

FORSCHEN FÜR DIE UMWELT / 4. AUSGABE
KONTAMINIERTER SEDIMENTE – CHEMISCHE ZEITBOMBEN?

Heinz Seidel und Katrin Mackenzie

KONTAMINIERTE SEDIMENTE — CHEMISCHE ZEITBOMBEN?

Heinz Seidel und Katrin Mackenzie

Gewässersedimente in Industriezentren, Bergbaugeländen und Hafenregionen sind ein weltweit ungelöstes Umweltproblem. Hafenbereiche enthalten Millionen Kubikmeter von Schlämmen, die mit Schwermetallen und organischen Schadstoffen kontaminiert sind und regelmäßig entfernt werden müssen. Aus den Nordseehäfen beispielsweise werden jährlich 100 Millionen Kubikmeter Schlämme ausgebaggert, etwa die 10-fache Jahresfracht des Rheins. In Industrie- und Bergbauregionen sind Stauräume von Flüssen, Talsperren und Absetzteiche regelrechte Schlammfallen. Allein in den Gewässern Sachsens befinden sich 21 Millionen Kubikmeter Sedimente, die größtenteils mit Schwermetallen aus bergbaulichen und industriellen Aktivitäten belastet sind. Etwa 3,7 Millionen Kubikmeter müssen dringend geräumt werden, damit die Gewässer auch künftig ihren Funktionen gerecht werden können.

Praktikable Sanierungsverfahren für Sedimente gibt es kaum. Verantwortlich dafür sind komplexe Schadstofffrachten und die schwierigen Stoffeigenschaften der Schlämme. Gegenwärtig werden die ausgebaggerten Sedimente nahezu ausschließlich deponiert — eine Form der Entsorgung, die weder ökologisch befriedigend noch nachhaltig ist. Zukünftig wird die Deponierung von Baggerschlämmen weiter eingeschränkt, denn gesetzliche Richtlinien sollen verschärft werden. Die hohen Entsorgungskosten für die Deponierung und das damit weiter bestehende Gefährdungspotenzial machen deutlich, dass alternative Problemlösungen erforderlich sind. Deshalb ist die Suche nach kostengünstigen und ökologisch vertretbaren Sanierungskonzepten für kontaminierte Sedimente ein aktueller internationaler Forschungsschwerpunkt.

Autoren:

Heinz Seidel, Dr. rer. nat., und Katrin Mackenzie, Dr. rer. nat., sind Mitarbeiter der Sektion Sanierungsforschung am UFZ in Leipzig.

Dieser Artikel entstand auf der Grundlage wissenschaftlicher Arbeiten und Publikationen sowie unter Mitwirkung von Dr.-Ing. Christian Löser (bis Ende 2001: Bauer und Mourik Umwelttechnik, jetzt: TU Dresden, Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik), Dipl.-Ing. Andreas Zehmsdorf, Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank-Dieter Kopinke und Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Stottmeister (UFZ, Sektion Sanierungsforschung).



Bild 1: Sedimentablagerungen der Weißen Elster in der Geschiebefalle Kleindalzig bei Leipzig (Quelle: Andreas Zehnsdorf, UFZ)

Bioleaching und Reaktives Capping als alternative Sanierungskonzepte

Als Sanierungsstrategien kommen zwei alternative Wege in Betracht: a) Aushub der belasteten Sedimente und Entfernung der Schadstoffe und b) die Verhinderung des Schadstoffaustrags aus den belasteten Sedimenten mithilfe von so genannten Capping-Technologien.

