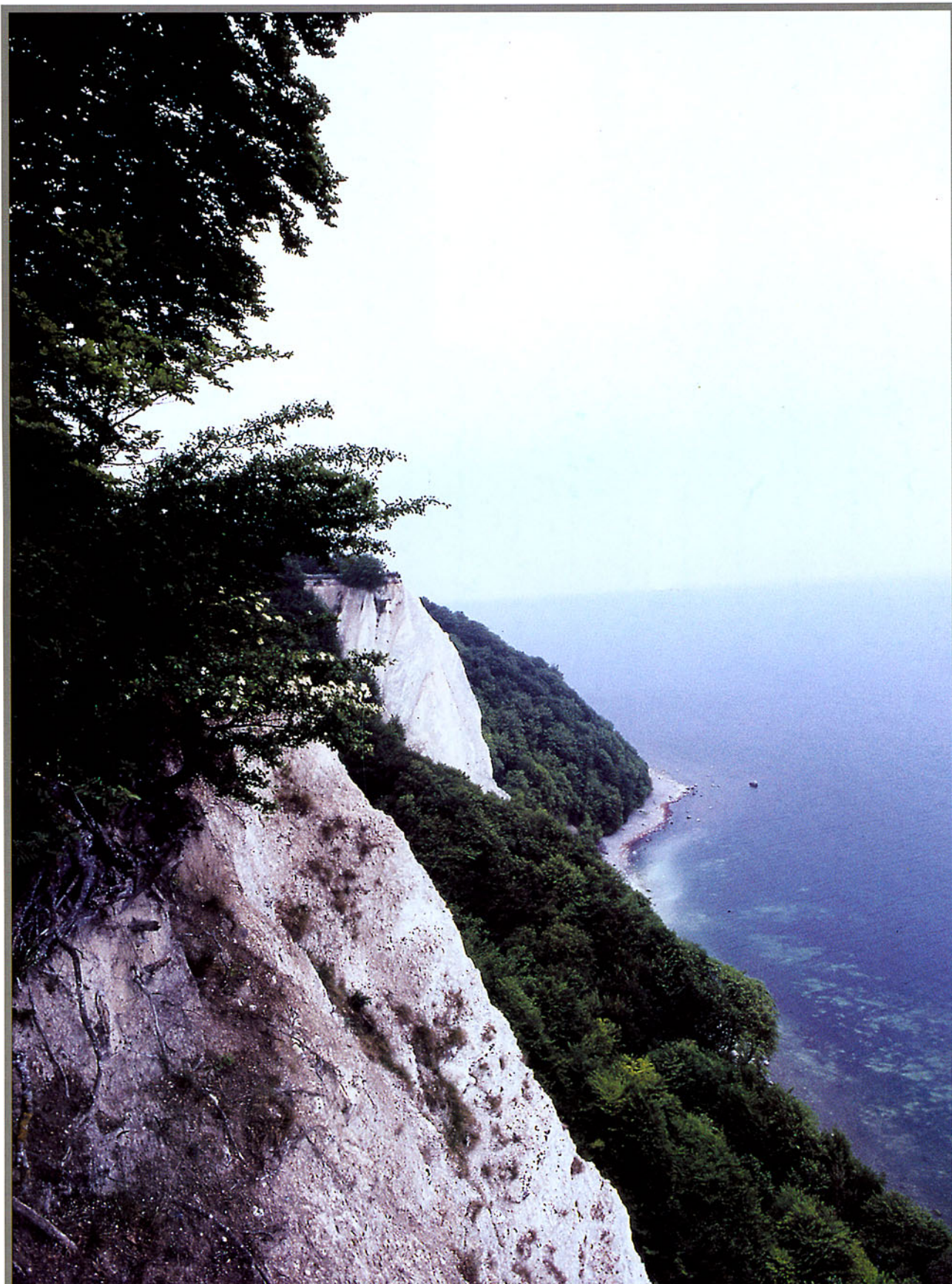


W WASSER UND ABFALL

BODEN • ATTLASTEN • UMWELTRECHT

12



Methoden zur Behandlung von Flutungswässern im Bergbau

Petra Schneider, Peter L. Neitzel,
Karsten Osenbrück, Stephanie Hurst

Als Alternative zu konventionellen Wasserreinigungsverfahren wurden reaktive Materialien für die Eliminierung von Radionukliden und Metallen aus Flutungswässern getestet. Im Feldversuch wurden Fe^0 , Wasserwerksschlamm und Torf untersucht. Die höchste Effektivität zeigte Fe^0 mit einer Eliminierungsrate für Uran-Spezies von bis zu 94%.

1. Einleitung

Bei der Stilllegung von Bergwerken ist der Chemismus der Flutungswässer gegenüber dem natürlichen Grundwasserchemismus verändert. In der Regel wird bei der Abgabe der Flutungswässer an den Vorfluter eine Wasserbehandlung notwendig, um die erforderliche Verringerung der

Gehalte an gelösten Schwermetallen, Radionukliden und Arsen zu erreichen. Der Betrieb einer Wasserbehandlungsanlage ist dabei sowohl für den Zeitraum der Flutung selbst, als auch bis zu mehrere Jahrzehnte nach Beendigung der Bergwerksflutung erforderlich. 1998 wurde vom Sächsischen Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung

Tabelle 1: Verfahren zur Behandlung von Bergbauwässern (die für Flutungswässer im Bergbau geeigneten Verfahren sind kursiv hervorgehoben)

Konventionelle Verfahren	Passive Verfahren
Physiko-chemische Methoden - Flotation/Sedimentation - Filtration - Homogenisierung	Reaktive Wände - redoxaktive Funnel-and-Gate-Systeme - permeable Reaktionswände - <i>geochemische Barrieren (Fällung/Sorption)</i>
