baulichen Teil [6]**

Betriebskosten einer Membrananlage hängen in erster Linie von der zu behandelnden Zulaufmenge und den darin gelösten Inhaltsstoffen ab, danach richtet sich auch der Chemikalienverbrauch. Durch starkes Scaling- / Fouling-Verhalten werden vermehrt

Zwischen- und Hauptreinigungsintervalle erforderlich. Je nach verwendeter Chemikalien können spezifische Kosten von 0,2 €/m<sup>2</sup> a) bis 1,1 €/m<sup>2</sup> a) fällig werden.

		Kosten [Ct/m <sup>3</sup> ]	Sparte <sup>1)</sup>
Crossflow-Belüftung	0,20 – 0,75 kWh/m <sup>3</sup>	2,0 – 7,5	B
Permeat/Rezirkulation	0,08 – 0,10 kWh/m <sup>3</sup>	0,8 – 1,0	B
zusätzlicher Belüftungsbedarf	0,08 – 0,10 kWh/m <sup>3</sup>	0,8 – 1,0	B
Chemikalien	0,20 – 1,10 €/m <sup>2</sup> a	0,3 – 1,8	B
Membranersatz	10 – 5 a	13,3 – 26,6	K

<sup>1)</sup> B = Betriebskosten; K = Kapitaldienst

Strom: 10 Ct/kWh; Abwasseranfall 90 m<sup>3</sup>/(EW × a), spez. Membranfläche: 1,5 m<sup>2</sup>/EW,

marktübliche Chemikalienkosten für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Säuren und Laugen, Membrankosten: 80 €/m<sup>2</sup>

**Abbildung 30: Membrantypische Jahreskostenanteile [7]**

Eine durchgeführte Studie des „Advanced water technology Center“ in Colorado USA geht beim großtechnischen Einsatz des **SPARRO-Verfahrens (derzeitig Pilotmaßstab)** von Kapitalkosten von \$ 4,7 / gpd aus. Dies entspräche bei einem zu behandelnden Volumenstrom von 778 m<sup>3</sup>/h Kosten von rund \$ 22.000.000 US. Darin enthalten sind noch nicht die zum Schutz der Membranen erforderliche Vorbehandlungsstufe sowie die Nachbehandlungsstufe der anfallenden Schlämme. Eine Abschätzung der Gesamtbetriebskosten ist nach derzeitigem Stand nicht möglich. Energie- und Einsatzstoffkosten für den Membranprozess ohne Vor- und Nachbehandlung, Reststoffentsorgung wird mit 0,25 €/m<sup>3</sup> abgeschätzt.

### **13.5 Vergleich der Investitions- und Behandlungskosten**

Im Vergleich der rein chemischen Behandlungsverfahren wie Gipsfällung und Ettringitfällung, zur Sulfatabtrennung, zeigt sich, dass die klassische Methode der Gipsfällung sowohl in den Investitions- als auch in den Betriebskosten die günstigste Behandlungsmethode ist. Jedoch kann aufgrund der Löslichkeitsgrenze des Gipses in Wasser lediglich eine maximale reale Sulfatendkonzentration von 2.000 mg/L erzielt werden. Die Kosten beinhalten daher, ausgehend von einer mittleren Sulfatbelastung von 2.741 mg/L aus Ost- und Westfeld, die Behandlung von 778 m<sup>3</sup>/h aber lediglich einen Sulfatabbau von 741 mg/L und die damit verbundenen Entsorgungskosten von 1,0 t/h entwässerten Schlammes (50 % TS). Aufgrund des hohen Sulfatwertes von 2.000 mg/L am Ablauf muss ggf. über eine anschließende Nachbehandlung entschieden werden.

Das Verfahren der Ettringitfällung lässt sich wie eingangs erwähnt nur bedingt bewerten. Es können niedrige Sulfatrestkonzentrationen von 450 mg/L und weniger erreicht werden. Jedoch sind die Angaben für Investitionskosten sowie Behandlungskosten in der Literatur nicht immer eindeutig beschrieben.

Beim betrachteten SAVMIN-Verfahren wurde gemäß Literatur ein Sulfatabbau von 500 mg/L angegeben. Dafür ergeben sich Investitionskosten von 3,8 Mio. € sowie Behandlungskosten von 0,15 €/m<sup>3</sup>. Bezogen auf die angesetzten Volumenströme und Sulfatreduzierungen um das ca. 3-fache werden Investkosten mit 7-10 Mio. € abgeschätzt. Im Vergleich zur reinen Gipsfällung wird aufgrund der Rückgewinnung des Ausgangsstoffes Aluminiumhydroxid deutlich mehr Gipsschlamm gebildet. Zudem ist der Einsatz von Schwefelsäure erforderlich. Es ergeben sich damit Behandlungskosten inkl. Reststoffentsorgung von 1,29 €/m<sup>3</sup>. Der SAVMIN-Prozess wurde bislang nur in Südafrika im Pilotmaßstab eingesetzt, die Anwendung in Deutschland und explizit für die Behandlung des Grubenwassers der RAG muss daher ausgeschlossen werden.

Deutlich kostenintensiver ist der Walhalla-Prozess. Die Investitionskosten belaufen sich auf rund 6-8 Mio. €, wobei sich Behandlungskosten mit und ohne Reststoffentsorgung von 0,65 €/m<sup>3</sup> bzw. 3,37 €/m<sup>3</sup> ergeben. Der Einsatz des kalziumaluminiumhaltigen Walhallakalkes wirkt sich kostensteigernd auf den Prozess aus. Dieser wird mit 480 €/t angegeben. Aber auch die enorme Schlammbildung ist nachteilig für das Verfahren. Verglichen mit der Gipsfällung wird rund das 2,4-fache an zu entsorgendem Feststoff gebildet.

Der Einsatz von Membranverfahren als eigenständige Behandlungsmethode muss aufgrund der im Grubenwasser Ostfeld und Westfeld enthaltenen Inhaltsstoffe, im Detail Calcium,

welches sich kurz vor der Sättigungsgrenze befindet, ausgeschlossen werden. Die Scalingproblematik und damit der Ausfall der Membranen kann nicht ausgeschlossen werden. Daher ist zwingend eine Vorbehandlung erforderlich.

Als Kombinationsverfahren wurde HeSR betrachtet. Diese mehrstufige Technik bestehend aus einer Vorbehandlung mittels Magnesiumoxid zur Senkung der Scalingproblematik in der darauffolgenden Membranstufe und der abschließenden Nachbehandlung mittels Kalkmilch ist Stand der Technik. Aus der Kombination von Fällungsreaktion und Membranbehandlung können Werte von 450 mg/L Sulfat am Ablauf sicher eingehalten werden. Mit Investitionskosten von 14,3 Mio. € zählt es im Vergleich zu den teuersten Verfahren. Grubenwasseraufbereitung inkl. Schlamm Entsorgung liegen bei ca. 1,60 €/m<sup>3</sup>, die jährlichen Behandlungskosten belaufen sich auf ca. 11 Mio. €.

In der nachfolgenden Tabelle 9 ist eine Zusammenfassung der Investitions- sowie Betriebskosten dargestellt.

**Tabelle 9:** Vergleich der Investitions- und Behandlungskosten für die Behandlungsverfahren zur Abtrennung von Sulfat aus Grubenwasser [1]

Verfahren	Gipsfällung	Ettringit SAVMIN-Prozess	Ettringit Walhalla-Prozess	HeSR
<b>Parameter</b>				
Vorbehandlung	nein	nein	nein	nein
Sulfatlimit Zulaufstrom	nein	nein	nein	nein
Sulfatendkonzentration***	2.000 mg/L	450 mg/L	450 mg/L	450 mg/L
Sulfatreduzierung	50 % limitiert auf 2.000 mg/L	> 90 %	> 95 %	
Schlamm Bildung	niedrig - moderat	moderat - hoch	sehr hoch	moderat - hoch
Bildung von Solelösung	nein	nein	nein	ja
Anlagenüberwachung	moderat - hoch	hoch	hoch	hoch
Instandhaltung	niedrig	niedrig	niedrig	hoch
Sulfat Reduzierrate	-	-	-	-
Investitionskosten [pro 1.000 m³/d]*	ca. 368.000 €	ca. 264.000 € [24]	ca. 324.000 €	763.890 €
Investitionskosten bezogen auf 18.672 m³/d (778 m³/h)	ca. 6,9 Mio. €	ca. 7-10 Mio. €	ca. 6-8 Mio. €	ca. 14,3 Mio. €
Behandlungskosten ohne Reststoffentsorgung [pro m³]*	0,20 €	0,15 € [24]**	0,65 €	0,45 €
Behandlungskosten ohne Restst.ents. bezogen auf 6.815.280 m³/a	1,36 Mio. €	1,03 Mio. €**	4,43 Mio. €	3,07 Mio. €
Behandlungskosten inkl. Reststoffentsorgung [pro m³]	0,60 €	1,29 €	3,37 €	1,60 €
jährl. Behandlungskosten inkl. Reststoffentsorgung	4,09 Mio.€	8.79 Mio.€	22.97 Mio.€	10.91 Mio.€
Sonstiges	Untersuchungen zur Aufbereitung des Schlammes erforderlich	Untersuchungen zur Aufbereitung des Schlammes erforderlich	Untersuchungen zur Aufbereitung des Schlammes erforderlich	Membranstandzeiten abhängig von Reinigungszyklen
großtechn. Anwendung	JA	NEIN	JA	NEIN - Pilotstatus

\* Angaben Stand 2004

\*\* Sulfatreduzierung von lediglich 500 mg/L; ohne Aufwendungen für Schlammbehandlung oder Recycling

\*\*\* Wert gewählt als Vergleichsgrundlage

**Tabelle 10:** Vergleich Einsatzstoffe, Energieeinsatz sowie Reststoffbildung bei einer Sulfatausgangskonzentration von 2.741 mg/L und einer Sulfatrestkonzentration von 2.000 mg/L (Gipsfällung) und 450 mg/L (Ettringit, HeSR)

Verfahren	Energieeinsatz [kWh/m <sup>3</sup> ]	Energieeinsatz [MW/a]	LKW pro Tag Gesamt	Einsatzstoffe					Reststoffe
				Al(OH) <sub>3</sub> [kg/m <sup>3</sup> ; t/a]	CaO [kg/m <sup>3</sup> ; t/a]	MgO [kg/m <sup>3</sup> ; t/a]	FHM [g/m <sup>3</sup> ; t/a]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [kg/m <sup>3</sup> ; t/a]	
<b>Gipsfällung</b>	0,22	1.500	3**	-	1,60 10.905	-	0,1 0,68	-	2,1 t/h (50 % FS) Gips <b>18.087 t/a</b>
<b>Ettringitfällung</b> einstufig ohne Gipsfällung	0,3	2.045	18**	1,24 8.451	3,2 21.781	-	0,9 6,13	-	15,3 t/h (50 % FS) Ettringit <b>133.923 t/a</b>
<b>Ettringitfällung</b> einstufig mit vorgelagerter Gipsfällung	0,6	4.089	15**	0,84 5.694	3,2 21.781	-	0,9 6,13	-	2,1 t/h (50 % FS) Gips <b>18.087 t/a</b> 10,3 t/h (50 % FS) Ettringit <b>90.625 t/a</b>
<b>Ettringitfällung</b> mehrstufig mit Al-Salz-Rückgewinnung (Annahme 100%)	0,6	4.089	15**	-	3,46 23.560	-	-	0,76 5.166	10,8 t/h (50 % FS) Gips <b>94.531 t/a</b>
<b>HeSR</b>	1,5	10.223	7**+X*	-	1,03 7.026	*	-	-	6,4 t/h (50 % FS) Gips <b>55.909 t/a</b>

\* Abhängig vom Ziel pH-Wert und von der Rohwasserzusammensetzung

\*\* Annahme Transportkapazität von 25 t pro LKW; Fahrten erfolgen täglich auch an Sonn- und Feiertagen

## 14 Vergleich von Vor- und Nachteilen

Im nachfolgenden werden die Vor- und Nachteile der drei Behandlungsmethoden, welche für die Aufbereitung eingesetzt werden können näher spezifiziert.