Ein regionaler Problemfall ist das weit verzweigte Gewässersystem im Raum Leipzig. Einzelne Gewässerabschnitte sind stark verschlammte und in ihrer Funktionsfähigkeit eingeschränkt. So lagern im Elsterbecken im Stadtgebiet Leipzigs zirka 800.000 Kubikmeter Sedimente mit Mächtigkeiten bis zu 2,6 Metern (Bild 1). Darin enthalten sind über 700 Tonnen Schwermetalle, darunter 300 Tonnen Zink und 9 Tonnen Cadmium. Dass Gewässersedimente für das Schicksal von eingetragenen Schadstoffen eine sehr gegensätzliche Bedeutung haben können, verdeutlichen die folgenden Thesen:

(1) *Sedimente können als Schadstoffsenske wirken.* Das bedeutet nichts anderes, als dass in den Sedimenten Prozesse stattfinden, die auf dem hohen anaeroben mikrobiellen Potenzial beruhen. Selbst komplizierte organische Verbindungen können langsam abgebaut werden. Unter bestimmten – methanogenen – Bedingungen können sie in Methan und Kohlendioxid umgewandelt werden. Schwermetalle werden überwiegend als Sulfide fixiert und bleiben damit immobil.

(2) *Sedimente besitzen einen Memory-Effekt.* Das heißt, sie akkumulieren und konservieren Schadstoffe, solange anaerobe – sauerstofffreie – Bedingungen herrschen. Kommen aber die Sedimente durch Aufwirbelung oder Ausbaggern mit Sauerstoff in Kontakt, werden biologische Oxidations- und Versauerungsprozesse ausgelöst, die dazu führen, dass Schadstoffe freigesetzt werden. Die Sedimente werden zum Umweltproblem, sie sind damit eine »chemische Zeitbombe«.

Schadstoffentfernung durch Bioleaching

Die sicherste Lösung des Problems ist es, die Schadstoffe zu entfernen, indem die Sedimente aufbereitet und gereinigt werden. Zukunftsweisend sind naturnahe »sanfte« Reinigungstechnologien, die die Schadstoffe umweltverträglich, selektiv und Material

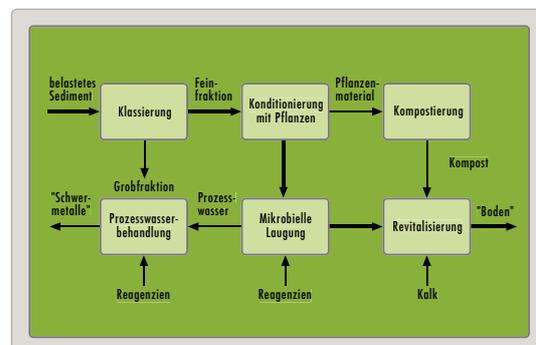


Bild 2: Verfahrenskonzept zur Reinigung Schwermetall belasteter Sedimente durch Bioleaching

schonend entfernen. Die natürlichen biologischen Oxidations- und Lösungsprozesse, welche – laufen sie unkontrolliert – ein Gefahrenpotenzial für die Umwelt darstellen, können zur Reinigung der Sedimente genutzt werden. Dieses Konzept liegt dem Bioleaching-Verfahren zugrunde, das vom UFZ in Zusammenarbeit mit der Sanierungsfirma Bauer & Mourik Umwelttechnik (BMU) entwickelt wurde. Das Verfahren umfasst mehrere Prozessstufen (Bild 2). Die Schwermetalle sind überwiegend an der Feinkornfraktion und der organischen Sedimentmatrix gebunden. Das Sediment wird zunächst in eine schadstoffarme, kommerziell verwertbare Sandfraktion und eine organikreiche, hoch belastete Feinkornfraktion getrennt. Die Feinkornfraktion wird anschließend durch Konditionierung mit Pflanzen für den Kernschritt des Verfahrens vorbereitet: die Abtrennung der Schwermetalle durch Bioleaching. Bevor das gereinigte Material als bodenähnliches Substrat in den Stoffkreislauf zurückkehrt, wird es durch Zusätze revitalisiert. Die von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderte Verfahrensentwicklung erfolgte am Beispiel von hoch belasteten Sedimenten der Weißen Elster aus dem Südraum Leipzig.