Chemische Wasserbehandlungsverfahren - Hydrolyse / <i>Neutralisation</i> / Entgasung - <i>Flockung / Fällung</i> - Ultra- oder Nanofiltration/Umkkehrosiose - Extraktion / Adsorption / <i>Ionenaustausch</i>	Constructed Wetlands (Feuchtraumbiotop) Mit den Struktureinheiten: - Oxidationszone - Reduktionszone (z.B. sulfate reducing systems) - Filtrations-/Sorptionszone
Elektrochemische Verfahren - Elektrokoagulation / Elektrodialyse - Elektroosmose/elektromagnetische Filtration - <i>Galvanische Verfahren (elektrochemische Abscheidung)</i>	pH-wandelnde Systeme - <i>anoxic/oxic limestone drains</i> (Kalksteindrainage) - <i>successive alkalinity producing systems</i> (SAPS) - limestone diversion wells (Wirbelreaktoren)
Mikrobiologische Verfahren - Bioabbau / Biofiltrationsmethoden - Tropfkörperverfahren/Festbett-Tauchverfahren - Beckenkaskaden und Schlaufenreaktoren	Injektionsverfahren - <i>Einbringung reaktiver Stoffe in den Untergrund</i> - <i>Schaffung räumlich stationärer Reaktionszonen</i> - <i>induzierte Generierung reaktiver Spezies</i>

ein Forschungsvorhaben mit der Zielstellung initiiert, alternative Sanierungsmethoden anstelle kostenintensiver Reinigungsanlagen zu entwickeln [8]. Diese sollten, basierend auf Analogien zu natürlichen Prozessen, eine weitgehend irreversible Fixierung der Schadstoffe aus den Flutungswässern ermöglichen. Unter alternativen Verfahren waren in diesem Fall unabhängig von der Art und Weise der Schadstoffeliminierung Verfahrensansätze zu verstehen, die nicht nach dem Prinzip der konventionellen Wasserbehandlungsverfahren funktionieren, sondern passiv arbeiten. Unter passiven Wasserbehandlungsverfahren werden im Fall der Bergbausanierung Methoden verstanden, die möglichst in-situ, naturnah, kostengünstig und energieautark arbeiten. Sie sollen mehr oder weniger wartungsfrei sein, d.h. nach der Installation ohne ständige Energie- und Chemikaliengabe arbeiten.