### Gipsfällung

#### Vorteile:

- Etabliertes Verfahren (entspricht der besten verfügbaren Technik)
- robustes Verfahren
- Behandlung großer Volumenströme möglich
- Prozess kann an schwankende Zulaufzusammensetzungen angepasst werden
- moderate Schlammengen von rund 18.087 t/a (50 % TS) bei 2.000 mg/L Sulfatrestkonzentration

#### Nachteile:

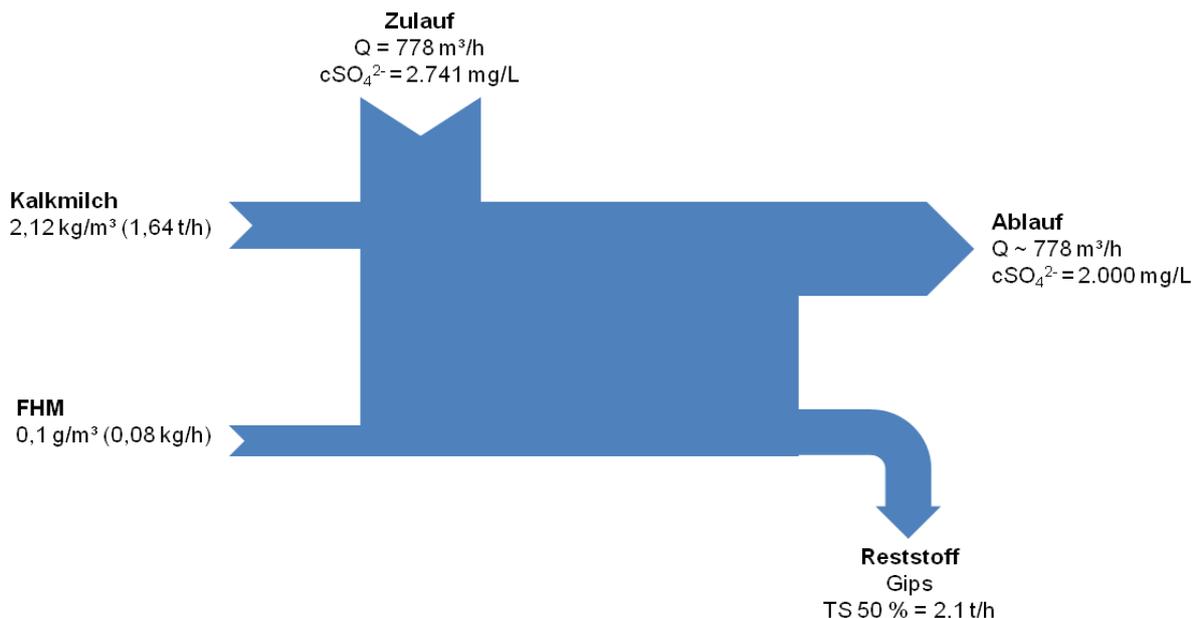
- Abtrennung von Sulfat nur bis zur Löslichkeitsgrenze von Gips in Wasser möglich (2.000 mg/L)
- hohe Restkonzentrationen an Sulfat
- Gefahr der Gips- / Feststoffablagerungen in der Anlagentechnik
- hohe Tonnagen an zu entsorgenden Gipsschlamm
- Zahlreiche Einsatzchemikalien erforderlich

#### Anwendung:

- Zahlreiche großtechnische Anwendungen

#### Typ. Anwendungsbereich:

- Zur Behandlung von Industrieabwässern jeglicher Art



**Abbildung 31:** Sankey-Diagramm Gipsfällung für Sulfatrestkonzentration von 2.000 mg/L

## HeSR

### Vorteile:

- Sulfatrestkonzentration 300 – 500 mg/L
- erprobtes und angewandtes Verfahren, jedoch nicht in BVT Merkblättern enthalten
- Kombinationsverfahren aus Fällungsreaktion, Membranverfahren und Retentatnachbehandlung
- Alternative zur reinen Gipsfällung

### Nachteile:

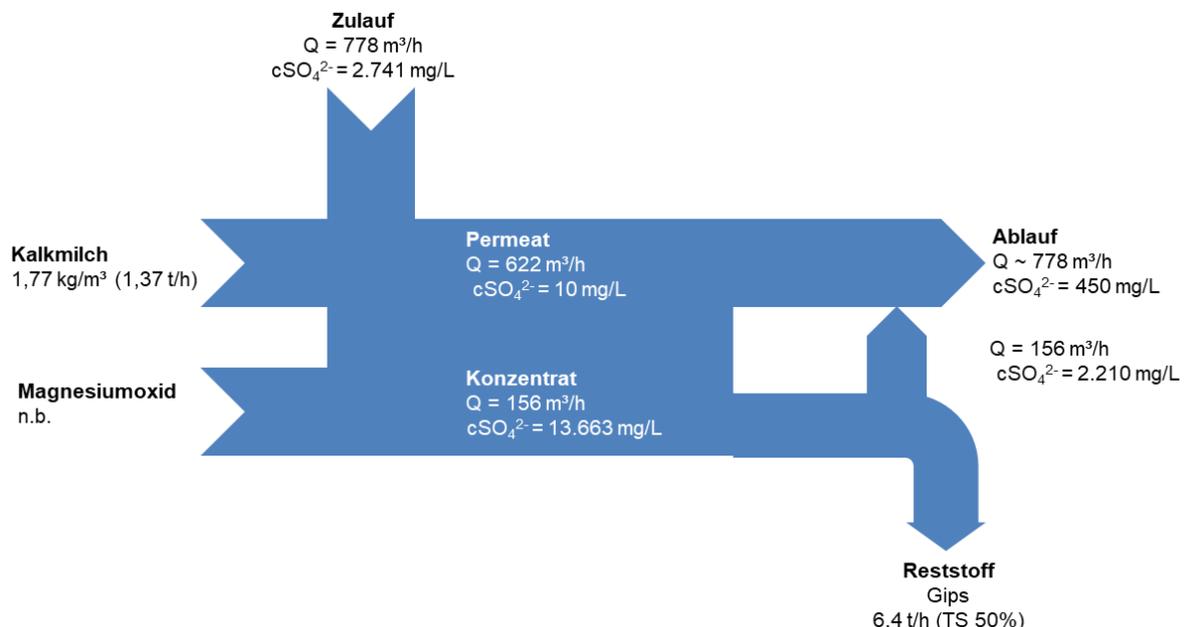
- Komplexe Anlagentechnik mit entsprechend hohen Investitionskosten
- zahlreiche Einsatzchemikalien MgO, Kalkmilch, Antiscalant ggf. Aluminiumverbindung
- Reaktionsgeschwindigkeit von MgO ist geringer im Vergleich zur Kalkmilch; damit längere Aufenthaltszeiten im Reaktionsbehälter erforderlich
- hohe Reststoffmenge Gipsschlamm von 55.909 t/a bei Sulfatrestkonzentration von 450 mg/L
- Einsatz von Antiscalant wirkt sich negativ aus (Erfahrung aus Projekt Rosia Montana – Verblockung der Membranen)

### Anwendung:

- Großtechnisch in Südafrika eingesetzt
- Pilotverfahren Rosia Montana

### Typ. Anwendungsbereich:

- Aufbereitung von Bergbauabwässern



**Abbildung 32:** Sankey-Diagramm HeSR für Sulfatrestkonzentration von 450 mg/L

## **Ettringitfällung**

### Vorteile:

- Sulfatrestkonzentrationen (50-450 mg/L)
- Rückgewinnung von Aluminiumverbindung möglich - Feststoff Gips weniger voluminös