Konditionierung

Aus ökonomischen Gründen kommt im technischen Maßstab nur eine Festbettlaugung der Sedimente ähnlich der mikrobiellen Erzlaugung in Frage. Diese Technik erfordert jedoch ein gas- und wasserdurchlässiges Material. Frische Baggerschlämme sind undurchlässig und ohne Vorbehandlung für die Festbettlaugung ungeeignet. Deshalb wird ein als Konditionierung bezeichneter Vererdungsprozess mithilfe von Pflanzen durchgeführt, der die Struktur der Schlämme verändert. Die Pflanzen entziehen dem Sediment Wasser, dadurch entstehen Risse und Kanäle, durch die Luft

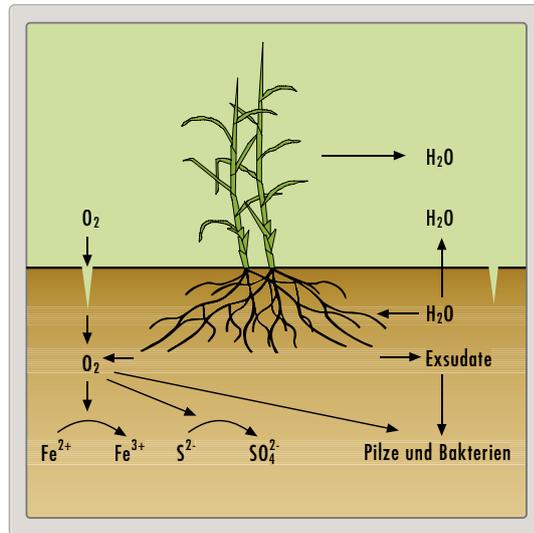


Bild 3: Wechselwirkungen zwischen Pflanzen und Sediment bei der Vererdung (Quelle: UFZ, Sanierungsforschung)



Bild 4: Durchdringung eines gebaggerten Sedimentes mit Pflanzenwurzeln



Bild 5: SECON-Versuchsanlage in Kleindalzig zur Vererdung von Baggerschlamm (Quelle: Andreas Zehnsdorf, UFZ)



Bild 6a: Befüllung der Konditionierungsbecken mit frisch gebaggertem Schlamm

Bild 6b: Bepflanzung des Schlammes mit Helophyten

Bild 6c: Das Gras *Phalaris arundinacea* vier Monate nach der Bepflanzung

(Quelle: Andreas Zehnsdorf, UFZ)

eindringt (Bild 3). Sumpfpflanzen transportieren zusätzlich durch ihr Luftleitsystem Sauerstoff in das anoxische Sediment. Der eingetragene Sauerstoff wirkt als Oxidationsmittel und fördert die Entwicklung der Mikroorganismen. Bakterieller Schleim, Pilzhypen (Pilzfäden) und die Haarwurzeln der Pflanzen verkitten die Sedimentpartikel zu größeren Agglomeraten (Bild 4). Aus dem anoxischen Schlamm entsteht ein krümelig-erdiges Material, welches gut wasser- und luftdurchlässig ist. Es wurden verschiedene Pflanzen getestet. Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) eignete sich am besten für die Konditionierung, es entwickelte sich gut und veränderte das Sediment am tief greifendsten.

Im Pilotmaßstab wurde die Konditionierung in der aus sechs Versuchsbecken bestehenden SECON-Anlage (Fassungsvermögen je Becken 50 Kubikmeter, 2 Meter hohe Füllung) getestet (Bild 5). 64 Prozent des ursprünglich anoxischen Schlammes wurden durch Rohrglanzgras innerhalb einer Vegetationsperiode »vererdet« (Bild 6a, b und c).