2. Übersicht über die verschiedenen Verfahren

Konventionelle Aufbereitungsverfahren für radionuklidhaltige Wässer beruhen auf der Einstellung günstiger hydrochemischer Bedingungen für die Eliminierung der Radionuklid-Spezies aus der Wasserphase (vgl. **Tabelle 1**). Andere Technologien arbeiten auf der Basis von Ionenaustauschern oder spezieller Filtrationsverfahren. Alle diese Methoden führen zu einer Aufkonzentrierung der Schadstoffe, was am Ende eine sichere Verbringung der radionuklidhaltigen Konzentrate unumgänglich macht.

Die Entwicklung und Anwendung von passiven Sanierungsverfahren stellt dazu eine geeignete Alternative dar und wird seit etwa 15 Jahren international vorangetrieben [1]; [2].

In Deutschland wird im Rahmen der Altlastensanierung an der in-situ-Sanierung von Schwermetallen und organischen Wasserschadstoffen im technischen Massstab gearbeitet [2]. In der Sanierung des Uranbergbaues wurde bisher kein grossmassstäbliches alternatives Verfahren in die Praxis überführt.

3. Auswahl der Reaktivmaterialien und Konzeption der Feldversuche

Auf der Basis von Literaturstudien [2], [8] wurden reaktive Materialien ausgewählt, die als mögliche Einsatzstoffe zur Behandlung radionuklidhaltiger Flutungswässer in Frage kommen. Vorab wurden Batch- und Säulenversuche mit 19 verschiedenen Materialien mit variierenden Stoffgemischen und unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten durchgeführt. Für die Vorversuche wurden Eisen bzw. dotiertes Eisen, Apatit, Zeolith, Gips und Branntkalk, Braunkohlenfilterasche bzw. Flugasche und verschiedene kohlenstoffhaltige Materialien ausgewählt.

Nach Auswertung der Laborversuche wurden Feldversuche vorbereitet, bei denen in Wasser bereits gefluteter Bergwerke reaktive Materialien in-situ eingebaut wurden. Ausgewählt wurden der Glückauf-Stolln Johanngeorgenstadt und der Stolln 216 in Niederschlag bei Oberwiesenthal im westlichen Erzgebirge. Das Flutungswasser am Standort Johanngeorgenstadt verfügt über erhöhte Arsen- und Radiumgehalte, wogegen das Flutungswasser am Standort Niederschlag durch signifikante Urangelhalte charakterisiert wird. Die Feldversuche wurden mit folgenden Materialien konzipiert:

1. Nullwertiges Eisen Fe^0
2. Torf bzw. Torfkugeln
3. Mangankies/Eisenschlamm (Eisen-III-haltiger Wasserwerksschlamm), gemischt mit Sand

Beim Fe^0 -Material handelt es sich um Eisengussspäne der „Sorte 69“ der Metallaufbereitung Zwickau GmbH. Die Begleitelemente in den Eisengusspänen sind Kohlenstoff (3,3 %), Silizium (2,11 %), Mangan (0,53 %), Schwefel (0,097 %) und Chrom (0,072 %).