### Nachteile:

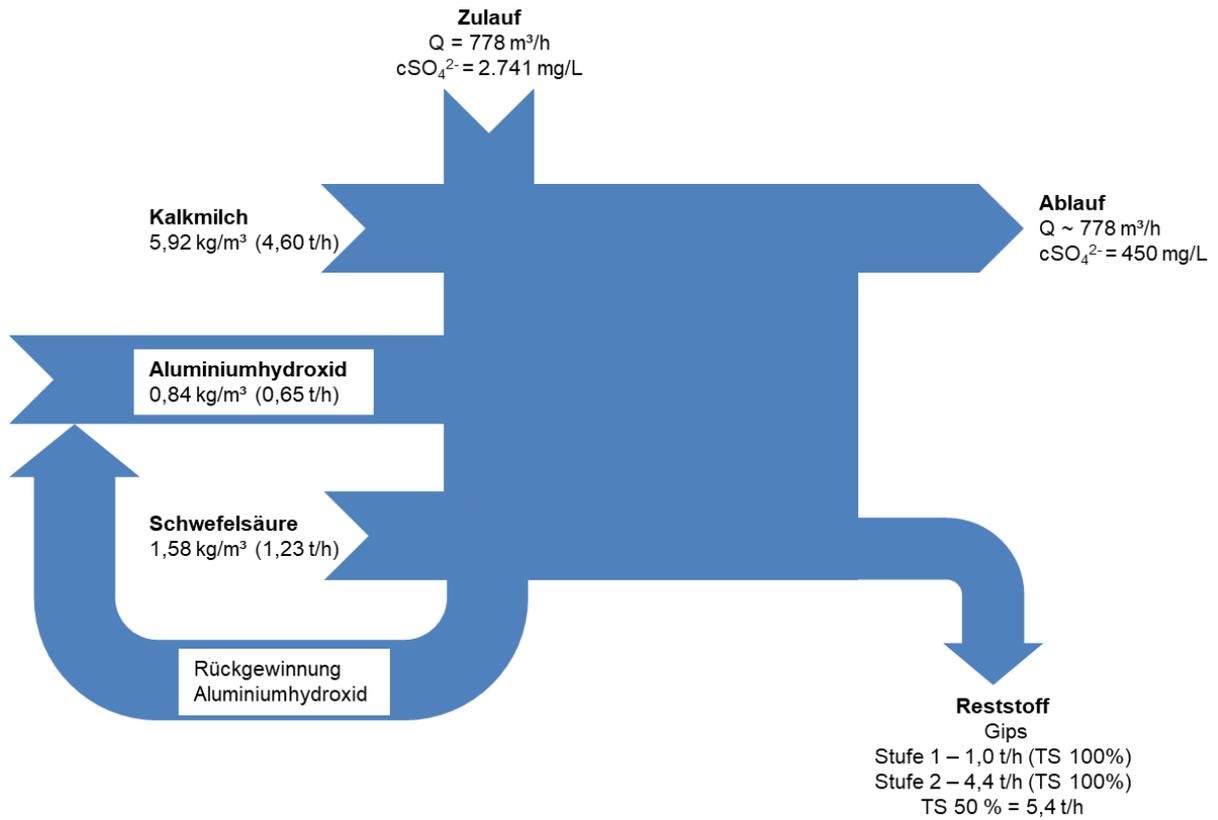
- Sehr hohe Schlammtonnagen mit hohem Hydratanteil fallen im Prozess an (2,4-fach zur Gipsfällung)
- komplexe Anlagentechnik
- Einsatzchemikalien wie  $Al_2OH_3$ , Tonerdeschmelzzement bzw. Tricalciumaluminat kostenintensiv
- Rückgewinnung der Aluminiumverbindung möglich, jedoch hoher Einsatz von Schwefelsäure erforderlich sowie zusätzliche Gipstonnagen werden gebildet
- Für Vorfällung optimale Temp. 40°C – 45°C sowie pH-Fenster 10,5 – 11,0 zu beachten
- für Ettringitfällung hoher pH-Wert von  $11,6 \pm 0,1$  durch ständige Kalkmilchnach-dosierung und hohe Reaktionszeiten von 5 h
- Rücksäuerung erforderlich, effizient durch anorganische Säuren (HCl,  $H_2SO_4$ ), jedoch mit dem Nachteil der Aufsalzung (Bsp. Chlorid: Erhöhung ca. 50 mg/l als grobe Abschätzung)
- Hoher Feststoffaustrag von rund 94.500 t/a (50 % FS; mehrstufiger Prozess) bei Sulfatrestkonzentration von 450 mg/L; Feststoff voluminös und durch schlechte Entwässerbarkeit gekennzeichnet

### Anwendung:

- SAVMIN-Prozess (Pilotanlage in Südafrika)
- VEOLIA Water Technologies – LoSO<sub>4</sub><sup>TM</sup> (Pilotanlage in Nord- und Südamerika)

### Typ. Anwendungsbereich:

- Zur Behandlung von Industrieabwässern



**Abbildung 33:** Sankey-Diagramm Ettringitfällung (mehrstufig) für Sulfatrestkonzentration von 450 mg/L

Für die Behandlung des Grubenwassers der RAG Ibbenbüren wurden chemische Behandlungsmethoden wie Gipsfällung und Ettringitfällung sowie das Kombinationsverfahren HeSR als geeignete Prozesse in der vorliegenden Studie bestimmt.

Mittels Ettringitfällung sind Sulfatrestkonzentrationen von 450 mg/L und niedriger realisierbar. Der Energieverbrauch liegt mit rund  $0,3 \text{ kW/m}^3$  im unteren Bereich. Großer Nachteil des Verfahrens ist jedoch die Bildung von sehr hohen Schlammtonnagen mit einem hohen Hydratanteil und einer schlechten Entwässerbarkeit. Die Bildung von Schlamm ist circa 2,4 mal höher als bei der klassischen Gipsfällung hinsichtlich Tonnagen. Das Verhältnis der Volumina fällt für Ettringit aufgrund der schlechten Entwässerbarkeit noch höher aus. Die Ettringitvolumina betragen rein aus Sicht der Mineraldichte ca. 30% mehr als Gips. Hinzu kommen die deutlich höheren Haftwassermengen (welche in der schlechten Entwässerbarkeit resultieren).

Ettringitfallschlammengen, welche der Nachbehandlung oder Entwässerung zuzuführen sind können bei den betrachteten Sulfatreduzierungen deutlich mehr als 50 % des zu behandelnden Wasserstromes ausmachen. Anlagenintern müssten dann bspw. bei  $780 \text{ m}^3/\text{h}$  Grubenwasser mehr als  $390 \text{ m}^3/\text{h}$  Fällschlamm transportiert werden.

Gemäß Tabelle 10 sind für den Transport der Einsatzchemikalien und der Entsorgung der gebildeten Feststoffe 15-18 Fahrzeuge (LKW 40 t) täglich erforderlich. Dies entspricht einem immensen Verkehrsaufkommen. Zudem gestaltet sich die Prozessführung und die erforderliche Anlagentechnik als sehr komplex.

Eine Rückgewinnung der Aluminiumverbindung, wie im SAVMIN-Prozess dargestellt, muss zum jetzigen Zeitpunkt ausgeschlossen werden. Zu diesem Verfahren liegen keine ausreichenden Erfahrungswerte vor, zudem wird der Prozess nur im Pilotmaßstab eingesetzt.

Die klassische Gipsfällung ist ein robustes und etabliertes Behandlungsverfahren, welches der besten verfügbaren Technik entspricht. Der Energieeinsatz wurde mit  $0,22 \text{ kW/m}^3$  abgeschätzt und ist vergleichbar mit der Ettringitfällung. Prozess- und Anlagentechnik sind jedoch weniger umfangreich, es muss bei der Planung darauf geachtet werden, dass es zur Feststoffablagerung in Anlagenteilen kommen kann. Entsprechende Reinigungs- und Wartungsmöglichkeiten müssen vorgesehen werden. Schlammtonnagen liegen bei einer idealen Restkonzentration des Sulfates von 2.000 mg/l bei rund 18.000 t/a. In Realität können Sulfatwerte von 2.000 mg/L erreicht werden, dies entspricht Reststoffmengen von 18.087 t/a (50 % FS-Anteil). Dies stellt den größten Nachteil des Verfahrens dar. Mit der Ettringitfällung bzw. dem HeSR sind Restkonzentrationen von unter 450 mg/l realisierbar. Jedoch ist das Transportaufkommen mit 3 Fahrzeugen pro Tag als moderat zu beschreiben.

Das HeSR-Verfahren ist ein Kombinationsverfahren aus chemischer Fällung und Membrantechnologie. Es wird bereits im Pilotstatus eingesetzt und zeichnet sich durch niedrige Sulfatrestkonzentrationen aus. Der Energieeinsatz ist mit  $1,5 \text{ kW/m}^3$  sehr hoch auch die komplexe Anlagentechnik und die zahlreichen Einsatzchemikalien sind nachteilig zu bewerten. Die Schlammtonnagen liegen für eine Sulfatrestkonzentration von  $450 \text{ mg/L}$  bei rund  $55.909 \text{ t/a}$  (50 % FS-Anteil). Das Transportaufkommen liegt bei abgeschätzten 7 Fahrzeugen pro Tag

Aus Sicht des Planers kann zur Behandlung der Grubenwässer der RAG Ibbenbüren nur das Verfahren der Gipsfällung empfohlen werden. Dieses Verfahren stellt den besten Kompromiss zwischen der eingesetzten Behandlungstechnologie, moderaten Reststoffmengen, Anzahl und Menge der Einsatzstoffe und des sich daraus ergebenden Verkehrsaufkommens am Anlagenstandort dar.

Zudem ist es ein erprobtes Verfahren gemäß Stand der Technik, welches den Einsatz von robuster und übersichtlicher Anlagentechnik generiert. Der Energieeinsatz kann als moderat beschrieben werden.

Die Auswahl der Gipsfällung als verhältnismäßig am besten geeignetes Verfahren soll nachfolgende Punktematrix unterstützen:

Randbedingungen Bewertungsmatrix:

- Vergleich dieser Verfahren anhand einer Punktematrix mit 1 (sehr gut) bis 4 (sehr schlecht)
- Die Ettringitfällung wird als Ettringitfällung mit vorgelagerter Gipsfällung berücksichtigt, d.h. Sulfatreduzierung von  $2.741 \text{ mg/L}$  auf  $2.000 \text{ mg/L}$  mittels Gipsfällung und anschließend Ettringitfällung auf  $450 \text{ mg/L}$ .
- Berücksichtigung folgender Aspekte:
  - Emittierte Sulfatmenge im Anlagenablauf (Wichtung Faktor 2)
  - Anfallende Abfallmenge (Wichtung Faktor 2)
  - Einsatz von Primärenergie
  - Transportaufkommen (Anzahl notwendiger LKW-Transporte für Einsatz- und Abfallstoffe)
  - Status des Verfahren (Erfahrungen in der großtechnischen Anwendung, Einsatz bei großen Volumenströmen)
  - Robustheit des Verfahrens

Bewertungspunkte:	1	2	3	4
Bedeutung:	sehr gut	gut	schlecht	sehr schlecht

Betrachtung der einsetzbaren Verfahren (Studie Teil 2)	emittiertes Sulfat (im Wasser)		anfallende Abfallmenge		Einsatz Primärenergie		Transportaufwand (Anzahl LKW-Fahrten)		Status des Verfahrens (Erfahrung, Behandlung großer Volumenströme)		Robustheit des Verfahrens		Summe Punkte*
	mg/l	Punkte	t/a	Punkte	MW/a	Punkte	LKW/d	Punkte	Bemerkung	Punkte	Bemerkung	Punkte	
Gipsfällung	2000	4	18087	1	1156	1	3	1	sehr gut ausgereiftes Verfahren, große Volumenströme unproblematisch	1	robustes, zuverlässiges Verfahren	1	14
Ettringitfällung (einstufig) Gipsfällung bis 2.000 mg/l Ettringitfällung von 2.000 mg/l auf 450 mg/l	450	2	108712	4	1576	2	15	4	Verfahren in größeren Pilotanwendungen, große Volumenströme problematisch je nach Feststoffanfall	3	robust, aufwendigere Verfahrensführung (pH-Bereich)	2	23
HeSR-Verfahren	450	2	55909	2	7884	4	8	2	Verfahren in Entwicklung, für große Volumenströme ungeeignet	4	empfindliches Verfahren	3	21

\*Faktor 2 aufgrund höherer Umweltrelevanz bei:  
emittiertes Sulfat (im Wasser)  
anfallende Abfallmenge

Demnach entfallen auf

- Gipsfällung 14 Punkte
- Ettringitfällung 23 Punkte
- HeSR-Verfahren 21 Punkte.