Bioleaching

Das Bioleaching erfolgt nach dem Perkolationsprinzip (ein Medium wird wiederholt durch einen Festkörper geleitet). Der Prozess unterteilt sich in eine Solubilisierungsphase (Auflösung) und eine Waschphase. In der Solubilisierungsphase wird dem Sediment Schwefel zugemischt, aus dem durch mikrobielle Oxidation Schwefelsäure erzeugt wird. Die Schwefelsäure sorgt dafür, dass die Schwermetalle aufgelöst werden. Grad und Selektivität der Schwermetallauflösung lassen sich über die Schwefelmenge leicht steuern. Die Aktivität der autochthonen – also natürlich im Sediment vorkommenden – Schwefel oxidierenden Bakterien (*Thiobacilli*) wird über das Belüftungs- und Befeuchtungsregime kontrolliert stimuliert. Das Bioleaching hat gegenüber einer rein chemischen Laugung mit Schwefelsäure den Vorteil, dass der Versauerungsprozess im Festbett schneller und ohne räumliche Gradienten verläuft. In der darauf folgenden Waschphase werden die gelösten Schwermetalle aus dem Sediment ausgewaschen. Die einzelnen Schwermetalle gehen je nach Art ihrer Bindung im Sediment und den Laugungsbedingungen unterschiedlich gut in Lösung (Bild 7). Aus den Weiße-Elster-Sedimenten konnten bis zu 80 Prozent des enthaltenen Zinks, Cadmiums, Nickels, Mangans und Kobalts entfernt werden, wenig löslich bis nahezu unlöslich waren Chrom, Blei und Arsen.

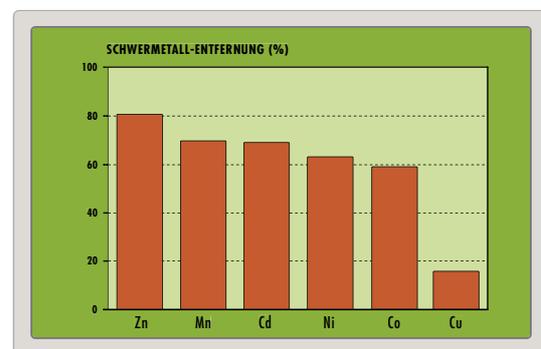


Bild 7: Schwermetallentfernung aus vererdeten Sedimenten nach sechs Wochen Bioleaching in der Pilotanlage

Die Übertragung der Versuche vom »Reagenzglas« in den Pilotmaßstab erfolgte in der BIOLEA-Pilotanlage im Bodenreinigungs-



Bild 8: BIOLEA-Pilotanlage in Hirschfeld zum Bioleaching von vererdeten Sedimenten (Quelle: Norma Neuheiser, UFZ)

zentrum Hirschfeld (Bild 8). Der Laugungsprozess war genauso effektiv wie im Labormaßstab, das Laugungsgleichgewicht wurde bereits nach 21 Tagen erreicht. Die Schwefeloxidation ist mit einer starken Wärmeentwicklung verbunden, dadurch kann sich die Temperatur im Festbett auf etwa 50 °C erhöhen. Da die laugungsaktiven Bakterien bei Temperaturen um 30 °C am aktivsten sind, wurde die Wärmeentwicklung über eine kontrollierte Prozesswasserzirkulation genutzt, um die Temperatur des Festbettes länger im Bereich des Aktivitätsoptimums der Bakterien zu halten.

Prozesswasserbehandlung

Die beim Bioleaching anfallenden Waschwässer (Leachate) sind charakterisiert durch ein breites Spektrum an gelösten Schwermetallen, hohe Sulfatgehalte und pH-Werte im Bereich von 2 bis 3. Mit Kalkmilch können sie problemlos gereinigt werden. Es werden alle gelösten Schwermetalle und die Hauptmenge des Sulfats ausgefällt. Auch im Pilotmaßstab wurden die Grenzwerte für Schwermetalle nach der Abwasserverordnung erreicht. Als Abfallprodukt fällt schwermetallhaltiger Gipschlamm an. Bezogen auf die beim Bioleachingverfahren eingesetzte Sedimentmasse fallen nur 5 bis 7 Prozent Abfallprodukt an. In Zusammenarbeit mit der TU Dresden wurde zusätzlich eine elektrochemische Methode zur Prozesswasseraufbereitung entwickelt.