Tabelle 2: Zusammensetzung des Wasserwerksschlammes Torgau-Ost (Wasserwerkslabordaten)

Kennwert	Angabe als	Bezugsgrösse	Masseanteil (g/kg)	Masseanteil (%)
Feuchte	-	Feuchtmasse	-	3,20
Eisenoxid	Fe_2O_3	Trockenmasse	627,7	62,77
Manganoxid	MnO	Trockenmasse	14,4	1,44
Magnesiumoxid	MgO	Trockenmasse	8,25	0,83
Calcium	Ca	Trockenmasse	65,32	6,53
Kupfer	Cu	Trockenmasse	0,15	0,02
Arsen	As	Trockenmasse	0,07	0,01
Nickel	Ni	Trockenmasse	0,02	< 0,01
Chrom	Cr	Trockenmasse	0,01	< 0,01

Das Material hat eine Korngrösse von 0,2 bis 5 cm. Der verwendete Torf ist handelsüblicher Gartentorf der Marke Ehfi. Der Wasserwerksschlamm ist ein Rückstandsprodukt der Trinkwasseraufbereitung des Wasserwerkes Torgau-Ost (Tabelle 2).

Die reaktiven Materialien wurden jeweils separat in die Flutungswässer eingebracht. So konnte die Entwicklung des Wasserchemismus unter definierten Randbedingungen beobachtet werden. Der Durchsatz an Flutungswasser betrug materialspezifisch zwischen 40.000 und 110.000 L/a. Die hydrochemische Analytik der behandelten Flutungswässer erfolgte nach DIN Ra-226 wurde emanometrisch nach dem Verfahren UGL 4/91 (Nachweisgrenze: 10 mBq/l) bestimmt. Die Urananalytik erfolgte mittels ICP-MS (Nachweisgrenze: 0,1 $\mu\text{g/L}$).

4. Geochemische Modellrechnungen

Für die Flutungswässer der Versuchsstandorte Niederschlag und Johanngeorgenstadt wurden geochemische Modellrechnungen mit dem Programm PHREEQC, Version 1.6 [7] durchgeführt. Ziel war die Ableitung von Aussagen über die geochemischen Randbedingungen sowie die Art und Menge an reaktiven Mate-

rialien, die zu einer dauerhaften Immobilisierung der Schadstoffe führen können.

4.1 Hydrochemische Charakterisierung der Flutungswässer

Die Flutungswässer können insgesamt als hydrogencarbonatische Wässer klassifiziert werden, wobei in Johanngeorgenstadt daneben ein sulfatischer Anteil vorliegt. Die Flutungswässer beider Standorte sind durch relativ neutrale pH-Werte und eine mässige Mineralisierung (um 360 $\mu\text{S/cm}$) charakterisiert.

Das Flutungswasser Johanngeorgenstadt weist durchschnittlich 100 $\mu\text{g/L}$ Arsen und im Mittel eine Radium-226-Aktivität von 240 mBq/L auf, die auf die Lagerstättenmineralisation zurückzuführen sind. Daneben kommen mit durchschnittlich 0,011 mg/L geringe Gehalte an Uran vor. Im Stolln 216 in Niederschlag bei Oberwiesenthal wurden Urangelhalte bis zu 1,9 mg/L festgestellt. Hier sind die mittleren Arsengehalte mit 6,5 $\mu\text{g/L}$ relativ niedrig. Die Radium-226-Aktivitäten liegen bei im Mittel 180 mBq/L. Um die Verteilung der Uran- und Arsenspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert der Flutungswässer darzustellen, wurden die Flutungswässer für verschiedene pH-Werte im Bereich von 2 bis 12 mit einer Schrittweite von 0,5 modelliert (Bild 1 und 2).