Aufgrund des großen Unterschiedes von Gipsfällung zu den beiden anderen Verfahren findet keine Änderung der „Erstplatzierung“ der Gipsfällung statt, auch wenn in verschiedenen Kriterien eine Erhöhung bzw. Verringerung um einen Punkt in die nächste Stufe erfolgt.

## 15 Ausblick

Weitere zukünftige Aufgaben für die Planung der Grubenwasseraufbereitung der RAG Ibbenbüren umfassen:

- Spezifikation des Prozesswassers mit aktuellen Proben Ostfeld und Westfeld
- Detailuntersuchungen im Labormaßstab
- Spezifikation der Prognosedaten der zukünftig im Grubenwasser zu erwartenden Inhaltsstoffe und Mengen
- Diskussion der einzusetzenden Behandlungsmethode mit den zuständigen Behörden
- Ausführung weiterer Planungsstufen für die Anlage zur Aufbereitung von Grubenwasser

## 16 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Löslichkeitsgleichgewichte anorganischer Stoffe in Wasser [26].....	3-11
Abbildung 2: Sulfatlöslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	3-12
Abbildung 3: Löslichkeit des Sulfats bei Kalkmilchfällung in Abhängigkeit der Reaktionszeit [27].....	3-13
Abbildung 4: Schematische Darstellung Zeta-Potential [28] .....	3-15
Abbildung 5: Verfahrensschema Dünnschlammverfahren mittels Gipsfällung [5].....	3-16
Abbildung 6: Verfahrensschema Dickschlammverfahren mittels Gipsfällung [5] .....	3-16
Abbildung 7: Fließbild einer Wasseraufbereitungsanlage für Prozesswasser mit niedrigen pH-Werten [6].....	3-19
Abbildung 8: Reaktionsgleichungen Ettringit-Fällung mittels Walhalla-Prozess und SAVMIN-Prozess [19] .....	4-20
Abbildung 9: Prozessfließbild Ettringit-Fällung gemäß SAVMIN-Prozess [1] .....	4-21
Abbildung 10: Fließschema LoSO <sub>4</sub> <sup>TM</sup> Prozess VEOLIA Water Technologies.....	4-26
Abbildung 11: Prozessschema BaCO <sub>3</sub> -Fällung.....	5-27
Abbildung 12: Prozessfließbild für den Einsatz von BaS [1].....	5-28
Abbildung 13: Prinzip des Ionenaustauschverfahrens .....	6-33
Abbildung 14: Fließschema des GYP-CIX-Prozesses .....	6-37
Abbildung 15: Funktionsprinzip Verfahren CARIX <sup>®</sup> [14].....	6-39
Abbildung 16: Grundprinzip des Membranverfahrens [7].....	7-40
Abbildung 17: Übersicht von angewandten Membran- sowie Filtrationsverfahren in Abhängigkeit von Trenngrenze und Druck [7].....	7-41
Abbildung 18: Zusammenstellung der Grobauslegung mittels des Software Tools ROSA-Berechnungstool der Firma DOW .....	7-44
Abbildung 19: Fließbild SPARRO-Prozess [5] .....	7-46
Abbildung 20: Prinzipschema HeSR-Verfahren .....	8-48
Abbildung 21: Verfahrensschema HeSR Untersuchungen Rosia Montana Gold Corporation [9].....	8-55
Abbildung 22: Multi-Stage-Flash-Verfahren [20] .....	9-57
Abbildung 23: Multi-Effekt Destillation [20].....	9-58
Abbildung 24: Prozessschema Verfahren SULFATEQ <sup>TM</sup> .....	10-60
Abbildung 25: Prozessfließbild Rhodes BIOSURE <sup>®</sup> -Prozess [16] .....	10-61
Abbildung 26: Schematische Darstellung eines ALD [17] .....	10-62
Abbildung 27: Schematische Darstellung eines aeroben und anaeroben Feuchtgebietes ..	10-62

Abbildung 28: Darstellung der indirekten Gefrierkristallisation [9] ..... 11-67

Abbildung 29: Orientierende Netto-Kostenrichtwerte für die betriebsfertige Membranfiltrationsanlage ohne baulichen Teil [6]..... 13-91

Abbildung 30: Membrantypische Jahreskostenanteile [7] ..... 13-92

Abbildung 31: Sankey-Diagramm Gipsfällung für Sulfatrestkonzentration von 2.000 mg/L . 14-97

Abbildung 32: Sankey-Diagramm HeSR für Sulfatrestkonzentration von 450 mg/L ..... 14-98

Abbildung 33: Sankey-Diagramm Ettringitfällung (mehrstufig) für Sulfatrestkonzentration von 450 mg/L ..... 14-100

## 17 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Qualitativer Vergleich der aktiven, passiven und In-Situ Prozessführung [12] ....	1-7
Tabelle 2: Ergebnisse der Untersuchung zur Behandlung von Abwasser des ehemaligen Kupfertagebaus Berkeley Pit mittels GYP-CIX [1].....	6-37
Tabelle 3: Gegenüberstellung von Behandlungstechnologien der Grubenwasserbehandlung [12].....	12-69
Tabelle 4: Zusammenfassung Einsatzstoffe, Energieeinsatz und gebildete Reststoffe für eine normierte Sulfatendkonzentration von 1.500 mg/L.....	12-70
Tabelle 5 Zusammenfassung Vor- und Nachteile der Behandlungsverfahren zur Abtrennung von Sulfat aus Grubenwasser.....	12-78
Tabelle 6: Mittelwerte Parameter Grubenwasser Westfeld (05/15-05/16) vor Behandlung auch zukünftig .....	12-84
Tabelle 7: Prognosewerte für das Grubenwasserniveau Ostfeld +63 mNN .....	12-85
Tabelle 8: Mischwasser (West- und Ostfeld) .....	12-86
Tabelle 9: Vergleich der Investitions- und Behandlungskosten für die Behandlungsverfahren zur Abtrennung von Sulfat aus Grubenwasser [1].....	13-95
Tabelle 10: Vergleich Einsatzstoffe, Energieeinsatz sowie Reststoffbildung bei einer Sulfat- ausgangskonzentration von 2.560 mg/L und einer Sulfatrestkonzentration von 2.000 mg/L (Gipsfällung) und 450 mg/L (Ettringit, HeSR).....	13-96

## 18 Literatur

- [1] Bowell, R.J.: A Review of sulfate removal options for mine waters; mine water 2004 – Proceedings International Mine Water Association Symposium 2; S. 75-91.
- [2] Dietrich, G.: Hartinger Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik.; 3. Vollständig überarbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien, 2017.
- [3] Europäische Patenanmeldung Nr. 0 250 626 A1: Verfahren zur Abtrennung von Sulfationen aus Abwässern.; Walhalla-Kalk Entwicklungs- und Vertriebsgesellschaft mbH; 1986.
- [4] Reinsel, M.: Sulfate Removal Technologies: A Review.;  
URL: <https://www.wateronline.com/doc/sulfate-removal-technologies-a-review-0001>;  
2015.
- [5] Wolkersdorfer, C.: Reinigungsverfahren für Grubenwasser – Bewertung und Beschreibung von Verfahren.; South African Research Chair for Acid Mine Drainage Treatment Tshwane University of Technology; 2017.
- [6] Umweltbundesamt: BVT Merkblatt zum Management von Bergbauabfällen und Taubgestein; Juli 2004.
- [7] Pinnekamp, J.; Friedrich, H.: Membrantechnik für die Abwasserreinigung. Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen.;2. aktualisierte Auflage; FiW Verlag.
- [8] Kießig; G.; Kunze, C.: Wasserbehandlung und Rückstandsentsorgung. WISMUT-Konzepte und Technologien; Geowissenschaften 14; Heft 11; 1996; S. 381-385.
- [9] Shone, R.D.C.: The freeze desalination of mine waters.; Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy; Vol. 87; No. 4; April 1987; S. 107-112.
- [10] Salo, M.: Biological sulfate reduction and recovery of elemental sulfur from mining waste waters; Master Thesis; 2015
- [11] Everett, D.J.; Plessis, J.Du; Gussman, H.W.: The Treatment of underground mine waters for the removal of calcium and sulphates by GYP-CIX process.; International Mine Water Association Symposium Zambia 1993; IMWA 2009; S. 463 – 491
- [12] INAP: Global Acid Rock Drainage Guide. The International Network for Acid Prevention; 2017; URL: <http://gardguide.com/index>.
- [13] Juby, G.J.G.: Membrane desalination of service water from gold mines.; Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy; Vol. 92, No. 3; März 1992; S. 65-69
- [14] VEOLIA WATER TECHNOLOGIES :  
URL: <http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/carix/de>