Revitalisierung

Das gereinigte Sediment ist nach der Laugung stark versauert sowie an Pflanzennährstoffen und bodentypischen Mikroorganismen verarmt. Bevor es als Bodensubstrat eingesetzt werden kann, muss es revitalisiert werden. Der pH-Wert wird durch Zusatz von Kalk erhöht. Durch Untermischen von Kompost werden bodentypische Mikroorganismen und mineralische Nährstoffe zugeführt, das Material wird strukturell verbessert. Zur ökotoxikologischen Bewertung des revitalisierten Sedimentes wurden vergleichende Wachstumstests mit Pflanzen durchgeführt. Als Testpflanzen dienen Bohne (*Phaseolus vulgaris*), Stoppelrübe (*Brassica rapa*) und Hafer (*Avena sativa*). Während ungelagte Sedimente das Pflanzenwachstum hemmten und gelaugtes Material jegliches Wachstum unterdrückte, gediehen die Pflanzen auf revitalisiertem Sediment ähnlich gut wie auf einem Referenzboden.

Ausblick

Mit dem Bioleaching-Verfahren wird ein naturnahes umweltchonendes Verfahren bereitgestellt, das Schwermetall belastete Sedimente so aufbereitet, dass sie als »Boden« für Rekultivierungszwecke verwertbar sind. Klare Vorteile sind der geringe Energiebedarf, dass umweltverträgliche Zusatzstoffe verwendet werden und geringe Mengen an zu deponierenden Reststoffen anfallen. Allerdings sind nicht alle Sedimente mit dem Verfah-



ren behandelbar. Darüber entscheiden in erster Linie das Spektrum und die Bindungsform der Schwermetalle im Sediment. Das Material muss eine Mindestdurchlässigkeit besitzen, und der Gehalt an alkalischen Puffersubstanzen darf nicht zu hoch sein. Studien zur großtechnischen Anwendbarkeit und zur Wirtschaftlichkeit zeigen, dass das Bioleaching-Verfahren auf dem Weg zur Marktreife weit fortgeschritten ist. Wenn es in der Deponierungspraxis zu den erwarteten Veränderungen kommt, ist das Verfahren auch wirtschaftlich eine attraktive Lösung. Das Konzept leistet einen wichtigen Beitrag zur Umweltentlastung – ökonomisch vertretbar, ökologisch sinnvoll, nachhaltig.

Das Konzept des reaktiven Cappings

Ein alternatives Konzept zum Bioleaching ist die dauerhafte Abdeckung (Capping) Schadstoff belasteter Sedimente – zwischen Sediment und Wasserkörper soll eine »Barriere« errichtet werden. Erste Capping-Projekte wurden in den USA Ende der 70er Jahre begonnen. Bevorzugte Capping-Materialien waren Sand und Sand-Ton-Gemische, also überwiegend passive Materialien. Subaquatisches Capping ist überall dort geeignet, wo der Sedimentaushub zu teuer ist und im Gewässer kaum Grundströmungen auftreten, so dass eine schnelle Erosion des Capping-Materials vermieden wird. Das Konzept des subaquatischen Cappings wird als eine technisch einfache und kostengünstige Alternative zu konventionellen Verfahren der Sedimentsanierung beschrieben. Hinzu kommt der Vorteil, dass es sich um ein echtes *in situ*-Verfahren handelt, bei dem das kontaminierte Material nicht bewegt und letztlich nicht entsorgt werden muss.