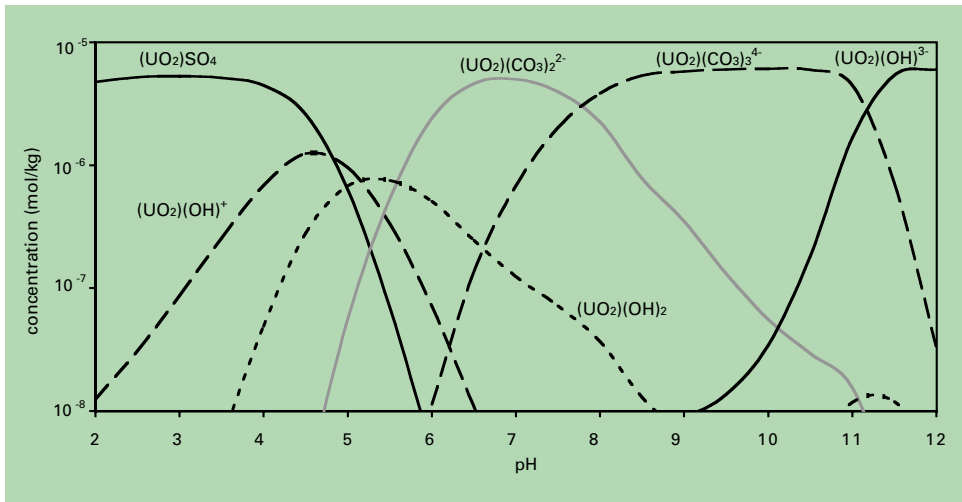


Bild 1: Ergebnisse der PHREEQC-Modellierung: Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert für das Flutungswasser Niederschlag

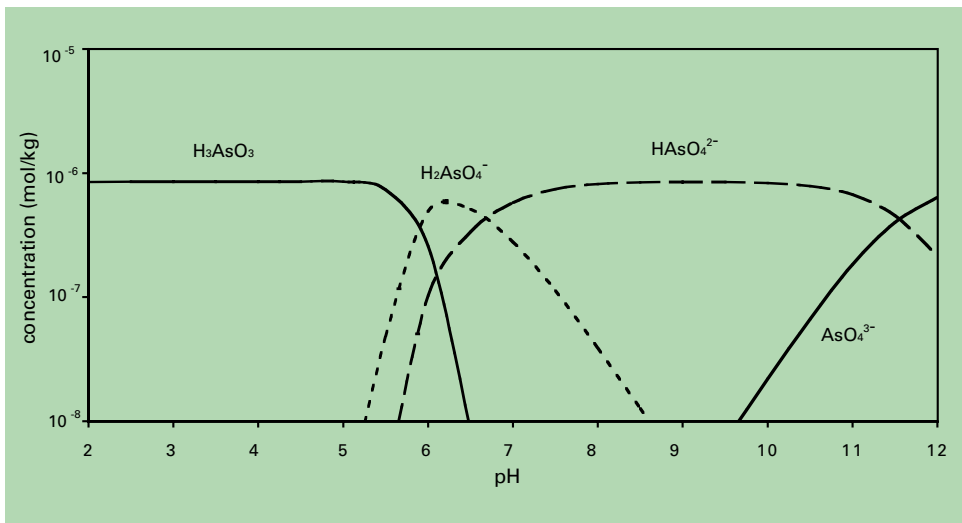


Bild 2: Ergebnisse der PHREEQC-Modellierung: Arsenspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert für das Flutungswasser von Johanngeorgenstadt

Uran liegt unter den hydrogeochemischen Milieubedingungen im Flutungswasser Niederschlag als UO_2^{2+} in komplexgebundener Form vor, wobei das Zentralatom Uran in der Oxidationsstufe +6 vorkommt. Es handelt sich dabei um Ionenkomplexe mit OH^- , SO_4^{2-} und/oder HCO_3^- als Liganden. Im Oxidationszustand +4 ist Uran wesentlich schlechter wasserlöslich und wird in Form UO_2 ausgefällt. Dieser Vorgang sollte durch gezielte Zugabe von reaktiven Materialien induziert werden. Unter den vorliegenden hydrochemischen Reaktionsbedingungen sind die relevanten Arsenspezies H_2AsO_4^-

und HAsO_4^{2-} . Die Eliminierung aus den Flutungswässern kann einerseits durch Adsorption an FeOOH -Phasen und andererseits durch abiotische Abscheidung bzw. Einbau in FeOOH -Strukturen erfolgen [4], [5].