- 
- [15] Sauer, U.: Dem Nitrat zu Leibe rücken., Zeitung für kommunale Wirtschaft, VKU Verlag München/Berlin, Ausgabe 03/18, S. 20 ff.
- [16] Rose, P.: The Rhodes BIOSURE-process® in acid mine drainage wastewater treatment: Process development at pilot-scale., 2015,  
URL: <https://www.researchgate.net/publication/242507451>
- [17] Skousen, J., Overview of passive systems for treating acid mine drainage.,  
URL: [http://w3.cenn.org/cenn\\_projects/BfW\\_mining/Training/Managing%20Effects%20of%20Major%20Mines/Reference%20Materials/Water%20Treatment/Overview%20of%20Passive%20Water%20Treatment%20Systems.pdf](http://w3.cenn.org/cenn_projects/BfW_mining/Training/Managing%20Effects%20of%20Major%20Mines/Reference%20Materials/Water%20Treatment/Overview%20of%20Passive%20Water%20Treatment%20Systems.pdf); West Virginia University
- [18] Wolkersdorfer, C., Younger, P.L.: Passive Grubenwasserreinigung als Alternative zu aktiven Systemen., Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie, Nr. 2, 2002, S. 67-77
- [19] Janneck, E., Cook, M., Kunze, C., Sommer, K., Dinu, L.: Ettringite Precipitation vs. Nano-Filtration for Efficient Sulphate Removal from Mine Water., International Mine Water Association, Annual Conference 2012, S. 206 I – 206 R
- [20] Buros, O. K.: The ABCs of Desalting.; international Desalination Association, Topsfield, Massachusetts, Second Edition, 2001;  
URL: [https://water.ca.gov/LegacyFiles/pubs/surfacewater/abcs\\_of\\_desalting/abcs\\_of\\_desalting.pdf](https://water.ca.gov/LegacyFiles/pubs/surfacewater/abcs_of_desalting/abcs_of_desalting.pdf)
- [21] Brown, M., Barley, B., Wood, H.; Minewater Treatment. Technology, Application and Policy.; IWA Publishing; 2002
- [22] Fazil, T. N., Alsaffar, M.; Scherer, S. C.; Brown, N., Ouedraogo, J.: Environmental Impact Cost Analysis of Multi-Stage Flash, Multi-Effect Distillation, Mechanical Vapor Compression, and Reverse Osmosis Medium-Size Desalination Facilities.; American Society of Engineering Education; 2016; Paper ID #14849
- [23] Campos, C.: The Economics of Desalination for various uses.; CETaqua water technology center; URL: <https://de.scribd.com/document/328816588/The-Economics-of-Desalination-for-Variou-Uses>
- [24] Glombitza, F.; Aubel, T.; Schaffrath, M.; Janneck, E.: Verfahren zur Fassung, Ableitung und Reinigung bergbaulich kontaminierter Grundwässer. Wirtschaftlicher Maßnahmenvergleich verschiedener Verfahren zur Fassung, Ableitung und Reinigung von bergbaulich kontaminierten Grundwässern.; Bergbauprojekt VODAMIN; 2013; S. 58 ff.
- [25] RICHTLINIE 2010/75/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) (Neufassung)
- [26] Blachnik, R.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band III - Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York; vierte, neubearbeitete und revidierte Auflage; 1998
- [27] Dietrich, G.: Hartinger Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik.; Carl Hanser Verlag München Wien, 1991.

- [28] Tarafdar, J.C.; Adhikan, T.: Soil Science: An Introduction. Kapitel: Nanotechnology in Soil Science.; 2015; S. 775-807;  
URL:[https://www.researchgate.net/publication/292539409\\_Nanotechnology\\_in\\_Soil\\_Science](https://www.researchgate.net/publication/292539409_Nanotechnology_in_Soil_Science)



Landesamt für Natur,  
Umwelt und Verbraucherschutz  
Nordrhein-Westfalen



LANUV NRW, Postfach 10 10 52, 45610 Recklinghausen

Bezirksregierung Arnsberg  
Dezernat 61  
z.Hd. Herrn Kugel

nur per Mail

-nachrichtlich Frau Vietoris (MULNV)-

Auskunft erteilt:  
Timo Wortberg  
Direktwahl 2525  
Fax  
timo.wortberg@lanuv.nrw.de

Aktenzeichen 57.02.Ibb-SO4-Wo  
bei Antwort bitte angeben

Ihre Nachricht vom: 10.10.2019  
Ihr Aktenzeichen: 61.i1-7-3-3

### **Ehem. Bergwerk Ibbenbüren**

Anlagenkonzeption der UIT GmbH zur Behandlung von Grubenwasser nach Anstieg des Grubenwasserpegels im Ostfeld

Sehr geehrter Herr Kugel,

mit Vermerk vom 10.10.2019 bitten Sie das LANUV um eine Stellungnahme zur abschließenden Beurteilung der getroffenen Einschätzung zur geeignetsten Verfahrenstechnik für die zukünftige Grubenwasserbehandlung am Standort Ibbenbüren mit Fokus auf den Parameter Sulfat. Die Grundlage der Stellungnahme bilden die von der Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden (UIT) angefertigten Studien „Parameterbetrachtungen in Verbindung mit einer Anlage zur Grubenwasseraufbereitung am Standort Ibbenbüren“ und „Studie zur Bewertung von Verfahren zur Sulfatabtrennung (Stand Okt/Nov 2019)“ und die Ergebnisse der diesbezüglichen Besprechungen 2019 beim MULNV.

Beiliegend überreiche ich die gewünschte konsolidierende Stellungnahme.

Mit freundlichen Grüßen

Im Auftrag  
gez.

Dr. Gerta Mentfewitz

Datum: 14.01.2020

Hauptsitz:  
Leibnizstraße 10  
45659 Recklinghausen  
Telefon 02361 305-0  
Fax 02361 305-3215  
poststelle@lanuv.nrw.de  
www.lanuv.nrw.de

Dienstgebäude:  
Duisburg, Wuhanstraße 6

Öffentliche Verkehrsmittel:  
Die Dienststelle liegt unmittelbar  
an der Westseite des Hbf  
Duisburg.

Bankverbindung:  
Landeshauptkasse NRW  
Helaba  
BIC-Code: WELADED  
IBAN-Code:  
DE59 3005 0000 0001 6835 15

# Konsolidierende Stellungnahme zu Grubenwasserbehandlungsoptionen am Standort Bergwerk Ibbenbüren

## Inhalt

Veranlassung .....	1
Problemstellung .....	2
Grubenwasserbehandlung .....	3
Derzeitige Behandlung .....	3
Diskussion der Verfahrenstechniken.....	3
Aktuell vorgesehene Verfahrenstechnik der Anlage zur Grubenwasseraufbereitung (AzGA) .....	7
Empfehlungen/Fazit .....	8
Anlage.....	10

## Veranlassung

Mit Vermerk vom 10.10.2019 (Az.: 61.i1-7-3-3) wurde das LANUV von der Bezirksregierung Arnsberg in Absprache mit der UWB Kreis Steinfurt und der Bezirksregierung Münster gebeten, eine konsolidierende Stellungnahme zur Bewertung von Grubenwasserbehandlungsoptionen am Bergwerkstandort Ibbenbüren auf Basis der Beiträge der Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden (UIT) und der Ergebnisse der im Vorfeld gelaufenen Besprechungen beim MULNV abzugeben.

Inhaltliche Bestandteile der gewünschten Stellungnahme stellen folgende Punkte dar:

- Konsolidierende Zusammenfassung der Berichte aus den Behördenstellungennahmen
- Plausibilitätsprüfung und Bewertung der Auswahl des Behandlungsverfahrens zur Sulfatbehandlung
- Möglichkeit der späteren Nachrüstung der Sulfatbehandlung um eine zweite Behandlungsstufe
- Plausibilitätsprüfung und Bewertung der Einschätzung der Behandlungsmöglichkeiten übrigen Parametern, insbesondere Schwermetalle und Chlorid
- Plausibilitätsprüfung und Bewertung sind in Form einer ganzheitlichen Betrachtung der besten verfügbaren Emissionsminderungsmaßnahmen für das Gesamtkonzept der Behandlungsanlage
- Empfehlungen für eine konzeptionelle Maßnahme zur Untersuchung der Eignung für eine zweite Behandlungsstufe.

## Problemstellung

Durch die Stilllegung des Kohleabbaus ändert sich die Bewirtschaftung der Grubenwässer aus dem West- und Ostfeld des Bergwerkes grundlegend. Der Grubenwasserpegel soll zunächst bis zum Zielniveau ansteigen, mit unterbrochener oder stark reduzierter Ableitung ins Gewässer. Die zukünftige Einleitung ab 2022/23 erfordert auf Grund geänderter Mengen und Zusammensetzung eine Anpassung der Behandlung.

Die Grubenwässer aus beiden Feldern weisen unterschiedliche Charakteristika auf. Die voraussichtliche Zusammensetzung nach Angaben der RAG ist in der beigefügten Anlage (Tabelle 4 und Tabelle 5) aufgeführt. Der Vergleich mit den gewässerbezogenen Zielgrößen unter Berücksichtigung der Vorbelastung (Parameterstudie [1]) zeigt, dass insbesondere bei den dominierenden Parametern Sulfat und Eisen sowie bei Mangan sowie weiteren Schwermetallen Behandlungsbedarf besteht. Die prognostizierten Ablaufkonzentrationen im zusammengeführt behandelten Grubenwasser liegen nach worst-case-Betrachtung bei den Parametern Sulfat, Chlorid und Ammonium-N erheblich, bei den Parametern Barium, Blei, Bor, Bromid, Cadmium, Chrom, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel und Zink unterhalb oder geringfügig über den gemäß Mischungsrechnung ermittelten Zielwerten im Gewässer (s. Tabelle 6). Dabei wurde das in Abbildung 1 zusammengefasste Behandlungskonzept einer Anlage zur Grubenwasseraufbereitung (AzGA) zu Grunde gelegt, mit gezielter Entfernung von Sulfat, Mangan und weiteren Schwermetallen.

Um zu bewerten, inwieweit eine Notwendigkeit besteht, weitere bzw. neue Behandlungsoptionen für einzelne Parameter zu erarbeiten, wurden die zu betrachtenden Parameter entsprechend der zu erwartenden Konzentrationen in der Vorflut nach Einleitung aus der AzGA in folgende Kategorien eingestuft:

Kategorie 1: Parameter mit dauerhafter Unterschreitung der Umweltqualitätsnorm (UQN) bzw. des Orientierungswertes (OW) an der Einleitstelle

Kategorie 2: Parameter mit zeitlich begrenzter Überschreitung der UQN bzw. des OW an der Einleitstelle

Kategorie 3: Parameter mit dauerhafter Überschreitung der UQN bzw. des OW an der Einleitstelle

Dabei nimmt die Belastung des Grubenwassers im Zeitraum der Prognosen (2022-2027-2045) deutlich ab. Die Parameter, bei denen es voraussichtlich auch nach 2045 zu einer dauerhaften Zielwertüberschreitung im Gewässer kommen wird, sind Sulfat und Ammonium-N.

Bezogen auf das Gewässer der Ibbenbürener Aa sind Einleitungen mit hohen Frachten an Sulfat nicht unproblematisch. Der geogene Hintergrundwert von Sulfat liegt gemäß Auswertungen des geologischen Dienstes in der Ibbenbürener Aa bei ca. 92 mg/L. Der Orientierungswert (Typ 14, karbonathaltig) liegt bei 200 mg/L Sulfat. Um diesen Orientierungswert einzuhalten, müsste die Ablaufkonzentration des Grubenwassers ca. 400 mg/L Sulfat betragen. [6]

Bezüglich Menge an Grubenwasser und Sulfatkonzentration der Grubenwässer wurden von UIT (Umwelt- und Ingenieurtechnologie GmbH) für 2022/23 folgende Prognosewerte angegeben:

Ostfeld: 4.190 mg/l Sulfat und 268 m<sup>3</sup>/h Volumenstrom

Westfeld: 1.987 mg/l Sulfat und 510 m<sup>3</sup>/h Volumenstrom

Konsolidierende Stellungnahme zu Grubenwasserbehandlungsoptionen am Standort Bergwerk Ibbenbüren

Die sich rechnerisch bei Zusammenführung daraus ergebende Mischkonzentration beträgt 2.741 mg/l Sulfat.