Allerdings bleibt beim subaquatischen Capping der hydraulische Kontakt zwischen Sediment und Wassersäule erhalten. Damit besteht immer die potenzielle Gefahr, dass Schadstoffe in die Wasserphase transportiert werden. Deshalb soll verhindert werden, dass die Kontaminanten langsam »durchbrechen«, beispielsweise durch feste adsorptive Bindung, Fällung oder chemische (mikrobiell induzierte oder rein abiotische) Reaktionen in der Barriere.

Dafür wird am UFZ das Konzept des »Reaktiven Cappings« entwickelt, bei dem eine hydraulisch durchlässige Sperrschicht auf der Basis von Eisenhumaten (Eisensalze der Huminsäuren) den Schadstofftransport durch chemische und mikrobiologische Aktivität verhindert. Huminstoffe sind bestens geeignet, verschiedenste Schadstoffgruppen, wie Schwermetalle, polare und hydrophobe (wasserabweisende) organische Verbindungen, zu binden. Sie können sorptive Wechselwirkungen eingehen, aber auch als Partner an chemischen Reaktionen teilnehmen. Diese chemische Reaktivität unterscheidet Huminstoffe signifikant von anderen Sor-

benzien. Allerdings kann die Wechselwirkung zwischen hydrophoben Schadstoffen und gelösten Huminstoffen auch zu einer erhöhten Schadstoffmobilität führen. Dieser Mobilisierungseffekt kann zwar für Sanierungsmaßnahmen ausgenutzt werden, ist aber im Rahmen des Capping-Konzeptes unerwünscht. Aus diesem Grunde muss man sicherstellen, dass das Gleichgewicht zwischen gelösten (mobilen) und partikulären (immobilen) Huminstoffen stets deutlich auf Seiten der immobilen Phasen liegt. Das kann durch geeignete Auswahl und Vorbehandlung der Huminstoffe, durch Zugabe von Flockungsreagenzien, wie Eisensalzen, oder durch adsorptionsaktive Minerale, wie Hämatit oder Goethit, erreicht werden. Die Variabilität in den Phasenverhältnissen ist – neben ihrer chemischen Reaktivität – die zweite charakteristische Eigenschaft von Huminstoffen, die sie als Mittler zwischen Schadstoffen, Mikroorganismen und festen Reaktanden prädestiniert. Sie fungieren zum Beispiel als Elektronen-Shuttle und beschleunigen so den anaeroben Abbau organischer Verbindungen in Anwesenheit des Elektronenakzeptors Eisen(III).

Huminstoffe sind Naturstoffe, und sie sind ubiquitär – also überall – in Böden und Gewässern vorhanden. Mit dem naturnahen Sanierungskonzept des »Reaktiven Cappings« – Abdeckung mit einer reaktiven Barriere aus Eisen(III)-Humaten – sollen hoch kontaminierte Sedimente als potenzielle Schadstoffquelle langfristig ausgeschaltet werden (Bild 9).

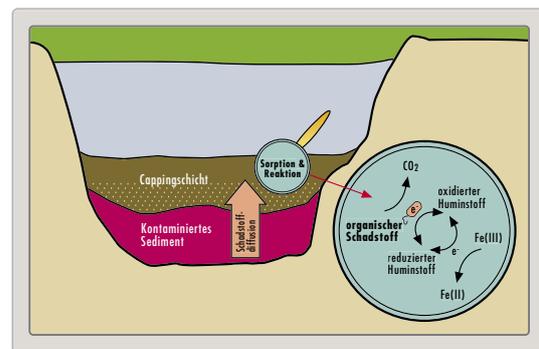


Bild 9: Schematische Darstellung des Capping-Konzeptes: Das kontaminierte Sediment eines Gewässers wird mit einer sorptionsaktiven, reaktiven Huminstoff-Barriere (Eisenhumat) überdeckt. Das Sorbens Huminstoff fungiert zusätzlich als Elektronen-Shuttle zwischen Eisen (III) und den abbauenden Mikroorganismen.