4.2 Einfluss der reaktiven Materialien auf die Flutungswasserzusammensetzung

Durch die reaktiven Materialien werden die hydrochemischen Verhältnisse im Flutungswasser verändert. Im Folgenden werden die Modellierungsergebnisse für Fe^0 dargestellt (Bild 3).

Durch die starke Reduktionskraft des Eisens bei seiner Umsetzung mit Wasser ($E_h^0 = -410 \text{ mV}$) werden die Redoxbedingungen in der Wasserphase soweit abgesenkt, dass die Reduktion von U^{6+} zu U^{4+} stattfindet. Der Ablauf und Umfang der Uran-Reduktion hängt von der Art der Komplexbildung des Uranyl-Kations unter den aquatischen Feldbedingungen ab. Nach Reduktion des Urans unter Oxidation des Fe^0 zu gelöstem Fe^{2+} erfolgt die Adsorption der reduzierten Uran-Spezies an der Eisenoxihydroxid-Festphase. Im Gegensatz zur Uranspezies reicht die Reduktionskraft von Fe^0 in Wasser nicht aus, um Arsen und Radium durch Reduktion zu immobilisieren. Die Modellrechnungen zur Arsenspezies wiesen nach einer kurzen Phase der Eliminierung auf eine erneute Zunahme der Arsenkonzentration hin, d.h. dass Arsen in den Flutungswässern durch Redoxprozesse nicht immobilisierbar ist. Aus diesem Grund wurden für die Feldversuche mit Torf und Wasserwerksschlamm Materialien ausgewählt, die über grosse reaktive Oberflächen, d.h. ein signifikantes Adsorptionspotential, verfügen. Des weiteren sollten die Materialien bei einem späteren grosstechnischen Einsatz leicht verfügbar sein. Da Torf in Abwesenheit mikrobiologischer Aktivität nur sehr kurze Zeit reaktiv war, wurden diese Versuche jedoch nicht weitergeführt.

5. Ergebnisse

Im Durchflussversuch wurden mit Fe^0 durchgehend 85 bis 94 % der Uran-Spezies fixiert (vgl. Tabelle 3). In Bezug auf Arsen zeigten Fe^0 und Wasserwerksschlamm in etwa gleiche Eliminierungsleistungen, für Ra-226 war Wasserwerksschlamm geeigneter als Fe^0 .

Aufgrund des Überschusses an nullwertigem Eisen gegenüber den Schadstoffgehalten ist von sehr langen Einsatzzeiten des Reaktivmaterials auszugehen. Negativ macht sich die deutliche Abnahme der hydraulischen Leitfähigkeit durch die Ausbildung der feinverteilten Fe -Oxihydroxide bemerkbar. Tabelle 4 zeigt die

Stoffbilanz für die Feldstandorte.

Im Hinblick auf einen grosstechnischen Einsatz von reaktiven Materialien zur Sanierung von radionuklidhaltigen Flutungswässern müssen die erforderlichen Stoffmengen an reaktiven Materialien entsprechend der Zusammensetzung der Flutungswasserinhaltsstoffe dimensioniert werden, damit auch langfristig kein Durchbruch der Schadstoffe erfolgt. Die Anreicherung der Schadstoffe soll somit direkt im Bergwerk im ehemaligen Lagerstättenbereich erfolgen, in welchem sich auch vor dem Lagerstättenabbau eine gegenüber dem geogenen Hintergrund erhöhte Elementkonzentration im Gestein befand. Bei der Stilllegung der Bergwerke erfolgt eine Verwahrung der Schächte, so dass die gereinigten Sickerwässer direkt in die Vorflut abgeleitet werden können.

6. Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen

Die bisherigen Ergebnisse der Feldversuche zeigen, dass sich für die untersuchten Flutungswässer Fe^0 -Materialien sehr gut eignen. Die Reduktion des sechswertigen Uranylions und die Kopräzipitation mit Eisenhydroxiden bewirkt einen Rückgang des gelösten U_{nat} im behandelten Grubenwasser um ca. 90%. Radium wird dagegen besser durch die Wasserwerksschlämme zurückgehalten. Auf der Basis der Ergebnisse mit Fe^0 wurde im Frühjahr 2000 die Reaktorsäulenanlage in Johanngeorgenstadt durch eine Grossversuchsanlage ersetzt. Dabei wurde ein Kasten mit einer Grundfläche von 1 m^2 und 70 cm Höhe vor Ort montiert. Zur Gewährleistung der hydraulischen Leitfähigkeit wurden Zwischenroste eingesetzt und das verbleibende Volumen mit 400 kg Eisenspänen bestückt. Die hydrochemische Untersuchung der Auslaufwässer erfolgt seit Mai 2000. Mit der Anwendung von reaktiven Materialien zur Behandlung von Flutungswässern im Bergbau ist perspektivisch von einer erheblichen Kostenersparnis gegenüber der konventionellen Wasserbehandlung auszugehen.

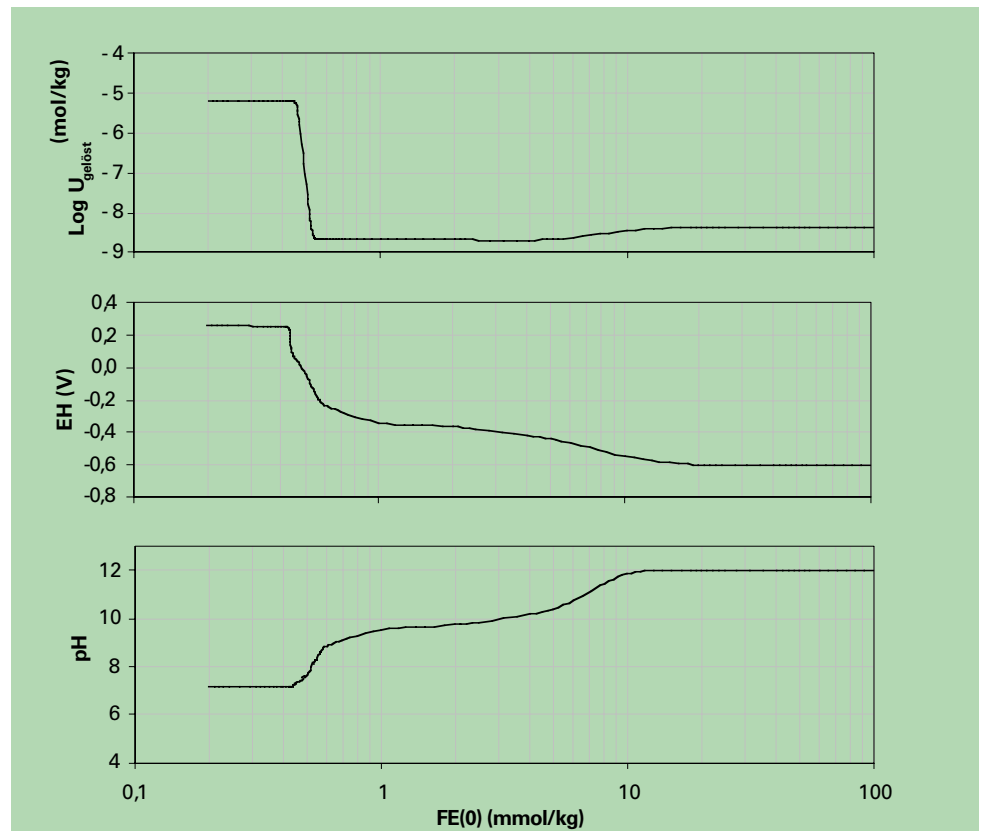


Bild 3: Gelöste Uran-Mengen, E_H und pH im Flutungswasser Niederschlag in Abhängigkeit von der Menge an Fe^0 als reaktives Material (Ergebnisse der PHREEQC-Modellierung)