Das Ingenieurbüro UIT GmbH hat im Auftrag der RAG verschiedene Verfahren zur Sulfatelimination für Grubenwasser bewertet und gegenübergestellt. Die resultierende Empfehlung des Ingenieurbüros für die zukünftige Behandlung ist eine Gipsfällung.

## Grubenwasserbehandlung

### Derzeitige Behandlung

Die Lagerstätte des Bergwerks Ibbenbüren der RAG Anthrazit Ibbenbüren GmbH ist aufgeteilt in die Bereiche Ost- und Westfeld. Anfallendes Grubenwasser wird derzeit über zwei Wege in die Ibbenbürener Aa geleitet. Das Grubenwasser des Westfeldes wird über den Dickenberger Stollen und den Stollengraben in die physikalisch-chemische Kläranlage Gravenhorst geleitet. Hier wird das Wasser aktuell hauptsächlich durch eine Eisenfällung mittels Belüftung und Neutralisation mit anschließender Sedimentation behandelt. Anschließend wird es in die Ibbenbürener bzw. Hörsteler Aa entwässert.

Das Wasser des Ostfeldes wird aktuell zusammen mit Wasser anderer Einleiter (Schmutzwassereinleitungen und Kraftwerksabwasser) in die Klärteiche Püsselbüren und weiter in die Ibbenbürener Aa geleitet. In den Klärteichen werden durch Sedimentation die absetzbaren Stoffe abgetrennt.

### Diskussion der Verfahrenstechniken

In der von der RAG AG in Auftrag gegebene Studie zur Bewertung von Verfahren zur Sulfatabtrennung [2] (kurz Sulfatstudie) wurden von der Firma UIT verschiedene Verfahren zur Entfernung von Sulfat aus Wässern zusammengestellt und im Hinblick auf die Anwendung am Bergwerk Ibbenbüren bewertet. Hierzu werden aus der Literatur bekannte, derzeit angewandte oder im Pilotmaßstab erprobte Behandlungsprozesse dargestellt und auf ihre Anwendbarkeit im konkreten Fall bewertet. Folgende Verfahren wurden zunächst in Betracht gezogen:

- Gipsfällung
- Ettringitfällung
- Bariumsulfatfällung
- Ionenaustausch
- Membranverfahren
- HeSR-Verfahren
- Thermische Verfahren
- Biologische Verfahren
- Eutektische Gefrierkristallisation

Als Bewertungsparameter für die Prozesse werden erreichbare Konzentrationen, Prozessgrenzen, erforderliche Hauptkomponenten, Einsatz- und Reststoffe sowie Mengen und die sich daraus ergebenden Investitions-/Betriebskosten betrachtet. Zudem werden Wartungs- und Instandhaltungsaufwand sowie der aktuelle Einsatz der Technologie beurteilt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Stoffströme auf eine Sulfatendkonzentration von 2.000 mg/l (technische Machbarkeit bei Gipsfällung) normiert.

Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren werden aufgelistet. Ebenfalls sind neben den technischen Rahmenbedingungen wie Einsatz- und Reststoffmenge auch typische Anwendungsgebiete aufgezeigt. Jedes Verfahren wird im Hinblick auf die Anwendbarkeit für das Grubenwasser Ibbenbüren bewertet.

## Konsolidierende Stellungnahme zu Grubenwasserbehandlungsoptionen am Standort Bergwerk Ibbenbüren

Bei dieser ersten Bewertung der theoretisch verfügbaren Techniken wurden drei Verfahren als potentiell am besten geeignet im Hinblick auf Einsatzstoffe, Reststoffbildung sowie Energieeinsatz eingestuft. Die weiteren Verfahren wurde für eine Anwendung am Standort Ibbenbüren aus nachvollziehbaren Gründen ausgeschlossen. Wesentliche Gründe waren beispielsweise ein stark erhöhter Energieeinsatz oder Wartungsaufwand. Im Einzelnen sind die maßgeblichen Aussagen in der Studie, die gegen eine Anwendung in Ibbenbüren sprechen, in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Behandlungsverfahren und Begründung der Nicht-Berücksichtigung

Behandlungsverfahren	Maßgebliche Argumente gegen eine Anwendung in Ibbenbüren
Ionenaustauscher	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verblockungsgefahr durch Eisenablagerungen</li> <li>• Hohe Reststoffmenge Eluat und Waschwasser</li> <li>• Bei Einsatz von GYP-CIX Bildung von Gipsschlamm, zusätzlich Sulfat aus Regenerationschemikalie <math>H_2SO_4</math></li> </ul>
Bariumsulfatfällung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bariumverbindungen sind toxisch (und teuer)</li> <li>• Erhöhte Reststoffmengen bei einstufigem Verfahren mit Bariumcarbonat</li> <li>• Komplexer mehrstufiger Prozess bei Fällung als Bariumsulfid und Rückgewinnung</li> <li>• Produzierter elementarer Schwefel stellt hohe Brandlast dar</li> <li>• Bariumrückgewinnung als BaS: Verfahren sehr energieintensiv (therm. Behandlung im Drehrohrofen <math>1.000^\circ C</math>); Kohleeinsatz, <math>CO_2</math>-Emission</li> </ul>
Membranverfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verblockungsgefahr (selbst bei Einsatz von Antiskalant, gilt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan)</li> <li>• Im Grubenwasser sind bereits hohe Konzentrationen an Calcium enthalten, damit ergeben sich Einschränkungen hinsichtlich anwendbarer Ausbeuten</li> <li>• Hohe Drücke und Energiebedarf erforderlich</li> <li>• Konzentratstrom muss weiter behandelt werden</li> <li>• Für das Grubenwasser der RAG Ibbenbüren ist dieses Verfahren als alleinstehende Behandlungsmethode nicht möglich; Ausnahme hierzu siehe HeSR</li> </ul>
Thermische Verfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zu hoher Energieeinsatz</li> </ul>
Gefrierkristallisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• kein eigenständiges Verfahren zur Grubenwasserbehandlung, nur in Kombination mit Filtration oder anderen Methoden</li> <li>• derzeitig kein großtechnischer Einsatz für die Behandlung von Grubenwasser bekannt</li> </ul>
Biologische Verfahren	<p>Passive Behandlung:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Geringe Abbauraten und damit lange Aufenthaltszeiten und hoher Flächenbedarf</li> <li>• Abhängig von äußeren Bedingungen; Beachtung von pH-Fenster und optimalen Temperaturen</li> </ul> <p>Aktive Behandlung:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Zu wenig Erfahrung und Generierung von elementarem Schwefel, zudem aufwendige Voruntersuchungen erforderlich</li> <li>• langer Einfahrbetrieb, auch nach Störfällen</li> </ul>

Konsolidierende Stellungnahme zu Grubenwasserbehandlungsoptionen am Standort Bergwerk Ibbenbüren

Die drei nach erster Bewertung im Fokus stehenden Verfahren für einen detaillierteren Vergleich sind drei Fällungsverfahren: die Gipsfällung, die Ettringitfällung sowie das HeSR-Verfahren (Fällung kombiniert mit Membranverfahren).

Gipsfällung: einfache Behandlung des Wassers mit Kalkmilch zur Ausfällung von Calciumsulfat (Gips), das als Reststoff zu entsorgen ist.

Ettringitverfahren: Verfahren mit Kalkmilch und nachgeschalteter Behandlung mit Aluminiumverbindungen (hier Aluminiumhydroxid) zur Ausfällung von Ettringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3]$ ). Eine anschließende Rückgewinnung des Aluminiums ist mittels Säurebehandlung möglich (Wallhalla-Prozess/ SAVMIN-Prozess/ Veolia-Verfahren). Reststoffe sind Ettringit oder bei Aluminiumrückgewinnung Gips.

HeSR-Verfahren: Membranverfahren, bei dem eine Vorneutralisation bzw. Schwermetallfällung erfolgt mit Ca-freien Neutralisationsmitteln (hier Magnesiumoxid) zur Vermeidung von Gipsscaling auf der Membran. Das Retentat der anschließenden Nanofiltration wird mit Kalkmilch behandelt. Ausfallender Gips wird entsorgt. Anschließend wird das behandelte Retentat mit dem Permeat verschnitten und abgeleitet.

Die Verfahren werden in der Studie im Hinblick auf den Anwendungsfall am Standort Ibbenbüren diskutiert. Vor- und Nachteile werden aufgelistet sowie die Anwendungshäufigkeit und –bereiche genannt. In einer Bewertungsmatrix werden die Verfahren gegenübergestellt und mittels gewichteter Kriterien bewertet (s. Tabelle 2).

Die angewendeten Kriterien sind:

- Eliminationsleistung bzw. Sulfatkonzentration nach Behandlung (Wichtung Faktor 2)
- Anfallende Abfallmenge (Wichtung Faktor 2)
- Einsatz Primärenergie
- Transportaufwand (Anzahl LKW-Fahrten)
- Status des Verfahrens (Erfahrung, Behandlung großer Volumenströme)
- Robustheit des Verfahrens

Sowohl die Ettringitfällung als auch das HeSR-Verfahren erreichen wesentlich niedrigere Sulfatkonzentrationen, sind aber beide apparativ wesentlich aufwändiger und schneiden bei den meisten Kriterien schlechter ab als die Gipsfällung. Deswegen wird dieses Verfahren in der Gesamtbewertung präferiert. UIT kommt in ihrer Studie zu dem Schluss, dass zur Behandlung der Grubenwässer der RAG Ibbenbüren nur das Verfahren der Gipsfällung empfohlen werden kann. Die Gipsfällung stellt laut UIT den Stand der Technik und den besten Kompromiss zwischen der eingesetzten Behandlungstechnologie, moderaten Reststoffmengen, Anzahl und Menge der Einsatzstoffe und des sich daraus ergebenden Verkehrsaufkommens am Anlagenstandort dar. Es ist ein erprobtes Verfahren mit Einsatz von robuster und übersichtlicher Anlagentechnik. Der Energieeinsatz kann als moderat bezeichnet werden.

# Konsolidierende Stellungnahme zu Grubenwasserbehandlungsoptionen am Standort Bergwerk Ibbbüren

Tabelle 2: Bewertungsmatrix

Bewertungspunkte:	1	2	3	4
Bedeutung:	sehr gut	gut	schlecht	sehr schlecht

Betrachtung der einsetzbaren Verfahren (Studie Teil 2)	emittiertes Sulfat (im Wasser)		anfallende Abfallmenge		Einsatz Primärenergie		Transportaufwand (Anzahl LKW-Fahrten)		Status des Verfahrens (Erfahrung, Behandlung großer Volumenströme)		Robustheit des Verfahrens		Summe Punkte*
	mg/l	Punkte	t/a	Punkte	MW/a	Punkte	LKW/d	Punkte	Bemerkung	Punkte	Bemerkung	Punkte	
Gipsfällung	2000	4	18087	1	1156	1	3	1	sehr gut ausgereiftes Verfahren, große Volumenströme unproblematisch	1	robustes, zuverlässiges Verfahren	1	14
Ettringitfällung (einstufig) Gipsfällung bis 2.000 mg/l Ettringitfällung von 2.000 mg/l auf 450 mg/l	450	2	108712	4	1576	2	15	4	Verfahren in größeren Pilotanwendungen, große Volumenströme problematisch je nach Feststoffanfall	3	robust, aufwendigere Verfahrensführung (pH-Bereich)	2	23
HeSR-Verfahren	450	2	55909	2	7884	4	8	2	Verfahren in Entwicklung, für große Volumenströme ungeeignet	4	empfindliches Verfahren	3	21

\*Faktor 2 aufgrund höherer Umweltrelevanz bei: emittiertes Sulfat (im Wasser) anfallende Abfallmenge

Eine Überprüfung der von UIT angestellten Berechnungen bezüglich Einsatzstoffe und Abfallmengen durch das LANUV ergab keine gravierenden Unstimmigkeiten. Grundsätzlich konnte das Vorgehen nachvollzogen werden. Die für die Bewertung zugrunde gelegten Mengen an Einsatz- und Reststoffen scheinen realistisch zu sein bei Zugrundelegung der prognostizierten Sulfatkonzentrationen und Volumenströme des Grubenwassers. Die zugrundeliegenden Konzentrationswerte für das West- und Ostfeldwasser basieren auf unterschiedlichen Datenbasen. Das Westfeld ist bereits seit geraumer Zeit stillgelegt. Hier existieren Messwerte. Das Westfeld weist bereits konstante Werte auf, von denen eine Veränderung nicht zu erwarten ist. Für die Berechnungen wurden dementsprechend Mittelwerte berücksichtigt. Für das Ostfeld existieren derzeit Prognosewerte aus Modellrechnungen. Für die Berechnungen wurden Maximalwerte herangezogen, die sich auf den Zeitpunkt 2022/23 beziehen. Hierdurch entsteht eine worst-case Betrachtung der Konzentrationen. Dieser Ansatz ist nachvollziehbar gewählt.

Die Bewertungsmatrix beschränkt sich nachvollziehbar auf eine engere Auswahl von in Frage kommenden Verfahren. Eine Vergleichstabelle mit gewichteten Kriterien zur Bewertung der Verfahren ist grundsätzlich sinnvoll. Es wird positiv gesehen, dass die vorliegende Bewertungstabelle medienübergreifende Kriterien beinhaltet und die wichtigsten Umweltaspekte berücksichtigt. Ebenso wird als zweckmäßig erachtet, dass die technische Verlässlichkeit mit einbezogen wird.

Die Wahl und Wichtung der Kriterien sowie die Annahmen zu den erreichbaren Sulfatkonzentrationen sind in gewissem Umfang Ermessenssache. Beispielsweise korrelieren naturgemäß die Abfallmenge und der Transportaufwand [3]. Die Verwendung beider Kriterien gewichtet somit den Anfall an Reststoffen stärker als die Sulfatelimination. Die geringeren Abfallmengen bei der Gipsfällung beruhen maßgeblich auf der Tatsache, dass weniger Sulfat entfernt wird als bei den anderen Verfahren. Dies ist insbesondere beim HeSR-Verfahren augenscheinlich, bei dem das Sulfat ebenfalls als Gips gefällt wird, nur in größeren Mengen.

Die relativen Unterschiede im Abfallaufkommen würden sich etwas verringern bei Berücksichtigung des zusätzlichen Schlammaufkommens aus der Eisenhydroxydfällung; stöchiometrisch fallen nach eigener Berechnung auf Basis der in Anlage angegebenen Konzentrationen 0,74 t/h Eisen(III)hydroxyd an im Vergleich zu 1 t/h Gips bei der Gipsfällung oder 3,2 t/h Gips beim HeSR-Verfahren, die realen Schlammengen hängen vom Wassergehalt ab.

Zusammenfassend kann die Punktesumme der Bewertungsmatrix nur als qualitative Orientierungshilfe dienen und gibt keine exakte quantitative Kennzahl zur Verfahrensauswahl. Die Präferenz für die Gipsfällung ist nachvollziehbar. Dabei spielt die Prozessstabilität und Robustheit des Verfahrens eine

Konsolidierende Stellungnahme zu Grubenwasserbehandlungsoptionen am Standort Bergwerk Ibbenbüren

entscheidende Rolle. Die Gipsfällung wird bereits zahlreich und seit langem großtechnisch angewendet, wohingegen die Varianten der Ettringitfällung und des HeSR-Verfahrens nur vereinzelt großtechnisch bzw. nur in Pilotanlagen realisiert wurden und beim aktuellem Kenntnisstand Zweifel an der verlässlichen Anwendbarkeit im konkret vorliegenden Fall bestehen.

### **Ganzheitliche Betrachtung: Entfernung von Sulfat und Schwermetallen**

Die Wahl der optimalen Behandlungsoption muss neben Sulfat zugleich die erforderliche Entfernung von Eisen, Mangan und, in niedrigeren Konzentrationen, von weiteren Schwermetallen berücksichtigen. Alle Verfahren scheinen hierfür mit entsprechender Modifikation grundsätzlich geeignet zu sein. Bei der präferierten Gipsfällung würden durch die Kalkzugabe und gleichzeitige Erhöhung des pH-Wertes Eisen und weitere Schwermetalle als Hydroxide ausfallen. Dies hätte einen Mehrverbrauch an Kalkmilch zur Folge und würde in höhere Abfallmengen resultieren.

### **Aktuell vorgesehene Verfahrenstechnik der Anlage zur Grubenwasseraufbereitung (AzGA)**

Es ist geplant, nach vorübergehender Einstellung der Einleitung bis ca. 2022/23 (Beginn des Grubenwasseraustritts Ostfeld) die Grubenwässer über ein geändertes, den zukünftigen geänderten Grubenwassermengen und -qualitäten angepasstes Behandlungssystem zu führen.

Zukünftig ist durch die RAG geplant, die anfallenden Grubenwässer aus den Feldern Ost und West nach Vorbehandlung des Grubenwassers aus dem Ostfeld gemeinsam zu behandeln. Die hierfür zu errichtende Anlage zur Grubenwasseraufbereitung (AzGA) soll die Parameter Eisen, Mangan, Sulfat sowie die weiteren Schwermetalle Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink reduzieren, damit für alle Parameter bis auf Sulfat die immissionsseitig geforderten Einleitwerte eingehalten werden.

Das in Kapitel 1 der Parameterbetrachtung vorgestellte Behandlungskonzept gemäß Vorplanung der RAG sieht vor, zur Reduzierung des Gehaltes an Eisen, Mangan, weiteren Schwermetallen und Sulfat die derzeit getrennt voneinander behandelten und eingeleiteten Grubenwässer aus den Bereichen Ost- und Westfeld des Bergwerks Ibbenbüren zusammenzuführen, zu behandeln und in die Ibbenbürener / Hörsteler Aa einzuleiten. Dabei wird zunächst das Grubenwasser des Ostfeldes, das wesentlich höhere Konzentrationen aufweist, zur Oxidation von Eisen und Mangan belüftet und mit der für die Gipsfällung bezüglich des Parameters Calcium erforderlichen Menge an Kalkmilch versetzt. Dies hat in der „Neutralisation“ eine Anhebung des pH-Wertes auf >10,5 zur Folge („Überalkalisierung“). Nach der erforderlichen Verweilzeit zur Gipsfällung (mit simultaner Ausfällung von Eisen, Mangan und weiteren Schwermetallen als Hydroxide und entsprechender Senkung des pH-Wertes) wird der Ablauf mit dem Grubenwasser des Westfeldes zusammengeführt, zur weiteren Fällung (mit Belüftung und pH-Wert-Einstellung mit Kalkmilch), Flockung und Feststoffabtrennung in Sedimentationsbecken [5]. Der abgezogene Schlamm wird eingedickt (auf Feststoffgehalte >10 Gew%) und entsorgt bzw. teilweise in die Fällung zurückgeführt; gemäß allgemeiner Verfahrensbeschreibung erfolgt dies zusammen mit dem Schlammwasser. Das Grubenwasser durchläuft anschließend, falls erforderlich, eine Entmanganung mit Oxidation des Manganrestgehaltes zum Mn(IV)-Oxyd mittels Kaliumpermanganat bei pH >ca. 8,5 und Fällung/Filtration sowie eine abschließende pH-Wert-Anpassung. Abbildung 1 zeigt das Verfahrensschema der geplanten Anlage.

## Konsolidierende Stellungnahme zu Grubenwasserbehandlungsoptionen am Standort Bergwerk Ibbenbüren

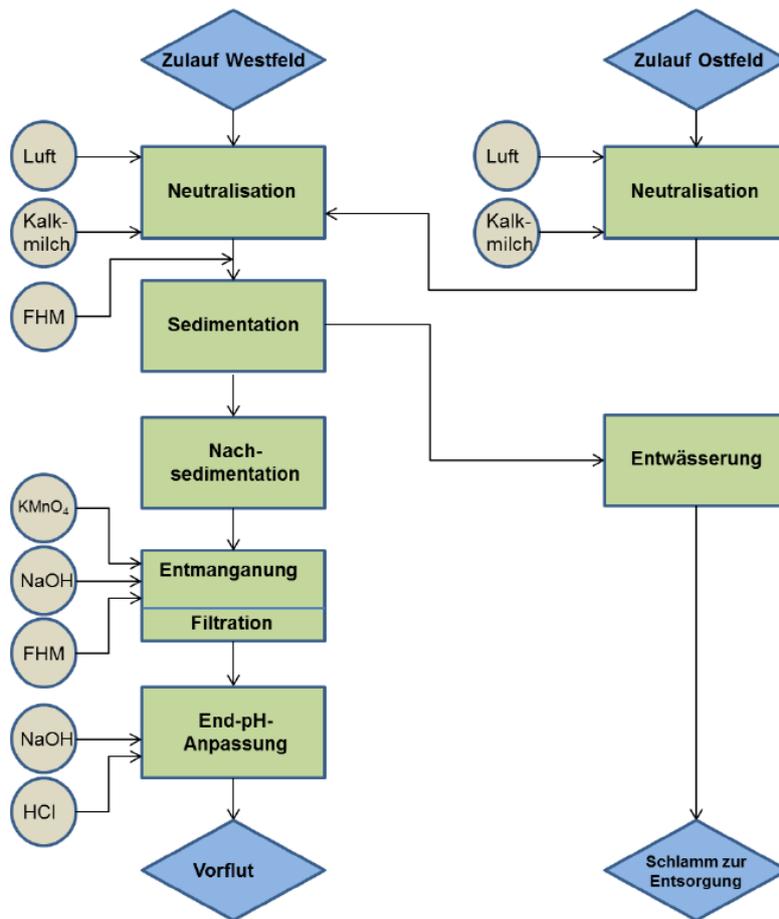


Abbildung 1 : Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der AzGA

Zu dem Verfahren ist anzumerken, dass es nicht geeignet ist zur Minderung der kritischen Parameter Chlorid und Ammonium-N, wobei sich hierfür angesichts der Matrix und der insbesondere bei Ammonium-N niedrigen Konzentrationen (< 2 mg/l) auch keine anderen geeigneten Verfahren abzeichnen. Für den Parameter Chlorid sollte darauf geachtet werden, dass durch die Behandlung keine signifikante Erhöhung der Fracht aus dem Grubenwasser erfolgt; hierfür ist bei der pH-Anpassung des Endablaufes ggf. HCl durch andere Säuren zu substituieren.