Tabelle 3: Eliminierungsleistungen der reaktiven Materialien für ausgewählte Flutungswasserinhaltsstoffe (Basis: Mittelwerte)

Kennwert/Spezies	Standort Niederschlag		Standort Johanngeorgenstadt	
	NS-WW	NS- Fe^0	JGS-WW	JGS- Fe^0
Uran, ges.	32%	94%	70%	85%
Radium-226	72%	50%	50%	42%
Blei, ges.	47%	53%	46%	69%
Arsen, gelöst	83%	83%	56%	72%

Legende: NS Standort Niederschlag WW Wasserwerksschlamm
JGS Standort Johanngeorgenstadt Fe^0 nullwertiges Eisen

Tabelle 4: Stoffbilanz der reaktiven Materialien.

Standort und Konfiguration	Input-Mengen an Schadstoffen pro Jahr (Basis: Mittelwerte)			Zurückgehaltene Mengen (Basis: Eliminierungsleistungen)		
	U_{nat} [g]	As_{gel} [g]	Ra-226 [Bq]	U_{nat} [g]	As_{gel} [g]	Ra-226 [Bq]
JGS: 1,5 kg WW	1,24	11,13	27.100	0,87	6,23	13.550
JGS: 4,15 kg Fe^0	0,75	6,73	16.400	0,64	4,85	6.900
NS: 1,7 kg WW	102,4	0,51	14.200	32,8	0,42	10.200
NS: 4,35 kg Fe^0	47,8	0,24	6.600	45,0	0,20	3.300

Legende: NS Standort Niederschlag WW Wasserwerksschlamm
JGS Standort Johanngeorgenstadt Fe^0 nullwertiges Eisen

Literatur

- [1] CALMANO, W.; ZOUMIS, T.: Development of geochemical barriers for a natural demobilization of heavy metals from mine waters. in: Proc. Symposium: „Mine Water and the Environment“, Vol. 2, 1998, S. 286-288
- [2] DAHMKE, A.: Reaktive Wände – pH-Redox-reaktive Wände. Technischer Bericht Nr. 95/21, im Auftrag der LfU, Karlsruhe, 1995.
- [3] IRGOLIC, K.J.: The Determination of Arsenic and Arsenic Compounds in Environmental Samples. in: Stöppler, M. (Ed.): Hazardous Metals in the Environment. Amsterdam, Elsevier-Verlag, 1992, S. 287-289
- [4] LACKOVIC, J.A.; NIKOLAIDIS, N.P.; DOBBS, G.M.: Inorganic Arsenic Removal by Zero-Valent Iron. Environmental Engineering Science 17 (1), (2000) 29 – 34.
- [5] PARKHURST, DAVID L., 1995, User's Guide to PHREEQC - A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport and Inverse Geochemical Calculations: Lakewood, CO, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 95-4227.
- [6] SCHNEIDER, P.; NEITZEL, P. L.; MERKEL, B.: Alternative Methoden zur Behandlung von Flutungswässern. 1.-3. Zwischenbericht an das SMUL, AZ 13.8802.3528/44, 1998/99.

Autoren

Dipl.-Geol. Petra Schneider,
Dr. Peter L. Neitzel
Hydroisotop-Piewak GmbH
Oberfrohnauer Strasse 84
D-09117 Chemnitz
e-mail: Hydroisotop-Piewak@t-online.de

Dr. Karsten Osenbrück
Hyxroisotop GmbH
Woelkestrasse 9
D-85301 Schweitenkirchen
e-mail: Hydroisotop@t-online.de

Dipl.-Geol. Stephanie Hurst
Sächsisches Landesamt für Umwelt
und Geologie
Zur Wetterwarte 11
D-01109 Dresden
e-mail: stephanie.hurst@lfugdd.smu.sachsen.de