### Empfehlungen/Fazit

Das LANUV stimmt dem vorgeschlagenen Konzept der Grubenwasseraufbereitung mittels Gipsfällung, Entfernung von Eisen, Mangan und weiteren Schwermetallen durch Belüftung und Fällung/Flockung sowie ggf. oxidative Fällung von Restkonzentrationen an Mangan als derzeit qualifizierteste Lösung zu. Es ist das verlässlichste und erprobteste Verfahren und bietet neben der teilweisen Sulfatfällung eine effiziente Schwermetallelimination [4].

Mit dem Verfahren ist eine erreichbare Sulfatkonzentration von 2.000 mg/l sichergestellt [5]. Im Rahmen der räumlichen Gegebenheiten sollte angestrebt werden, durch optimale Fäll- und Abtrennbedingungen die Ablaufkonzentration weiter zu senken.

## Konsolidierende Stellungnahme zu Grubenwasserbehandlungsoptionen am Standort Bergwerk Ibbenbüren

Da die durch Gipsfällung erreichbaren Sulfatkonzentrationen weit über dem nach Parameterbetrachtung aus Immissionsgründen anzustrebenden Wert von 400 mg/l liegen, wird angeregt, die aufwändigeren und wenig erprobten alternativen Verfahren der Ettringitfällung und der Anwendung von Membranverfahren (insbesondere HeSR) als konzeptionelle Maßnahme zu prüfen und ggf. zu testen.

Eine weitergehende Behandlung würde bei beiden Verfahren in jedem Fall zu einer Erhöhung der Abfallmengen führen, für die die konkreten Optionen der Entsorgung/Verwertung zu prüfen wären.

Bei beiden Verfahren wäre unter anderem vergleichsweise zu untersuchen, ob sich durch die Beschränkung der Behandlung auf Teilströme (Ost- oder Westfeld) die Effizienz erhöhen und technische Hinderungsgründe beseitigen lassen, wenn auch zu Lasten der erreichbaren Sulfatminderung im Gesamtablauf. In jedem Fall ist zu beachten, dass die weitergehende Behandlung bezüglich Sulfat nicht mittelbar zu einer Erhöhung anderer kritischer Parameter im Abwasser führen soll. Für beide Verfahren ist zu prüfen, inwieweit der zusätzliche Platzbedarf ggf. zu Restriktionen führt.

Für die Prüfung des Ettringitverfahrens werden folgende Hinweise gegeben:

Das Verfahren stellt eine Erweiterung der avisierten Gipsfällung durch weitere Verfahrensstufen dar. Ein Ersatz der Gipsfällung durch eine vollständige Ettringitfällung wäre in Hinblick auf die Abfallmengen nicht zielführend. Stattdessen ist es empfehlenswert, wie auch in der Sulfatstudie angenommen, mittels vorgeschalteter Gipsfällung die Sulfatkonzentration auf  $\leq 2.000$  mg/l zu reduzieren und anschließend Ettringit auszufällen.

Als Optionen wären die Behandlung ohne und mit Aluminiumrückgewinnung/-kreislaufführung zu betrachten. Die Untersuchung sollte auch einen Vergleich der verfügbaren geeigneten aluminiumhaltigen Fällmittel beinhalten. Dabei scheidet Aluminiumchlorid wegen des damit verbundenen zusätzlichen Eintrags von Chlorid aus.

Für die Prüfung des Einsatzes von Membranverfahren werden folgende Hinweise gegeben:

Die Anwendbarkeit von Membranverfahren hängt entscheidend von der Verhinderung der Verblockung der Membranen durch Scaling und Fouling ab. Aus diesem Grund sind Membranverfahren voraussichtlich zur Weiterbehandlung eines gipsgesättigten Ablaufes einer Gipsfällung nicht einsetzbar, zumal sich bei Einsatz des Verfahrens die Gesamtkonzeption der Behandlung ändert. Wesentliche zu betrachtende Aspekte beim HeSR-Verfahren sind hierbei der Ersatz von Calcium- durch Magnesiumhydroxyd als Fällungsmittel, der Einsatz von Antiscalants in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Grubenwassers und die Entfernung von Feststoffen vor der Membranstufe. Ein anderer wesentlicher Aspekt ist die Auswahl des Membranmaterials.

## Anlage

Tabelle 3: Quellen

Nummer	Titel/Thema	Verfasser
1	Parameterbetrachtungen in Verbindung mit einer Anlage zur Grubenwasseraufbereitung am Standort Ibbenbüren (Stand Mai/Juni 2019)	UIT
2	Studie zur Bewertung von Verfahren zur Sulfatabtrennung (Stand Okt/Nov 2019)	UIT
3	Stellungnahme zur Prüfung von Unterlagen im Zusammenhang mit der RAG-Einleitung in Ibbenbüren (17.07.2019)	LANUV
4	Stellungnahme zur Prüfung von Unterlagen im Zusammenhang mit der RAG-Einleitung in Ibbenbüren (30.07.2019)	LANUV
5	Vermerk zur Besprechung vom 19.08.2019	MULNV
6	Vermerk zur Besprechung vom 07.05.2019	MULNV

Tabelle 4: Prognosewerte (2018) für das Grubenwasserniveau Ostfeld +63 mNN

Parameter	Einheit	Max
pH-Wert	-	7,0
Natrium	mg/l	3.210,0
Kalium	mg/l	20,3
Calcium	mg/l	629,0
Magnesium	mg/l	195,0
Eisen ges.	mg/l	1.109,0
Mangan	mg/l	28,0
Barium	mg/l	0,15
Strontium	mg/l	3,70
Zink	mg/l	3,1
Cadmium	mg/l	0,002
Kupfer	mg/l	0,043
Blei	mg/l	0,013
Chrom ges.	mg/l	0,015
Nickel	mg/l	1,2
Bor	mg/l	0,19
Ammonium	mg/l	2,0
Chlorid	mg/l	5.065,0
Sulfat	mg/l	4.190,0
Nitrat	mg/l	1,8
Bromid	mg/l	2,84

Konsolidierende Stellungnahme zu Grubenwasserbehandlungsoptionen am Standort Bergwerk Ibbenbüren

Tabelle 5: Mittelwerte Parameter Grubenwasser Westfeld (05/15-05/16) vor Behandlung auch zukünftig

Parameter	Einheit	Wert
Wassertemperatur	°C	13,2
Absetzbare Stoffe	mg/l	<0,1
Abfiltrierb. Stoffe	mg/l	11,6
Abdampfrückstand	mg/l	3.181
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,0019
Leitwert	mS/cm	3,391
pH-Wert	-	6,03
Natrium	mg/l	234,1
Kalium	mg/l	12,3
Calcium	mg/l	316
Magnesium	mg/l	140
Eisen ges.	mg/l	178
Mangan	mg/l	11,9
Barium	mg/l	0,011
Strontium	mg/l	1,1
Zink	mg/l	0,43
Cadmium	mg/l	0,00010
Kupfer	mg/l	0,00139
Blei	mg/l	<0,002
Chrom ges.	mg/l	0,0016
Nickel	mg/l	0,188
Arsen	mg/l	0,0035
Selen	mg/l	<0,01
Quecksilber	mg/l	n.n.
Bor	mg/l	0,12
Ammonium	mg/l	0,87
Chlorid	mg/l	185
Sulfat	mg/l	1.987
Nitrat	mg/l	0,1
Nitrit	mg/l	0,02
Bromid	mg/l	0,17
Hydrogencarbonat	mg/l	94
ges. Phosphat	mg/l	<0,10
Gesamtphosphor P	mg/l	<0,03

# Konsolidierende Stellungnahme zu Grubenwasserbehandlungsoptionen am Standort Bergwerk Ibbenbüren

Tabelle 6: Parametereinstufung anhand der Maximalwerte

Kategorie			Bewertung	Ammonium-N	Barium	Blei	Bor	Bromid	Cadmium	Chlorid	Chrom	Eisen	Kupfer	Mangan	Nickel	Sulfat	Zink
<b>Dauerhafte Unterschreitung</b> UQN/OW an der Einleitstelle	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>unterhalb</u> UQN/OW		Unkritisch		x	x					x	x					
	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>oberhalb</u> UQN/OW	<u>Verringerung</u> oder <u>geringe/kurzzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Unkritisch														
		<u>Große/langzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Tolerabel?						x								
<b>Zeitlich begrenzte Überschreitung</b> UQN/OW an der Einleitstelle	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>unterhalb</u> UQN/OW		Unkritisch														
	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>oberhalb</u> UQN/OW	<u>Verringerung</u> oder <u>geringe/kurzzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Tolerabel?														
		<u>Große/langzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Behandlungserfordernis (Machbarkeit?)							x							
<b>Dauerhafte Überschreitung</b> UQN/OW an der Einleitstelle	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>unterhalb</u> UQN/OW		Unkritisch										x	x	x		
	Konzentration im AzGA-Ablauf <u>oberhalb</u> UQN/OW	<u>Verringerung</u> oder <u>geringe/kurzzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Tolerabel?				x	x									x
		<u>Große/langzeitige Erhöhung</u> der Vorflutkonzentration durch AzGA-Einleitung	Behandlungserfordernis (Machbarkeit?)		x												x